

УДК 543.4.423

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

А.В.Запорожских

Филиал «ИркАЗ» ОАО «СУАЛ»,

666034, Шелехов Иркутской обл., Индустриальная, 4

a.zaporozhskikh@sual-holding.ru

Описан опыт определения массовых долей фтористого кальция и магния на квантуметре МФС – 6 с использованием анализатора МАЭС. Определение основано на возбуждении атомов пробы в искровом разряде и фотоэлектрической регистрации спектра с применением блока многоканального детектора - линейки микросборок активных фотодиодных ячеек МАЭС.

Практика электролитического производства алюминия показывает, что технико-экономические показатели процесса во многом определяются составом электролита. Поэтому его целенаправленное изменение является главным и самым эффективным резервом увеличения выпуска металла, так как для этого не требуются значительные капитальные затраты [1, 2].

Основными технологическими параметрами, рассматриваемыми в контроле процесса электролиза алюминия, являются криолитовое отношение (КО) и массовые доли фторидов кальция CaF_2 и магния MgF_2 . В настоящее время на российских алюминиевых заводах удалось снизить технологическое значение КО до 2,4–2,5 при увеличении добавок фтористого кальция до 5,5–7% и уменьшения или исключения добавок фтористого магния [3, 4].

Для контроля состава электролита нормативная документация рекомендует использовать следующие методы: кристаллооптический, химический (ториевый и комплексонометрический), атомно-эмиссионный, рентгенодифракционный [4]. Критическое рассмотрение методов, используемых при анализе электролита, показывает, что химический метод на этапе пробоподготовки требует перевода анализируемых материалов в раствор, что существенно повышает трудоемкость и длительность измерений. Существующий вариант атомно-эмиссионного определения массовых долей CaF_2 и MgF_2 имеет низкую воспроизводимость анализа (10–15% отн.) [4].

ООО «ВМК - Оптоэлектроника» разработан анализатор многоканальный атомно – эмиссионного спектра (МАЭС) для усовершенствования атомно-эмиссионного анализа на квантуметрах

Запорожских Анна Вячеславовна – инженер рентгеноспектрального анализа - метролог.

Область научных интересов: атомно-эмиссионная спектрометрия для контроля массовых долей фтористого кальция и магния в электролитах алюминиевых электролизеров.

Таблица 1

Условия регистрации сигнала от аналитических линий элементов

Аналитическая линия	$\lambda, \text{ нм}$	Реперная линия	$\lambda, \text{ нм}$	Время обжига, с	Время экспозиции, с
Ca	317,933	Al	266,039	5	25
			305,714		
Mg	277,983		308,215	5	25

типа МФС. Он представляет собой 8 линеек - сбороок активных фотодиодных ячеек, каждая длиной 33,1 мм. Светочувствительные элементы сбороок (пиксели) имеют ширину 12,5 мкм и высоту 1 мм. Спектральный интервал регистрируемого излучения составляет от 197 нм до 342 нм. Регистрацию спектров анализируемых проб, их просмотр на мониторе компьютера и обработку спектральной информации осуществляют с помощью программы «Атом», прилагаемой к МАЭС.

Применение МАЭС вместо системы выходных щелей и фотоэлектронных умножителей в квантметрах типа МФС-6, МФС-8 и др. уменьшает чувствительность к температурным изменениям, что приводит к снижению количества процедур профилирования прибора, большей стабильности градуировочных графиков.

В данном сообщении описан опыт определения массовой доли фтористистых кальция и магния на квантметре МФС-6 с использованием анализатора МАЭС.

Методика анализа включает в себя отбор проб электролита на «ломик», предварительную подготовку проб путем истирания их на истирателе вибрационном 75Т ДрМ в течение 10 с. Полученный порошок высушивают в муфельной печи при температуре около 160°C в течение 30 мин [4]. Затем порошок набивают в алюминиевый электрод с каналом 3 мм и глубиной 6 мм, который устанавливают в штатив ШТ-23. В качестве подставного используют вольфрамовый электрод. Аналитический промежуток составляет 4 мм. Возбуждение спектров осуществляют в высоковольтном искровом разряде с помощью генератора ИВС-23 при следующих рабочих параметрах:

-сила тока	2 А.
-емкость	0,015 мкФ,
-сопротивление	1 Ом,
-частота	100 Гц.
-самоиндукция	0,05 мГн.

Условия регистрации аналитического сигнала элементов приведены в табл. 1. Интенсивность спектральных линий Ca и Mg вычисляли интегральным способом за вычетом интенсивности спектрального фона под ними. При построении градуировочных графиков для определения фтористого кальция в диапазоне массовой доли $C = 1.2 - 11.0\%$ и фтористого магния в диапазоне массовой доли $C = 1.5 - 7.0\%$ использовали контрольные образцы состава электролита. Градуировочные зависимости строили в координатах $\lg I - \lg C$, аппроксимируя аналитическую зависимость линейным уравнением $\lg I = c_0 + c_1 \cdot \lg C$.

Построение градуировочных графиков и вычисление по ним массовой доли фторидов кальция и магния в анализируемых пробах электролита, а также статистическая обработка результатов определения концентрации фторидов кальция и магния проводили с помощью программного обеспечения «Атом». На рис. 1 и 2 представлены полученные градуировочные графики для определения фторидов Ca и Mg соответственно, в табл. 2 приведены их основные параметры

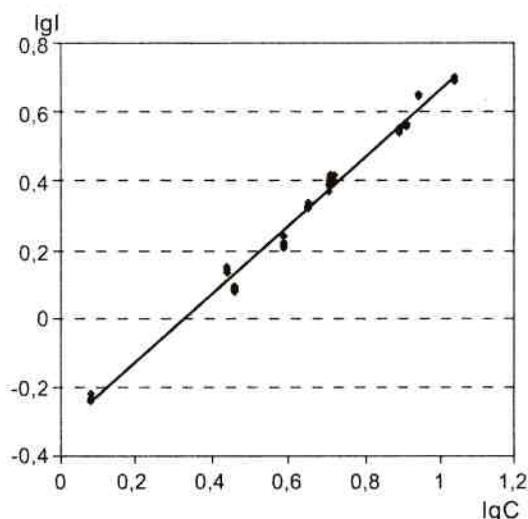


Рис.1. Градуировочный график для определения фторида кальция по спектральной линии Ca 317,933

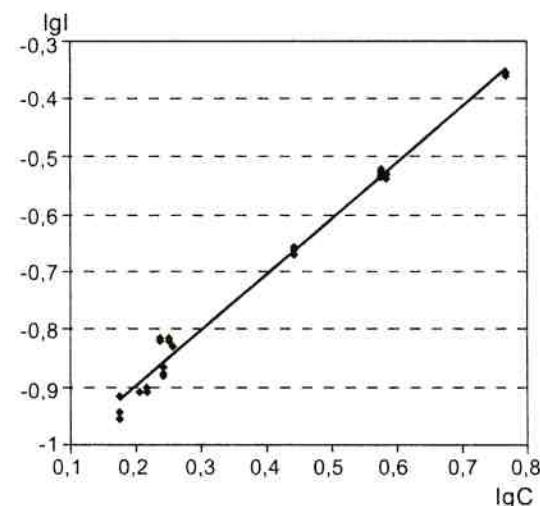


Рис.2. Градуировочный график для определения фторида магния по спектральной линии Mg 277,983

Таблица 2

Параметры градуировочных графиков

Аналитическая линия элемента, нм	Коэффициенты регрессии	
	c_0	c_1
Ca 317,933	-0,34051	1,02913
Mg 277,983	-1,08622	0,96505

Оценку предела повторяемости (r) и предела внутрилабораторной прецизионности (R) проводили на 5 образцах [6]. Для этого в разное время и разными аналитиками было получено 30 результатов анализа по два параллельных определения каждого образца. В табл. 3, 4 представлены полученные характеристики случайной погрешности измерения массовых долей CaF_2 и MgF_2 в электролите.

Как видно из этих данных, полученные значения предела относительной внутрилабораторной прецизионности ($R, \%$) в 2 - 4 раза ниже соответствующего предела методики определения массовой долей CaF_2 и MgF_2 с применением ФЭУ, которая составляет 15 %.

Таблица 3

Характеристики случайной погрешности измерения
массовой доли CaF_2 в электролите

№ пробы	$S_r, \%$	$r, \%$	$r, \% \text{ отн}$	$S_{R, \%}$	$R, \%$	$R, \% \text{ отн}$
1	0,09	0,24	6,12	0,08	0,22	5,81
2	0,04	0,11	2,35	0,05	0,14	3,02
3	0,04	0,12	2,31	0,07	0,20	3,90
4	0,04	0,11	2,08	0,15	0,41	7,93
5	0,09	0,24	4,70	0,09	0,24	4,67
КО-23 Э-01	0,07	0,20	3,65	0,08	0,23	4,08

ЛИТЕРАТУРА

1. Троицкий И.А. Металлургия алюминия / И.А. Троицкий, В.А. Железов. М.: Металлургия, 1977. 392 с.
2. Беляев А.И. Электролит алюминиевых ванн. М.: Металлургия, 1961. 364 с.
3. Справочник металлурга по цветным металлам / А.А. Костюков, И.Г. Киль, В.П. Рапорт и др. М.: Металлургия, 1971. 400 с.
4. Мауриц А.А. Методы аналитического контроля в цветной металлургии: Руководство. М.: Металлургия, 1980. Т.5, ч. 2. 192 с.
5. Зайдель А.Н. Техника и практика спектроскопии. / А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский. М.: Наука, 1976. 391 с.
6. МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург: УНИИМ, 2002. 48 с.
7. Каплан Б.Я. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии / Б.Я. Каплан, Л.Н. Филимонов, И.А. Майоров. М.: Металлургия, 1989. 200 с.

* * * * *

OPPORTUNITIES OF MAES ANALYSER APPLICATION FOR QUALITY CONTROL ELECTROLYTES
OF ALUMINIUM ELECTROLYZERS

A.V.Zaporozhskikh

Experience of determination of a mass fraction of fluoric calcium and magnesium on quantometer MFS - 6 with use of analyzer MAES is described. The determination is based on excitation of atoms of sample in the spark, photo-electric registration of a spectrum with application of the block of the multichannel detector line of active photodiode cells microassembly MAES.

Таблица 4

Характеристики случайной погрешности измерения
массовой доли MgF_2 в электролите

№ пробы	$S_r, \%$	$r, \%$	$r, \% \text{ отн}$	$S_{R, \%}$	$R, \%$	$R, \% \text{ отн}$
1	0,04	0,10	5,79	0,06	0,16	9,12
2	0,04	0,12	4,80	0,05	0,13	5,22
3	0,06	0,15	8,55	0,05	0,14	7,65
4	0,06	0,17	8,00	0,08	0,23	10,37
5	0,04	0,12	4,76	0,05	0,14	5,60
КО-23 Э-01	0,06	0,16	5,76	0,07	0,20	6,77

Информация, изложенная выше, дает основание для следующих выводов:

- использование анализатора МАЭС на установках МФС - 6, 8 дает возможность определения элементов, которые очень трудно определить с помощью ФЭУ вследствие наложения спектральных линий;

- размещение кристаллов фотодиодных линеек в терmostатированном корпусе и контроль их температуры с помощью полупроводникового датчика приводят к повышению стабильности работы прибора;

- гарантный срок службы данного анализатора (10 лет), значительно больше гарантного срока фотоэлектронных умножителей (3-5 лет), что приводит к уменьшению финансовых затрат.