

М.И. МАДИН¹, Т.Н. АЙТКАЛИЕВ², А.Б. КАЛИЕВА³, Т.А. ОЗЕРОВА⁴

АНАЛИЗ РЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Өлшем бірлігін қамтамасыз ету және талдау қателіктерін бақылау мақсатында қатты өндіріс өнімдеріндегі және сирек металл өндірісіндегі технологиялық ертінділерде ренийді анықтаудың фотометрлік әдісін стандартталып жетілдірілді. Әдістеме ренийдің массалық шоғырлануын берілген өлшеу қателігі бойынша 0,2-10 мг/см³ интервалымен анықтау реттілігін бекітеді.

В целях обеспечения единства измерений и контроля погрешности анализа усовершенствована и стандартизована фотометрическая методика определения рения в твердых промпродуктах и технологических растворах редкометалльного производства. Методика устанавливает порядок определения массовой концентрации рения в интервале 0,2 – 10 мкг/см³ с заданной погрешностью измерений.

For purpose make unity measurement and lapse analysis control is improve and standardized photometrical methodics for definition rhenium at the solid industrial products and technological solutions of rare-metal production. The methodics is prescribe a procedure of mass rhenium concentration at interval 0,2-10mkg/sm³ with given mistake measurement.

Создание единой методики выполнения измерений (МВИ) массовых долей рения в технологических продуктах редкометалльного производства является весьма актуальной задачей, обусловленной тем, что для выявления наиболее богатых рением технологических продуктов и изучения его распределения в этих продуктах обязательно использование стандартизованной МВИ, с помощью которой с заданной погрешностью определяется концентрация рения. Кроме того, при металлургическом переделе сернокислотных отходов медеплавильного производства в процессе получения перрената аммония требуется выполнение прецизионных анализов по определению содержания рения в технологических продуктах, которые служат исходным сырьем при извлечении этого ценного компонента.

Усовершенствование и аттестация предлагаемой МВИ производились с учетом требований межгосударственных стандартов ИСО 5725-2003 [1-6], которые устанавливают основные положения, порядок и правила определения точности (правильности и прецизионности) методов и результатов измерений. Стандартизованные аналоги созданной методики в настоящее время отсутствуют на предприятиях и в отрасли республики, а также в странах СНГ.

Наиболее простым, универсальным и надежным методом определения массовых долей рения является фотометрический метод. Кроме того, он отличается низким пределом обнаружения (0,1 мкг/см³) и возможностью проводить анализы в широком интервале концентраций. Метод основан на измерении оптической плотности окрашенного в желтый цвет комплексного соединения рения с роданидом аммония в растворе соляной кислоты.

Разработанная методика предназначена для анализа исходных и промежуточных ренийсодержащих продуктов редкометалльного производства и устанавливает порядок определения массовой концентрации рения в интервале от 0,2 мкг/см³ до 10 мкг/см³. Названные технологические продукты разделяются на твердые и жидкые. К твердым ренийсодержащим продуктам относятся черный осадок, чернота, комплексная соль рения, шлам свинцовый, кек свинцовый, осадок после промывки комплексной соли рения, огарок после высокотемпературной отгонки, осадок после низкотемпературной отгонки. К жидким продуктам относятся исходная промывная кислота, отработанная промывная кислота, бедная органическая фаза, богатая органическая фаза, фильтрат после осаждения комплексной соли рения, фильтрат после осаждения черного осадка, промывные растворы и маточники.

¹⁻⁴ Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кабанбай батыра 69 а, Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева.

Таблица 1. Значения показателей повторяемости и воспроизводимости при $n=m=2$ и $P=0,95$

Поддиапазон содержания Re, мкг/см ³	Показатель повторяемости r_{nm} , мкг/см ³	Показатель воспроизводимости R_m , мкг/см ³
От 0,20 до 0,49	0,07	0,085
От 0,50 до 0,99	0,06	0,10
От 1,00 до 1,99	0,07	0,15
От 2,00 до 4,99	0,17	0,32
От 5,00 до 10,0	0,23	0,50

В процессе разработки и усовершенствования методики для всех технологических продуктов были определены рекомендуемые навески проб для анализа в зависимости от ориентировочных массовых концентраций рения в этих пробах.

Для твердых продуктов и маточников требуется предварительное спекание с последующим выщелачиванием, для органической фазы требуется реэкстракция аммиаком. Дальнейшая проподготовка и выполнение измерений одинаковы для всех проб независимо от их агрегатного состояния. Массу рения определяют по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика используются калибровочные растворы с содержанием рения от 0 до 50 мкг, для приготовления которых применяется основной раствор рения с массовой концентрацией рения 1,0 мг/см³. Для приготовления этого раствора навеску перената аммония массой 1,4404 г растворяют при нагревании в 100 см³ воды, затем раствор охлаждают,

Для определения показателей качества методики анализа был использован метод оценки с помощью набора образцов для оценивания (ОО), приготовленных путем разбавления стандартного образца (СО) № KZ.03.02.01272-2011 [7] с концентрацией рения 1,0 г/дм³ фирмы «Bernd Kraft GmbH», разрешенного к применению на территории РК. Погрешности ОО рассчитывались на основании методики их приготовления

и погрешности исходного стандартного образца, которая равна 3 мг/дм³.

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей нормативы оперативного контроля повторяемости r_{nm} и воспроизводимости R_m , приведенные в табл. 1. Оценка показателей повторяемости и воспроизводимости выполнялась согласно [8] для всех исследованных поддиапазонов содержания рения.

Значение разности двух результатов параллельных определений и двух результатов анализа пробы не должно превышать по абсолютной величине нормативов повторяемости и воспроизводимости (при доверительной вероятности $P=0,95$), приведенных в табл. 1. При контроле повторяемости абсолютное значение разности двух результатов параллельных определений c_1 и c_2 не должно превышать предела повторяемости r_{nm} , т.е. с вероятностью $P=0,95$ должно выполняться условие $|c_1 - c_2| \leq r_{nm}$. При контроле промежуточной прецизионности R_m (внутрилабораторной воспроизводимости) абсолютное значение разности двух результатов анализа одной и той же пробы C_1 и C_2 не должно превышать предела внутрилабораторной воспроизводимости R_m , т.е. с вероятностью $P=0,95$ должно выполняться условие $|C_1 - C_2| \leq R_m$.

Если указанные соотношения для r_{nm} и R_m не выполняются, анализ повторяют.

Также были рассчитаны показатели правильности и точности методики анализа (табл. 2).

Таблица 2. Значения показателей правильности и точности

Поддиапазон содержания Re, мкг/см ³	Показатель правильности, $\Delta_{c.m.опт}$ в отн. ед.	Показатель точности $\Delta_{m.опт}$, в отн. ед.
От 0,20 до 0,49	0,06	0,18
От 0,50 до 0,99	0,04	0,10
От 1,00 до 1,99	0,03	0,08
От 2,00 до 4,99	0,03	0,07
От 5,00 до 10,0	0,03	0,05

Таблица 3. Характеристики погрешности и неопределенности измерений

Диапазон измерений массовой доли рения, мкг/см ³	Границы погрешности $\pm\Delta$, %	Расширенная неопределенность U , %
От 0,20 до 0,49	18	17
От 0,50 до 0,99	10	10
От 1,00 до 1,99	8	7
От 2,00 до 4,99	7	8
От 5,00 до 10,0	5	7

Правильность результатов анализа должна контролироваться с помощью СОП состава перената аммония АР-001П-2011 [9] не реже одного раза в месяц. Согласно [10] анализ выполнен правильно, если абсолютное значение разности между полученной массовой долей рения C и аттестованным значением СОП A_{COP} удовлетворяет соотношению:

$$|C - A_{COP}| \leq 2 \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 - \left(\frac{R_m}{2.77}\right)^2},$$

где Δ – границы погрешности МВИ (табл. 3); R_m – предел воспроизводимости МВИ.

При невыполнении указанного соотношения принимают меры к их устраниению.

Таблица 3 содержит сведения о характеристиках погрешности МВИ, которые представлены в виде предела относительного расхождения и расширенной неопределенности измерения. Оценка стандартной и расширенной неопределенности МВИ была выполнена согласно рекомендациям [11].

Разработанная методика используется для изучения распределения рения и выявления каналов его потерь в технологическом процессе переработки ренийсодержащих продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1 ГОСТ ИСО 5725-1-2003. Межгосударственный стандарт. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.

2 ГОСТ ИСО 5725-2-2003. Межгосударственный стандарт. Точность (правильность и прецизионность)

методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

3 ГОСТ ИСО 5725-3-2003. Межгосударственный стандарт. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений.

4 ГОСТ ИСО 5725-4-2003. Межгосударственный стандарт. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основной метод определения правильности стандартного метода измерений.

5 ГОСТ ИСО 5725-5-2003. Межгосударственный стандарт. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений.

6 ГОСТ ИСО 5725-5-2003. Межгосударственный стандарт. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

7 Разрешение на применение СО зарубежного выпуска: Комитет по техническому регулированию и метрологии МИ и Т РК. – Астана, 2011.- 1 с.

8 РМГ 61-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

9 Сертификат № 3 о продлении партии стандартного образца предприятия АР-001П-2011 перенат аммония. Действителен до 31 мая 2016 года.

10 МИ 2335-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

11 РМГ 43-2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».