

# **Photometrische Rheniumbestimmung in industriellen Proben. Eine schnelle und einfache Methode mit hoher Selektivität**

**Achim Müller\***, Efrosine Piperaki und Christina Heß-Riechmann

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, D-4800 Bielefeld, Bundesrepublik Deutschland

## **Spectrophotometric Determination of Rhenium in Industrial Samples. A Rapid and Simple Method with High Selectivity**

**Summary.** Malachite green reacts with rhenium(VII) to produce a green 1 : 1-compound which has a maximum of absorption at  $\lambda = 630$  nm. The system in benzene obeys Lambert-Beer's law from 0.4 to 40 ppm Re(VII). The composition of the extracted complex was determined by Job's method. The influence of interfering ions on the method was examined. Benzene was substituted by different organic solvents. The method was used for rhenium determination in a new hydrodesulfurization catalyst [1].

**Keywords.** Rhenium, high selective spectrophotometric determination; Reagent: malachite green.

## **Einleitung**

Die Rhenium-Gehalte in Erzen oder industriellen Proben werden bevorzugt photometrisch oder durch Atomabsorptionsspektrometrie ermittelt. Die photometrischen Methoden sind gekennzeichnet durch eine Vielzahl an möglichen Reagenzien (Thiocyanat [2], Methylgrün [3], Thioharnstoff [4]). Die auf Katalyse beruhenden Verfahren ( $\alpha$ -Furildioxim [5], Malachitgrün [6]) sind in der Regel für Konzentrationen bis zu 10  $\mu\text{g/l}$  geeignet. Nachteilig sind hierbei der erhebliche Zeitaufwand und die oftmals auftretenden Störungen durch andere Elemente. Die Anwendung der Flammenatomabsorptionsspektrometrie [7, 8] findet ihre Grenzen in der geringen Empfindlichkeit, verursacht durch die sehr hohe Verdampfungstemperatur des Rheniums. Linearität der Bezugskurve ist nur in einem Bereich von 100—1 000 mg/l gegeben. Aufgrund der Bildung thermisch stabiler Rheniumcarbide kann die gegenüber der Flammentechnik im allgemeinen empfindlichere Graphitrohrtechnik nicht benutzt werden. Die elektrochemischen Methoden (Polarographie [9, 10], Coulometrie [11, 12], Amperographie [13]) sind ebenfalls in der Durchführung aufwendiger.

Das hier vorgeschlagene Verfahren ermöglicht bei hoher Selektivität und guter Empfindlichkeit Rheniumbestimmungen mit geringem Geräte- und Zeitaufwand. Vorteilhaft ist hierbei außerdem die Durchführung mit kleinen Mengen Lösungsmittel und Probenlösung.

## Experimenteller Teil

### Material

Zur Herstellung der Rhenium-Standardlösung werden 1.44 g  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (Merck 12427) in 1 l bidestilliertem Wasser gelöst. Eine Malachitgrün-Lösung ( $10^{-3}$  M, Merck 1398, haltbar für eine Woche), EDTA-Lösung ( $4 \cdot 10^{-1}$  M, Merck 9992) und Schwefelsäure ( $5 \cdot 10^{-1}$  M, Merck 9984) in bidestilliertem Wasser werden hergestellt.

### Geräte

Beckmann UV/VIS-Spektrometer Acta MIV, Metrohm-Herisau pH-Meter E 603, Ag/AgCl-Elektrode, Perkin-Elmer-Atomabsorptionsspektrometer 380, Heidolph-Schüttler Reax 2000.

### Durchführung

Für die Eichkurve werden mit Hilfe einer Mikropipette (Eppendorf-Varipette 100—1 000  $\mu\text{l}$ ) 1.00 ml einer Rhenium-Lösung (0.4—40 ppm), 1.00 ml EDTA-Lösung (pH 3.8, ggf. einstellen) und 0.40 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in ein Reagenzglas gegeben, 0.40 ml Malachitgrün-Lösung und 2.00 ml Benzol hinzugefügt. Unter Verwendung eines Schüttelgerätes wird 1 min extrahiert. Nachdem 1 min Phasentrennung abgewartet wird, kann die Extinktion der organischen Phase in Glasküvetten (Schichtdicke 1 cm) bei  $\lambda = 630$  nm gemessen werden. Da der „Rhenium-Malachitgrün-Komplex“ nicht stabil ist (15 min nach Extraktion vermindert sich die Extinktion um 14%), sollte exakt nach 1 min gemessen werden.

### Aufschluß

Zu ca. 50 mg Katalysatorsubstanz, die etwa 30 ppm Re enthält, werden 10 ml alkalischer Wasserstoffperoxidlösung (10 ml der Aufschlußlösung enthalten 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) und 0.5 g NaOH) gegeben und vorsichtig erhitzt. Es wird fast bis zur Trockene eingengt und in 100-ml-Meßkolben bis zur Eichmarke mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und anschließend zur Messung nochmals 1 : 10 verdünnt.

## Ergebnisse

### Komplexzusammensetzung

Die Zusammensetzung des Komplexes wurde mit der Job-Methode bestimmt. Verschieden zusammengesetzte Gemische (Gesamtkonzentration jeweils  $3.3 \cdot 10^{-4}$  M, 3.4 ml Gesamtvolumen) an Perrhenat und Reagenz wurden nach der obigen Arbeitsvorschrift behandelt. Es ergab sich als Verhältnis 1 : 1.

### pH-Optimum

Die Acidität der wäßrigen Phase hat einen Einfluß auf die Extinktion der organischen Phase. Über einen Bereich von pH 3—6 ist die 1 : 1-Verbindung relativ stabil. Unterhalb pH 3 kann nicht gearbeitet werden, da sich die Lösung durch Ausfällung von EDTA trübt. Oberhalb pH 7 wird die grüne Verbindung verhältnismäßig schnell zerstört. Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß ein eingestellter pH von 3.8 zu den am besten reproduzierbaren Resultaten führt.

### Interferenzen

Der Einfluß verschiedener Ionen auf die Rheniumbestimmung wurde untersucht, indem bekannte Mengen eines Fremdions zu einer Lösung von 1 ppm Rhenium

zugesetzt wurden. Fe(III) (10 000), Ni(II) (10 000), V(IV) (10 000), Cu(II) (5 000), Mo(VI) (1 000), Al(III) (1 000), W(VI) (1 000), Cd(II) (1 000), Co(II) (500), Cr(III) (500), Sulfat und Chlorid zeigen keine Störungen, wobei der Wert in Klammern die untersuchte Konzentration in mg/l angibt. Cr(VI) (50) und Nitrat(0) stören. Nitrat muß daher durch Wahl einer geeigneten Aufschlußmethode ausgeschlossen werden oder, falls in der Probe bereits vorhanden, durch vollständiges Abdampfen mit Salzsäure zerstört werden.

#### *Stabilitätskonstanten, Lambert Beersches Gesetz, Standardabweichung*

Die Stabilitätskonstante des Komplexes  $K_f = [ML]/[M] \cdot [L]$  beträgt  $5.74 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1}$ . Da das Re(VII)-MG-Produkt in der organischen Phase nicht stabil ist, muß immer die gleiche Zeit bis zur Messung eingehalten werden (Fixed-time-Methode). Die Eichkurve sollte jeweils neu erstellt werden. Das Lambert Beersche Gesetz wird zwischen 0.4—40 ppm ( $\epsilon = 2.42 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) eingehalten. Die Standardabweichung beträgt 3.3% ( $n = 7$ , untersucht für 1 mg/l), und die Nachweisgrenze [ $c_1 = (dc/dA) \cdot k \cdot s$  mit  $(dc/dA)$ : Steigung der Eichgeraden,  $s$ : absolute Standardabweichung,  $k = 1$ ]\* liegt bei 0.3 ppm.

#### *Lösungsmittel*

Anstelle von Benzol wurden Toluol und ein 1:1-Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexan zur Extraktion benutzt. Für Benzol erhält man als Gleichung der Eichkurve  $y = 0.069 + 0.098x$  und einen Korrelationskoeffizient von  $r = 0.99$ . Bei der Verwendung von Toluol ergibt sich ein molarer Extinktionskoeffizient von  $\epsilon = 6.8 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $y = 0.046 + 0.022x$  und  $r = 0.97$  sowie als Nachweisgrenze  $c_1 = 0.20 \text{ mg/l}$ . Im Lösungsmittelgemisch Cyclohexanon/Cyclohexan ist  $\epsilon = 3.25 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $y = 0.136 + 0.16x$ ,  $r = 0.97$  und die Nachweisgrenze  $c_1 = 0.13 \text{ mg/l}$ .

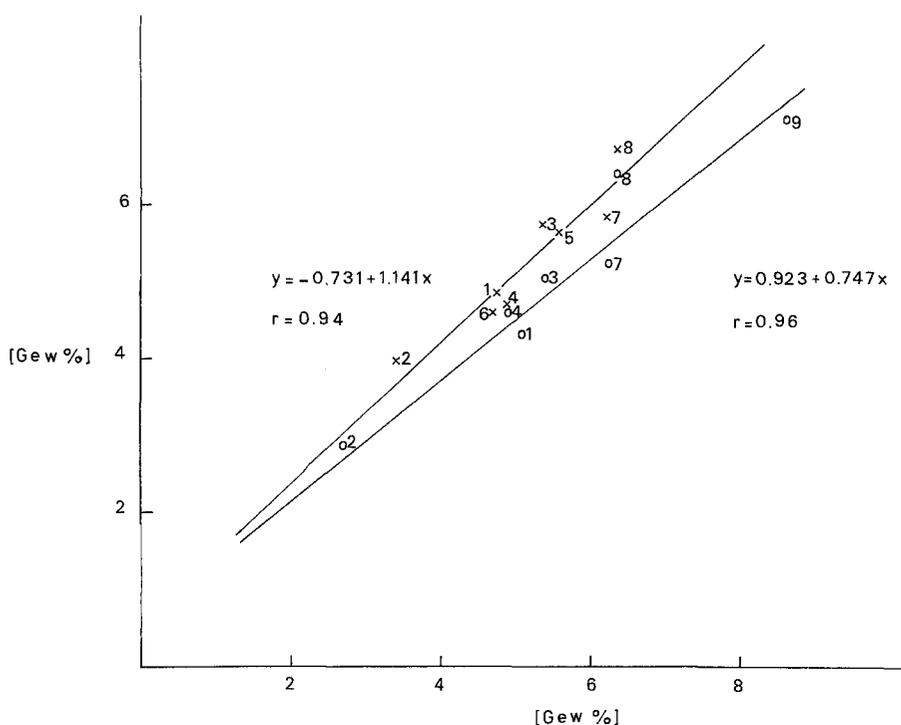
#### *Anwendung*

Das Verfahren wurde zur Analyse des Rheniumgehaltes in Hydrodesulfurierungs-Katalysatoren [14] ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger, Belegung mit Sulfiden verschiedener Elemente: Mo, Co, Fe, Re) benutzt. Die Ergebnisse der Malachitgrün-Methode wurden mit einem weiteren photometrischen Verfahren (Imipramin/Thiocyanat [2]) und der Atomabsorptionsspektrometrie (Flammentechnik [7, 8]) verglichen (Abb. 1).

#### **Diskussion**

Ein Vergleich der untersuchten Extraktionsmittel zeigt für Benzol den besten Korrelationskoeffizienten. Toluol und das Lösungsmittelgemisch Cyclohexanon/Cyclohexan zeigen bei schlechterer Korrelation eine bessere Nachweisgrenze. Nachteilig bei Verwendung des Gemisches ist der größere Zeitaufwand, hervorgerufen durch eine sehr viel langsamere Phasentrennung. Wegen der Instabilität der

\* Vgl.: Welz B. (1983) Atomabsorptionsspektroskopie, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim



**Abb. 1.** Regressionsanalytischer Vergleich zwischen Malachitgrün — Imipramin/Thiocyanat (×) [2] und Malachitgrün — AAS (○) [7, 8]. 1, 2, 3: Katalysatortyp  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ , Co, Re; 4, 5, 6: Katalysatortyp  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ , Re; 7, 8, 9: Katalysatortyp  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ , Re

grünen 1:1-Verbindung ist aber eine Verlängerung des Fixed-time-Zeitpunktes nicht unkritisch.

Der regressionsanalytische Vergleich zwischen unserer Malachitgrün-Methode und den anderen Verfahren ergibt für Malachitgrün : Imipramin/Thiocyanat einen Korrelationskoeffizienten von  $r = 0.94$  und für Malachitgrün : AAS  $r = 0.96$ .

Das hier vorgeschlagene Verfahren ermöglicht somit bei schneller und einfacher Durchführung eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken außerdem Herrn Dr. E. Diemann für die Durchsicht des Manuskriptes.

## Literatur

- [1] Müller A., Diemann E., Baumann F.-W. (1988) *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **36**: 22; Chianelli R. R. (1984) *Catal. Rev. Sci. Eng.* **26**: 361
- [2] Nayak A. N., Manjappa S., Ramappa P. G., Yathirajan H. S. (1981) *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **309**: 396
- [3] Tarayan V. M., Mirzoyan F. V., Sarkisyan Zh. V. (1979) *Zavod. Lab.* **45**: 409
- [4] Lazarev A. I., Lazarev V. I., Komarnaya V. D. (1976) *Zavod. Lab.* **42**: 1304
- [5] Jordanov N., Pavlova M., Stefanov S. (1978) *Talanta* **25**: 389

- [6] Pavlova L. G., Gurkina T. V. (1979) Zh. Anal. Khim. **34**: 1787
- [7] Pantaleeva E. Yu., Masalovich N. S., Ostroumov G. V., Polikarpova N. V. (1980) Zh. Anal. Khim. **35**: 1885
- [8] Pantaleeva E. Yu., Polikarpova N. V. (1980) Zavod. Lab. **46**: 1008
- [9] Chen H.-Y., Neeb R. (1985) Fresenius' Z. Anal. Chem. **320**: 247
- [10] Basitova S. M., Yurina R. D., Vakhobova R. U. (1979) Zh. Anal. Khim. **34**: 935
- [11] Chavdarova R. D., Nikolaeva E. R., Agasyan P. K. (1978) Zh. Anal. Khim. **33**: 111
- [12] Chavdarova R. D., Agasyan P. K., Nikolaeva E. R. (1978) Zh. Anal. Khim. **33**: 522
- [13] Rzhavichev S. P., Kaplan B. Ya., Solomatin V. T. (1978) Zavod. Lab. **44**: 4
- [14] Müller A. (nicht publizierte Ergebnisse)

*Eingegangen 11. Oktober 1988. Angenommen 17. Oktober 1988*