



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 221

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 05 82
(21) PV 3491-82

(51) Int. Cl. G 01 N 27/48

(40) Zveřejněno 25 02 83

(45) Vydáno 01 09 84

(75)

Autor vynálezu NOVÁK JOSEF RNDr. CSc., PRAHA
VYHLÍDKA PAVEL ing., PRAHA

(54) Způsob polarografického stanovení rhenia se rtuťovou kapkovou elektrodou

Předmětem vynálezu je kvantitativní způsob polarografického stanovení rhenia se rtuťovou kapkovou elektrodou ve vodném prostředí alkalického hydroxidu za přítomnosti siřičitanu.

Ve světové technice jsou známa stanovení rhenia gravimetrická, volumetrická nebo elektrolytická (Borisova L. V. a kol.: Analitická chemie rhenia, Moskva, Nauka 1974), převážně po předchozím oddělení rhenia od doprovodných prvků (Hillebrand a kol.: Vybrané metody anorganické analýsy, Praha, SNTL 1958), případně stanovení fotometrická a potenciometrická (Malát M.: Absorpční anorganická fotometrie, Praha, Academia 1973; Číhalík J.: Potenciometrie, Praha, Nakladatelství ČSAV 1961).

Také je známo několik způsobů polarografického nebo voltametrického stanovení rhenia pomocí difuzní nebo katalytické vlny (Heyrovský J.: Nature, 135, 870 /1935/; Wu Cheng Ting a kol.: Fen Hsi Hua Hsueh, 7, 240 /1979/).

Uvedené postupy jsou spolehlivé v případě, že jsou analysovány úplně čisté roztoky rhenia, anebo alespoň roztoky o vysoké koncentraci rhenia, v nichž koncentrace některých doprovodných prvků jako je molybden, je nízká, nebo použije-li se speciálního rozkladu, např. elektrolytického rozpouštění (Ismagulova A. B.: Zav. Lab. 46, 1088, 1980).

Jestliže však zkoumané vzorky nejsou čistými roztoky rhenia nebo roztoky o jeho vysoké koncentraci, a naproti tomu koncentrace některých škodlivých doprovodných prvků jako jsou kadmium, molybden, olovo, thalium a wolfram, je nepřijatelně vysoká, dosud známé pracovní postupy nejsou použitelné buď vůbec, nebo pro přesnou práci.

Ve srovnání se současným stavem světové techniky představuje značné zlepšení způsob polarografického stanovení rhenia se rtuťovou kapkovou elektrodou, podle tohoto vynálezu, jehož předmětem je způsob polarografického stanovení rhenia se rtuťovou kapkovou elektrodou. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se k vodnému roztoku obsahujícímu 5×10^{-4} až 1×10^{-6} M sedmivalentní rhenium přidá vodný roztok 4,2 až 9 M hydroxidu sodného a 0,04 - 0,2 M siřičitanu sodného, potom se výsledný roztok v zapojení diferenčně pulsní polarografie elektrolyzuje v rozmezí 0,9 - 1,4 V proti potenciálu nasycené kalomelové elektrody při superponovaném napětí 50 mV.

Vynález je založen na poznatku, že vyhodnotí-li se analysovaný vzorek metodou diferenčně pulsní polarografie, získá se definovaný záznam křivky vhodné pro přímé zjištění obsahu rhenia. Při postupu podle vynálezu není třeba oddělovat doprovodné prvky, popřípadě používat speciálních způsobů rozpouštění. Reakčním rozkladem se zajistí definovaná valence iontu rhenia ve formě rhenistanu, přičemž vliv doprovodných amfoterních prvků se eliminuje. Způsob stanovení

rhenia podle vynálezu se vyznačuje zvýšenou citlivostí a jednoduchostí přípravy vzorku k analýze. Pracuje se v širokém rozmezí alkality 5 - 12 M NaOH. Protože valence rhenia není ovlivněna alkalickým siřičitanem, z roztoku se nemusí inertním plynem odstraňovat kyslík.

Postup podle vynálezu se hodí pro kontrolu obsahu rhenia ve vzorcích kovů nebo slitin kovů obsahujících rhenium, v průmyslové výrobě a ve výzkumu.

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů provedení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

Pro stanovení rhenia v molybdenu se navážka vzorku cca 150 mg rozpustí ve směsi 3 ml kyseliny sírové zředěné 1 + 1 a 1 ml koncentrované kyseliny dusičné za současného zahřívání při 80°C. Po rozpuštění směsi se přidá 20 ml vody a povaří se 3 min. aby se odstranily kysličníky dusíku, na to se vzorek přenesse do 50 ml odměrné baňky a doplní po značku vodou. Z roztoku se odpipetuje po 20 ml do dvou 50 ml odměrných baněk kde do jedné z nich se přidá odměřené množství standardního roztoku rhenia (připraveného rozpouštěním 50 mg čistého kovového rhenia v 0,2 ml kyseliny dusičné; po rozpuštění, zředění a vyvaření kysličníků dusíku se roztok v 50 ml odměrné baňce doplní vodou po značku. 1 ml takto připraveného standardního roztoku rhenia odpovídá 1 mg Re), přidá se 0,5 ml 1 % obj. roztoku želatiny, 15 ml 8 M roztoku hydroxidu sodného, 2 ml nasyceného roztoku siřičitanu sodného potom se baňka doplní 8 M hydroxidem sodným po značku a promíchá. Část obsahu baňky se převede do polarografické nádoby a provede se registrace křivky metodou diferenčně pulsní

224 221

polarografie v rozmezí potenciálů 0,9 až 1,4 V proti nasycené kalomelové elektrodě. Vyhodnocení se provede metodou konstantního přídatku.

Příklad 2

Navážka 200 mg wolframu legovaného rheniem se rozpustí ve směsi kyseliny dusičné a fluorovodíkové v platinové nebo teflonové misce. Po rozpuštění se přidá 1 ml kyseliny sírové zředěné 1 + 1, 20 ml vody a roztok se 5 min. povaří. Obsah misky se přenesse do 50 ml odměrné baňky a objem se doplní vodou po značku. Odpipetuje se 20 ml do 50 ml odměrné baňky, přidá se 0,5 ml 1 % roztoku želatiny a dále se postupuje jako u příkladu 1. Vyhodnocení obsahu rhenia se provede z kalibrační křivky, která se sestojí odměřením po 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 a 4,0 ml roztoku rhenia (1 mg = 1 ml) do 50 ml odměrných baněk, přidá se 0,4 ml kyseliny sírové zředěné 1 + 1, 0,5 ml 1 % obj. želatiny a dále se postupuje stejně jako je uvedeno v příkladě 1.

P ř e d m ě t v ý n á l e z u

224 221

Způsob polarografického stanovení rhenia se rtuťovou kapkovou elektrodou, vyznačený tím, že se k vodnému roztoku obsahujícím 5×10^{-4} až 1×10^{-6} M sedmivalentního rhenia přidá vodný roztok 4,2 až 1×10^{-6} M hydroxidu sodného a 0,04 až 0,2 M siřičitanu sodného, potom se výsledný roztok v zapojení diferenčně pulsní polarografie elektrolysuje v rozmezí 0,9 až 1,4 V, proti potenciálu nasycené kalomelové elektrody při superponovaném napětí 50 mV.