

На правах рукописи

ПОТАПОВА Лилия Анатольевна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Иркутск - 2009

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет»

Научные руководители: заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор
Смагунова Антонина Никоновна

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Ревенко Анатолий Григорьевич,
кандидат физико-математических наук, доцент
Дуймакаев Шамиль Исхакович

Ведущая организация: Открытое акционерное общество
«РУСАЛ ВАМИ»
г. Санкт-Петербург

Защита состоится « 17 » февраля 2010 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ <http://www.isu.ru/>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, Иркутск, К.Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан « 29 » декабря 2009 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Л.Б. Белых

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Аналитическая химия в цветной металлургии давно вышла из стадии вспомогательной службы и на передовых предприятиях превратилась в неотъемлемую часть основного производственного процесса. Эффективность аналитического контроля во многом определяется методами и средствами, используемыми при решении этой задачи в конкретных производственных условиях. В связи с этим формирование рациональных систем методов контроля технологических процессов на заводе, в подотрасли является одной из актуальных проблем прикладной аналитики. Производство первичного алюминия не составляет исключение: здесь возможны различные варианты решения указанной проблемы, однако оптимальным и экономически оправданным является более широкое внедрение метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Поэтому **цель работы** состояла в совершенствовании аналитического контроля процесса электролитического производства первичного алюминия на основе повышения качества метрологического обеспечения и более широкого внедрения РФА. Для достижения поставленной цели требуется решить следующие задачи:

- § провести метрологические исследования методик количественного химического анализа (КХА) и сопоставить их метрологические характеристики (МХ) прецизионности;
- § разработать алгоритмы оценки качества работы спектральной аппаратуры;
- § изучить зависимость эффекта микроабсорбционной неоднородности (МАН) в РФА от условий измельчения материала порошковых проб;
- § разработать экспрессный способ определения свободного глинозёма в электролите с использованием метода РФА.

Научная новизна работы

1. Сопоставлены метрологические характеристики повторяемости (коэффициент вариации V_r) и внутрилабораторной прецизионности ($V_{Rл}$) методик КХА, основанных на различных физических принципах. Установлено, что в зависимости от условий анализа отношение $V_{Rл}/V_r$ может изменяться от 0,5 до 3,8, поэтому определять одну из них, опираясь на известное значение другой, недопустимо.

2. Предложен комплект алгоритмов поверки качества работы спектральной аппаратуры, представляющий собой планы эксперимента и приёмы статистической обработки его результатов, которые позволяют получать количественные оценки стабильности работы отдельных узлов спектрометра, что упрощает поиск источников аппаратурной погрешности.
3. Изучение изменения зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от условий подготовки излучателя показало, что, вследствие многофакторности процесса измельчения многокомпонентных материалов и переменности химического состава различных гранулометрических фракций, при рутинном РФА поиск возможностей теоретического учёта эффекта МАН малоперспективен.
4. Разработан способ определения свободного глинозёма в электролите, позволяющий оперативно контролировать его содержание в процессе получения первичного алюминия; его новизна подтверждена патентом (№ 2358041 от 10.06.09 г.).

Практическая значимость работы состоит в аттестации и поверке спектральной аппаратуры с помощью разработанных алгоритмов. Применение экспрессной методики определения свободного Al_2O_3 позволило оперативно контролировать изменения содержания глинозёма в электролите, что даёт возможность оптимизировать режим питания электролизёров и прогнозировать время появления анодных эффектов.

На защиту выносятся

1. Результаты сопоставления метрологических характеристик повторяемости и внутрилабораторной прецизионности методик КХА.
2. Комплект алгоритмов для аттестации и периодической поверки качества работы спектральной аппаратуры.
3. Экспериментальные результаты, доказывающие малую перспективность поиска теоретического учёта эффекта МАН при рутинном РФА порошковых материалов.
4. Способ оперативного контроля свободного глинозёма в электролите с использованием метода РФА.

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие в планировании и проведении экспериментов, статистической обработке полученных результатов, в обсуждении полученных результатов исследований и написании статей.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на следующих Международных, Всероссийских, Республиканских и Региональных конференциях: II-я Региональная научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности (г. Иркутск, 2004), III Республиканская научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности (г. Иркутск, 2005); V Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу (г. Иркутск, 2006); IV Республиканская научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности (г. Иркутск, 2006); VIII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2007); XIII Международная конференция «Алюминий Сибири» (г. Красноярск, 2007); V Республиканская научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности (г. Иркутск, 2007); VI Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности (г. Иркутск, 2008); III Всероссийская конференция «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2008); VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу с международным участием (г. Краснодар, 2008); IX Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (г. Новосибирск, 2008).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 21 работа: в том числе 4 статьи, из них – 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, патент на изобретение.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Общий объём составляет 119 страниц, в том числе 9 рисунков и 31 таблица, список литературы включает 122 наименования.

Совершенствование метрологического обеспечения аналитического контроля

Сопоставление МХ прецизионности методик КХА. Используя алгоритм, предложенный в работе [1], определили точечные оценки случайной составляющей погрешности результатов анализа, полученных с помощью методик, в основу которых положены различные физические принципы: рентгенофлуоресцентный (РФА), атомный эмиссионный спектральный (АЭСА), атомно-абсорбционный (ААА), низкотемпературный люминесцентный (НТЛ), пламенный спектрофотометрический

(ПСФА), фотоколориметрический, пробирный и титриметрический. Найденные оценки повторяемости (V_r) и внутрилабораторной прецизионности ($V_{Rл}$) сопоставили с помощью соотношения $V_{Rл} = k V_r$.

В табл. 1 приведены значения V_r и $V_{Rл}$ для результатов рентгенофлуоресцентного определения Mn и Fe в растениях и Br в минеральной воде, которые показывают, что при определении Br и малых содержаний Mn значения $k < 1$; с ростом содержания Mn значение k увеличивается. Это обусловлено тем, что, при подсчёте малого числа квантов (I_A) основной вклад в случайную погрешность измерения I_A вносит, так называемая, статистика счёта ($V_{ст}$), обусловленная неравномерным распределением во времени и пространстве испускаемых образцом квантов, т.е. результаты измерения I_A подчиняются распределению Пуассона, в котором дисперсия σ^2 связана с математическим ожиданием μ (числом сосчитанных квантов) соотношением $\sigma^2 = \mu$, а коэффициент вариации $V_{ст} = \frac{1}{\sqrt{\mu}} \cdot 100\%$. Усреднение параллельных определений при оценивании внутрилабораторной прецизионности снижает случайную составляющую погрешности.

Таблица 1

Оценки случайной погрешности результатов РФА

Анализируемый материал	Аналит	Диапазон, мг/кг	Коэффициент вариации, %		k
			V_r	$V_{Rл}$	
Растения	Mn	30-100	18	16	0,89
		100-400	7,1	7,1	1,00
		400-1500	3,4	3,7	1,09
	Fe	15-30	15	15	1,0
30-200		6,6	9,9	1,5	
Вода	Br	10-40 (мг/дм ³)	8,3	7,3	0,88

Этот эффект особенно ярко проявляется при анализе состава и числа частиц износа, с помощью метода АЭСА со сцинтилляционной регистрацией спектра. На рис. 1 показаны кривые зависимости коэффициента k от числа двух типов частиц износа: для суммарного (одно- и многоэлементных $N_{общ}$) числа частиц (кривая I), и

для одноэлементных ($N_{пр}$) частиц (кривая II) [2]. Как и следует из закона распределения Пуассона, с уменьшением числа частиц (кривая II) диапазон изменения значений k существенно возрастает: для одноэлементных частиц k изменяется в пределах от 0,48 до 2,57, а для суммарных частиц - от 0,74 до 1,71 (кривая I).

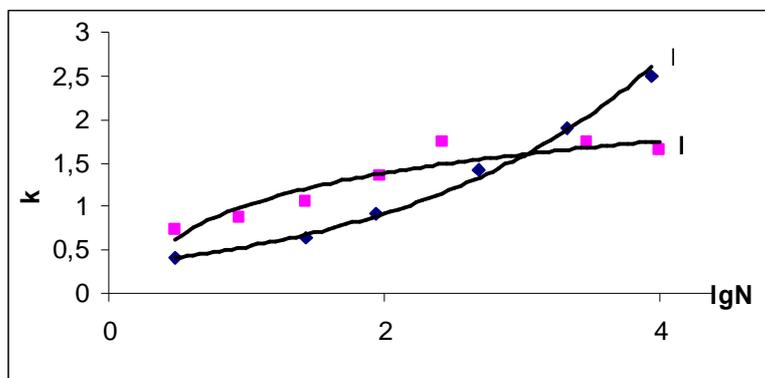


Рис. 1. Зависимость k от суммарного числа частиц (кривая I) и простых частиц (кривая II)

Значение $k < 1$ получено и при фотоколориметрическом определении фторид-ионов в минеральной воде, ($V_r = 1,6\%$ и $V_{рл} = 1,0\%$; $k = 0,63$), что, вероятно, связано с длительностью образования комплекса, несмотря на тщательное перемешивание и выдержку в течение 1 ч и как рекомендуется в НД на методику. Увеличение времени выдержки привело к уменьшению величины V_r .

При пробирном определении Au в рудах зависимость коэффициента k от содержания аналита носит более сложный характер. Содержание аналита в пробах изменяется от 1 до 200 г/т. Минимальное значение $k = 0,69$, полученное для поддиапазона концентраций 50 – 100 г/т, обусловлено погрешностью отбора навесок из материала лабораторной пробы (остаточная неоднородность $V_{ост}$). При анализе проб с содержанием аналита от 1 до 50 г/т использовали навеску массой 50 г, а при содержании от 50 до 200 г/т – массой 25 г.

Увеличение коэффициента k с ростом содержания аналита имеет место при атомно-абсорбционном определении Mg в электролите (табл. 2), но полученные для них оценки k превышают пределы установленные в нормативном документе (НД) [3], в то время как для результатов определения Ca и Li значения k попадают в диапазон 1,2 – 2,0 указанный в НД. При увеличении содержания Mg в пробах от 0,2 до 1,5 % коэффициент k увеличивается в 1,5 раза. В то время для результатов

низкотемпературного люминесцентного определения бенз(а)пирена в газопылевых выбросах в атмосферу при росте содержания аналита в 55000 раз значение k изменяется только на 13 %.

Таблица 2

Оценки случайной погрешности результатов ААА и ПСФА электролитов

Аналит и метод	Диапазон содержаний, %	Коэффициенты вариации, %		k
		V_r	$V_{Rл}$	
Ca (ААА)	2,1-3,5	2,6	4,7	1,8
Mg (ААА)	0,2-0,7	3,6	9,4	2,6
	0,7-1,5	1,7	6,4	3,8
Li (ПСФА)	0,03-0,5	1,8	3,0	1,7

Таким образом, по результатам наших исследований коэффициент k изменяется от 0,5 до 3,8. Значения $k < 1$ получены для методик, где на аналитический сигнал случайным образом, независимо от времени и профессиональных качеств оператора, влияет какой-либо фактор, вклад которого в погрешность результатов анализа является доминирующим. При $k > 1$ установить причины и, тем более закономерности, связывающие оценки повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности, очень сложно. В связи с этим считаем, что определять одну МХ прецизионности, опираясь на известное значение другой, недопустимо. Вместе с тем, соотношение $V_{Rл} / V_r$ определять целесообразно, так как оно в некоторых случаях может указать на источник погрешности.

Алгоритмы для первичной и периодической поверки качества работы спектральной аппаратуры. Алгоритмы, которые позволяют определить оценки стабильности работы отдельных узлов приборов, представляют планы экспериментов и приёмы статистической обработки их результатов.

При определении *оценок стабильности работы механической системы спектрометра* эксперимент планировали по двухступенчатой схеме дисперсионного анализа, разлагая суммарную дисперсию (V_{Σ}^2) на следующие компоненты:

$$V_y^2 = V_{тэ}^2 + V_{уст}^2 + V_{кюв}^2, \quad (1)$$

где $V_{тэ}$ – коэффициент вариации, характеризующий технику эксперимента; $V_{уст}$ – коэффициент вариации, характеризующий нестабильность установки образца в

кювету и кюветы с образцом в спектрометр; $V_{\text{кюв}}$ – коэффициент вариации, характеризующий нестандартность кювет, прилагаемых к спектрометру.

Таблица 3
Оценки нестабильности работы
механической системы спектрометра
S4 PIONEER

Компоненты погрешности	V (%) для линии	
	SrK α	SiK α
$V_{\text{тэ}}$	0,08	0,10
$V_{\text{уст}}$	0,19	0,14
$V_{\text{кюв}}$	н/з	н/з
V_{Σ}	0,21	0,17

Алгоритм применили для проверки стабильности работы механической системы спектрометра S4 PIONEER (BRUKER AXS, Германия). Исследования выполняли в коротковолновой $\lambda\text{SrK}\alpha=0,083\text{нм}$ и длинноволновой $\lambda\text{SiK}\alpha=713\text{нм}$ областях рентгеновского спектра (табл. 3).

Алгоритм для оценивания качества работы регистрирующей системы прибора позволяет разложить суммарную дисперсию V_{Σ}^2 нестабильности её работы на следующие компоненты:

$$V_y^2 = V_{\text{тэ}}^2 + V_1^2 + V_{\text{см}}^2 + V_{\text{т}}^2, \quad (2)$$

где V_1 , $V_{\text{см}}$, $V_{\text{т}}$, - соответственно коэффициенты вариации, характеризующие нестабильность работы прибора соответственно в течение 1 ч, смены (8 ч) и нескольких дней (временная нестабильность). Этот алгоритм применили для поверки качества работы рентгеновских спектрометров S4 PIONEER, VRA-30 (Карл Цейс, Германия, выпуск 1988 года) и пламенного фотометра PFP-7 (Англия). Данные, приведённые в табл. 4, показывают высокое качество работы регистрирующей системы спектрометра S4 PIONEER, и с учётом срока эксплуатации прибора VRA-30 стабильность его работы вполне удовлетворительная.

Таблица 4
Оценки нестабильности работы регистрирующей системы спектрометров
S4 PIONEER и VRA-30

Компоненты погрешности	Коэффициенты вариации, %			
	S4 PIONEER		VRA-30	
	SrK α	SiK α	FeK α	MoK α
$V_{\text{тэ}}$	0,09	0,12	0,19	0,17
V_1	0,11	н/з	0,24	0,17
$V_{\text{см}}$	н/з	0,17	0,59	0,26
$V_{\text{т}}$	н/з	н/з	-	-
V_{Σ}	0,14	0,21	0,66	0,36

При изучении стабильности работы пламенного фотометра PFP-7 получили значения $V_{тз}$, V_1 и V_{Σ} равными соответственно 1,39, 0,89 и 1,65 %. Величина $V_{см}$ не выявилась на фоне значения V_1 . Полученные оценки V_{Σ} хорошо согласуются с характеристиками аппаратурной погрешности, указанными в паспорте прибора.

Алгоритм количественного определения параметра, характеризующего качество очистки рабочей камеры прибора от остатков предыдущей пробы, основан на сравнении по t-критерию средних значений \bar{X} и \bar{Y} , рассчитанных соответственно для двух выборок измерений сигнала от «холостой» (не содержащей аналита) пробы, полученных в разных условиях. Значения X_i измеряют подряд от «холостой» пробы; значения Y_i измеряют от «холостой» пробы, всякий раз после анализа пробы с большим содержанием аналита. Алгоритм испытали при проверке качества очистки рабочих камер приборов рентгеновского спектрометра S4 PIONEER и пламенного фотометра PFP-7. Для прибора PFP-7, несмотря на строгое соблюдение прилагаемых к прибору инструкций получили, что загрязнение рабочей камеры остатками предыдущей пробы равно $1,1 \cdot 10^{-3}$ мкг/см³. Увеличив время очистки рабочей камеры, получили, что загрязнение её остатками предыдущей пробы отсутствует.

Зависимость эффекта микроабсорбционной неоднородности в РФА от условий измельчения материала порошковых проб

Изучение изменения химического состава гранулометрических фракций проб. Для теоретического учёта эффекта МАН при РФА полидисперсных излучателей необходима информация о химическом составе различных гранулометрических фракций. В условиях рутинного РФА проб экспрессно получить такую информацию не представляется возможным, поэтому оценивали, насколько допустимо считать химический состав фракций независимым от размера частиц класса крупности. На основе собственных экспериментов и литературных данных показали, что содержание отдельных компонентов различных фракций может широко изменяться. Для нефелиновой шихты (алюминиевая промышленность) содержание компонентов может изменяться в 1,5-2 раза (табл. 5). Химический состав электролита процесса получения алюминия, рассчитанного по классам (мкм) $D < 50$; $50 < D < 100$; $100 < D < 315$, изменяется мало; например, значение криолитового отношения (КО) равно 2,44, 2,43, 2,38 соответственно.

Химический состав гранулометрических фракций нефелиновой шихты

Время измель- чения, мин	Грануло- метрическая фракция, мкм	Содержание компонента, %							
		Al ₂ O ₃		SiO ₂		CaO		Na ₂ O	
		C	C _{max} / C _{min}	C	C _{max} / C _{min}	C	C _{max} / C _{min}	C	C _{max} / C _{min}
0	от 120 до 74	10,9		17,9		29,7		8,6	
	от 74 до 44	13,5	1,3	21,3	1,2	27,0	1,3	7,2	1,2
	менее 44	11,6		17,5		34,2		8,6	
0,5	от 120 до 74	11,7		18,8		30,2		8,9	
	от 74 до 44	12,7	1,2	20,3	1,2	27,6	1,2	7,1	1,5
	менее 44	10,6		16,4		33,9		6,1	
1	от 120 до 74	12,9		22,5		26,4		7,9	
	от 74 до 44	13,3	1,3	22,0	1,4	24,0	1,4	7,0	1,4
	менее 44	10,0		15,9		33,4		5,9	
3	от 120 до 74	12,5		22,1		27,3		8,3	
	от 74 до 44	12,3	1,3	20,5	1,4	26,6	1,2	6,3	1,6
	менее 44	9,3		15,4		33,0		5,3	
5	от 120 до 74	13,2		22,6		29,4		9,6	
	от 74 до 44	10,2	1,5	17,4	1,5	29,6	1,1	5,3	2,1
	менее 44	8,9		15,2		32,9		4,6	

В работе [4] приведены содержания Cu, Pb и Zn в различных гранулометрических фракциях ($D < 44$, $44 < D < 74$, $74 < D < 100$ мкм) для проб Cu-концентрата. Показано, что содержание Pb и Zn изменяется в 1,5 - 2 раза, Cu – на 10 – 20 % (отн.), и эти соотношения различны у разных проб. Как и следует ожидать, содержание Pb, представленного мягким галенитом (коэффициент твёрдости по шкале Маоса $\eta = 2,5$), наибольшее во фракции менее 44 мкм, но это справедливо и для Zn, представленного сфалеритом, прочность которого примерно равна прочности халькопирита ($\eta = 3,7$).

Влияние условий измельчения на возникновение эффекта обволакивания.

Предсказать эффект обволакивания при измельчении многокомпонентного материала, опираясь на различную прочность его компонентов, не всегда возможно вследствие многофакторности процессов измельчения. При сухом измельчении в мельнице 75Т-ДрМ нефелиновой шихты, представляющей смесь нефелиновой руды ($\eta = 6$), известняка ($\eta = 3$) и некоторого количества белого шлама, имеет место обволакивание зерен нефелина известняком. В результате этого интенсивность CaK α -линии растёт, а интенсивности K α -линий Al, Si и Na уменьшаются ($\Delta I_{отн} = (I_i - I_5) / I_5$),

хотя согласно теоретическим представлениям для монодисперсных образцов эффекты для этих линий должны иметь обратный знак (рис. 2).

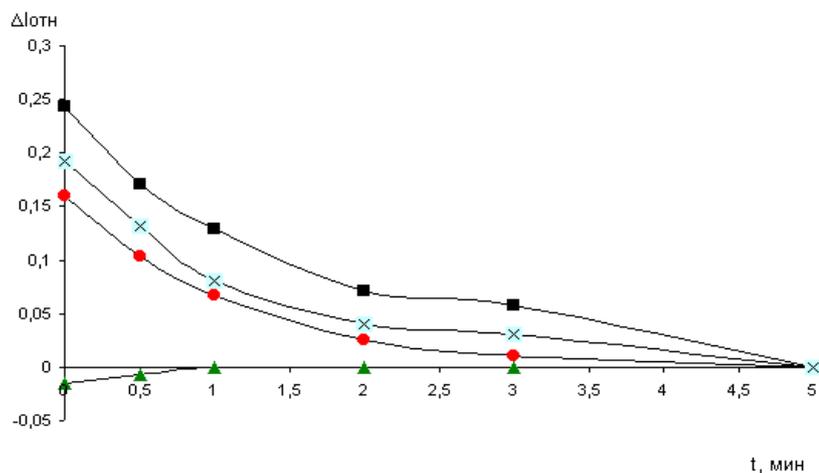


Рис. 2. Зависимость интенсивности К α -линий Al (i), Na (D), Si (→), Ca (▲) от времени измельчения нефелиновой шихты в виброистирателе 75Т-ДрМ

Аналогичный эксперимент повторили для синтетической шихты, представляющей смесь нефелиновой руды (30 %) и известняка (70 %), и получили качественное совпадение экспериментальной и теоретической зависимости $\Delta I_{отн}=f(t)$ для К α -линий Ca, Na, Al и Si, что указывает на отсутствие эффекта обволакивания, несмотря на различную прочность частиц. При добавлении в эту смесь (~10 %) белого шлама появился эффект обволакивания. Следовательно, в данном эксперименте появление эффекта обволакивания обусловлено не различной прочностью зёрен нефелина и известняка, а присутствием мягкого компонента – белого шлама, который является обратным продуктом переработки нефелиновой руды.

Отметим, что при измельчении бокситовой шихты, представляющей смесь известняка, красного шлама и соды, эффект обволакивания отсутствовал. Перечисленные компоненты имеют примерно одинаковую прочность.

При изучении зависимости интенсивности SiK α -линии от времени измельчения глинозёма в виброистирателе XCM 100 установили её многофакторность. Функция $I_{отн}=f(t)$ имеет экстремальный вид: вначале значение $I_{отн}$ растёт, а затем уменьшается (рис. 3). Положение максимума зависит от того, на каком заводе получен глинозём; вид функции $I_{отн}=f(t)$ зависит от влажности измельчаемого материала. Показали, что в процессе измельчения образуются коагулянты, их размер и прочность растёт с увеличением t.

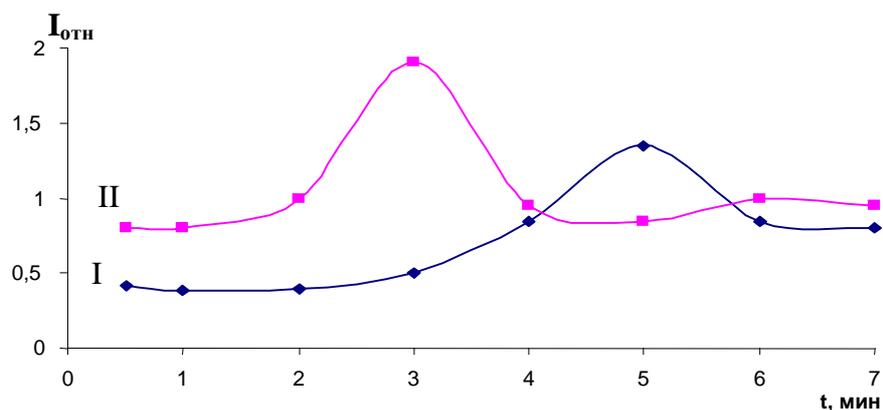


Рис. 3. Зависимость интенсивности SiKa-линии от времени измельчения глинозёма Богословского (I) и Уральского (II) алюминиевых заводов

Таким образом, сложность предсказания эффекта обволакивания и нередко наблюдаемая переменность химического состава различных гранулометрических фракций делает мало перспективным теоретический учёт эффекта МАН при рутинном РФА порошковых проб.

Разработка методики определения свободного глинозёма в электролите

Алгоритм определения глинозёма в электролите. Нами исследована возможность определения глинозёма в электролите одновременно с контролируемыми в настоящее время параметрами на рентгеновском спектрометре ARL 9800 TAXA, оснащённом дифрактометрическим каналом. На первом этапе анализа проб электролита определяют дифракционным методом значение КО [5] и методом РФА суммарные концентрации Na_{Σ} и Al_{Σ} . Содержание AlF_3 рассчитывается по формуле*:

$$[AlF_3] = \frac{2[NaF]}{КО} \quad (3)$$

Используя стехиометрические отношения, можно рассчитать концентрацию алюминия (Al_{AlF_3}), входящего в состав AlF_3 :

$$[Al_{AlF_3}] = \frac{2[NaF]}{КО} \cdot 0,32 = \frac{1,174[Na_v]}{КО} \quad (4)$$

Тогда содержание свободного глинозёма определяется из выражения:

$$[Al_2O_3] = 1,89 \left([Al_v] - \frac{1,174[Na_v]}{КО} \right) \quad (5)$$

* - для упрощения записи формул концентрацию компонента C_{AlF_3} обозначим как $[AlF_3]$, это упрощение будем использовать и для других компонентов.

Принципиальную возможность предлагаемого алгоритма определения свободного Al_2O_3 провели с помощью стандартных образцов (СО) канадской компании Alcan (табл. 6).

Таблица 6

Характеристика состава СО электролита компании Alcan (Канада) и результаты расчета содержания Al_2O_3 по формуле (5) (выделены жирным шрифтом)

Образец	$\frac{[NaF]}{[AlF_3]}$	Содержание компонентов, %					
		CaF ₂	Избыток AlF ₃	Свободный Al ₂ O ₃	Na	Al	Свободный Al ₂ O ₃
1	1,06±0,01	6,2±0,1	12,4±0,2	7,0±0,1	24,45	17,25	6,94
2	1,12±0,01	5,7±0,1	10,8±0,3	2,7±0,1	26,55	15,29	2,64
3	1,46±0,01	5,7±0,1	0,9±0,1	4,1±0,2	26,31	13,94	4,06
4	1,25±0,01	7,4±0,1	6,4±0,2	5,5±0,1	26,51	15,34	5,45
5	1,02±0,01	4,5±0,1	11,3±0,3	23,6±0,4	19,91	23,91	23,57
6	1,00±0,01	4,5±0,1	12,2±0,3	23,3±0,4	19,71	24,96	23,26
7	1,23±0,01	8,3±0,1	6,9±0,2	6,8±0,1	25,63	15,84	6,76
8	1,37±0,01	9,0±0,1	3,2±0,1	7,3±0,1	26,45	15,24	7,26
9	1,44±0,01	9,5±0,1	1,3±0,1	7,8±0,1	26,74	15,01	7,78
10	1,30±0,01	6,7±0,1	5,2±0,2	6,0±0,1	26,97	15,40	5,95

Расхождение между содержанием свободного Al_2O_3 , установленного по предлагаемому алгоритму, и аттестованным значением характеризуется коэффициентом вариации равным 0,95 %, что указывает на возможность его использования в широком (2,7 ÷ 23,6 %) диапазоне содержаний.

Метрологические исследования разработанной методики. Случайную составляющую разработанной методики определения свободного глинозёма в электролите оценивали по результатам анализа рядовых проб. Установили, что точечная оценка (V_r) повторяемости, характеризуется коэффициентом вариации равным 6 %, а внутрилабораторной прецизионности – $V_{Rл}$ равным 8 %.

Правильность результатов анализа оценивали с помощью отраслевых стандартных образцов (ОСО) компании РУСАЛ, исключив из них ОСО, которые были использованы нами при построении градуировочных функций для определения Na_{Σ} и Al_{Σ} (табл. 7). Сопоставление результатов определения свободного глинозёма по формуле (5) с данными химического анализа показало, что расхождение случайно

($t=1,35 < t(0,05;18)=2$) и характеризуется коэффициентом вариации $V_M = 33\%$. Однако, основной вклад в величину V_M вносят результаты анализа трёх проб ОСО (К717, С460, К741). Если не принимать их во внимание, то значение V_M составит 10%. Полученная точность лучше методики химического (гравиметрического) определения глинозёма, внутрилабораторная прецизионность V_{RL} которой равна 16%.

Таким образом, полученная точность и экспрессность методики определения свободного глинозёма, разработанная методика имеет несомненное преимущество по сравнению с ранее используемой химической методикой.

Таблица 7

Сопоставление химического и рентгенофлуоресцентного определения свободного Al_2O_3

Шифр ОСО	Содержание компонентов, %						
	Na	Al	Ca	Mg	F	Al_2O_3	
						хим.	расчёт по ф. (5)
Б1907	25,5	14,1	3,64	1,56	53,8	2,76	2,73
Н803	27,5	13,6	3,99	0,50	53,1	2,63	2,62
Н824	26,6	14,2	3,80	0,71	53,5	2,75	2,98
Н1060	25,7	13,7	4,53	1,28	53,0	3,47	3,44
Н1150	25,3	14,4	4,21	0,93	54,1	2,34	2,45
Н1151	29,2	12,3	4,10	0,50	53,6	0,77	0,59
Н1257	25,6	13,9	4,92	0,54	53,5	2,62	2,58
К717	27,2	14,3	3,11	0,19	55,3	0,19	0,27
К741	27,8	14,5	2,72	0,16	54,3	1,68	1,98
К752	28,4	13,7	2,87	0,13	54,4	0,80	0,79
К775	26,7	15,3	2,96	0,14	53,7	2,89	2,89
К2014	26,8	14,0	4,29	0,26	52,7	3,51	3,52
К2017	29,0	12,9	3,36	0,24	53,7	1,07	1,09
К2058	28,4	13,0	3,83	0,29	53,7	1,32	1,34
С251	30,4	12,6	2,58	0,26	53,7	0,80	0,78
С350	26,9	15,2	2,69	0,23	53,0	3,88	3,77
С460	25,6	15,1	3,07	0,38	56,0	0,22	0,33
С1101	29,8	13,2	2,46	0,22	53,9	0,96	1,22
С2101	30,6	12,7	2,39	0,25	53,3	1,35	1,63

Разработанную методику применили при анализе проб электролитов Братского алюминиевого завода и Иркутского алюминиевого завода. В частности, её использовали при изучении вопроса рационального питания глинозёмом электролизёров. При этом отобрали пробы от четырёх ванн до обработки и спустя 1,5 ч после её проведения (табл. 8). Данные РФА показывают, что в ваннах № 362 и № 457 за этот период глинозём практически выработан, а в двух других его достаточно до следующего цикла питания электролизёров.

Таблица 8

Результаты анализа проб электролита, отобранных “до” и “после” ввода глинозёма в электролизёр

№ ванны	Период отбора	КО	Содержание компонентов, %						ΣC_i
			CaF ₂	MgF ₂	Na	Al	Al ₂ O ₃		
							хим.	расчет по ф. (5)	
362	До	2,335	7,14	1,01	23,99	13,25	1,80	2,25	91,7
	После	2,340	7,18	1,03	25,81	14,24	2,11	2,44	98,1
457	До	2,268	7,39	1,12	25,05	14,10	1,36	2,14	96,8
	После	2,270	7,31	1,12	25,26	14,26	1,93	2,26	97,5
458	До	2,347	7,34	0,90	25,41	14,11	2,77	2,65	96,7
	После	2,356	7,23	0,91	25,32	14,44	2,56	3,44	97,1
363	До	2,285	7,72	1,26	25,30	13,92	0,42	1,72	97,4
	После	2,308	7,44	1,15	25,33	14,45	3,15	3,05	97,6

Результаты химического и рентгенофлуоресцентного методов хорошо согласуются между собой ($V=10\%$) за исключением двух результатов (ванны 457 и 363).

Применение разработанной методики, благодаря экспрессности её результатов, позволяет технологам реально оценивать динамику изменения содержания глинозёма и проводить исследования по определению оптимальных систем питания электролизёров, что повышает эффективность ведения технологического процесса.

ВЫВОДЫ

Совершенствование аналитического контроля процесса получения алюминия состояло в улучшении его метрологического обеспечения, изыскании приёмов учёта одного из основных источников погрешности при РФА порошковых материалов (эффект микроабсорбционной неоднородности) и разработке методики оперативного определения свободного глинозёма в криолит-глинозёмных электролитах.

Основные результаты работы:

1. Определены точечные оценки метрологических характеристик повторяемости (V_r) и внутрилабораторной прецизионности ($V_{R,л}$) для девяти методик количественного химического анализа, в основу которых положены различные физические принципы. Сопоставление их с помощью соотношения $V_{R,л} = kV_r$ показало, что коэффициент k может изменяться в пределах от 0,5 до 3,8. Значения $k < 1$ имеют место при использовании тех методик, где на аналитический сигнал, независимо от времени и профессиональной подготовки оператора, действует фактор, вклад которого в погрешность результата анализа является доминирующим. При $k > 1$ установить причины изменения его значений и тем более закономерности не представилось возможным. Широта наблюдаемого диапазона значений k указывает, что определять одну метрологическую характеристику прецизионности, опираясь на известное значение другой, недопустимо.

2. Предложены алгоритмы для первичной аттестации и периодической поверки показателей качества работы спектральной аппаратуры. Они позволяют количественно оценивать стабильность работы отдельных узлов спектрометра. Алгоритмы представляют собой планы экспериментов и статистические приёмы обработки их результатов. Предложенные алгоритмы применили при поверке стабильности работы двух рентгенофлуоресцентных спектрометров и пламенного фотометра.

3. Проведены исследования по оценке возможности теоретического учёта эффекта МАН при рутинном РФА порошковых материалов. На основе собственных экспериментов и литературных данных установили, что содержание компонентов отдельных гранулометрических фракций может изменяться в 1,5-2 раза, что указывает на недопустимость использования при оценке эффекта МАН постоянного

среднего состава полидисперсной порошковой пробы, информацию о котором можно получить в процессе её рентгенофлуоресцентного анализа.

Выбор выражения интенсивности флуоресценции гетерогенного излучателя для учёта эффекта МАН зависит от наличия в нём эффекта обволакивания крупных «флуоресцирующих» зёрен мелкими частицами наполнителя. Изучение условий возникновения этого эффекта показало, что вследствие сложности процессов измельчения многокомпонентных материалов предсказать обволакивание одних частиц другими, опираясь на их различную прочность, не всегда возможно из-за действия других факторов.

Результаты исследований показали, что сложность предсказания эффекта обволакивания и нередко наблюдаемая переменность химического состава различных гранулометрических фракций, делает малоперспективным теоретический учёт эффекта МАН при рутинном РФА порошковых проб. Исследования эффекта МАН следует продолжать с целью познания его физической природы и использования полученных аналитических выражений интенсивности линий вторичного спектра при моделировании этапов разработки методик РФА гетерогенных материалов.

4. Предложен способ оперативного определения свободного глинозёма в криолит-глинозёмных электролитах, который можно реализовать одновременно с традиционным анализом проб этого продукта на такие показатели как криолитовое отношение (КО), CaF_2 , MgF_2 используя эту же аппаратуру при минимальных дополнительных трудозатратах. Проведены метрологические исследования разработанной методики: повторяемость результатов определения свободного Al_2O_3 характеризуется коэффициентом вариации $V_r=6$ %, внутрилабораторная прецизионность – $V_{RЛ}=8$ %, отклонение от результатов химического определения глинозёма в пробах ОСО характеризуется $V_M=10$ %. Применение разработанного оперативного способа контроля позволяет технологам оценивать динамику изменения содержания глинозёма, повысить экономическую эффективность технологического процесса за счёт совершенствования системы питания его сырьём, открывает перспективу прогнозирования времени наступления анодных эффектов, благодаря этому сократится объём выбросов вредных веществ.

Список цитируемой литературы

1. Смагунова А.Н. Алгоритмы оценивания случайной составляющей погрешности результатов количественного химического анализа вещества / А.Н. Смагунова, Л.И. Белых, Е.Н. Коржова, В.А. Козлов // Заводская лаборатория. – 2003. – Т. 69, № 2. – С. 59-64.
2. Пат. 2239172 Российская Федерация, Способ диагностики состояния двигателей / М.С. Гайдай, В.Г. Дроков, А.Д. Казмиров, Н.Н. Овчинин, Ю.Д. Скудаев.
3. МИ 2336-95. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания – Екатеринбург : УНИИМ, 1998 – 45 с.
4. Лисаченко Г.В. О влиянии размеров частиц на интенсивность рентгеновской флуоресценции в многокомпонентных порошковых материалах / Г.В. Лисаченко, Ю.В. Реутский // Заводская лаборатория. – 1980. – Т. 46, № 2. – С. 122-126.
5. Финкельштейн А.А. Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9800 ТАХА с дифракционным каналом: определение криолитового отношения алюминиевых ванн / А.Л. Финкельштейн, Н.М. Почуев, Л.Ю. Павлов и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67, №7. – С. 73-76.

Список публикаций по теме диссертации

1. Потапова Л.А. Установление метрологических характеристик методик определения кальция, магния и лития в электролите производства технического алюминия / **Л.А. Потапова**, В.Ю. Пономарёва // II-я Регион. науч.-техн. конф. : тезисы докладов, 21–22 окт. 2004 г. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2004. – С. 118-119.
2. Потапова Л.А. Проблемы определения концентрации глинозема в электролите / **Л.А. Потапова**, А.В. Кюн, С.Д. Паньков // III Регион. науч.-техн. конф. : тезисы докладов, 20-21 окт. 2005 г. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2005. – С. 99-100.
3. Смагунова А.Н. Влияние условий подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу на эффект микроабсорбционной неоднородности /А.Н. Смагунова, С.Д. Паньков, **Л.А. Потапова** и др. // V Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу : тезисы докладов, 30 мая – 02 июня 2006 г. – Иркутск : Институт геохимии СО РАН, 2006. – С. 58.

4. Потапова Л.А. Определение и сопоставление оценок метрологических характеристик прецизионности результатов анализа / **Л.А. Потапова**, А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова, В.Г. Дроков, С.Д. Паньков // V Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу : тезисы докладов 30 мая – 02 июня 2006 г. – Иркутск : Институт геохимии СО РАН, 2006 - С. 85.
5. Мухетдинова А.В. Способы оценки массовой доли глинозема в электролите / А.В. Мухетдинова, А.В. Кюн, В.Ю. Пономарёва, Н.В. Гончарова, **Л.А. Потапова** // IV Региональная научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности : тезисы докладов 26-27 окт. 2006 г. – Иркутск : ОАО СибВАМИ, 2006 - С. 83–85.
6. Потапова Л.А. Рентгенофлуоресцентный метод анализа в контроле технологических процессов производства алюминия / **Л.А. Потапова**, С.Д. Паньков, А.Н. Смагунова // IV Региональная научно-техническая конференция молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности : тезисы докладов 26-27 окт. 2006 г. – Иркутск : ОАО СибВАМИ, 2006 - С. 85–89.
7. Кюн А.В. Проблемы определения массовой доли глинозема в электролите / А.В. Кюн, **Л.А. Потапова**, В.Ю. Пономарёва и др. // Электротехнология легких металлов : сб. науч. тр. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2006. – С. 254-258.
8. Полякова С.В. Зависимость эффекта микроабсорбционной неоднородности от условий подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу / С. В. Полякова, **Л.А. Потапова** // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы VIII Всерос. науч.-практ. конф. студентов и аспирантов, 14-15 мая 2007 г. – Томск, 2007. – С. 228-229.
9. Смагунова А.Н. Сопоставление метрологических характеристик прецизионности методик количественного химического анализа / А.Н. Смагунова, **Л.А. Потапова**, О.М. Карпукова и др. // Заводская лаборатория. – 2007. – Т. 73, № 6. – С. 68-72.
10. Паньков С.Д. Рентгенофлуоресцентный анализ в контроле технологических процессов производства глинозема и алюминия / С.Д. Паньков, **Л.А. Потапова**, А.Н. Смагунова // Алюминий Сибири : материалы XIII Междунар. конф., 11-13 сент. 2007 г. – Красноярск, 2007. – С. 438-441.
11. Потапова Л.А. Разработка экспрессного способа оценки содержания глинозема в электролите с использованием существующего аналитического оснащения ЦЗЛ /

- Л.А. Потапова**, С.Д. Паньков // V Республ. науч.-техн. конф. молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности, 30-31 окт. 2007 г. : тезисы докладов. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2007. – С. 99-102.
12. Потапова Л.А. Рентгенофлуоресцентный анализа электролита / **Л.А. Потапова**, С.Д. Паньков. // V Республ. науч.-техн. конф. молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности, 30-31 окт. 2007 г. : тезисы докладов. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2007. – С. 108-109.
13. Потапова. Л.А. Зависимость эффекта микроабсорбционной неоднородности от условий подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу / **Л.А. Потапова**, С.В. Полякова, А.Н. Смагунова. // V Республ. науч.-техн. конф. молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности, 30-31 окт. 2007 г. : тезисы докладов. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2007. – С. 111-113.
14. Смагунова А.Н. Влияние условий подготовки проб к рентгенофлуоресцентному анализу на эффект микроабсорбционной неоднородности / А.Н. Смагунова, **Л.А. Потапова**, У.В. Ондар, С.Д. Паньков и др. // Журн. аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 8. – С. 795-801.
15. Смагунова А.Н. Алгоритмы для метрологической аттестации спектральной аппаратуры / А.Н. Смагунова, **Л.А. Потапова**, А.Л. Финкельштейн // Аналитические приборы : материалы III Всерос. конф. 22-26 июня 2008 г. – Санкт-Петербург, 2008. – С. 199.
16. Потапова Л.А. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения примесей в анодной массе / **Л.А. Потапова**, Ю.Н. Репникова, С.Д. Паньков // VI Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу с междунар. участием : материалы, 5-10 окт. 2008 г. – Краснодар, 2008. – С. 103.
17. Смагунова А.Н. Комплект алгоритмов проверки качества работы спектральной аппаратуры / А.Н. Смагунова, **Л.А. Потапова**, А.Л. Финкельштейн, С.Д. Паньков // Применение анализаторов МАЭС в промышленности : материалы IX Междунар. симпозиума, 19-22 авг. 2008 г. – Новосибирск, 2008. – С. 39-47.
18. Смагунова А.Н. Комплект алгоритмов проверки качества работы спектральной аппаратуры / А.Н. Смагунова, **Л.А. Потапова**, А.Л. Финкельштейн, С.Д. Паньков // Заводская лаборатория. – 2009. – Т. 75, № 4. – С. 63-69.

19. Мухетдинова А.В. Совершенствование методики определения массовой доли глинозёма в электролите / А.В. Мухетдинова, В.Ю. Пономарёва, А.В. Кюн, Н.В. Гончарова, Н.Н. Кислова, **Л.А. Потапова** // VI Всерос. науч.-техн. конф. молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности, 30-31 окт. 2008 г. : тезисы докладов. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2008. – С. 62-65.
20. Потапова Л.А. Алгоритмы для метрологической аттестации спектральной аппаратуры / **Л.А. Потапова**, С.Д. Паньков // VI Всерос. науч.-техн. конф. молодых учёных и специалистов алюминиевой и электродной промышленности, 30-31 окт. 2008 г. : тезисы докладов. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2008. – С. 137-139.
21. Пат. 2358041 Российская Федерация, МПК С25С 3/06 (2006.01). Способ определения содержания оксида алюминия в электролите / С.Д. Паньков, **Л.А. Потапова**, А.В. Таскина, А.Н. Смагунова ; заявитель и патентообладатель ОАО «СибВАМИ». - опубл. 10.06.09, Бюл. № 16. – 6 с.

Автор выражает искреннюю благодарность за всестороннюю помощь и поддержку зав. лаб. физических и химических методов анализа ОАО «СибВАМИ», к.т.н. С.Д. Панькову, которому принадлежит идея алгоритма определения свободного глинозёма в электролите.