

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ МЕТОДИКИ СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РЕНИЯ (VII)

А. В. Троеглазова

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет геосистем и технологий»

Поступила в редакцию 8.11.2021 г.

Аннотация. Рений является стратегическим металлом, нашедшим широкое применение в авиа- и космической промышленности, нефтепереработке. Его извлекают попутно при переработке медно-молибденитовых концентратов. Сырьем для производства рения в виде перрената аммония являются серноокислые растворы, полученные после переработки концентратов, процесс сопровождается образованием большого количества отходов - отработанной промывной серной кислоты. Отсутствие методик контроля содержания рения в отработанной промывной серной кислоте, наряду с недостаточностью оснащения большинства заводских лабораторий современным инструментальным оборудованием, обуславливает необходимость разработки методики выполнения измерений фотометрическим методом в растворах, полученных после концентрирования.

Для разработки методики выполнения измерений массовых концентраций рения (VII) сорбционно-фотометрическим методом в образцах отработанной промывной серной кислоты необходимо провести метрологическое обоснование методики. Оценку погрешности целесообразно осуществлять с позиций концепции неопределенности, которая позволяет учитывать не столько смещение, сколько рассеяние результатов.

С использованием модельного раствора, имитирующего состав отработанной промывной серной кислоты, с содержанием рения $6,926 \text{ мкг/см}^3$ проведена оценка суммарной стандартной и расширенной неопределенности массовой концентрации рения с применением модельного подхода. Выявлены источники неопределенности для каждого этапа анализа (приготовление градуировочных растворов и построение градуировочной характеристики, сорбционное концентрирование рения (VII) и измерение интенсивности аналитического сигнала). Статистическими методами произведена оценка относительной стандартной неопределенности каждого выявленного источника неопределенности: погрешность мерной колбы и пипетки; погрешность измерения времени сорбции, погрешность расширения объема колбы на стадии приготовления растворов, погрешность весов при измерении массы сорбента и при измерении массы навески перрената аммония, погрешность измерения оптической плотности на спектрофотометре для градуировочных образцов и исследуемого модельного образца, повторяемость результатов при измерении аналитического сигнала градуировочных образцов, линейность градуировочной характеристики. Выведено уравнение зависимости суммарной стандартной неопределенности массовой концентрации рения (VII) от значений относительных стандартных неопределенностей выявленных источников неопределенности $u_r(C_{\text{Рений}}) = C_{\text{Рений}} \cdot \sqrt{u_{\text{опт}}^2 + u_{\text{тл}}^2 + u_{\text{м.веск.}}^2}$. Содержание рения в исследуемом модельном растворе при коэффициенте охвата, равным двум, составило $(6.93 \pm 0.07) \text{ мкг/см}^3$.

Ключевые слова: рений (VII), сорбция, золошлаковые отходы, неопределенность, отработанная промывная серная кислота, модельный подход.

Рений в промышленности преимущественно извлекают попутно при переработке медно-молибденитовых концентратов из промывной серной кислоты. Технологический процесс сопровождается образованием отработанной промывной серной кислоты, с которой теряется более 19 %

стратегического металла [1-9]. Содержание рения в отработанной серной кислоте, по различным оценкам, не превышает 1 г/дм^3 [2-11], поэтому она может быть использована в качестве нетрадиционного сырья для извлечения металла.

Контроль содержания рения в образцах отработанной промывной серной кислоты можно производить сорбционно-фотометрическим методом

с использованием в качестве сорбента золошлаковых отходов тепловых электростанций [1-5]. Для эффективной оценки точности результатов анализа необходимо учитывать их рассеяние, что осуществляется преимущественно с позиций концепции неопределенности [12-18]. В литературе описано два подхода к оценке неопределенности измерений – частностный (неймановский) и субъективный (байесовский) [17, 18]. Применение субъективного (модельного) подхода позволяет оценить вклад каждого источника неопределенности, составить бюджет неопределенности и вывести эмпирическую зависимость суммарной стандартной неопределенности от значений стандартных неопределенностей всех выявленных источников.

Поэтому цель настоящей работы заключается в численном моделировании неопределенности результатов сорбционно-фотометрического определения низких концентраций Re (VII).

Для достижения поставленной цели применяли модельный раствор, имитирующий состав отработанной промывной серной кислоты с содержанием рения 6.93 мкг/см^3 . Анализ растворов, полученных после сорбции аналита золошлаковыми отходами тепловых электростанций, осуществляли фотометрическим методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Стандартный раствор с концентрацией рения (VII) 1 мг/см^3 готовили по стандартной методике с использованием перрената аммония (Экохим, Россия) квалификации «чда» путем растворения навески соли в 1 дм^3 дистиллированной воды. Градуировочные растворы для фотометрического определения содержания рения с концентрациями аналита в диапазоне от $1 \cdot 10^{-4} \text{ мг/см}^3$ до $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ мг/см}^3$ готовили путем последовательного разбавления стандартного раствора. Измерение аналитического сигнала для каждого градуировочного раствора производили 3 раза и вычисляли среднее арифметическое значение оптической плотности. На основании полученных данных строили градуировочную зависимость оптической плотности от концентрации Re (VII).

Адсорбцию проводили сорбентом, приготовленным на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций (ЗШО). Для этого высушенную до постоянной массы золу измельчали в агатовой ступке до частиц размером, не превышающим 0.1 мм [1, 2].

Определение содержания рения (VII) в модельных серноокислых растворах, имитирующих

состав отработанной промывной серной кислоты, осуществляли по следующей методике. В химический стакан вместимостью 250 см^3 помещали 5 г приготовленного сорбента, затем приливали 100.00 см^3 исследуемого модельного раствора, перемешивали и оставляли при температуре $(20 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ на 60 мин в статических условиях [1, 2].

После окончания сорбции для определения концентрации Re (VII) отбирали 2 см^3 анализируемого раствора, помещали его в мерную колбу вместимостью 25.00 см^3 , приливали 10 см^3 раствора соляной кислоты (1:1), 0.5 см^3 раствора хлорида железа (III) (100 г/дм^3), 2.00 см^3 раствора роданида аммония (200 г/дм^3) и при постоянном перемешивании вводили 1.00 см^3 раствора хлорида олова (II) (350 г/дм^3). Объем раствора доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. По истечении 30 минут измеряли оптическую плотность растворов на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ (Экохим, Россия) при длине волны 413 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно раствора холостой пробы [16]. Для оценки погрешности результата определения выполняли по три измерения оптической плотности в условиях повторяемости и в условиях воспроизводимости. По градуировочной зависимости находили средние арифметические значения массовой концентрации (мг/см^3) Re (VII) в исследуемом модельном растворе [1, 2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модельный подход при оценке неопределенности измерений предполагает три этапа [6]:

- 1) выявление источников неопределенности;
- 2) количественное описание источников неопределенности, оценка их стандартной неопределенности и относительной стандартной неопределенности;
- 3) оценка расширенной неопределенности.

ЭТАП 1 Выявление и анализ источников неопределенности

Для выявления источников неопределенности проводили анализ методики сорбционно-фотометрического определения содержания Re (VII). Определяемой величиной является массовая концентрация рения (VII) (мкг/см^3), которая зависит от степени извлечения аналита; объема мерной колбы; разбавления раствора, полученного после сорбции и направляемого на измерение аналитического сигнала; концентрации рения, определенной по градуировочной характеристике (рис. 1) (мг/см^3).

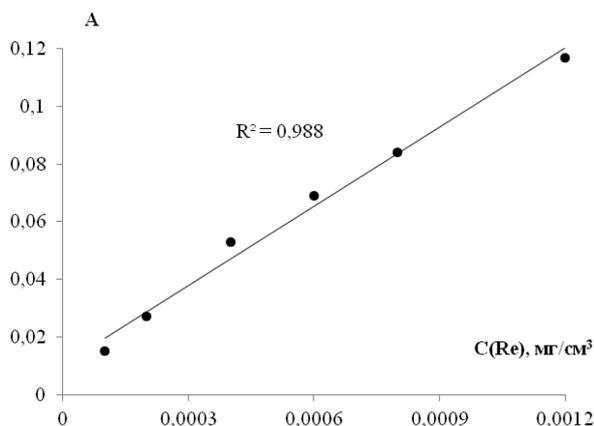


Рис. 1. Градуировочная зависимость спектрофотометрического определения содержания Re (VII)

Близость коэффициента корреляции (рис. 1) к единице свидетельствует о линейной зависимости между значениями концентраций аналита (мг/см³) и оптическими плотностями. Статистическую обработку градуировочной характеристики осуществляли в соответствии с требованиями РМГ 54-2002 [18]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Выполнение условия $\bar{\gamma} \geq 0.4$ позволяет проводить обработку градуировочной характеристики методом наименьших квадратов. Проверку адекватности математической модели проводили по критерию Фишера. Выполнение условия $V_y < F(V_p, V_2)$ свидетельствует о линейности градуировочной характеристики [18].

Вычисление массовой доли рения в исследуемом образце проводили по формуле (1):

$$C_x = \frac{(\bar{A} - a) \cdot V_{ал}}{b \cdot V_{мк} \cdot (1 - R)}, \quad (1)$$

где C_x – концентрация Re (VII) в исследуемом серноокислом растворе, мг/см³; \bar{A} – среднее арифметическое значение интенсивности аналитического сигнала; a, b – коэффициенты регрессии; $V_{ал}$ – объем аликвоты раствора, полученного после сорбции, см³; $V_{мк}$ – объем мерной колбы, в которую помещают раствор для последующего измерения аналитического сигнала, см³; R – степень извлечения Re (VII).

При определении концентрации рения в исследуемом растворе вклад в значение расширенной неопределенности вносит проведение исследований на каждом их трех этапов анализа: сорбция, приготовление градуировочных растворов и измерение их аналитического сигнала, измерение аналитического сигнала в исследуемом растворе. Выявленные источники неопределенности для каждого этапа анализа представлены на рисунке 2.

ЭТАП 2 Количественное описание источников неопределенности

С использованием результатов проведенного комплекса исследований оценивается, либо измеряется напрямую вклад каждого выявленного источника неопределенности на всех этапах проведения анализа.

1 Сорбция

1.1 Температура раствора

Температура исследуемого раствора оказывает влияние на степень извлечения аналита, поэтому ее поддерживали постоянной – 25 °С. Относительную стандартную неопределенность измерения температуры раствора при сорбционном концентрировании рассчитывали по формуле (2):

$$\frac{u_{(273+t)}}{273+t} = \frac{\Delta_t / \sqrt{3}}{273+t}, \quad (2)$$

где Δ_t – предел допускаемой погрешности термометра контактного марки ТК-5.11, °С

При значении Δ_t равном ± 0.5 °С относительная стандартная неопределенность исследуемого раствора составила $9.69 \cdot 10^{-4}$.

1.2 Продолжительность процесса сорбции (τ)

Значение относительной стандартной неопределенности измерения продолжительности процесса сорбции рассчитывали по формуле (3):

$$\frac{u_\tau}{\tau} = \frac{\Delta_c / \sqrt{3}}{\tau}, \quad (3)$$

где Δ_c – предел допускаемой погрешности секундомера, с; τ – продолжительность процесса сорбции, с.

При времени контакта фаз 60 мин и значении $\Delta_c = \pm 4.8$ с относительная стандартная неопределенность измерения составляет $7.70 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 1

Результаты статистической обработки градуировочной характеристики спектрофотометрического определения содержания рения (VII)

Аналит	γ_n	a	S _a	b	S _b	V _y	F(V ₁ , V ₂)
Re (VII)	0.000584	0.007	0.010	91.45	1.25	1.50	2.49

Примечания: a, b – коэффициенты уравнения $y = a + bx$; S_a, S_b – стандартное отклонение коэффициентов a и b соответственно; γ_n – среднее арифметическое значение относительных стандартных отклонений; V_y – отношение квадратов отклонений; $F(V_1, V_2)$ – квантиль со степенями свободы V_1, V_2 .

1.3 Масса сорбента (g)

Неопределенность при взвешивании возникает вследствие неопределенности нелинейности весов, значение которой составляет 0.01 г.

Вклад нелинейности весов в виде относительной стандартной неопределенности рассчитывали по формуле (4):

$$\frac{u_m}{m} = \frac{\sqrt{2 \cdot (\Delta_6 / \sqrt{3})^2}}{m} \quad (4)$$

Полученное значение при массе сорбента 5.0 г составило $1.63 \cdot 10^{-4}$.

1.4 Объем аликвоты исследуемого раствора ($см^3$)

Стандартная неопределенность объема аликвоты обусловлена неопределенностью калибровки пипетки и влиянием температуры.

Стандартная неопределенность эквивалентного объема исследуемого раствора, возникающая из-за отклонения объема пипетки ($a = \pm 0.15 \text{ см}^3$) от номинальной вместимости 100.00 см^3 при ее изготовлении согласно ГОСТ 29169-91 [19] составила (5):

$$\frac{u_{V_{аликв}}}{V_{аликв}} = \frac{a / \sqrt{6}}{V_{аликв}} = \frac{0.15 / \sqrt{6}}{100.00} = 6.12 \cdot 10^{-4} \quad (5)$$

По данным производителей мерной посуды пипетку вместимостью 100.00 см^3 калибровали при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$, в то время как температура в лаборатории колеблется в пределах $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Неопределенность, вызванную этим эффектом, можно вычислить исходя из указанного диапазона температур и коэффициента объемного расширения. Объемное расширение жидкостей существенно больше, чем объемное расширение стекла, поэтому следует учитывать только первую составляющую. Коэффициент объемного расширения воды равен $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что приводит к значениям границ, рассчитанным по уравнению (6):

$$a = \pm (V_{аликв} \cdot \alpha \cdot \Delta t) = 100.00 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 = 0.105 \quad (6)$$

Стандартную неопределенность объема пипетки рассчитывали исходя из предположения о прямоугольном распределении (7):

$$\frac{u_{V_i}}{273+t} = \frac{0.105 / \sqrt{3}}{296} = 2.05 \cdot 10^{-4} \quad (7)$$

Эти два вклада суммировали и получили значение стандартной неопределенности $u_{V_{пипет}}$ объема пипетки (8):

$$u_{V_{пипет}} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_{аликв}}}{V_{аликв}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_i}}{273+t}\right)^2} = \sqrt{(6.12 \cdot 10^{-4})^2 + (2.05 \cdot 10^{-4})^2} = 8.17 \cdot 10^{-4} \quad (8)$$

Значение суммарной стандартной неопределенности процесса сорбции рассчитывали по формуле (9):

$$u_{сорб} = \sqrt{\left(\frac{u_{(273+t)}}{273+t}\right)^2 + \left(\frac{u_t}{t}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + u_{V_{пипет}}^2} = \sqrt{(9.69 \cdot 10^{-4})^2 + (7.70 \cdot 10^{-4})^2 + (1.63 \cdot 10^{-4})^2 + (8.17 \cdot 10^{-4})^2} = 2.719 \cdot 10^{-3} \quad (9)$$

2 Градуировочная характеристика

2.1 Чистота реактива

В паспорте на реактив перренат аммония указана степень чистоты Р (0.9999 ± 0.0001) г. Ввиду отсутствия дополнительной информации о степени чистоты допускаем прямоугольное распределение, поэтому стандартная неопределенность чистоты реактива может быть оценена по формуле (10):

$$\frac{u_P}{P} = \frac{0.0001 / \sqrt{3}}{0.9999} = 5.77 \cdot 10^{-5} \quad (10)$$

2.2 Масса навески перрената аммония

Навеску перрената аммония, необходимую для приготовления стандартного раствора с концентрацией рения 1 мг/см^3 , взвешивают на аналитических весах с точностью до 0.0001 г . Значение стандартной неопределенности весов оценивают по формуле (11):

$$\frac{u_m}{m} = \frac{\sqrt{2 \cdot (\Delta_6 / \sqrt{3})^2}}{m} = \frac{\sqrt{2 \cdot (0.0001 / \sqrt{3})^2}}{1.4409} = 5.67 \cdot 10^{-5} \quad (11)$$

2.3 Стандартный раствор

Оценка неопределенности стандартного раствора предполагает определение стандартной неопределенности объема мерной колбы. Ее оценивали с учетом данных калибровки мерной посуды и температуры раствора. При температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ погрешность определения объема мерной колбы вместимостью 100.0 см^3 составляет 0.2 см^3 [20]. Исходя из треугольного распределения стандартная неопределенность объема составила (12):

$$\frac{u_V}{V} = \frac{0.2 / \sqrt{6}}{100.0} = 8.16 \cdot 10^{-4} \quad (12)$$

С учетом колебаний температуры по сравнению с температурой калибровки мерной колбы оценку стандартной неопределенности производили по формулам (13, 14):

$$a = \pm (V_{мк} \cdot \alpha \cdot \Delta t) = \pm (100.0 \cdot 3 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4}) = \pm 0.063 \quad (13)$$

$$\frac{u_{273+t}}{273+t} = \frac{\Delta_t / \sqrt{3}}{296} = \frac{0.063 / \sqrt{3}}{296} = 1.23 \cdot 10^{-4} \quad (14)$$

При оценке стандартной неопределенной объема мерной колбы суммировали вклад в неопределенность калибровки и температуры (15):

$$u_{V_{мк}} = \sqrt{(8.16 \cdot 10^{-4})^2 + (1.23 \cdot 10^{-4})^2} = 9.39 \cdot 10^{-4} \quad (15)$$

2.4 Градуировочный раствор

Оценка неопределенности градуировочного раствора подразумевает определение значений стандартной неопределенности концентрации рения при построении градуировочной зависимости оптической плотности от концентрации аналита.

Для оценки стандартной неопределенности градуировочного раствора необходимы данные построения и статистической обработки градуировочной характеристики (таблица 1, таблица 2).

Остаточное стандартное отклонение S и S_{xx} рассчитывали по формулам (16, 17):

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n [A - (a + bC_{Re})]^2}{n-1} = 9.14 \cdot 10^{-5}. \quad (16)$$

где S – остаточное стандартное отклонение; A – интенсивность аналитического сигнала рения, имп/с; a , b – параметры регрессионной модели; C_{Re} – концентрация соответствующего градуировочного образца; n – общее число измерений при градуировке, равное произведению числа градуировочных образцов на число измерений, выполненных на каждом из них

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (C_{Re} - \bar{c})^2 = 5.026 \cdot 10^{-5}, \quad (17)$$

где \bar{c} – среднее значение концентрации для градуировочных образцов.

Стандартную неопределенность концентрации рения, установленной по градуировочному графику для исследуемого образца, $C_{Re_{иссл}}$ оценили по формуле (18).

$$u_{C_{Re_{иссл}}} = \frac{S}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_{Re_{иссл}} - \bar{c})^2}{S_{xx}}} = \frac{9.14 \cdot 10^{-5}}{91.45} \cdot \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{7} + \frac{(6.926 \cdot 10^{-3} - 3.1 \cdot 10^{-3})^2}{5.026 \cdot 10^{-5}}} = 8.75 \cdot 10^{-6} \quad (18)$$

где $u(C_{Re})$ – стандартная неопределенность концентрации рения; p – число измерений при определении концентрации рения в образце.

Результаты промежуточных расчетов значения стандартной неопределенности концентрации рения представлены в таблице 2.

Значение суммарной стандартной неопределенности градуировочной характеристики рассчитывали по формуле (19):

$$u_{IX} = \sqrt{\left(\frac{u_p}{P}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + u_{\text{фик}}^2 + u_{C_{Re_{иссл}}}^2} = \sqrt{(5.77 \cdot 10^{-5})^2 + (5.67 \cdot 10^{-5})^2 + (9.39 \cdot 10^{-4})^2 + (8.75 \cdot 10^{-6})^2} = 9.425 \cdot 10^{-4} \quad (19)$$

3 Интенсивность аналитического сигнала

При оценке вклада в значение суммарной стандартной неопределенности источника «Интенсивность аналитического сигнала» учитывается стандартная неопределенность прибора и неопределенность повторяемости (сходимости). Неопределенность, вносимая за счет погрешности спектрофотометра, составила (20):

$$u_{C\Phi} = \frac{a/\sqrt{3}}{100\%} = \frac{0.5/\sqrt{3}}{100} = 2.89 \cdot 10^{-3}. \quad (20)$$

Сходимость отражает случайную погрешность результатов анализа и выражена в виде относительного стандартного отклонения результатов от среднего значения измеряемой величины и составила 0.039 (21).

$$\frac{u_s}{C} = \frac{\Delta_c/\sqrt{3}}{C} = \frac{0.039/\sqrt{3}}{6.926} = 3.25 \cdot 10^{-3}. \quad (21)$$

Значение суммарной стандартной неопределенности интенсивности аналитического сигнала рассчитывали по формуле (22):

$$u_{ан.сигн.} = \sqrt{u_{C\Phi}^2 + \left(\frac{u_s}{C}\right)^2} = \sqrt{(2.89 \cdot 10^{-3})^2 + (3.25 \cdot 10^{-3})^2} = 4.35 \cdot 10^{-3}. \quad (22)$$

Таблица 1

Результаты статистической обработки градуировочной характеристики спектрофотометрического определения содержания рения (VII)

Аналит	γ_n	a	S_a	b	S_b	V_y	$F(V_1, V_2)$
Re (VII)	0.000584	0.007	0.010	91.45	1.25	1.50	2.49

Примечания: a , b – коэффициенты уравнения $y=a+bx$; S_a, S_b – стандартное отклонение коэффициентов a и b соответственно; γ_n – среднееарифметическое значение относительных стандартных отклонений; V_y – отношение квадратов отклонений; $F(V_1, V_2)$ – квантиль со степенями свободы V_1, V_2 .

Таблица 2

Результаты оценки стандартной неопределенности концентрации рения (VII)

№	C_{Re} , мкг/см ³	$a+b C_{Re}$	A	$[A-(a+bC_{Re})]^2$	$(C_{Re}-\bar{c})^2$
1	0	0.0070	0	$4.90 \cdot 10^{-5}$	$9.61 \cdot 10^{-6}$
2	$1 \cdot 10^{-4}$	0.0161	0.015	$1.21 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$
3	$2 \cdot 10^{-4}$	0.0253	0.027	$2.89 \cdot 10^{-6}$	$8.41 \cdot 10^{-6}$
4	$4 \cdot 10^{-4}$	0.0436	0.053	$8.84 \cdot 10^{-5}$	$7.29 \cdot 10^{-6}$
5	$6 \cdot 10^{-4}$	0.0619	0.069	$5.04 \cdot 10^{-5}$	$6.25 \cdot 10^{-6}$
6	$8 \cdot 10^{-4}$	0.0802	0.084	$1.44 \cdot 10^{-5}$	$5.29 \cdot 10^{-6}$
7	$1 \cdot 10^{-3}$	0.0985	0.117	$3.42 \cdot 10^{-4}$	$4.41 \cdot 10^{-6}$
Сумма				$5.483 \cdot 10^{-4}$	$5.026 \cdot 10^{-5}$
Среднее	$3.1 \cdot 10^{-3}$				

ЭТАП 3 Оценка расширенной неопределенности

Для расчета суммарной стандартной неопределенности первоначально вычисляли содержание рения ($C_{\text{Re}_{\text{иссл}}}$, мкг/см³) в образце исходя из значений, полученных по градуировочной характеристике (рисунок 1). Значение суммарной стандартной неопределенности рассчитывали по формулам (23-25) с использованием промежуточных значений их стандартных неопределенностей:

$$\frac{u_c(C_{\text{Re}_{\text{иссл}}})}{C_{\text{Re}_{\text{иссл}}}} = \sqrt{u_{\text{сорб}}^2 + u_{\text{ГХ}}^2 + u_{\text{ан.сигн.}}^2}, \quad (23)$$

$$\frac{u_c(C_{\text{Re}_{\text{иссл}}})}{C_{\text{Re}_{\text{иссл}}}} = \sqrt{(2.719 \cdot 10^{-3})^2 + (9.425 \cdot 10^{-4})^2 + (4.35 \cdot 10^{-3})^2} = 5.216 \cdot 10^{-3}, \quad (24)$$

$$u_c(C_{\text{Re}_{\text{иссл}}}) = C_{\text{Re}_{\text{иссл}}} \cdot 5.216 \cdot 10^{-3} = 6.926 \cdot 5.216 \cdot 10^{-3} = 0.036. \quad (25)$$

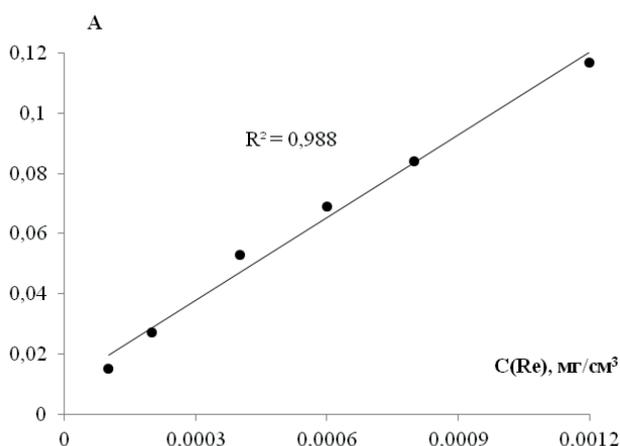


Рис. 1. Градуировочная зависимость спектрофотометрического определения содержания Re (VII)

Рассчитывали значение расширенной неопределенности $U(\omega_{\text{Re}})$ по формуле (26):

$$U(\omega_{\text{Re}}) = k \cdot u_c(C_{\text{Re}_{\text{иссл}}}) = 2 \cdot 0.036 = 0.072, \quad (26)$$

где k – коэффициент охвата (при $P=0.95$, $k=2$)

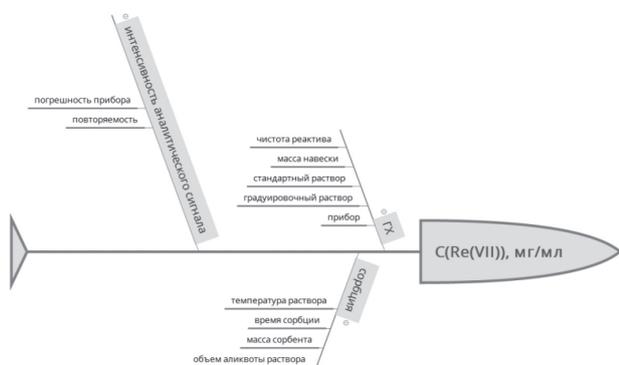


Рис. 2. Диаграмма «причина-следствие» по оцениванию неопределенности результатов сорбционно-фотометрического определения рения (VII) в модельном растворе, имитирующем состав отработанной промывной серной кислоты

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1) для каждого из трех этапов анализа выявлены источники неопределенности, вносящие вклад в значение расширенной неопределенности: погрешность мерной колбы и пипетки; погрешность измерения времени сорбции, погрешность расширения объема колбы на стадии приготовления растворов, погрешность весов при измерении массы сорбента и при измерении массы навески перрената аммония, погрешность измерения оптической плотности на спектрофотометре для градуировочных образцов и исследуемого модельного образца, повторяемость результатов при измерении аналитического сигнала градуировочных образцов, линейность градуировочной характеристики;

2) оценены значения относительной стандартной неопределенности каждого источника неопределенности для каждого из трех факторов. Наибольший вклад в значение суммарной неопределенности вносит погрешность, связанная с измерением аналитического сигнала на спектрофотометре, наименьшим вклад обусловлен погрешностью градуировочной характеристики;

3) с применением байесовского подхода получено уравнение:

$$u_c(C_{\text{Re}_{\text{иссл}}}) = C_{\text{Re}_{\text{иссл}}} \cdot \sqrt{u_{\text{сорб}}^2 + u_{\text{ГХ}}^2 + u_{\text{ан.сигн.}}^2} = C_{\text{Re}_{\text{иссл}}} \cdot 5.216 \cdot 10^{-3},$$

которое может быть применимо к модельным растворам, имитирующим состав отработанной промывной серной кислоты. При доверительной вероятности 95 % произведена оценка значения расширенной неопределенности для исследуемого модельного раствора: (6.93 ± 0.07) мкг/см³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Троеглазова А. В. // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 151-162.
- Троеглазова А. В. // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия «Техника и технологии». 2020. № 2. С. 134-146.
- Петров Г. В., Фокина С. Б. // Интернет-журнал «Науковедение». 2015. Т. 7. № 2.
- Спыну Александр Юрьевич. Сорбционная технология извлечения рения из полупродуктов медного производства: диссертация ... кандидата технических наук: 05.16.02, 2014. 125 с.
- Amerkhanova Sh., Shlyapov R., Uali A. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineer-

ing Aspects. 2017. Vol. 532, pp. 36-40. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.015>.

6. Подгородецкий Г.С., Горбунов В.Б., Агапов Е.А., Ерохов Т.В., Козлова О.Н. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2018. Т. 6. С. 24-27. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-6-439-446>.

7. Худякова Л.И., Залуцкий А.В., Палеев П.Л. // XXI век. Техносферная безопасность. 2019. Т. 4. С. 375-391. <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-zoloshlakovyh-otvodov-teplovyyh-elektrostantsiy/viewer>.

8. Фоменко А.И., Соколов Л.И. // Экология и промышленность России. 2019. Т. 1. С. 50-54. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-1-50-54>.

9. Фоменко А.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 6. С. 696-702. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2231>.

10. Repo E., Jolanta K. Warchoń, Westholm L. Johansson. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. Vol. 27. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.025>.

11 Safaa M. Ragheb. // HBRC Journal. 2013. Vol. 9. <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2013.08.005>.

12 ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения [Текст] : межгос. стандарт. Введ. 01.09.2018. Москва, Стандартинформ, 2018, 84 с.

13 Руководство ЕВРАХИМ / СИТАК СГ 4. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 3-е издание. Пер. с англ. Уральский научно исследовательский институт метрологии (УНИИМ), 2018, 165 с.

14 РМГ 43-2001 ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений»: рекомендации по межгосударственной стандартизации. Введ. 01.07.2003. Москва, Стандартинформ, 2005, 23 с.

15 Кашапова Н. Р. // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2019. Т. 2. С. 680-682.

16 Савкова Е. Н. // Техническое нормирование, стандартизация и сертификация в строительстве. 2013. № 3. С. 10-16.

17 Боцюра О. А., Захаров И. П. // Метрология. 2014. С. 31-34.

18 РМГ 54-2002. Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов: рекомендации по межгосударственной стандартизации. Введ. 01.07.2004. Уральск, 2004, 15 с.

19 ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой. Москва, Стандартинформ, 2006, 9 с.

20 ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Москва, Стандартинформ, 2006, 22 с.

Сибирский государственный университет геосистем и технологий

Троеглазова А. В., к.х.н., доцент кафедры информативной безопасности

E-mail: troeglasovaa@mail.ru

Siberian State University of Geosystems and Technologies

Troeglazova A. V., PhD., Associate Professor, Department of Information Security

E-mail: troeglasovaa@mail.ru

UNCERTAINTY ASSESSMENT OF THE METHODS OF SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF RHENIUM (VII) CONTENT

A. V. Troeglazova

Siberian State University of Geosystems and Technologies

Abstract. To develop a technique for measuring the mass concentrations of rhenium (VII) by sorption-photometric methods in samples of spent washing sulfuric acid, it is necessary to conduct a metrological substantiation of the technique. It is advisable to estimate the error from the standpoint of the concept of uncertainty, which allows taking into account not so much the bias as the scatter of the results. Using a model solution that simulates the composition of the spent washing sulfuric acid with a rhenium content of 6.93 µg/cm³, the total standard and expanded uncertainty of the mass concentration of rhenium was estimated using a model approach. The sources of uncertainty were identified for each stage of the analysis (preparation of calibration solutions and construction of calibration characteristics, sorption concentration of rhenium (VII) and measurement of the analytical signal intensity). Statistical methods were used to

estimate the relative standard uncertainty of each identified source of uncertainty: the error of a volumetric flask and pipette; error in measuring the sorption time, error in the expansion of the volume of the flask at the stage of preparation of solutions, error in the scales when measuring the mass of the sorbent and when measuring the weight of the weighed portion of ammonium perchlorate, error in measuring the optical density on the spectrophotometer for calibration samples and the model sample under study, repeatability of results when measuring the analytical signal of calibration samples, linearity of the calibration characteristic. An equation is derived for the dependence of the total standard uncertainty of the mass concentration of rhenium (VII) on the values of the relative standard uncertainties of the identified sources of uncertainty. The rhenium content in the investigated model solution with a sweep coefficient equal to two was $(6.93 \pm 0.07) \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Keywords: rhenium (VII), sorption, ash and slag waste, uncertainty, spent washing sulfuric acid, model approach.

REFERENCES

1. Troeglazova A.V. *Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Serija: Tehnika i tehnologij*, 2021, Vol. 11, No. 2, pp. 151-162.
2. Troeglazova A.V. *Izvestija Jugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Serija «Tehnika i tehnologij»*, 2020, No. 2, pp. 134-146.
3. Petrov G.V., Fokina S.B. *Internet-zhurnal «Naukovedenie»*, 2015, Vol. 7, No. 2.
4. Spynu A.J. *Sorbcionnaja tehnologija izvlechenija renija iz poluproduktov mednogo proizvodstva: dissertacija ... kandidata tehničkih nauk: 05.16.02*, 2014, pp. 125.
5. Amerkhanova Sh., Shlyapov R., Uali A., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, Vol. 532, pp. 36-40. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.015>.
6. Podgorodeckij G.S., Gorbunov V.B., Agapov E.A., Erohov T.V., Kozlova O.N., *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Chernaja metallurgija*, 2018, Vol. 6, pp. 24-27. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-6-439-446>.
7. Hudjakova L.I., Zaluckij A.V., Paleev P.L., *XXI vek. Tehnosfernaja bezopasnost'*, 2019, Vol. 4, pp. 375-391. <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-zoloshlakovyh-otvodov-teplovyyh-elektrostantsiy/viewer>.
8. Fomenko A.I., Sokolov L.I., *Jekologija i promyshlennost' Rossii*, 2019, Vol. 1, pp. 50-54. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-1-50-54>.
9. Fomenko A.I., *Sorbcionnye i hromatograficheskie process*, 2019, Vol. 6, pp. 696-702. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2231>.
10. Eveliina Repo, Jolanta K. Warchoł, Westholm L. Johansson., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, Vol. 27. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.025>.
11. Safaa M., Ragheb. *HBRC Journal*, 2013, Vol. 9. <https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2013.08.005>.
12. GOST 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 *Neopredelennost' izmerenija. Chast' 3. Rukovodstvo po vyrazheniju neopredelennosti izmerenija: mezhgos. standart. Vved. 01.09.2018*. Moscow, Standartinform, 2018, 84 p.
13. *Rukovodstvo EVRAHIM / SITAK CG 4. Kolichestvennoe opisanie neopredelennosti v analiticheskikh izmerenija. 3-e izdanie. Per. s angl. Ural'skij nauchno issledovatel'skij institut metrologii (UNIIM)*, 2018, 165 p.
14. RMG 43-2001 GSI. *Primenenie «Rukovodstva po vyrazheniju neopredelennosti izmerenij»: rekomendacii po mezhgosudarstvennoj standartizacii. Vved. 01.07.2003*. Moscow, Standartinform, 2005. 23 p.
15. Kashapova N. R., *Aktual'nye problemy aviacii i kosmonavтики*, 2019, Vol. 2, pp. 680-682.
16. Savkova E. N., *Tehničeskoe normirovanie, standartizacija i sertifikacija v stroitel'stve*, 2013, No. 3, pp. 10-16.
17. Bočjura O. A., Zaharov I. P., *Metrologija*, 2014, pp. 31-34.
18. RMG 54-2002. *Harakteristiki graduirovocnyh sredstv izmerenij sostava i svojstv veshhestv i materialov: rekomendacii po mezhgosudarstvennoj standartizacii. Vved. 01.07.2004*. Ural'sk, 2004, 15 p.
19. GOST 29169-91 *Posuda laboratornaja stekljannaja. Pipetki s odnoj otmetkoj*. Moscow. Standartinform, 2006, 9 p.
20. GOST 1770-74 *Posuda mernaja laboratornaja stekljannaja. Cilindry, menzurki, kolby, probirki*. Moscow, Standartinform, 2006, 22 p.