

УДК 669.162:543:546.13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА В ОБЪЕКТАХ ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Муравьева И.В.¹, к.т.н., доцент кафедры сертификации и аналитического контроля (Igravm@bk.ru)

Бебешко Г.И.², д.т.н., главный научный сотрудник

¹ **Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»**
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

² **АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»**
(119017, Россия, Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5)

Аннотация. Получение черных металлов, добыча и переработка сырья относятся к экологически опасным производствам. Помимо выбросов газов в атмосферу и загрязнения водоемов, образуется много твердых отходов. Особую роль в доменных процессах играет хлор. Наличие соединений хлора в колошниковом газе приводит к коррозии трубопроводов, воздухонагревателей и фурм доменных печей. Поведение хлора в доменной печи определяет свойства агломерата во время технологического процесса восстановления. Контроль содержания минерального хлора в осадках на фильтрах и пылеулавливателях (в виде хлора, связанного с металлами) важен для оценки токсичности отходов, а также для оценки процесса производства. В практике определения хлора используют ряд физических методов анализа: атомно-эмиссионная спектроскопия, масс-спектрометрия с индукционно связанной плазмой, методы нейтронно-активационного анализа. Однако наиболее широкое распространение получили химические методы: титриметрические, фотометрические, электрохимические, ионохроматографические. Разработана экспрессных и недорогих по стоимости методик определения хлора актуальна для анализа техногенных объектов, в том числе объектов металлургических производств. Объектами исследования в данной работе являлись пробы доменного шлака предприятия по производству чугуна ПАО «Тулачермет», а также пылеобразные отходы чугунолитейного предприятия ПАО «Косогорский металлургический завод». Выполнен предварительный анализ состава исследуемых проб рентгенофлуоресцентным методом. Рассмотрено мешающее влияние сопутствующих компонентов. Предложена селективная методика ионометрического определения хлора с использованием твердокристаллического хлоридселективного электрода. В работе использовано разложение пробы высокотемпературным спеканием со смесью Na_2CO_3 и ZnO и последующее выщелачивание водой. Приведено описание данной методики. Правильность результатов анализа подтверждена методом варьирования навески ($n = 10$; $t_{\text{табл}} = 2,26$; $P = 0,95$), а также сопоставлением с результатами, полученными рентгенофлуоресцентным методом. Выполнена оценка показателей точности методики ионометрического определения хлора в объектах доменного производства. Рабочий интервал определяемых концентраций хлора составлял 0,037 – 1,340 % (по массе).

Ключевые слова: доменное производство, шлак, пылеобразные отходы, методики аналитического контроля, рентгенофлуоресцентный метод, хлоридселективный электрод, ионометрический метод определения хлора.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-342-347

Получение черных металлов, добыча и переработка сырья относятся к экологически опасным производствам. Помимо выбросов газов в атмосферу и загрязнения водоемов образуется много твердых отходов. Наиболее вредными являются канцерогенные вещества коксохимического процесса, доменные выбросы, газы и пыль при агломерировании руды, выбросы конвертерного и других плавильных агрегатов, шлаки всех металлургических переделов. Использование в металлургических процессах большого количества воды, изменение ее температуры, загрязнение в результате попадания в нее компонентов технологического процесса приводит к химическому и температурному нарушению режима принимающих водоемов и в конечном итоге – естественных источников водоснабжения [1].

Особую роль в доменных процессах играет хлор. Наличие соединений хлора в колошниковом газе приводит к коррозии трубопроводов, воздухонагревателей и фурм доменных печей [2]. Поведение хлора в доменной печи определяет свойства агломерата во время технологического процесса восстановления [3]. В настоящее

время широко рассматриваются процессы утилизации хлорорганических пестицидов в доменной печи [4]. Контроль содержания хлора в осадках на фильтрах и пылеулавливателях (в виде хлора, связанного с металлами) важен для оценки токсичности отходов, а также для оценки процесса производства.

В связи с этим актуальна разработка экспрессных и недорогих по стоимости методик определения хлора в техногенных объектах, в том числе в объектах металлургических производств.

Для определения хлора в твердых неорганических материалах используют различные физические и химические методы анализа [5].

Возможности методов атомно-эмиссионной спектроскопии в отношении галогенов (хлор, бром, йод) ограничены. Аналитические линии галогенов характеризуются высокими энергиями возбуждения, и мощность индуктивно-связной плазмы оказывается недостаточной.

Новые возможности атомно-эмиссионной спектроскопии открываются при использовании современной

системы регистрации спектров с программным компьютерным обеспечением. Такая система регистрации опробована при определении сотых долей процента хлора в горных породах [6].

В искусственно приготовленной смеси твердых отходов, содержащей соединения хлора и брома, эти галогены определяли после спекания проб со смесью NaCO_3 и ZnO при 560°C [7]. Для хлора достигнут предел обнаружения 200 мг/кг.

Высокочувствительные методы нейтронно-активационного анализа, вследствие сложности аппаратного оснащения, используются для определения хлора преимущественно в редко встречающихся объектах при недостаточном количестве исследуемой пробы (лунный грунт, метеориты) [8].

Наиболее широко в практике определения хлора используют химические методы анализа: титриметрические, фотометрические, электрохимические, ионохроматографические [5, 8, 9].

В настоящей работе использован ионометрический метод для определения хлора в пробах доменного шлака предприятия по производству чугуна ПАО «Тулачермет», а также в пылеобразных отходах чугунолитейного предприятия ПАО «Косогорский металлургический завод» (КМЗ).

Электрохимический метод ионометрии с использованием ионоселективных электродов отличается рядом преимуществ: простота техники выполнения измерений, невысокая стоимость измерительных приборов, экспрессность. Поскольку продолжительность анализа в основном определяется временем подготовки пробы, на само измерение тратится несколько минут.

В работе использовали твердокристаллический хлоридселективный электрод «Эком-С1» фирмы «Эконикс» (Москва) и хлоридсеребряный электрод сравнения марки ЭВЛ-1М3.1. Контакт электрода сравнения с измерительным электродом осуществляли с помощью электролитического мостика, заполненного раствором азотнокислого калия концентрации 1 моль/дм³. Ионометрическим преобразователем служил микропроцессорный иономер «Эксперт 001» фирмы «Эконикс» (Москва), позволяющий производить автоматический расчет концентрации ионов.

На предварительном этапе исследования определяли общее содержание элементов методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Образцы шлака и пылеобразных отходов прессовали в «таблетку» и проводили рентгеновские исследования на спектрометре S8 TIGER. Расчет содержания элементов производили с помощью метода фундаментальных параметров по программе фирмы-изготовителя спектрометра.

Элементный состав образцов шлака и пылеобразных отходов, полученный методом рентгенофлуоресцентного анализа, приведен в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, в составе шлака и пылеобразных отходов присутствуют такие элементы, как кремний, кальций, алюминий, магний, железо, калий, натрий, хлор, сера и др.

Использование рентгенофлуоресцентного метода позволяет провести качественный и полуколичественный элементный анализ. Главной причиной, по которой невозможно использовать РФА для точного количественного определения элементного состава, в том числе

Таблица 1

Элементный состав образцов шлака и пылеобразных отходов, полученный методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре S8 TIGER

Table 1. Elemental composition of the samples of slag and dust wastes obtained by x-ray fluorescence analysis spectrometer S8 TIGER

Доменный шлак Тулачермет	Соединение	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
	% (по массе)	38,07	36,65	4,82	4,52	1,15	0,73
	Соединение	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	WO ₃	MnO	Cl
	% (по массе)	0,40	0,31	0,22	0,13	0,06	0,04
Пыль КМЗ после ПУ	Соединение	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	S
	% (по массе)	47,39	8,48	7,39	3,21	1,84	0,46
	Соединение	K ₂ O	MnO	Cl	Na ₂ O		
	% (по массе)	0,98	0,70	0,36	0,27		
Пыль КМЗ после СГО	Соединение	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O
	% (по массе)	41,60	17,13	13,33	6,37	5,69	3,94
	Соединение	Cl	Na ₂ O	S	MnO	ZnO	
	% (по массе)	2,00	1,99	0,77	0,61	0,16	

Примечание: ПУ – пылеулавливатель; СГО – сухая газовая очистка.

хлора, в данном случае является отсутствие адекватных стандартных образцов.

Хлоридселективный электрод не отличается высокой селективностью, для него потенциалопределяющим является следующий ряд ионов: Ag^+ , Cl^- , S (II, IV), Br^- , I^- , CN^- , OH^- , а также Hg^{2+} , NH_3 , взаимодействующие с мембраной с образованием труднорастворимых или устойчивых комплексных соединений [10].

Наличие в составе проб металлов, перечисленных в табл. 1, не оказывает мешающего влияния на потенциал хлоридселективного электрода, однако косвенно указывает на присутствие минерального хлора в образцах.

Наибольшую чувствительность, существенно большую, чем к хлорид-иону, электрод проявляет к сульфид- и йодид-ионам. Однако сера в составе анализируемых образцов находится в форме элементарной или сульфатной, а йодид-ион в виде йодат-иона. Эти формы серы и йода не вызывают отклика потенциала электрода.

Бром находится в отходах преимущественно в форме бромид-иона. Значение коэффициента селективности хлоридного электрода к бромид-иону составляет $K_{\text{Cl}-\text{Br}} = 76$ [11]. По данным работы [12] в литосфере среднее содержание брома на два порядка ниже содержания хлора. Кроме того, в отличие от хлора, соединения брома не вводят в металлургические процессы. Эти факты дают основание полагать, бромид-ион не будет оказывать мешающего влияния.

Таким образом, в данном случае селективность потенциометрических измерений с хлоридселективным электродом обеспечивается исходным составом отходов. Поэтому основной задачей подготовки пробы к измерению является перевод хлора в раствор в виде хлорид-иона.

Для перевода хлора в раствор из твердых проб используют разложение пробы высокотемпературным спеканием с щелочным плавнем и последующее выщелачивание водой [13], окислительное разложение пробы растворами кислот [14], окислительное разложение раствором кислот с перманганатом калия ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{KMnO}_4$) и последующей газовой экстракцией элементарного хлора [15, 16], а также пиро-гидролитическое разложение пробы при температуре 1000°C [17, 18].

В данной работе использовано разложение пробы высокотемпературным спеканием с щелочным плавнем и последующее выщелачивание водой. Ход определения состоял в следующем.

Навеску анализируемой пробы помещали в фарфоровый тигель, добавляли 3 г смеси для спекания (одну весовую часть карбоната натрия Na_2CO_3 растирали с тремя весовыми частями оксида цинка ZnO), ставили в муфель, нагретый до 300°C , поднимали температуру до $800 - 850^\circ\text{C}$ и выдерживали 15 мин. Спек выщелачивали кипящей водой ($\sim 30\text{ см}^3$) в стакан на 300 см^3 , ставили на горячую плитку, закрывали покровным стеклом,

кипятили 5 – 7 мин. В стакан емкостью 150 см^3 фильтровали пробу через фильтр «синяя лента», предварительно смоченный кипящей водой. Осадок на фильтре несколько раз промывали горячей водой. К фильтрату добавляли две капли индикатора (α -динитрофенрл, 0,1 %-ный спиртовой раствор) и нейтрализовали азотной кислотой до обесцвечивания. Закрывали стакан покровным стеклом и кипятили раствор около 5 мин. Остывший раствор переводили в колбу на 100 см^3 . Параллельно вели анализ холостых проб и учитывали их содержание при расчете концентрации в пробе. Величину pH раствора контролировали с помощью стеклянного электрода (ЭСЛ-43-07).

Далее для измерения концентрации хлора в стакан вместимостью 50 см^3 вносили пипеткой 20 см^3 раствора пробы, 5 см^3 раствора 1M KNO_3 (буфер, регулирующий общую ионную силу) и перемешивали. Погружали в полученный раствор хлоридселективный электрод, предварительно выдержанный в растворе KCl с концентрацией 10^{-3} моль/ дм^3 , и контактный мостик от электрода сравнения.

Концентрацию хлора в пробе находили по градуировочному графику. Для градуирования электродной системы последовательно измеряли потенциал электродной пары (E) в градуировочных растворах хлорида калия (KCl) в порядке возрастания молярной концентрации хлорид-ионов от 10^{-4} до 10^{-1} моль/ дм^3 на фоне такого же буферного раствора, регулирующего ионную силу, как и в растворе пробы.

Для оценки правильности выбранной методики определения хлора в шлаке и пылеобразных отходах использовали метод варьирования навески. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Как видно, при варьировании навесок практически не изменяются как массовое содержание хлора, так и границы погрешности определения, что свидетельствует о правильности методики. Кроме того, результаты, полученные данным методом (см. табл. 2), сопоставимы с результатами, полученными методом рентгенофлуоресцентного анализа (см. табл. 1)

Простое и экспрессное выполнение определения по данной методике позволяет рекомендовать ее для контроля содержания хлора в объектах доменного производства.

Метрологические характеристики методики ионометрического определения хлора в шлаке и пылеобразных отходах, рассчитанные в соответствии с требованиями РМГ 61-2010 [19], приведены в табл. 3.

Таким образом, подтверждена возможность и перспективность определения хлора в твердых отходах доменного производства в интервале содержаний $0,037 - 1,340\%$ с помощью ионометрического метода. Данная методика основана на разложении проб высокотемпературным спеканием с щелочным плавнем и последующим выщелачиванием водой. Ее отличием является экспрессность и простота исполнения. В соот-

Проверка правильности результатов ионометрического определения хлора методом варьирования навески ($n = 10$; $t_{\text{табл}} = 2,26$; $P = 0,95$)

Table 2. Validation of results of ionometric determination of chlorine by the method of sample variation ($n = 10$; $t_{\text{табл}} = 2,26$; $P = 0,95$)

Образец	Навеска, г	Найдено, массовая доля хлора ($x_{\text{ср}} \pm \Delta$), %
Доменный шлак Тулачермет	0,7000 ± 0,0005	0,038 ± 0,006
	0,8000 ± 0,0005	0,037 ± 0,007
Пыль КМЗ после ПУ	0,5000 ± 0,0005	0,28 ± 0,032
	0,5500 ± 0,0005	0,31 ± 0,035
	0,6000 ± 0,0005	0,29 ± 0,030
Пыль КМЗ после СГО	0,2000 ± 0,0005	1,38 ± 0,12
	0,2500 ± 0,0005	1,31 ± 0,12
	0,3000 ± 0,0005	1,34 ± 0,11

Метрологические характеристики методики ионометрического определения хлора в пылеобразных отходах ($n = 10$; $P = 0,95$)

Table 3. Metrological characteristics of the methodology of ionometric chloride determination in dust waste ($n = 10$; $P = 0,95$)

Образец	Массовая доля хлора, %	Значения характеристик в % (отн.)		
		S_r	$SI_{(\text{TC})}$	$\pm\Delta$
Доменный шлак Тулачермет	0,037	7,0	9,7	19
Пыль КМЗ после ПУ	0,29	4,0	5,6	11
Пыль КМЗ после СГО	1,34	3,0	4,6	9

Примечание: S_r – относительное стандартное отклонение повторяемости, % (отн.); $SI_{(\text{TC})}$ – относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности, % (отн.); $\pm\Delta$ – границы, в которых с вероятностью $P = 0,95$ находится относительная погрешность результатов измерений, % (отн.).

ветствии со стандартом РМГ 61-2010 оценены сходимость и воспроизводимость методики. Правильность подтверждена методом варьирования навески, а также сопоставлением с результатами рентгенофлуоресцентного анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Акинин Н.И. Промышленная экология: принципы, подходы, технические решения. – Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2011. – 312 с.
- Бартуш Х., Хаук Т., Грабиц Х.-Г. Баланс и поведение хлора в процессе доменной плавки на заводе Huttenwerke Krupp Mannesmann // Черные металлы. 2014. № 6. С. 45 – 48.
- Lectard E., Hess E., Lin R. Behaviour of chlorine and alkalis in the blast furnace and effect on sinter properties during reduction // La Revue de Metallurgie Janvier. 2004. Vol. 101. Issue 1. P. 31 – 38.
- Вдовыдченко Н.В., Дурова Л.Е., Петелин А.Л. и др. Анализ процессов утилизации хлорорганических пестицидов в доменной печи // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 5. С. 3 – 7.
- Бибешко Г.И., Карпов Ю.А. Современные методы определения хлора в неорганических веществах (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 11. С. 3 – 10.
- Савинова Е.Н., Сукач Ю. С., Колосов Г.М., Тюрин Д.А. Новые возможности атомно-эмиссионной спектроскопии для определения трудновозбудимых элементов // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 5. С. 502 – 509.
- 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.
- Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Аналитическая химия элементов. Хлор. – М.: Наука, 1983. – 199 с.
- Вихарев А.А., Зуйкова С.А., Чемерис Н.А., Домина Н.Г. Нефелометрический и турбидиметрический анализ. http://www.chem-astu.ru/chair/study/PCMA/r1_4_1.htm (дата обращения 22.03.2011).
- Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. – М.: Мир, 1985. – 290 с.
- Bebeshko G.I. Use of purbe diagrams in prediction of optimum conditions of seperation and determination of halogens in natural objects using ionometry // Inorganic Materials. 2009. Vol. 45. No. 14. P. 1548 – 1554.
- Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. – М.: Недра, 1996. Т. 3. С. 295 – 306.
- Бибешко Г. И., Нестерина Е.М. Ионометрическое определение хлора в горных породах и почвах // Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49. № 6. С. 645 – 647.
- Бибешко Г.И., Муравьева И.В., Чемлева Т.А., Филичкина В.А. Контроль минерального хлора в пылеобразных отходах при

- производстве ферроникеля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 2. С. 21 – 25.
15. Aruscavage P. J., Cambell E.Y. An ion-selective electrode method for determination of chlorine in geological materials // *Talanta*. 1983. Vol. 30. No. 10. P. 745 – 749.
 16. Elsheimer H.N. Application of an ion-selective electrode method for the determination of chlorine in 41 international geochemical reference materials // *Geostand. Newslett.* 1987. Vol. 11. No. 1. P. 115 – 122.
 17. Wunderlich E. ZurBestimmung von Chlorid in Zinkkonzentraten // *Erzmetall*. 1981. Vol. 34. No. 11. P. 580 – 582.

18. Столярова И.А., Филатова М.П., Потапова С.В. Ионметрическое определение фтора и хлора с пирогидролитическим разложением пробы. Инструкция НСАМ 193-Х. – М.: ВИМС, 1982. – 12 с.
19. ПМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Стандартинформ, 2012.

Поступила 1 июля 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. NO. 5, PP. 342–347.

DETERMINATION OF CHLORINE IN FEATURES OF BLAST FURNACE

I.V. Murav'eva¹, G.I. Bebishko²¹National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS), Moscow, Russia²Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry, Moscow, Russia

Abstract. Production of ferrous metals, extraction and processing of raw materials are environmentally hazardous industries. In addition to emissions of gases into the atmosphere and pollution of water bodies a lot of solid waste is formed. Chlorine plays a special role in blast furnace processes. The presence of chlorine compounds in the blast furnace gas leads to corrosion of pipelines, air heaters and tuyeres of blast furnaces. Behavior of chlorine in blast furnace determines the properties of the agglomerate during the technological process of recovery. Monitoring the mineral chlorine in the sediments on the filters and dust collectors (in the form of chlorine associated with the metals) are important for estimating the toxicity of waste, as well as for evaluating the production process. In the practice of chlorine determination, a number of physical methods of analysis are used: AES, ICP-MS, neutron activation analysis methods. But chemical methods: titrimetric, photometric, electrochemical, inframetrics are the most widespread. The development of rapid and inexpensive methods for determining chlorine is relevant for the analysis of technological objects, including the objects of metallurgical production. The objects of research in this work were the samples of blast furnace slag enterprises for the production of cast iron of JSC «Tulachermet», as well as the dusty waste of the iron foundry of JSC «Kosogorsky metallurgical plant». A preliminary analysis of the composition of investigated samples was performed by X-ray fluorescent method. The interfering effect of the accompanying components was discussed. A selective method for ionometric determination of chlorine was proposed using a hard-crystalline chloride-selective electrode. The sample was decomposed by high-temperature sintering with a mixture of Na₂CO₃ and ZnO and subsequent leaching with water. The description of the research method was given. The trueness of the analysis results was confirmed by the method of variation of the sample's mass ($n = 10$; $t = 2.26$; $P = 0.95$), and also by comparison with the results obtained by the X-ray fluorescent method. The estimation of accuracy indicators of the method of ionometric chlorine determination in the objects of blast furnace production was performed. The working interval of the determined chlorine concentrations was 0.037 – 1.340 % by mass.

Keywords: blast furnace, slag, waste powder, methods of analytical control, x-ray fluorescence method, chloride-selective electrode, ionometric method for the determination of chlorine.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-342-347

REFERENCES

1. Akinin N.I. *Promyshlennaya ekologiya: printsipy, podkhody, tekhnicheskie resheniya* [Industrial ecology: principles, approaches,

technical decisions]. Dolgoprudnyi: Izd. dom "Intellekt", 2011, 312 p. (In Russ.).

2. Bartush Kh., Khauk T., Grabits Kh.-G. Balance and behavior of chlorine in the blast furnace process at the Huttenwerke Krupp Mannesmann plant. *Chernye metally*. 2014, no. 6, pp. 45–48. (In Russ.).
3. Lectard E., Hess E., Lin R. Behaviour of chlorine and alkalis in the blast furnace and effect on sinter properties during reduction. *La Revue de Metallurgie Janvier*. 2004, vol. 101, Issue 1, pp. 31–38.
4. Vdovydchenko N.V., Durova L.E., Petelin A.L., Yusfin Yu.S., Travyanov A.Ya., Podgorodetskii G.S. Analysis of organic-chlorine pesticides recovery processes in blast furnace. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 5, pp. 3–7. (In Russ.).
5. Bebishko G.I., Karpov Yu.A. Current methods of determination of chlorine in inorganic substances (overview). *Inorganic Materials*. 2012, vol. 48, no. 15, pp. 1341–1348.
6. 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, pp. 578–585.
7. 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.
8. Frumina N. S., Lisenko N. F., Chernova M. A. *Analiticheskaya khimiya elementov. Khlор* [Analytical chemistry of elements. Chlorine]. Moscow: Nauka 1983, 199 p. (In Russ.).
9. Vikharev A.A., Zuikova S.A., Chemeris N.A., Domina N.G. *Nefelometricheskii i turbidimetricheskii analiz* [Nephelometric and turbidimetric analysis]. Available at URL: http://www.chem-astu.ru/chair/study/PCMA/r1_4_1.htm (Accessed 22.03.2011). (In Russ.).
10. Morf W.E. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1981. (Russ.ed.: Morf W. *Printsipy raboty ionoselektivnykh elektrodov i membran-ny transport*. Moscow: Mir, 1985, 290 p.).
11. Bebishko G.I. Use of purbe diagrams in prediction of optimum conditions of separation and determination of halogens in natural objects using ionometry. *Inorganic Materials*. 2009, vol. 45, no. 14, pp. 1548–1554.
12. Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov* [Ecological geochemistry of elements]. Moscow: Nedra, 1996, vol. 3, pp. 295–306. (In Russ.).
13. Bebishko G. I., Nesterina E. M. Ionometric determination of chlorine in rocks and soils. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1994, vol. 49, no. 6, pp. 645–647. (In Russ.).
14. Bebishko G.I., Murav'eva I.V., Chemleva T.A., Filichkina V.A. Control of mineral chlorine in dust waste at ferrous nickel production. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2014, vol. 80, no. 2, pp. 21–25. (In Russ.).
15. Aruscavage P. J., Cambell E. Y. An ion-selective electrode method for determination of chlorine in geological materials. *Talanta*. 1983, vol. 30, no. 10, pp. 745–749.

16. Elsheimer H.N. Application of an ion-selective electrode method for the determination of chlorine in 41 International geochemical reference materials. *Geostand. Newslett.* 1987, vol. 11, no. 1, pp. 115–122
17. Wunderlich E. Zur Bestimmung von Chlorid in Zinkkonzentraten. *Erzmetall.* 1981, vol. 34, no. 11, pp. 580–582.
18. Stolyarova I.A., Filatova M.P., Potapova S.V. *Ionometricheskoe opredelenie flora i khloro s pirogidroliticheskim razlozheniem probe. Instruksiya NSAM 193-Kh* [Ionometric determination of fluorine and chlorine with pyrohydrolysis decomposition of the sample. Instruction No. 193-Kh]. Moscow: VIMS, 1982, 12 p. (In Russ.).
19. *RMG 61-2010 Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti meto-*

dik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki [RMG 61-2010 State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, trueness, precision methods of quantitative chemical analysis. Methods of evaluation]. Moscow: Standartinform, 2012. (In Russ.).

Information about the authors:

I.V. Murav'eva, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Certification and Analytical Control* (I r a v m @ b k . r u)

G.I. Bebesko, *Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher*

Received July 1, 2016