МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 27 - Х

РЕНИЙ

МОСКВА - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 27-Х

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ РЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья
(В И М С)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 27 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (Ш категория).

Протокол № 4 от 21.XII.65г.

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С. Пахомова

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 27 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от I8.У. 64г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 2I.XII-65г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I.II.66г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ РЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ x)

Сущность метода

Полярография растворов рения очень сложна и мало изучена. В соединениях с кислородом рений проявляет переменную валентность от 2 до 7. Так как высшая степень окисления рения является наиболее устойчивым его состоянием, то при химической окислительной обработке рениевых соединений всегда образуется рениевая кислота или ее соли-перренаты (аналоги перманганатов).

Как в кислых, так и в щелочных средах ион перрената на капельном ртутном электроде обычно дает несколько волн восстановления.

В методе, предложенном К.С. Пахомовой и Л.П.Волковой [1,2], в качестве фона применяется щелочной раствор сульфита натрия (pH=9,5-II), в котором перренат-ион дает одну хорошо выраженную волну восстановления (рис.) с потенциалом полуволны (ППВ), равным - I,5 в (НКЭ).

По данным авторов метода (I965 г) электродный процесс восстановления перренат-иона в присутствии сульфита идет по следующей схеме:

I. $ReO_4^- + 8e \longrightarrow Re^-$

2. $Re^- + SO_3^{2-} \longrightarrow S_2O_3^{2-} + Re^+$

3. $Re^+ + 2e \longrightarrow Re$

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, I965г.

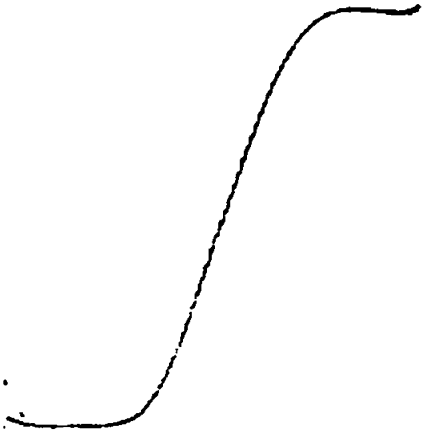


Рис. Полярографическая волна восстановления рения в щелочном растворе сульфита натрия. Концентрация рения 10 мкг/ мл.

Перренат-ион восстанавливается на ртутном катоде до ренид-иона Re^-, который окисляется сульфитом до R^+ Последний вновь участвует в электродном процессе.

Таким образом, один и тот же металлический ион многократно вступает в реакцию, в результате чего значительно возрастает сила тока электрохимического процесса.

Подобная реакция имеет место также и при восстановлении перренат-иона на фоне 2 М раствора хлористого натрия в присутствии сульфита [1,2].

Температурный коэффициент предельного тока составляет около 2,5% на 1°.

Чувствительность определения рения на фоне щелочного 2 н. раствора сульфита натрия составляет 0,1 мкг/мл.

Высота полярографической волны перренат-иона пропорциональна его концентрации в пределах 0,1 - 40 мкг/ мл.

Полярографическому определению рения на фоне 2 н. раствора сульфита натрия мешают молибден, вольфрам, медь, цинк, свинец, кадмий, олово, ванадий, никель, селен и теллур, которые восстанавливаются при потенциалах, близких к потенциалу восстановления рения. В ходе анализа предусмотрено отделение рения от указанных выше элементов спеканием навески исходного материала с окисью кальция.

Хром УI, который также мешает определению рения, может образоваться в результате окисления хромита при спекании пробы с окисью кальция.

О присутствии хрома УI можно судить по желтой окраске раствора после выщелачивания спека водой. Однако, согласно геохимическим данным, хром в природных образованиях обычно не сопутствует рению.

Метод рекомендуется для определения рения в минеральном сырье различного состава при содержании его от 0,5 до 0,0001 % из навесок 0,05- 3,0 г.

Таблица I

Допустимые расхождения (по данным ВИМСа)

Содержание Re, абс. %	Допустимые расхождения, отн.%
0,1 - 0,01	5 - 10
0,01 - 0,001	10 - 20
0,001 - 0,0001	20 - 50

Реактивы и материалы

1. Кислота соляная, d 1,19[x])

2. Натр едкий, 5%-ный раствор.

3. Натрий сернистокислый (сульфит), безводный.

4. Окись кальция.

5. Типовой раствор перрената калия, содержащий 0,01 мг рения в 1 мл. Навеску перрената калия 0,1554 г помещают в мерную колбу на 100 мл, растворяют в дистиллированной воде и доливают водой до метки. Полученный раствор содержит 1 мг рения в 1 мл. 10 мл этого раствора переносят в мерную колбу на 1 л и доливают до метки водой.

6. Тимолфталеин, 0,1%-ный спиртовый раствор.

Ход анализа

Навеску пробы от 0,05 до 3,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания рения) помещают в фарфоровый тигель, всыпают в него 2/3 приготовленной навески окиси кальция (см. табл. 2), перемешивают сухой стеклянной палочкой и покрывают смесь остальной окисью кальция.

---

x) d- относительная плотность.

Таблица 2

Зависимость навесок пробы и окиси кальция от предполагаемого содержания рения

Содержание рения, %	Навеска пробы, г	Навеска окиси кальция, г
0,1 - 0,5	0,05	1,0
п. 10^{-2}	0,2	1,0
п. 10^{-3}	1,0	3,0
п. 10^{-4}	1,0 - 3,0	3,0 - 4,0
п. 10^{-5}	9,0 x)	-

Тигель ставят в холодный муфель, нагревают до 650-700°С и выдерживают при этой температуре 1,5-2,0 часа (температуру контролируют термопарой). По охлаждении высыпают спек в стакан емкостью 100 мл, в который предварительно налито 50 мл воды. Накрыв стакан стеклом, кипятят раствор на плитке в течение 1 часа, при этом объем его сокращается до 20-30 мл. Теплый раствор переносят в мерную колбу на 50 мл. Можно не переносить полностью осадок образовавшейся гидроокиси кальция, но тогда его следует тщательно промыть декантацией горячей водой, чтобы полностью извлечь рений. Раствор в колбе доливают до метки водой и, закрыв пробкой, перемешивают. После отстаивания осадка отфильтровывают раствор через сухой фильтр в стакан. Отбирают аликвотную часть раствора и переносят в стакан емкостью 100 мл. Максимальная аликвотная часть раствора, которая может быть взята из объема 50 мл

x) В этом случае следует взять три навески по 3 г и спекать отдельно каждую навеску с 4 г окиси кальция. В дальнейшем по ходу анализа перед упариванием объединяют аликвотные части растворов.

при навеске руды 3,0 г и окиси кальция 3,5–4,0 г, составляет 30–35 мл [x].

Раствор упаривают на плитке до объема 10–12 мл. К еще теплому раствору, из которого частично выпадает гидрат окиси кальция, добавляют 3–4 капли (из капельницы) соляной кислоты d 1,19. Осадок растворяется. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу на 25 мл, смыв стакан горячей водой.

К раствору в колбе добавляют 2–3 капли 0,1%-ного спиртового раствора тимолфталеина и по каплям 5%-ный раствор едкого натра до перехода окраски раствора от бесцветной до голубой. Затем добавляют 3г безводного сульфита натрия, доливают до метки водой и, закрыв пробкой, перемешивают раствор. Дают отстояться выпавшему осадку сульфата кальция (20–30 минут), сливают часть прозрачного раствора (или отфильтровывают через сухой фильтр) в электролизер и полярографируют в пределах напряжения 1,2 - 1,65 в (НКЭ).

Высоту полярографической волны измеряют по вычерченной полярограмме.

Содержание рения находят по градуировочному графику, построенному при полярографировании серии эталонных растворов с заданной концентрацией рения.

Для приготовления серии эталонных растворов в 7 калиброванных мерных колб на 25 мл вводят с помощью

---

x) Аликвотную часть 30–35 мл берут цилиндром. При содержании рения более 0,01% аликвотную часть следует уменьшить до 10–25 мл и брать ее пипеткой.

калиброванной бюретки определенные объемы типового раствора, содержащего 0,01 мг рения в 1 мл, доливают водой до объема около 15 мл, прибавляют 2-3 капли 0,1%-ного раствора тимолфталеина и по каплям 5%-ный раствор едкого натра до перехода окраски раствора от бесцветной до голубой. Вносят в колбы по 3,0 г безводного сульфита натрия, перемешивают, после достижения комнатной температуры доливают водой до метки и снова перемешивают.

Таблица 3

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание рения в эталоне	
		мг/ мл	% (при пересчете на навеску 1,000 г)
1.	0,0	0,0000	0,0000
2.	0,5	0,0002	0,0005
3.	1,0	0,0004	0,0010
4.	2,5	0,0010	0,0025
5.	5,0	0,0020	0,0050
6.	7,5	0,0030	0,0075
7.	10,0	0,0040	0,0100

При полярографировании температура испытуемых растворов должна быть одинакова с температурой, при которой полярографировались эталонные растворы.

Содержание рения вычисляют по формуле:

$$\% \text{ Re} = \frac{X.V.50}{H.Z.1000} .100 = \frac{X.V}{H.Z} .5 \quad ,$$

где X - найденная по калибровочному графику искомая концентрация рения, мг/мл;

V - объем раствора, подготовленного к полярографированию (объем мерной колбы - 25 мл);

Z - объем аликвотной части, мл ;

H - навеска пробы, г.

Литература

1. Пахомова К.С., Волкова Л.П. Полярографический метод определения микрограммовых количеств рения в природных объектах. Сборник "Методы химического анализа минерального сырья". Вып. 5, Госгеолтехиздат, 1959.

2. Пахомова К.С. , Волкова Л.П. Полярографическое определение микрограммовых количеств рения. Зав. лаб. II, 1291-1292, 1959.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Л.Д.Шалина

Сдано в печать 28.П.66г. Подписано к печ.2I.У.66г.
Заказ № 46 Л8I357 Тираж 900 экз.

Москва, Старомонетный,29- ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru