



Оригинальная статья

УДК 543.257.1:546.13

DOI 10.17073/0368-0797-2022-9-629-636

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2395>



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В ПЫЛЕОБРАЗНЫХ ОТХОДАХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕРРОНИКЕЛЯ: АНАЛИЗ И ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

С. А. Митрофанова^{1,2}, И. В. Муравьева³

¹ Научно-исследовательский институт транспортно-строительного комплекса (Россия, 111024, Москва, ул. Авиамоторная, 73А, стр. 16)

² Академия стандартизации, метрологии и сертификации (учебная) (Россия, 109443, Москва, Волгоградский пр., 90 к. 1)

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. При производстве ферроникеля ключевым этапом является сульфатно-хлорирующий обжиг, после которого и на последующих стадиях (вплоть до получения конечного продукта) в системе образуются отходящие газы, вместе с которыми из обжиговой печи выходят пыль и пары хлоридов металлов. Обогащение отходов при их выносе конденсированными хлоридами указывает на уменьшение эффективности сульфатно-хлорирующего обжига, поэтому контроль минерального хлора в осадках на фильтрах важен как с позиции экологического мониторинга, так и оценки эффективности технологического процесса. В целях определения минерального хлора в пылеобразных отходах при производстве ферроникеля в испытательной лаборатории Южно-Уральского никелевого комбината была разработана методика количественного химического анализа на основе ионометрического метода. Предложена процедура оценивания неопределенности результатов определения хлора в пробе, которая состоит из следующих этапов: составление математической модели для определения массовой доли хлорид-иона; оценивание входных величин в математической модели и их неопределенностей; оценивание выходных величин в математической модели и их неопределенностей; составление бюджета неопределенности; определение расширенной неопределенности и представление результатов. Показаны результаты расчета суммарной расширенной неопределенности массовой доли хлорид-иона $U(X_{Cl^-}) = \pm 9,4\%$ ($k_p = 2$, $P = 95\%$) при массовой доле хлора в пробе от 0,4 до 0,8 %. Применение предложенной методологии расчета неопределенности обеспечивает получение достоверных результатов при определении хлора в пылеобразных отходах ферроникелевого производства, что положительно влияет на показатели эффективности производственного процесса и экологического мониторинга.

Ключевые слова: производство ферроникеля, методика количественного химического анализа, ионометрический метод, ионоселективный электрод, массовая доля хлора, погрешность измерений, неопределенность результата

Для цитирования: Митрофанова С.А., Муравьева И.В. Определение хлора в пылеобразных отходах при производстве ферроникеля: анализ и оценивание неопределенности // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 9. С. 629–636.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-9-629-636>

Original article

DETERMINATION OF CHLORINE IN DUSTY WASTE IN FERRONICKEL PRODUCTION: ANALYSIS AND ESTIMATION OF UNCERTAINTY

S. A. Mitrofanova^{1,2}, I. V. Murav'eva³

¹ Scientific Research Institute of Transport and Construction Complex (bld. 16, 73A Aviamotornaya Str., Moscow 111024, Russian Federation)

² Academy of Standardization, Metrology and Certification (educational) (90/1 Volgogradskii Ave., Moscow 109443, Russian Federation)

³ National University of Science and Technology "MISIS" (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

Abstract. A key stage in ferronickel production is sulfate-chlorination roasting, after which and at subsequent stages (up to the final product) exhaust gases are formed in the system accompanied by dust and metal chloride vapors outlet in roasting furnace. Enrichment of wastes during their removal with condensed chlorides indicates a decrease in the efficiency of sulfate-chlorination roasting. Therefore, the control of mineral chlorine in filter sediments is important both from the standpoint of environmental monitoring and evaluation of the technological process efficiency. In order to determine mineral chlorine in dusty waste during the ferronickel production, a quantitative chemical analysis procedure based on the

ionometric method was developed in the testing laboratory of the South Ural Nickel Plant. This paper proposes a procedure for estimating the results uncertainty in determining chlorine in the sample. It consists of the following steps: compiling a mathematical model to determine the chloride-ion mass fraction, estimating the input quantities in the mathematical model and their uncertainties, estimating the output quantities in the mathematical model and their uncertainties, budgeting for uncertainty, determining the expanded uncertainty and presenting the results. The paper considers the results of calculating the total expanded uncertainty in determining the chloride-ion mass fraction – $U(X_{Cl^-}) = \pm 9.4\%$ ($k_p = 2$, $P = 95\%$) – for the samples with chlorine mass fraction from 0.4 to 0.8 %. Application of the proposed methodology in calculating uncertainty ensures reliable results in determining chlorine in dusty wastes of ferronickel production, which has a positive effect on the technological process and environmental monitoring efficiency.

Keywords: ferronickel production, quantitative chemical analysis, ionometric method, ion-selective electrode, chlorine mass fraction, measurement error, uncertainty of result

For citation: Mitrofanova S.A., Murav'eva I.V. Determination of chlorine in dusty waste in ferronickel production: Analysis and estimation of uncertainty. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 9, pp. 629–636. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-9-629-636>

ВВЕДЕНИЕ

Ферроникель, сплав никеля и железа, используется в качестве компонента для легирования сталей, а также при изготовлении жаростойких, сверхтвёрдых, магнитных, антикоррозионных и других сплавов. Крупнейший поставщик ферроникеля в России – Южно-Уральский никелевый комбинат. Ключевым этапом процесса производства ферроникеля является сульфатно-хлорирующий обжиг. На данном этапе высоколетучие хлориды и (или) оксихлориды металлов при определенных условиях переводят в газовую фазу (хлоридовозгонка) для последующего разделения и получения высокочистых материалов. После сульфатно-хлорирующего обжига и на последующих стадиях (вплоть до получения конечного продукта) в системе образуются отходящие газы. В целях предотвращения загрязнения окружающей среды выброс отходящих газов в атмосферу после их очистки с помощью системы электрофильтров осуществляют через дымовую трубу высотой 70 м. С отходящими газами из обжиговой печи выходят пыль и пары хлоридов металлов. Пыль и хлориды оседают на фильтрах, также улавливающих хлор в органической форме – диоксины, которые могут появляться в составе отходящих газов в результате «нового» синтеза при понижении температуры до 250 °С после обжиговой печи [1, 2]. Массовая доля диоксинов всегда незначительна, и по их присутствию в пылеобразных отходах невозможно судить о степени конденсации возогнанных хлоридов на фильтрах. Однако обогащение отходов при их выносе конденсированными хлоридами указывает на уменьшение эффективности сульфатно-хлорирующего обжига. Контроль минерального хлора (в виде хлора, связанного с металлами) в осадках на фильтрах важен для оценки не только токсичности отходов, но и процесса производства [3 – 6].

Для определения хлора в твердых неорганических материалах используют различные физические и химические методы анализа.

Возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связной плазмой (АЭС-ИСП) при определении галогенов (хлор, бром, йод) ограничены.

Аналитические линии галогенов характеризуются высокими энергиями возбуждения, и температура индуктивно-связной плазмы оказывается недостаточной для возбуждения спектра [2, 7]. Новые возможности для атомно-эмиссионной спектроскопии при определении хлора в порошковых пробах открываются благодаря сочетанию эффективного высокотемпературного источника возбуждения (дугового плазматрона с гелием в качестве плазмообразующего газа) и фотоэлектронной регистрации спектров [8].

Использование рентгенофлуоресцентного метода (РФА) позволяет провести качественный и полуколичественный элементный анализ. Главной причиной, по которой невозможно использовать РФА для точного количественного определения элементного состава, в том числе хлора, является отсутствие адекватных стандартных образцов [7].

Вследствие сложности аппаратного оснащения высокочувствительные методы нейтронно-активационного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связной плазмой используются для определения хлора преимущественно в редко встречающихся объектах, при недостаточном количестве исследуемой пробы (лунный грунт, метеориты). В искусственно приготовленной смеси твердых отходов, содержащей соединения хлора и брома, эти галогены определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после спекания проб со смесью NaCO_3 и ZnO при 560 °С [9]. Для хлора достигнут предел обнаружения 200 мг/кг.

Наиболее широко в практике определения хлора используют химические методы анализа: титриметрические, фотометрические, электрохимические, иохромографические [10].

В работах [2, 11] рассмотрен пример применения ионометрического метода для определения минерального хлора в пылеобразных отходах при производстве ферроникеля. Описана методика количественного химического анализа отходов ферроникелевого производства в испытательной лаборатории Южно-Уральского никелевого комбината. Экспрессная и простая методика определения хлора в пылеобразных отходах позволяет контролировать его содержание в интервале

от 0,5 до 10 %. Однако полученные оценки воспроизводимости результатов измерений содержат лишь частичную информацию об их неопределенности. В целях соблюдения требований ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 (ISO/IEC 17025:2017), для каждого метода испытаний (измерений) должна быть известна неопределенность измерений, значение которой следует учитывать при принятии решения о соответствии объекта (процесса) установленному требованию.

Целью настоящего исследования является повышение достоверности результатов контроля пылеобразных отходов при производстве ферроникеля. Для ее достижения необходимо провести анализ источников и выполнить расчет неопределенности результатов при определении массовой доли хлора в пылеобразных отходах.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРА В ПЫЛЕОБРАЗНЫХ ОТХОДАХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕРРОНИКЕЛЯ

Предложенная в работе [2] методика основана на электрохимическом методе ионометрии с использованием ионоселективных электродов [12, 13]. Метод ионометрии имеет ряд достоинств: простота процедуры выполнения измерений, невысокая стоимость измерительных приборов, быстрое получение результатов измерений.

В работе [2] приведены результаты экспериментального исследования методики определения хлора с применением хлоридселективного электрода Эком-Cl (НПП «Эконикс», Россия) и хлоридсеребряного электрода сравнения марки ЭВЛ-1М3.1 (НПП «Эконикс», Россия). Электрод сравнения контактировал с измерительным электродом с помощью электролитического мостика, заполненного раствором азотнокислого калия с концентрацией 3 моль/дм³. Для автоматического расчета концентрации ионов использовали микропроцессорный иономер Эксперт 001 (НПП «Эконикс», Россия).

Селективность потенциометрических исследований хлоридселективным электродом обеспечивается исходным составом пылеобразных отходов. Поэтому основная задача подготовки пробы к исследованию – перевод хлора из твердых проб в раствор в виде хлорид-иона [2, 7, 10, 14]. С этой целью производят разложение пробы высокотемпературным спеканием с щелочным плавнем и последующим выпщелачиванием водой, окислительное разложение пробы растворами кислот, а также пирогидролитическое разложение пробы при температуре 1000 °С [2, 7, 10, 14]. В методике определения хлора в пылевых отходах ферроникелевого производства для разложения проб согласно ГОСТ 23862.36-79, ГОСТ 5382-2019 использовали азотную кислоту. Данный способ отличается простотой, его применяют при переводе в раствор минерального хлора (растворение хлоридов металлов). Процедура подготовки пробы содержит следующие этапы [2, 11]:

- отбор навески пылеобразных отходов массой $m = 0,1000 \pm 0,0005$ г и размещение ее в химическом стакане объемом 50 см³;
- добавление к навеске отходов растворителя (азотная кислота) объемом $V = 5,0 \pm 0,1$ см³ в соотношении 1:10 и растворение смеси при температуре $T = 100 \pm 5$ °С в течение $t = 15 \pm 1$ мин;
- перенесение полученного раствора в мерную колбу объемом 100 см³, нейтрализация щелочью (гидроксидом натрия), доведение до отметки дистиллированной водой.

Процедура определения хлора состоит из двух этапов: вначале измеряют разность потенциалов между хлоридселективным электродом и электродом сравнения в градуировочных растворах, а затем определяют концентрацию хлорид-иона в анализируемом растворе.

При экспериментальном исследовании методики [2] было выявлено, что на результаты определения массовой доли хлора и их неопределенность оказывают влияние такие факторы подготовки пробы, как масса навески и объем растворителя (азотной кислоты). В качестве показателей точности методики ионометрического определения хлора в пылеобразных отходах были оценены: «стандартное отклонение повторяемости», «стандартное отклонение промежуточной прецизионности», «относительная погрешность». В работе [11] указано значение стандартного отклонения воспроизводимости результатов определения для актуализированной методики.

РАСЧЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАССОВОЙ ДОЛИ ХЛОРИД-ИОНА В ПРОБЕ

Стандартизованная процедура оценивания неопределенности изложена в ГОСТ 34100.3-2017 (ISO/IEC Guide 98-3:2008). Пояснения в отношении практической реализации данной процедуры при оценивании неопределенности результатов приведены в работах [15, 16], в том числе применительно к методикам количественного химического анализа – в работе [16]. Рассмотрим применение стандартизованной процедуры оценивания неопределенности для разработанной методики ионометрического определения хлора в пылеобразных отходах при производстве ферроникеля [11]. Процедура оценивания неопределенности состоит из следующих этапов:

- составление математической модели для определения искомого параметра;
- оценивание входных величин и их неопределенностей;
- оценивание выходных величин и их неопределенностей;
- составление бюджета неопределенности;

– определение расширенной неопределенности и представление результатов.

Составление математической модели

для определения массовой доли хлорид-иона в пробе

Массовую долю хлорид-иона в пробе X_{Cl^-} , %, вычисляли по формуле

$$X_{\text{Cl}^-} = \frac{m_1 V \cdot 100}{m \cdot 10^6}, \quad (1)$$

где m_1 – массовая концентрация хлорид-иона, мг/дм³; V – объем приготовленного раствора пробы, см³; m – масса навески пробы, г; 100 – переводной коэффициент для выражения результата в процентах; 10^6 – коэффициент, обеспечивающий согласование порядка значений величин.

При определении составляющих неопределенности массовой доли хлорид-иона в пробе необходимо выявить источники их возникновения. Для наглядного представления факторов, формирующих неопределенность, и установления причинно-следственных связей между ними использовали диаграмму Исикавы [17], при построении которой учитывали факторы, связанные отношениями типа «причина – результат». Диаграмма позволила графически упорядочить факторы, влияющие на объект анализа. Построение диаграммы Исикавы начинали от центральной горизонтальной стрелки, изображающей объект анализа, проводили большие первичные стрелки – «большие кости», обозначающие главные причины (факторы или их группы), влияющие на объект анализа. Далее наносили вторичные причины (стрелки второго уровня – «малые кости»), которые влияли на главные причины. Таким образом, главные причины оказывались следствием вторичных. Процесс построения диаграммы Исикавы существенно упро-

щается при использовании специализированного программного обеспечения, например, программного пакета STATISTICA [18].

При анализе причинно-следственных связей были установлены следующие группы источников неопределенности определений массовой доли хлорид-иона в пробе: «массовая концентрация хлорид-иона», «объем приготовленного раствора пробы», «масса навески пробы» (см. рисунок).

С использованием диаграммы Исикавы были выявлены источники, оказывающие наиболее сильное влияние на неопределенность определений – определение m_1 (калибровка иономера, градуировка иономера).

Оценивание входных величин и их неопределенностей

Массовую концентрацию хлорид-иона определяли по градуировочному графику, исходя из измерения разности потенциалов E электродов в анализируемом растворе. У современных иономеров градуировочный график строится микропроцессором измерительного преобразователя автоматически на основе введенных в него значений E электродной системы и соответствующих им значений pX при градуировке иономера. В работе использовали три градуировочных раствора хлорида калия с молярной концентрацией хлорид-иона 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} моль/дм³.

Зависимость E электродной системы от измеряемой активности хлорид-иона без применения термокомпенсации описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + Sp\text{Cl}, \quad (2)$$

где E – разность потенциалов между хлоридселективным и хлоридсеребряным электродами, мВ; E_0 – значение потенциала электродной системы в начальной точке диапазона измерений, мВ; S – угловой коэффи-

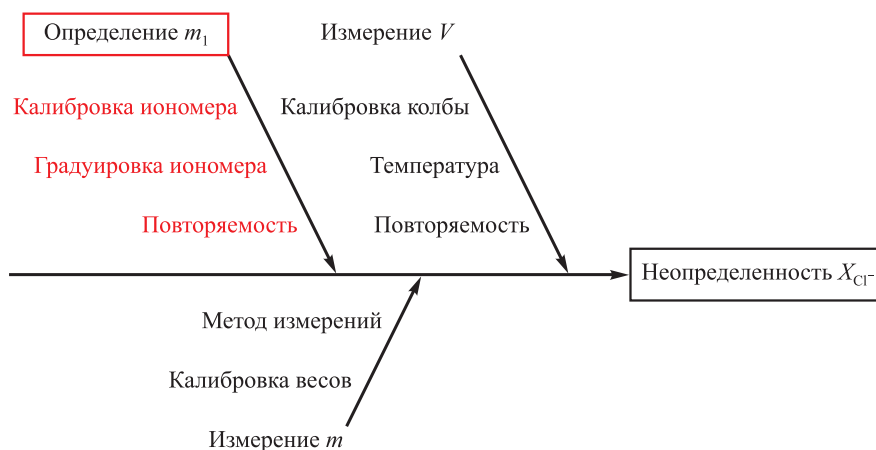


Диаграмма Исикавы для неопределенности результата при определении массовой доли хлорид-иона в пробе

Ishikawa diagram for the results uncertainty in determining chloride-ion mass fraction in the sample

коэффициент наклона электродной функции (крутизна), значение которого зависит от температуры раствора (теоретическое значение при 20 °C равно 58,16 мВ/рСl); рСl – концентрация хлорид-иона в растворе: $pCl = -\lg a$ (a – активность свободных ионов в растворе, связанная с концентрацией соотношением: $a = kC$, где C – молярная концентрация, k – коэффициент активности).

Постоянство коэффициента активности k достигается при поддержании одинаковой ионной силы в анализируемых и градуировочных растворах путем добавления фоновго раствора. Угловой коэффициент S остается постоянным, если не изменяется температура.

Таким образом, неопределенность определения массовой концентрации хлорид-иона связана со следующими факторами:

- погрешность иономера, в том числе погрешность аппроксимации градуировочного графика формулой (2);
- погрешности приготовления градуировочных растворов и фоновго раствора;
- разность результатов измерений в условиях повторяемости.

В руководстве по эксплуатации иономера указаны пределы основной абсолютной погрешности измерительного преобразователя $\Delta_{ин} = \pm 0,02 pX (\pm 4,5 \%)$, отдельно нормирована погрешность преобразования ионоселективного электрода («ЭКОМ-Сl», НПП «ЭКОНИКС», Россия) $\Delta_{эи} = \pm 4,0 \%$ [19].

Погрешности приготовления градуировочных растворов с концентрациями 10^{-1} , 10^{-2} и 10^{-3} моль/дм³ составляют соответственно $\Delta_{гр1} = \pm 1,65 \%$; $\Delta_{гр2} = \pm 1,88 \%$ и $\Delta_{гр3} = \pm 2,13 \%$. Погрешность приготовления фоновго раствора калия азотнокислого для регулирования ионной силы с молярной концентрацией 3 моль/дм³ $\Delta_{фр} = \pm 1,65 \%$. Ввиду отсутствия информации был принят равномерный закон распределения вероятностей для этих погрешностей (коэффициент охвата $k_p = \sqrt{3}$).

Разность результатов измерений массовой концентрации хлорид-иона в условиях повторяемости была оценена на основании эксперимента и составила $\Delta_{п} = \pm 3,5 \%$, закон распределения вероятностей – равномерный.

Стандартную неопределенность определения массовой концентрации хлорид-иона $u(m_1)$ вычисляли по формуле

$$u(m_1) = \left[\left(\frac{\Delta_{ин}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{эи}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{гр1}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{гр2}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{гр3}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{фр}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_{п}}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Для рассматриваемого случая $u(m_1) = 4,55 \%$.

Объем приготовленного раствора пробы определяли по отметке на мерной посуде. В данном случае использовали мерную колбу второго класса вместимостью $100,0 \pm 0,2 \text{ см}^3$ по ГОСТ 1770-74 (ISO 1042-83, ISO 4788-80). При этом основными источниками неопределенности измерения объема являются:

- допустимая погрешность измерений номинальной вместимости колбы (ΔV);
- отклонение объема раствора при заполнении колбы;
- отличие температуры колбы и раствора от температуры градуировки колбы.

Поскольку сведения о допустимой погрешности измерений номинальной вместимости колбы не содержат информации о доверительном уровне или законе распределения вероятностей, при вычислении стандартной неопределенности был использован треугольный закон распределения (коэффициент охвата $k_p = \sqrt{6}$).

Отклонение значения объема раствора при заполнении колбы можно оценить, как среднее квадратическое отклонение повторяемости $\sigma_{зк} = 0,02 \text{ см}^3 (0,02 \%)$ [20].

Значения допустимой погрешности измерений номинальной вместимости колбы указаны при температуре 20 °C, в то время как вариация температуры раствора и окружающей среды в соответствии с ГОСТ 8.234 – 2013 находится в пределах $\Delta t = \pm 5 \text{ °C}$.

Неопределенность, учитывающую отличие температуры колбы и раствора от температуры градуировки колбы, $u(V_t)$, вычисляли с использованием коэффициента объемного теплового расширения раствора ($\beta = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$), принимая во внимание равномерный закон распределения вероятностей для вариации значений температуры (коэффициент охвата $k_p = \sqrt{3}$):

$$u(V_t) = \frac{V \Delta t \beta}{\sqrt{3}}. \quad (4)$$

Стандартную неопределенность измерений объема приготовленного раствора пробы $u(V)$ определяли по формуле

$$u(V) = \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{\sqrt{6}} \right)^2 + \sigma_{зк}^2 + u(V_t)^2}. \quad (5)$$

В результате вычисления с использованием приведенных выше значений была получена стандартная неопределенность $u(V) = 0,10 \%$.

Массу навески пробы определяли путем ее взвешивания в мерном стакане. Неопределенность измерения массы обусловлена основной погрешностью весов. В данной работе были использованы электронные лабораторные весы Acculab ALC-210.4 (Acculab Group, США) с наибольшим пределом взвешивания 210 г, пределами допускаемой погрешности $\Delta m = \pm 0,001 \text{ г}$. Учитывая, что процедура измерений содержит две независимые операции (измерение массы пустого мерного стакана и измерение массы мерного стакана с пробой),

Бюджет неопределенности результата при определении массовой доли хлорид-иона в пробе

Budget of uncertainty in determining chloride-ion mass fraction in the sample

Величина X_i	Оценка x_i	Стандартная неопределенность $u(x_i)$, %	Тип оценивания; закон распределения	Коэффициент чувствительности c_i	Вклад в неопределенность $u_i(y)$, %
m_1	3,89 мг/дм ³	4,15	Тип В	1,0	4,55
V	100 см ³	0,10			0,10
m	0,10 г	1,2			1,20
X_{Cl^-}	0,40 %	$u(X_{Cl^-}) = 4,7$			

стандартная неопределенность измерений массы навески пробы $u(m)$ при равномерном законе распределения вероятностей для погрешности весов составила

$$u(m) = \frac{2 \cdot 0,001}{\sqrt{3}} = 0,0012 \text{ г (1,2 \%)}.$$

Оценивание выходных величин и их неопределенностей

На данном этапе рассчитывали вклад неопределенностей входных величин (массовая концентрация хлорид-иона, объем приготовленного раствора пробы, масса навески пробы) в неопределенность определения массовой доли хлорид-иона в пробе, исходя из формулы (1). В соответствии с ГОСТ 34100.3–2017 (ISO/IEC Guide 98-3:2008), вклад неопределенности i -ой входной величины в неопределенность выходной величины, $u_i(y)$, определяли по формуле

$$u_i(y) = |c_i| u(x_i), \quad (6)$$

где $u(x_i)$ – стандартная неопределенность измерений i -ой входной величины; c_i – коэффициент чувствительности по отношению к i -ой входной величине, выражающий степень ее влияния на изменение выходной величины.

Исходя из математической модели для определения массовой доли хлорид-иона в пробе (формула (1)), при вычислении вкладов неопределенностей входных величин в неопределенность измерения выходной величины очевидна равнозначность их влияния (при выражении стандартных неопределенностей измерений входных величин в единицах относительных величин – процентах). Поэтому значения коэффициентов чувствительности были приняты равными единице.

Составление бюджета неопределенности

Бюджет неопределенности результата при определении массовой доли хлорид-иона в пробе приведен в таблице.

При расчете суммарной стандартной неопределенности результата определения массовой доли хлорид-иона в пробе было принято допущение, что составляющие являются некоррелированными величинами.

Определение расширенной неопределенности и представление результата

Суммарная расширенная неопределенность $U(y)$ равна произведению стандартной неопределенности $u(y)$ определения выходной величины y на коэффициент охвата $k_p = 2$:

$$U(y) = k u(y). \quad (7)$$

Суммарная расширенная неопределенность составила $U(X_{Cl^-}) = \pm 9,4 \%$ ($k_p = 2$, $P = 95 \%$). Следовательно, для рассматриваемого случая результат определения массовой доли хлорид-иона в пробе может быть записан: $X_{Cl^-} = 0,40 \pm 0,04 \%$ при $P = 95 \%$.

Выводы

Применение предложенной методологии расчета неопределенности направлено на повышение достоверности результатов при определении хлора в пылеобразных отходах ферроникелевого производства, что позволяет своевременно принимать управляющие решения в отношении процесса сульфатно-хлорирующего обжига. Кроме того, повышение достоверности результатов контроля пылеобразных отходов положительно влияет на показатели эффективности производственного процесса и экологического мониторинга.

Предложенный подход к расчету неопределенности результатов при определении химического состава объектов металлургического производства может быть использован для повышения достоверности результатов аналитического контроля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Юдин А.Г., Шульц Л.А. Условия образования и полной деструкции диоксинов и фуранов при сжигании галогеносодержащих отходов // Экология и промышленность России. 2009. № 9. С. 50–53.
2. Бебешко Г.И., Муравьева И.В., Чемлева Т.А., Филичкина В.А. Контроль содержания хлора в пылеобразных отходах при производстве ферронickеля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 2. С. 21–25.
3. Fry K., Gillings M.M., Isley C., Gunkel-Grillon P., Taylor M.P. Trace element contamination of soil and dust by a New Caledonian ferronickel smelter: Dispersal, enrichment, and human health risk // Environmental Pollution. 2021. Vol. 288. Article 117593. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117593>
4. Lectard E., Hess E., Lin R. Behaviour of chlorine and alkalis in the blast furnace and effect on sinter properties during reduction // Revue de Metallurgie. Cahiers D'Informations Techniques. 2004. Vol. 101. No. 1. P. 31–38. <https://doi.org/10.1051/metal:2004142>
5. Wang C., Zheng J., Liu Z., Jiao K., Wang G., Yang J., Chou K. Effect of chlorine on the viscosities and structures of CaO-SiO₂-CaCl₂ slags // Metallurgical and Materials Transactions B. 2016. Vol. 48. P. 328–334. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0846-z>
6. Yu Y., Zhang Q., Zhang Z., Xu N., Li Y., Jin M., Feng G., Qian H., Lu T. Assessment of residual chlorine in soil microbial community using metagenomics // Soil Ecology Letters. 2022. P. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s42832-022-0130-x>
7. Муравьева И.В., Бебешко Г.И. Определение хлора в объектах доменного производства // Известия вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 5. С. 342–347. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-5-342-347>
8. Савинова Е.Н., Сукач Ю.С., Колесов Г.М., Тюрин Д.А. Новые возможности атомно-эмиссионной спектроскопии для определения труднодоступных элементов // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 5. С. 502–509. <https://doi.org/10.7868/S0044450215030196>
9. Österlund H., Rodushkin I., Ylinenjärvi K., Baxter D.C. Determination of total chlorine and bromine in solid wastes by sintering and inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry // Waste Management. 2009. Vol. 29. No. 4. P. 1258–1264. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.07.017>
10. Bogomolova S.A., Muravyeva I.V. Methods for the determination of chloride-ion in soils from the territory of nearby metallurgical enterprises: Guidelines for selection // Materials Science Forum. 2022. Vol. 1052. P. 429–435. <https://doi.org/10.4028/p-j53sv2>
11. Богомолова С.А., Муравьева И.В. Применение робастного параметрического проектирования при разработке методики количественного химического анализа в металлургическом производстве // Метрология. 2021. № 3. С. 48–61. <https://doi.org/10.32446/0132-4713.2021-3-48-61>
12. Shao Y., Ying Y., Ping J. Recent advances in solid-contact ion-selective electrodes: Functional materials, transduction mechanisms, and development trends // Chemical Society Reviews. 2020. Vol. 49. No. 13. P. 4405–4465. <https://doi.org/10.1039/c9cs00587k>
13. Lyu Y., Gan S., Bao Y., Zhong L., Xu J., Wang W., Liu Z., Ma Y., Yang G., Niu L. Solid-contact ion-selective electrodes: Response mechanisms, transducer materials and wearable sensors // Membranes. 2020. Vol. 10. No. 6. Article 128. <https://doi.org/10.3390/membranes10060128>
14. Симонян Л.М., Демидова Н.В. Диоксины и фураны в цинк-содержащей металлургической пыли: процессы формирования и поведение // Известия вузов. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 7. С. 557–563. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-7-557-563>
15. Cox M., O'Hagan A. Meaningful expression of uncertainty in measurement // Accreditation and Quality Assurance. 2022. Vol. 27. P. 19–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-021-01485-5>
1. Yudin A.G., Shul'ts L.A. Conditions for formation and complete destruction of dioxins and furans during incineration of halogen-containing wastes. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2009, no. 9, pp. 50–53. (In Russ.)
2. Bebeshko G.I., Murav'eva I.V., Chemleva T.A., Filichkina V.A. Control of chlorine in dusty waste of ferronickel production. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2014, vol. 80, no. 2, pp. 21–25 (In Russ.)
3. Fry K., Gillings M.M., Isley C., Gunkel-Grillon P., Taylor M.P. Trace element contamination of soil and dust by a New Caledonian ferronickel smelter: Dispersal, enrichment, and human health risk. *Environmental Pollution*. 2021, vol. 288, article 117593. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117593>
4. Lectard E., Hess E., Lin R. Behaviour of chlorine and alkalis in the blast furnace and effect on sinter properties during reduction. *Revue de Metallurgie. Cahiers D'Informations Techniques*. 2004, vol. 101, no. 1, pp. 31–38. <https://doi.org/10.1051/metal:2004142>
5. Wang C., Zheng J., Liu Z., Jiao K., Wang G., Yang J., Chou K. Effect of chlorine on the viscosities and structures of CaO-SiO₂-CaCl₂ slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016, vol. 48, pp. 328–334. <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0846-z>
6. Yu Y., Zhang Q., Zhang Z., Xu N., Li Y., Jin M., Feng G., Qian H., Lu T. Assessment of residual chlorine in soil microbial community using metagenomics. *Soil Ecology Letters*. 2022, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s42832-022-0130-x>
7. Murav'eva I.V., Bebeshko G.I. Determination of chlorine in features of blast furnace. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 5, pp. 342–347. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-5-342-347>
8. Savinova E.N., Sukach Yu.S., Kolosov G.M., Tyurin D.A. New possibilities of atomic emission spectrometry for the determination of elements with high excitation energies // Journal of Analytical Chemistry. 2015. Vol. 70. No. 5. P. 578–585. <https://doi.org/10.1134/S106193481503018>
9. Österlund H., Rodushkin I., Ylinenjärvi K., Baxter D.C. Determination of total chlorine and bromine in solid wastes by sintering and inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry. *Waste Management*. 2009, vol. 29, no. 4, pp. 1258–1264. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.07.017>
10. Bogomolova S.A., Muravyeva I.V. Methods for the determination of chloride-ion in soils from the territory of nearby metallurgical enterprises: Guidelines for selection. *Materials Science Forum*. 2022, vol. 1052, pp. 429–435. <https://doi.org/10.4028/p-j53sv2>
11. Bogomolova S.A., Muravyeva I.V. Application of robust parametric design in the development of a quantitative chemical analysis methodology in metallurgical production. *Measurement Techniques*. 2021, vol. 64, no. 9, pp. 772–777. <https://doi.org/10.1007/s11018-022-02002-x>
12. Shao Y., Ying Y., Ping J. Recent advances in solid-contact ion-selective electrodes: Functional materials, transduction mechanisms, and development trends. *Chemical Society Reviews*. 2020, vol. 49, no. 13, pp. 4405–4465. <https://doi.org/10.1039/c9cs00587k>
13. Lyu Y., Gan S., Bao Y., Zhong L., Xu J., Wang W., Liu Z., Ma Y., Yang G., Niu L. Solid-contact ion-selective electrodes: Response mechanisms, transducer materials and wearable sensors. *Membranes*. 2020, vol. 10, no. 6, article 128. <https://doi.org/10.3390/membranes10060128>
14. Simonyan L.M., Demidova N.V. Dioxins and furans in zinc-containing metallurgical dust: Behavior and formation processes. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 7, pp. 557–563. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-7-557-563>
15. Cox M., O'Hagan A. Meaningful expression of uncertainty in measurement. *Accreditation and Quality Assurance*. 2022, vol. 27, no. 1, pp. 19–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-021-01485-5>

16. Rostron P.D., Fearn T., Ramsey M. Comparing uncertainties – Are they really different? // *Accreditation and Quality Assurance*. 2022. Vol. 27. P. 133–142. <https://doi.org/10.1007/s00769-022-01501-2>
17. Ishikawa K. *Guide to Quality Control (Industrial engineering & technology)*. Tokyo: Asian Productivity Organization, 1976. 226 p.
18. Боровиков В.П. Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA. Москва: Горячая линия – Телеком, 2016. 288 с.
19. Потенциометрия: Рекомендации по выбору электродов. URL: <http://anchem.ru/literature/books/01.asp> (дата обращения: 31.08.2022).
20. Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd ed. Ellison S., Williams A. eds. 2012. URL: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf
16. Rostron P.D., Fearn T., Ramsey M. Comparing uncertainties – Are they really different? *Accreditation and Quality Assurance*. 2022, no. 27, pp. 133–142. <https://doi.org/10.1007/s00769-022-01501-2>
17. Ishikawa K. *Guide to Quality Control (Industrial engineering & technology)*. Tokyo: Asian Productivity Organization, 1976, 226 p.
18. Borovikov V.P. *Popular Introduction to Modern Data Analysis in STATISTICA*. Moscow: Goryachaya liniya – Telekom, 2016, 288 p. (In Russ.).
19. *Potentiometry: Recommendations on the choice of electrodes*. Available at URL: <http://anchem.ru/literature/books/01.asp> (Accessed 31.08.2022). (In Russ.).
20. *Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 3rd ed. Ellison S., Williams A. eds. 2012. Available at URL: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf (Accessed 31.08.2022).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Светлана Анатольевна Митрофанова, к.т.н., руководитель органа по сертификации, Научно-исследовательский институт транспортно-строительного комплекса; доцент, Академия стандартизации, метрологии и сертификации (учебная)

ORCID: 0000-0002-6545-6119

E-mail: s_bogomolova@mail.ru

Ирина Валентиновна Муравьева, к.т.н., доцент кафедры сертификации и аналитического контроля, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ORCID: 0000-0001-7870-2043

E-mail: iravm@bk.ru

Svetlana A. Mitrofanova, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Certification Department, Scientific Research Institute of Transport and Construction Complex; Assist. Prof., Academy of Standardization, Metrology and Certification

ORCID: 0000-0002-6545-6119

E-mail: s_bogomolova@mail.ru

Irina V. Murav'eva, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair of Certification and Analytical Control, National University of Science and Technology "MISIS"

ORCID: 0000-0001-7870-2043

E-mail: iravm@bk.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022

После доработки 15.08.2022

Принята к публикации 26.08.2022

Received 01.06.2022

Revised 15.08.2022

Accepted 26.08.2022