

УДК 543.42

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ МЕТОДАМИ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

П.В. Зайцева, А.А. Пупышев, О.В. Евдокимова¹, К.Ю. Шуняев¹

*Физико-технологический институт Уральского федерального университета
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
pupyshev@dpt.ustu.ru*

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии наук
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101*

Поступила в редакцию 20 февраля 2012 г.

Выполнен обзор литературы по пламенному атомно-абсорбционному и атомно-эмиссионному определению рения. Отмечено, что определение рения экспериментально возможно только в высокотемпературных пламенах ацетилен-кислород и ацетилен-динитрооксид с использованием сильно восстановительных режимов их горения. Установлены основные экспериментальные зависимости, наблюдаемые при эмиссии и абсорбции атомов рения в данных пламенах.

Впервые выполнено термодинамическое моделирование атомизации рения в пламенах ацетилен-кислород и ацетилен-динитрооксид. Результаты хорошо подтверждают экспериментальные данные и показывают низкую максимальную степень атомизации рения в этих пламенах за счет образования конденсированного рения и его газообразных оксидов. Это объясняет плохую экспериментальную чувствительность его определения.

Ключевые слова: рений, пламя, ацетилен-кислород, ацетилен-динитрооксид, показатель стехиометричности пламени, эффективность атомизации.

Зайцева Полина Владимировна – студентка 6 курса физико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Область научных интересов – аналитическая химия, исследование термохимических процессов в атомизаторах.

Автор 2 научных публикаций.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Область научных интересов – изотопный, элементный и структурный анализ, исследование термохимических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источниках.

Автор более 400 научных публикаций.

Евдокимова Ольга Викторовна – ведущий инженер лаборатории аналитической химии, аспирант Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов – аналитическая химия, атомно-эмиссионная спектроскопия

Автор 5 научных публикаций.

Шуняев Константин Юрьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией аналитической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук.

Область научных интересов – аналитическая химия, физическая химия твердых растворов и расплавов.

Автор 250 научных публикаций.

ВВЕДЕНИЕ

Первые сообщения о возможности определения рения методом атомно-абсорбционного анализа с использованием пламени ацетилен-кислород, имеющего максимальную температуру горения до 3100 °С [1], были опубликованы в 1963 г. (табл. 1). С 1966 г., когда в аналитической практике начали применять пламя ацетилен-динитрооксид (максимальная температура 2800 °С [1]), появились и первые работы по атомно-абсорбционному определению рения с использованием данного пламени. Затем в 1968-1971 гг. были изучены возможности определения рения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием этих высокотемпературных пламен. В последующие годы по публикациям прослеживается (табл. 1) преимущественное применение атомно-абсорбционного определения рения с использованием пламени ацетилен-динитрооксид, как более удобного и безопасного для постоянных аналитических работ.

В табл. 1 систематизировано большинство опубликованных данных по изучению возможности определения рения методами пламенной атомной абсорбции и атомной эмиссии, в том числе и при анализе различных типов проб. Можно отметить некоторые общие особенности определения рения, прослеживаемые по этой таблице.

1. Наиболее часто определение рения в режиме атомной абсорбции и атомной эмиссии проводят с использованием спектральной линии Re 346.047 нм, обеспечивающей лучшие значения предела обнаружения рения и его характеристической концентрации [2, 6, 7, 15 и др.] по сравнению с линиями 345.188 и 346.473 [2, 6], 346.473, 346.796 и 488.914 [7], 345.188, 346.473, 488.914 и 527.556 нм [15].

Однако авторы работы [12], изучавшие возможность атомно-абсорбционного определения рения в пламени ацетилен-динитрооксид, неожиданно установили, что спектральные линии рения в области менее 250 нм являются более чувствительными, чем линия Re 346.047 нм. Например, если характеристическая концентрация для данной линии в их исследованиях составляла 50 мг/дм³, то для линий 227.462 нм – 29, 228.751 нм – 20, 229.449 – 25 мг/дм³. Исходя из этого, авторы [12] пришли к заключению, что опубликованные к тому времени силы осцилляторов этих коротковолновых спектральных линий являются ошибочными, и, на основании своих атомно-абсорбционных измерений, предложили значительно скорректированные значения сил осцилляторов (в 2.5-22 раза).

В базе спектральных данных NIST (Atomic Spectra Database Lines Form) [26], где постоянно собираются и тщательно анализируются, в том

числе, и силы осцилляторов спектральных линий, на сегодняшний день нет таких сведений по изученным выше линиям рения. Это может быть просто следствием того, что для этих линий рения такие измерения давно не проводились. Но отсутствие экспериментального использования при атомно-абсорбционных и атомно-эмиссионных измерениях линий рения в спектральной области менее 250 нм в последующие годы после опубликования работы [12] может свидетельствовать только о том, что результаты исследований этих авторов являются ошибочными. Скорее всего, это связано с отсутствием учета фонового неселективного поглощения в данной экспериментальной работе.

2. Для атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного определения рения используют только самые высокотемпературные пламена [1], применяемые в аналитической практике: ацетилен-кислород и ацетилен-динитрооксид (табл. 1). Отмечается [7], что пламя водород-кислород (максимальная температура горения 2700 °С [1]) не обеспечивает преимущественных условий для абсорбции по сравнению с пламенем ацетилен-кислород. Авторами работы [6] рений отнесен к группе элементов, которые не могут быть атомизированы в пламенах ацетилен-воздух, пропан-воздух и угольный газ-воздух.

Однако в 2003 г. появились отечественные методические указания [23] по определению аммония перрената в воздухе, основанные на атомно-абсорбционном определении рения в собранных на фильтре и растворенных воздушных аэрозолях с использованием близкого к стехиометрическому пламени ацетилен-воздух (табл. 1). Учитывая, что максимальная температура горения данного пламени не может превышать 2400 °С [1], можно сказать, что указанные методические указания неприменимы для практической реализации.

3. Атомно-абсорбционное и атомно-эмиссионное определение рения проводится только с высокообогащенными по топливу пламенами ацетилен-кислород и ацетилен-динитрооксид (табл. 1), т.е. при низких значениях параметра α . В тех случаях, когда в публикациях приведены конкретные значения расходов газа, параметр α нами был рассчитан, и оптимальные его диапазоны для определения рения в пламени ацетилен-кислород составили $\alpha = 0.15-0.38$, ацетилен-динитрооксид – $\alpha = 0.19-0.41$. Конечно, эти значения α не слишком точны, поскольку, как справедливо отмечено в работе [12], расходы газов авторы в то время контролировали по ротаметрам, откалиброванным по воздуху. Однако это отражает общую тенденцию успешной атомизации рения только в очень узком диапазоне восстановительного режима горения даже

Таблица 1

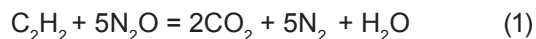
Определение рения методом пламенного атомно-абсорбционного (ААС) и атомно-эмиссионного (АЭС) анализа (длина волны спектральной линии 346.047 нм)

Вид анализируемых проб	Метод анализа	Пламя	Состав топливной смеси	ХК, мг/дм ³	Предел обнаружения, мг/дм ³	Литература, год издания
Раствор рения	ААС	А-К	Пламя, сильно обогащенное топливом	25	-	[2], 1963
Раствор рения	ААС	А-К	$\alpha = 0.32$		0.3 (с этанольными растворами)	[3], 1963
Раствор рения	ААС	А-ДНО	Пламя, обогащенное топливом	14	-	[4], 1966
Раствор рения	ААС	А-ДНО	Пламя, обогащенное топливом	15	-	[5], 1966
Раствор рения	ААС	А-ДНО	Пламя, обогащенное топливом	12	1-2	[6], 1966
Раствор рения	ААС	А-К	$\alpha = 0.15$	-	1-2 (с этанольными растворами)	[7], 1966
Летучая зола молибденита	АЭС	А-К	$\alpha = 0.38$	-	2.5 (экстракты с циклогексаном)	[8], 1968
Раствор рения	АЭС	А-ДНО	$\alpha \gg 0.35$	-	0.2	[9], 1968
Раствор рения	ААС	А-ДНО	Пламя, обогащенное топливом	1.4-2.6 (с подогревом распылительной камеры); 83 (без подогрева распылительной камеры)	1.5-3.9 (с подогревом распылительной камеры); 90 (без подогрева распылительной камеры)	[10], 1969
Растворы молибдена	ААС	А-ДНО	-	3.5	-	[11], 1969
Раствор рения	ААС	А-ДНО	$\alpha = 0.30$	50	-	[12], 1971
Органометаллические соединения рения	ААС	А-ДНО	$\alpha = 0.20$	-	2	[13], 1971
Mo, Ta, W	ААС	А-ДНО	$\alpha = 0.96-1.12$	5		[14], 1971
Раствор рения	АЭС	А-ДНО	$\alpha = 0.36$	-	0.7	[15], 1971
Раствор рения	ААС	А-ДНО	Пламя, обогащенное топливом	12	-	[16], 1974
Экстракты рения	ААС	А-ДНО	$\alpha = 0.19$	-	0.34	[17], 1975
Катализатор на основе Pt и Al	ААС	А-ДНО	$\alpha = 0.41-0.35$	8	-	[18], 1978
Растворы (10 мг/дм ³ Mo, 200 мг/дм ³ W, 200 мг/дм ³ Re),	ААС	А-ДНО	$\alpha = 0.29$	-	-	[19], 1980
Сплавы (5-20 мас. % Re)	ААС	А-ДНО	$\alpha = 0.29$	15	-	[20], 1980
Раствор рения	ААС	А-ДНО	Стехиометрическое	4.4	-	[21], 1981
Экстракты рения	АЭС	А-ДНО	$\alpha = 0.31-0.28$	-	0.4	[22], 1986
Воздушные аэрозоли	ААС	А-В	$\alpha = 0.86$	15 (нижний предел измерения)	-	[23], 2003
Раствор рения	ААС	А-ДНО	Пламя, обогащенное топливом	10	-	[24], 2011
Раствор рения	ААС	А-ДНО	Пламя, обогащенное топливом	12	-	[25]

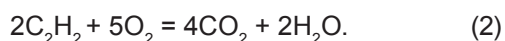
Примечания: ХК – характеристическая концентрация; А-ДНО - пламя ацетилен-дinitрооксид, АК – пламя ацетилен-кислород, А-В – пламя ацетилен-воздух; «-» - нет данных.

таких высокотемпературных пламен. Из общего хода отмеченной зависимости явно выпадает работа [14], где $\alpha = 0.96-1.12$, что свидетельствует об ошибке в опубликованных данных.

Параметр α характеризует мольное отношение окислитель/горючий газ и равен 1 для стехиометрических процессов горения топливной смеси до устойчивых конечных продуктов CO_2 , H_2O и N_2 [1]. Например, для пламен ацетилен-динитрооксид и ацетилен-кислород обычно рассматривают следующие уравнения горения:



и



При таком способе задания параметра α , общепринятом при исследовании характеристик пламен, значения $\alpha > 1$ соответствуют обедненным по топливу смесям, а значения $\alpha < 1$ – обогащенным. Например, для пламени ацетилен-кислород, параметр α , исходя из уравнения (2), определяется как

$$\alpha = 2V(O_2) / 5V(C_2H_2), \quad (3)$$

где $V(O_2)$ и $V(C_2H_2)$ – расходы кислорода и ацетилена соответственно, 2 и 5 – стехиометрические коэффициенты в уравнении горения (2) перед ацетиленом и кислородом соответственно. Для пламени ацетилен-динитрооксид –

$$\alpha = V(N_2O) / 5V(C_2H_2). \quad (4)$$

Так как на практике авторы аналитических работ с использованием пламен часто используют различные показатели их стехиометричности (молярные (объемные) соотношения горючий газ/окислитель, молярные соотношения углерод/кислород = C/O или кислород/углерод = O/C , α), то, для удобства сопоставления результатов, соотношения между этими показателями в интересующем нас диапазоне изменения степени обогащения пламен топливом приведены в табл. 2.

4. В ряде опубликованных работ (например, [7, 13 и др.] отмечается, что абсорбционный и эмиссионный сигналы атомов рения в высокотемпературных пламенах ацетилен-кислород и ацетилен-динитрооксид наблюдаются только в осевой области пламен и в очень узкой зоне наблюдения на высоте 9-30 мм над горелкой (в зависимости от конструкции горелок). Такое поведение элементов при атомизации и возбуждении спектров атомной эмиссии соответствует образованию элементом устойчивых газообразных оксидов [1]. В этом случае необходимо достаточно большое время пребывания этих молекулярных соединений в пламени, чтобы произошла атомизация элемента, т.е. атомизация происходит на большей высоте пламени над горелкой. Поскольку при этом происходит снижение температуры пламени при удалении от горелки, то наблюдается куполообразный ход зависимости сигнал от высоты над горелкой. Следовательно, в случае рения, это еще раз свидетельствует о трудности атомизации рения и возбуждения спектров его атомов в пламенах.

5. Пределы обнаружения рения и его характеристические концентрации являются достаточно плохими по сравнению с другими элементами Периодической системы, определяемыми пламенной атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопией [1]. Повышение чувствительности определения рения в ранних работах очень часто добивались использованием анализируемых растворов на основе этилового спирта [2, 3, 7, 8], что авторы объясняют увеличением восстановительных свойств пламен и возрастанием скорости испарения аэрозоля. Увеличение эффективности распылительной системы и скорости испарения аэрозоля достигали также нагревом распылительной камеры [10]. Но обычно эти приемы дают улучшение чувствительности измерений только до двух раз.

6. Хотя авторы работы [22] считают, что пламенное атомно-эмиссионное определение рения практически в 10 раз более чувствитель-

Таблица 2

Сопоставление показателей стехиометричности пламен ацетилен-динитрооксид и ацетилен-кислород

Пламя	Показатель стехиометричности	Значение показателя															
		α	C/O	O/C	0.60	0.55	0.50	0.45	0.41	0.38	0.36	0.34	0.31	0.28	0.25	0.20	0.15
Ацетилен-динитрооксид	C_2H_2/N_2O	0.33	0.36	0.40	0.45	0.49	0.53	0.55	0.59	0.63	0.71	0.80	1.00	1.33			
	O_2/C_2H_2	1.50	1.38	1.25	1.13	1.03	0.95	0.90	0.85	0.78	0.70	0.63	0.50	0.38			

ное, чем атомно-абсорбционное, но по данным табл. 1 этого не прослеживается. В целом можно отметить, что найденные экспериментально характеристические концентрации и пределы обнаружения рения являются достаточно плохими, по сравнению с другими элементами, определяемыми методами пламенной спектроскопии [1, 27].

Можно предположить, что отмеченные закономерности поведения рения при пламенных определениях обусловлены уникальными термодинамическими характеристиками рения и его соединений. Как известно, рений обладает очень высокими температурами плавления и кипения: 3180 и 5627 °С соответственно [28]. Энтальпия образования газообразного рения составляет очень большое значение – 769.9 кДж/моль. В присутствии кислорода он образует конденсированные (ReO_2 , Re_2O_3 , ReO_3 , Re_2O_7 , ReO_4) и газообразные (ReO , ReO_2 , ReO_3 , Re_2O_7 , ReO_4) оксиды, причем некоторые из последних оксидов устойчивы при высоких температурах [29, 30].

Нам не удалось найти опубликованных работ по теоретическому исследованию особенностей пламенной атомизации рения. В работах [31, 32], где методом термодинамического моделирования изучена атомизация 60 элементов Периодической системы в различных пламенах, рений также не рассматривался, так как в то время не было надежных термодинамических данных по рению и его соединениям. Поэтому целью данной работы было теоретическое изу-

чение атомизации рения в пламенах ацетилен-кислород и ацетилен-динитрооксид.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ ПЛАМЕН

Адиабатические температуры горения и составы газов пламени находили методом равновесного термодинамического моделирования с использованием программного комплекса «TERRA» и банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО [1]. Поведение рения в пламенах оценивали также методом равновесного термодинамического моделирования с помощью программных комплексов HSC 5.1 и HSC 6.0 [33] с собственным банком термодинамических данных. Учитываемые в расчетах большинство возможных в равновесии индивидуальных веществ для термодинамических систем C-H-N-O-Re и C-H-O-Re приведены в табл. 3 и 4.

При расчетах были приняты следующие допущения [31, 34], идеализирующие процесс: равновесность систем, полное испарение азороля, отсутствие поступления кислорода из окружающего воздуха, давление $P = 0.101$ МПа.

Для изучения был выбран наиболее интересный диапазон степени обогащения пламен топливом $\alpha = 0.15-1.10$ (количественное соотношение углерод/кислород $C/O = 2.68-0.36$), где наблюдаются значительные изменения равновесного состава пламен и степени атомизации рения $\beta(\text{Re})$ (отношение количества аналита, перешедшего в атомарное состояние, к обще-

Таблица 3

Газообразные и конденсированные (к) индивидуальные вещества, учитываемые в расчетах характеристик пламен

Нейтральные	Заряженные
C_k , C, C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , CO, CO_2 , C_2O , C_3O_2 , CH, CH_2 , CH_3 , CH_4 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H , C_3H_4 , C_3H_6 , C_4H , C_4H_2 , C_4H_4 , C_4H_6 , C_5H_6 , C_6H_6 , CHO, CHO_2 , CH_2O , CH_2O_2 , CH_3O	C^+ , C^- , C_2^+ , C_2^- , CO_2^+ , CO^+ , CH^+ , CN^- , CHO^+
-	e^-
H, H_2 , OH, HO_2 , H_2O , H_2O_2	H^+ , H^- , H_2^+ , H_3^+ , OH, OH^+ , HO_2^- , H_2O^+ , H_3O^+
N, N_2 , N_3 , NO, NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , NH, NH_2 , NH_3 , N_2H_2 , HN_3 , HNO, HNO_2 , HNO_3 , NH_3O , CN, CN_2 , C_2N , C_2N_2 , NCO, HCN, HNC, C_2HN , C_3HN , C_5HN , C_7HN , C_9HN , N_2C	NO^+ , NO_2^+ , NO_2^- , NH_4^+
O, O_2 , O_3	O^+ , O^- , O_2^+ , O_2^-

Таблица 4

Газообразные и конденсированные ренийсодержащие индивидуальные вещества, учитываемые в расчетах атомизации рения в пламенах

Газообразные	Конденсированные
Re, ReO, ReO_2 , ReO_3 , Re_2O_6 , Re_2O_7	Re, HO_4Re , HReO_4 , NH_4ReO_4 , ReO_2 , ReO_3 , ReO_4 , Re_2O_3 , Re_2O_7 , $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

му количеству аналита, перешедшего в газообразное состояние [1]). Интервал варьирования значений α при расчетах составлял 0.1, в случае экстремальных точек – 0.01.

Исходный химический состав расчетных термодинамических систем пламен задавали численно равным скоростям подачи компонентов горючей смеси: динитрооксида – 10 дм³/мин, кислорода – 1.6 дм³/мин, ацетилена – в соответ-

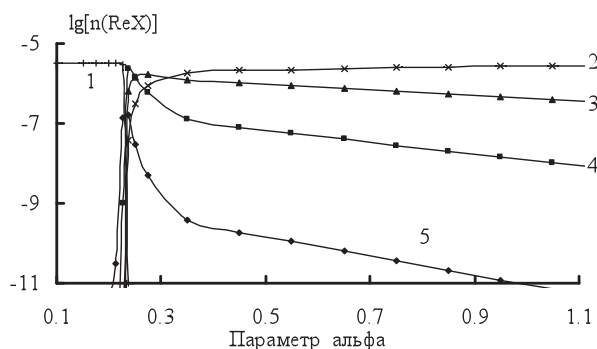


Рис. 1. Зависимость логарифмов концентрации индивидуальных веществ, содержащих рений $n(\text{ReX})$ (моль), от параметра α для пламени ацетилен-динитрооксид. Конденсированные индивидуальные вещества: 1 – Re; газообразные: 2 – ReO_3 , 3 – ReO_2 , 4 – ReO , 5 – Re

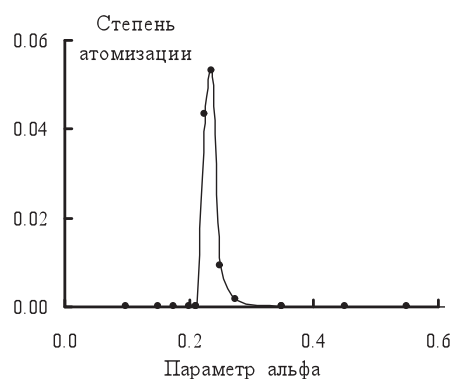


Рис. 2. Степень атомизации рения в пламени ацетилен-динитрооксид в зависимости от параметра α

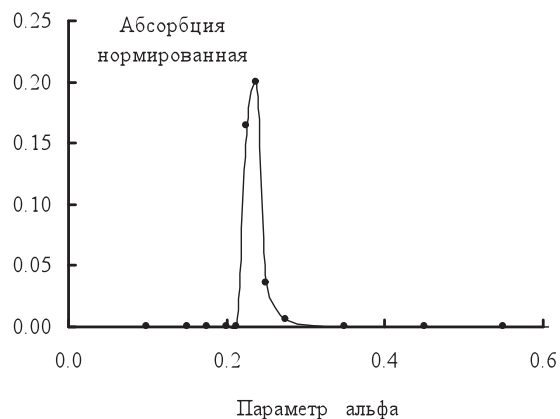


Рис. 3. Зависимость нормированного сигнала атомной абсорбции рения от параметра α для пламени ацетилен-динитрооксид

ствии с показателем α , определяя его по уравнениям (3) и (4). Количество водного аэрозоля, попадающего в пламена, задавали с учетом скорости распыления раствора F_1 и эффективности распыления ϵ_r [1]: для пламени ацетилен-динитрооксид – 0.354 см³/мин, для пламени ацетилен – 0.025 см³/мин. Концентрация рения в анализируемом растворе принята 200 мг/дм³.

Первоначально методом термодинамического моделирования при вариации состава топливных смесей были рассчитаны адиабатические температуры горения пламен [34]. Затем по результатам расчетов равновесного химического состава пламен при адиабатических температурах горения различных топливных смесей были рассчитаны значения фактора n_r/n_{298} , характеризующие отношение молярного содержания газов при температуре горения T к молярному содержанию исходных газов (298 K) и степень атомизации рения $\beta(\text{Re})$ [1, 34]. Расчет изменения аналитического сигнала атомного поглощения рения при вариации стехиометрии пламен проведен по алгоритму, изложенному в [34]. Сигнал рения нормировали на величину абсорбции 0.2 для самого большого расчетного значения сигнала.

Результаты расчетов для пламени ацетилен-динитрооксид представлены на рис. 1-3, ацетилен-кислород – на рис. 4-5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В сильно восстановительном режиме пламени ацетилен-динитрооксид ($\alpha < 0.22$), когда температура пламени мала [1], рений, имеющий очень высокую температуру плавления и кипения [28], должен существовать в данном пламени в конденсированном состоянии (рис. 1). При значении параметра $\alpha > 0.22$ прогнозируется переход рения в газообразное состояние с преимущественным образованием оксидов и,

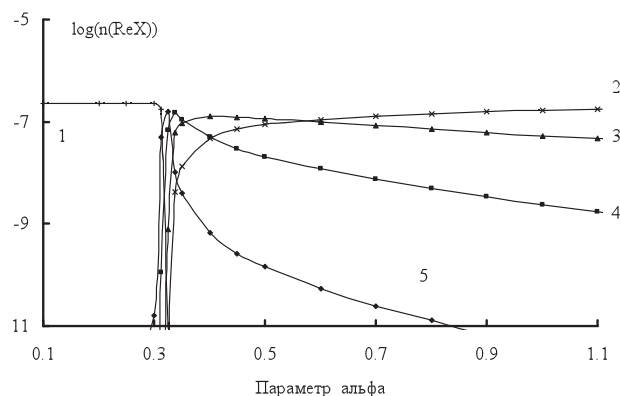


Рис. 4. Зависимость логарифмов концентрации индивидуальных веществ, содержащих рений $n(\text{ReX})$ (моль), от параметра α для пламени ацетилен-кислород. Конденсированные индивидуальные вещества: 1 – Re; газообразные: 2 – ReO_3 , 3 – ReO_2 , 4 – ReO , 5 – Re

в значительно меньшей степени, атомарного рения. Наиболее высокая степень атомизации рения прогнозируется в диапазоне $\alpha = 0.22-0.30$, с максимумом при $\alpha = 0.24$, но даже в этом случае максимальная степень атомизации рения должна составлять не более 0.05 (рис. 2). В этом же узком диапазоне значений α должны наблюдаться максимальные расчетные сигналы атомного поглощения рения (рис. 3) и его атомной эмиссии (сигнал атомной эмиссии пропорционален концентрации атомов).

Таким образом, расчетное распределение (рис. 3) аналитического сигнала атомного поглощения рения $A(\text{Re}) = f(\alpha)$ достаточно хорошо соответствует экспериментальным данным, что свидетельствует о правильности термодинамической модели для рения. Максимальное значение степени атомизации рения ($\beta = 0.05$) является одним из самых низких из теоретически изученных 60 элементов, практически 1.5 порядка уступает эффективности атомизации многих других элементов в данном пламени [1] и объясняет плохую чувствительность атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного экспериментального определения рения (табл. 1).

В сильно восстановительном режиме пламени ацетилен-кислород ($\alpha < 0.30$), когда расчетная адиабатическая температура горения пламени составляет менее 2800°C , рений должен существовать в данном пламени в конденсированном состоянии (рис. 4). При значении параметра $\alpha > 0.30$ прогнозируется, также как для пламени ацетилен-дinitрооксид, переход рения в газообразное состояние с преимущественным образованием оксидов и, в значительно меньшей степени, атомарного рения. Наиболее высокая теоретическая степень атомизации рения прогнозируется, исходя из равновесных условий горения и адиабатической температуры пламени, в очень узком диапазоне $\alpha = 0.30-0.35$, достигая максимального значения $\beta(\text{Re}) = 0.7$ (рис. 5). В этом же узком диапазоне значений α должны наблюдаться максимальные сигналы атомного поглощения рения. Учитывая, что в реальном пламени атомизация и эмиссия рения наблюдается достаточно высокого над горелкой, где температура газовой смеси уже будет гораздо меньше адиабатической, мы рассчитали (рис. 6) ход зависимости степени атомизации рения от температуры для состава термодинамической системы, соответствующей $\alpha = 0.32$ (максимальная степень атомизации рения). Согласно расчетам должно наблюдаться существенное снижение степени атомизации рения даже в этой благоприятной области.

Таким образом, прогнозируемый состав газов пламени ацетилен-кислород, который должен обеспечивать максимальную чувствительность атомно-абсорбционных и атом-

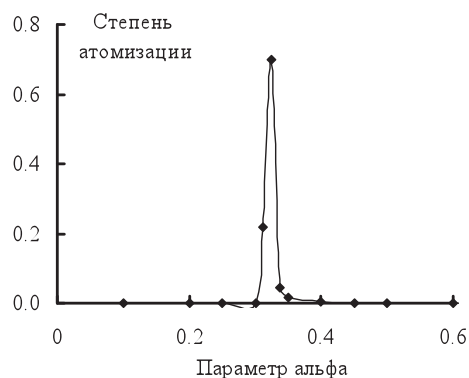


Рис. 5. Степень атомизации рения в пламени ацетилен-кислород в зависимости от параметра α

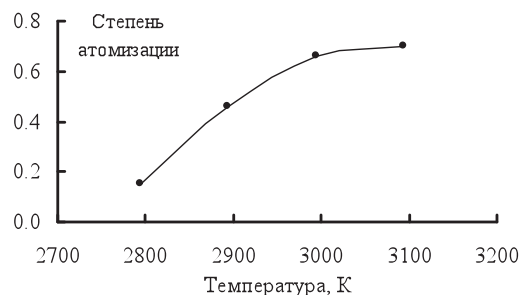


Рис. 6. Изменение степени атомизации рения в зависимости от температуры термодинамической системы пламени ацетилен-кислород при $\alpha = 0.32$

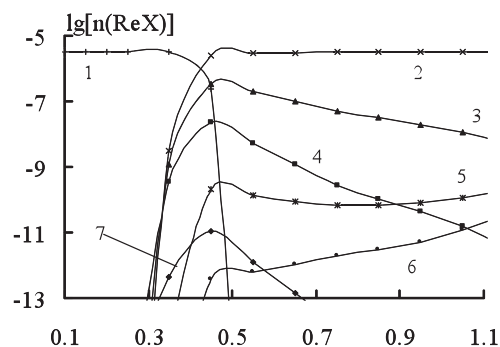


Рис. 7. Зависимость логарифмов концентрации индивидуальных веществ, содержащих рений $n(\text{ReX})$ (моль), от параметра α для пламени ацетилен-воздух. Конденсированные индивидуальные вещества: 1 – Re; газообразные: 2 – ReO_3 , 3 – ReO_2 , 4 – ReO , 5 – Re_2O_6 , 6 – Re_2O_7 , 7 – Re

но-эмиссионных определения рения, близко совпадает с экспериментальным (табл. 1), а низкая степень атомизации рения в данном пламени не позволяет определять его с высокой чувствительностью методами атомной абсорбции и атомной эмиссии, как и в пламени ацетилен-дinitрооксид.

Результаты расчетов равновесного состава пламени ацетилен-воздух показывают (рис. 7) невозможность значимой степени атомизации рения в данном пламени.

ВЫВОДЫ

Выполнен обзор литературы по пламенно-атомно-абсорбционному и атомно-эмиссионному определению рения, показавший, что рений можно экспериментально определять только в сильно восстановительных пламенах ацетилен-кислород и ацетилен-динитрооксид. Однако достигаемые экспериментально пределы обнаружения рения и его характеристические концентрации являются очень плохими по сравнению с другими элементами Периодической системы.

Впервые выполнено равновесное термодинамическое моделирование термохимических процессов в данных пламенах при атомизации рения. По результатам расчета равновесного состава пламен определены зависимости степени атомизации рения и его аналитического сигнала атомного поглощения от стехиометрии пламен.

Показано, что определение рения методами пламенной спектроскопии возможно только в сильно восстановительных пламенах ацетилен-кислород и ацетилен-динитрооксид, причем в очень узкой области составов газов пламени. Но степень атомизации рения даже в таких высокотемпературных пламенах должна оставаться низкой из-за интенсивных процессов образования конденсированного рения в наиболее восстановительной области пламен и различных газообразных оксидов рения с понижением восстановительных свойств пламен.

Результаты равновесного термодинамического моделирования термохимических процессов в пламенах с участием рения достаточно хорошо совпадают с экспериментом, что позволят расширить область моделирования и на другие процессы, в первую очередь – проявление и устранение матричных помех.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт 14.740.11.0364).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
2. Fassel V.A., Mossotti V.G. Atomic absorption spectra of vanadium, titanium, niobium, scandium, yttrium, and rhenium // Analytical Chemistry. 1963. V.35, № 2. P. 252-253.
3. Kniseley R.N., D'Silva A.P., Fassel V.A. A sensitive premixed oxyacetylene atomizer-burner for flame emission and absorption spectrometry // Analytical Chemistry 1963. V. 35, № 7. P. 910-911.
4. Analytical methods for atomic absorption spectroscopy. Norwalk, Connecticut, USA: Perkin-Elmer, 1966. 310 p.
5. Atomic absorption methods manual. V. 1: A manual of standard conditions for elemental deter-

- minations by atomic absorption spectrophotometry. Waltham: Jarrell-Ash Company, 1966. 169 p.
6. Amos M.D., Willis J.B. Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy // Spectrochim Acta. Part B. 1966. V. 22. P. 1325-1343.
7. Schrenk W.G., Lehman D.A., Neufeld L. Atomic absorption characteristics of rhenium // Applied Spectroscopy. 1966. V. 20, № 1. P. 389-391.
8. Dean J.A., Morrow R.W. Flame emission spectrometric method for determination of rhenium in molybdenite flue dust // Analytical letters. 1968. V.1, № 10. P. 619-627.
9. Pickett E.E., Koirtjohann S.R. The nitrous oxide-acetylene flame in emission analysis—I: General characteristics // Spectrochim Acta. 1968. Part B. V. 23, № 4. P. 235-244.
10. Shifrin N., Hell A., Ramirez-Monoz J. Recent results with a nitrous oxide-acetylene burner in atomic absorption flame photometry // Applied Spectroscopy. 1969. V. 23, № 4. P. 365-369.
11. Biechler D.G., Long C.H. Determination of rhenium in the presence of large amounts of molybdenum by atomic absorption spectrometry // Atomic Absorpt. Newsletter. 1969. V. 8, № 3. P.56-57.
12. Bailey B.W., J.M. Rankin. Atomic absorption characteristics of rhenium resonance lines below 2500 Å // Analytical Chemistry 1971. V. 43, № 7. P. 936-937.
13. Tomkins D.F., Frank C.W. The characterization of rhenium by atomic-absorption spectroscopy in nitrous oxide-acetylene flames: the analysis of organorhenium compounds // Applied Spectroscopy. 1971. V. 25, № 5. P. 539-541.
14. Neumann G.M. AAS-Bestimmung von Rhenium in Wolfram, Molybdän und Tantal // Talanta. 1971. V. 18. P. 955-960.
15. Smith R. and Lawson A.E. The atomic-emission spectroscopy of rhenium in the nitrous oxide-acetylene flame // Analyst. 1971. V. 96. P. 631-639.
16. Kirkbright G.F., Sargent M. Atomic absorption and fluorescence spectroscopy. London: Academic Press. 1974. P. 664.
17. Kim C.H., Alexander P.W., Smythe L. The use of long-chain alkylamines for preconcentration of traces of molybdenum, tungsten and rhenium in their determination by atomic-absorption spectroscopy—I: General studies // Talanta. 1975. V. 22, № 9. P. 739-744.
18. Příspěvek stanovení rhenia atomovou absorpční spektrometrií stanovení rhenia v reformingo vých katalysátorech / V. Sychra et [al.] // Chem. Listy. 1978. V. 72. P.174-179.
19. Изучение влияния состава проб при пламенном атомно-абсорбционном определении рения, вольфрама и молибдена с использованием математического планирования экспериментов / Е.Ю. Пантелеева и [др.] // Ж. аналитической химии. 1980. Т.35, № 10, С. 1885-1890.
20. Пантелеева Е.Ю., Поликарпова Н.В. Атомно-абсорбционное определение Re, W, Mo в мине-

- ральном сырье и продуктах металлургического производства // Заводская лаборатория. 1980. Т. 46, № 11, С. 1008-1011.
21. Whiteside P.J., Milner B.A. Pye Unicam atomic absorption data book. Cambridge et.al.: Pye Unicam Ltd., 1981. 72 p.
22. Kasuo Ise. Flame photometry determination of rhenium in molybdenum refining dust // Bunseki Kagaku. 1986. V. 35, № 11. P. T104-T110.
23. МУК 4.1.1711-03. Измерение массовых концентраций аммоний перрената в воздухе рабочей зоны методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ Г.Г. Онищенко 29 июня 2003 г.
24. Flame atomic absorption spectrometry. Analytical Methods. Agilent Technologies, Inc., 2011. 164 p.
25. Atomic absorption spectrophotometry cookbook. Shimadzu. 23 p.
26. NIST Atomic Spectra Database Lines Form. [Электронный ресурс]: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (дата обращения 01.03.2012).
27. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.
28. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
29. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 342 с.
30. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 319 с.
31. Пупышев А.А. Использование термодинамики для описания, изучения и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров. Дис. ... док. хим. наук. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1994. 551 с.
32. Термодинамическое моделирование атомизации элементов в пламенах ацетилен-воздух, ацетилен - оксид азота (I), пропан (бутан) - оксид азота (I) и метилацетилен – воздух / А.А. Пупышев и [др.] // Ж. аналит. Химии. 1992. Т. 47, № 8. С. 1278-1292.
33. HSC Chemistry 6.0. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation. Outokumpu Research Oy Information Center, Finland. 2006.
34. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках. Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. Электронный ресурс: http://study.ustu.ru/view/aid_view.aspx?AidId=478.

TO QUESTION OF THE RHENIUM DETERMINATION BY FLAME ATOMIC ABSORPTION AND ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

P.V. Zaytseva, A.A. Pupyshev, O.V. Evdokimova¹, K. Yu. Shunyaev¹

*Ural Federal University
Mira, 19, Yekaterinburg, 620002, RF
pupyshev@dpt.ustu.ru*

*¹Institute of metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Science
Yekaterinburg, Amundsena str. 101, 620016, RF*

A review of the literature on determination of rhenium by flame atomic absorption and atomic emission spectrometry was made. It is noted that the determination of rhenium by experiment is possible only in high-temperature flames acetylene-oxygen and acetylene-nitrous oxide using their strongly reducing modes of combustion. Main experimental relationships were established, observed in the emission and absorption of rhenium atoms in these flames.

First the thermodynamic modeling of the rhenium atomization in the flames of acetylene-oxygen and acetylene-nitrous oxide were performed. The results confirm the experimental data well and show a very low maximum degree of rhenium atomization in these flames due to the formation of condensed and gaseous rhenium oxides. It explains the poor sensitivity of the experimental rhenium determination.

Key words: rhenium, flame, acetylene-oxygen, acetylene-nitrous oxide, flame stoichiometric ratio, efficiency of atomization.