

## Использование метода МП-АЭС для производственного контроля состава электролитов при аффинаже цветных металлов

ECA-A-6-02-02-16

Алексей Морев, химик-исследователь  
Ольга Виноградова, к.х.н.  
начальник отдела исследований и разработок  
ООО «ECA Сервис», Санкт-Петербург

25.04.2016

Agilent 4200 (4210) МП-АЭС

В работе продемонстрированы возможности атомно-эмиссионного спектрометра 4200 МП-АЭС (Agilent) для контроля состава электролитов, используемых в электролитическом аффинаже никеля. Предложенная процедура отличается простотой реализации, что является необходимым требованием при организации экспресс-контроля в составе производственной линии. Имеющиеся матричные влияния, связанные с многокомпонентным составом смеси и достаточно большими концентрациями фоновых элементов, удается устранить с помощью коррекции матричного состава градуировочных растворов. Отработку процедуры измерений проводили на примере растворов электролитов, после электролитической рафинации никелевых анодов. В качестве дополнительного объекта выступал раствор кобальта после его очистки от марганца; подобные растворы после прохождения дополнительных стадий очистки используются в качестве сырья для получения кобальта огневым способом.

### Введение

В настоящее время наиболее распространенным способом очистки черного никеля является электролитическое рафинирование, которое позволяет получать металл высокого качества и обеспечивает условия для выделения ценных спутников никеля в шлам.

Электролитическое рафинирование никеля проводят в электролизных ваннах ящичного типа. Для электролиза никелевых анодов применяют сульфат-хлоридные электролиты, содержащие: 70 – 110 г/л  $\text{Ni}^{2+}$ ; 20 – 25 г/л  $\text{Na}^+$ ; 40 – 80 г/л  $\text{Cl}^-$ ; 110 – 160 г/л  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 4 – 6 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Поскольку получение чистых катодных осадков осуществляется отделением катодного пространства от общего объема электролита с помощью катодных диафрагм и особой системы циркуляции электролита, загрязненный электролит (анолит) необходимо непрерывно выводить из ванн на обязательную очистку от железа, кобальта, меди и ряда других примесей [1]. Аналитический контроль за качеством очистки анолита от примесей позволяет повысить качество выпускаемого товарного первичного никеля, а также позволяет судить о более полной переработке сопутствующих металлов — кобальта и меди. Метод МП-АЭС является удобным решением для потокового контроля качества анолитов, как в составе автоматизированных систем пробоотбора и аналитического контроля, так и в качестве самостоятельного анализатора в арсенале заводской лаборатории.



Agilent 4200 МП-АЭС

### Экспериментальная часть

#### Оборудование

Измерения проводили на спектрометре Agilent 4200 МП-АЭС (допустимо использование более поздних моделей спектрометра, например, модели Agilent 4210 МП-АЭС). Подача газов обеспечивалась генератором азота со встроенным компрессором — Genius 3055, PEAK Scientific.

Параметры измерений элементов приведены в таблице 1.

Параметр	Значение				
	Co	Fe	Cu	Ni	Mn
Длина волны, нм	340,512 384,547	371,993	324,754 327,395	305,082	403,307 403,449
Тип коррекции фона	«лево и право»	«лево»	авто	«лево и право»	авто
Тип распылителя	концентрический				
Тип распылительной камеры	двухходовая				

Параметр	Значение				
	Co	Fe	Cu	Ni	Mn
Трубки перистальтического насоса для ввода пробы	white / white				
Трубки перистальтического насоса для слива пробы	blue / blue				
Скорость насоса, об/мин	15				
Время чтения, с	3				
Число измерений	3				
Время на подачу образца в камеру, с	9				
Время стабилизации, с	15				
Ускоренная подача образца в камеру	включено				

Таблица 1. Параметры измерения элементов.

Для кобальта, в зависимости от его содержания в пробе, необходимо использовать различные длины волн; для меди и марганца дополнительные характеристические линии являются референсными и могут применяться для контроля измерений.

### Образцы

Исследования проводили на примере анолитов, прошедших очистку в пачуках и цементаторах, а также на примере раствора кобальта после очистки от марганца.

### Реактивы

- Кобальт (II) сернокислый 7-водный, ч.д.а. по ГОСТ 4462-78;
- Железа (III) хлорид 6-водный, ч.д.а. по ГОСТ 4147-74;
- Никеля (II) хлорид 6-водный, ч.д.а. по ГОСТ 4038-79;
- Медь (II) сернокислая 5-водная, ч.д.а. по ГОСТ 4165-78;
- Кислота соляная, Ос.ч. 7-4 по ГОСТ 14261-77;
- Вода 1 степени чистоты по ГОСТ 52501-2005.

### Обсуждение результатов

Матричное содержание никеля в растворах анолитов П-6 и Ц-409 достаточно высоко и составляет 70 и 74 г/л соответственно. В то же время, в образце раствора кобальта после его очистки от марганца (проба 3, таблица 3) помимо ионов кобальта  $Co^{2+}$  — 52,6 г/л, может содержаться достаточно большое количество ионов  $Na^+$ , причем концентрация последних непрерывно меняется в ходе производственного цикла. Высокая засоленность проб может приводить к сложностям при анализе растворов, в том числе исказить результаты количественного определения содержания элементов, за счёт спектральных помех и наложения аналитических линий. Кроме того, необходимо снижать аэрозольную нагрузку на плазму, поскольку высокое содержание солей является причиной отложений и, как следствие, разрушения инжектора горелки. Для устранения данных эффектов в ходе работе применяли, как минимум, 20-кратное разбавление исходных растворов. Для этого пробу электролита тщательно перемешивали, затем пипеткой отбирали аликвоту объемом 5 см<sup>3</sup>, переносили в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводили до метки раствором соляной кислоты (1:5).

Градуировочные растворы кобальта, меди, железа, никеля и марганца готовили из соответствующих солей металлов разведением разбавленной соляной кислотой (1:5). Диапазон градуировочных растворов для Mn — от 0 до 2 мг/л, для Co — от 0 до 20 мг/л, для Ni — от 0 до 300 мг/л, для Cu — от 0 до 4 мг/л, для Fe — от 0 до 30 мг/л.

В качестве оптимального типа аппроксимации калибровочной кривой выбрали рациональный тип нелинейной аппроксимации с помощью программного обеспечения MP Expert.

Элемент	Длина волны	Коэффициент корреляции
Mn	403,307	0,999
	403,449	0,999
Co	340,512	0,999
	384,547	0,999
Ni	305,082	1,000
Cu	324,754	0,999
	327,395	0,999
Fe	371,993	0,999

Таблица 2. Данные по калибровочным кривым.

Измерения для каждого элемента выполняли в условиях повторяемости — анализировали две пробы электролита в трех повторностях для каждого элемента. Относительное СКО измерений составляло менее 3 %, что является показателем стабильности аналитических сигналов прибора.

Спектры для элементов представлены на рисунке 1.

На примере характеристической линии Cu 324,754 нм (рис. 1) продемонстрировано, как метод поправки на фон в режиме «авто» справляется со спектральным наложением линии Fe 324,838 нм; полученное значение концентрации меди при этом идентично значению на характеристической линии Cu 327,395 нм. Характеристические линии Mn представлены дублетом.

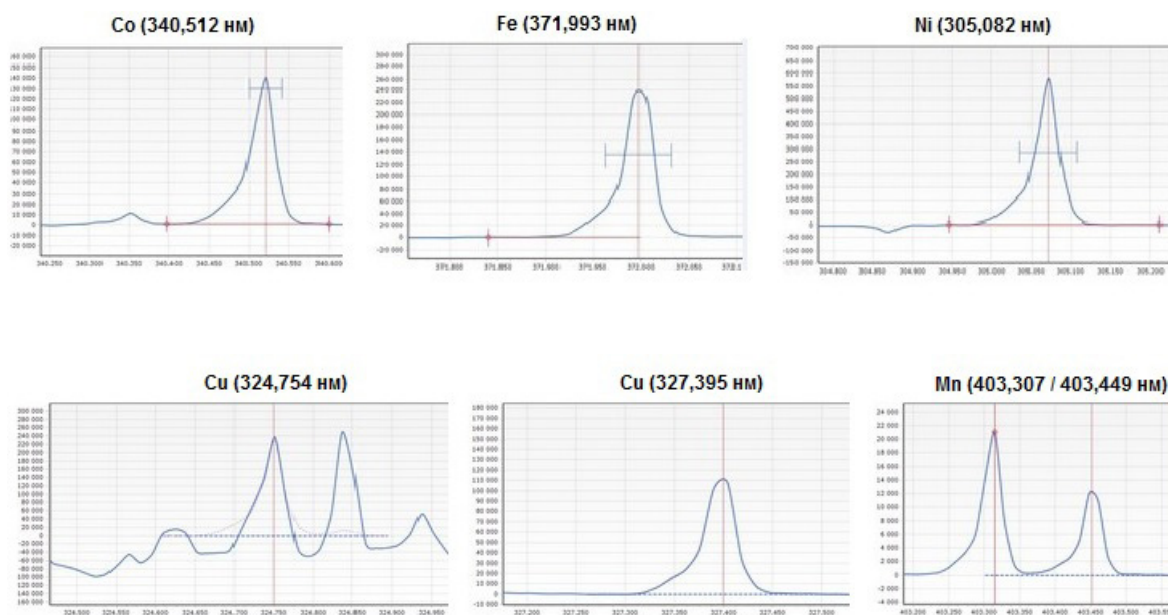


Рисунок 1. Спектры элементов, полученные при анализе рабочих проб.

Полученные результаты сопоставляли с результатами заводской лаборатории цеха электролиза никеля, где анализ

проводился рентгеноспектральным методом. Результаты сравнительного анализа представлены в таблице 3.

№ пробы	Наименование пробы	Определяемый элемент	Содержание элементов, г/л	
			Референтные значения РСА ЦЭН	4200 МП-АЭС
1	Анолит П-6	Co	0,017 ± 0,008	0,022
2	Анолит Ц-409	Co	0,34 ± 0,03	0,34
		Cu	0,041 ± 0,008	0,042
		Fe	0,52 ± 0,03	0,53
3	Раствор очистки от Mn № 3	Ni	4,52 ± 0,80	2,94
		Mn	0,018 ± 0,007	0,026

Таблица 3. Сравнительный анализ проб.

Как видно из таблицы 3, наличие никеля в качестве основного матричного компонента в растворах анолитов (пробы 1 и 2) не оказывает существенного влияния на результат измерений методом МП-АЭС; это подтверждает хорошая корреляция полученных значений с референтными значениями заводской лаборатории.

Для раствора очистки от марганца (проба 3) высокое матричное содержание элементов приводит к искажению результатов определения концентрации целевых аналитов, поэтому необходимо применять дополнительные меры для компенсации данного влияния. В рамках проведенной работы для анализа пробы 3 увеличивали степень разбавления пробы до 50 раз; в качестве раствора для разведения использовали раствор соляной кислоты (1:5). Кроме того, для компенсации матричного влияния кобальта готовили отдельную серию градуировочных растворов никеля и марганца в диапазонах, указанных выше, с матричным содержанием кобальта 1000 мг/л. Скорректированные результаты измерений представлены в таблице 4. Из данной таблицы видно, что проведенные

операции помогли скомпенсировать матричные эффекты, вызванные наличием кобальта: значения содержания элементов коррелируют с референтными значениями в пределах допустимых интервалов. Однако, по-прежнему присутствует занижение концентрации никеля, что может быть обусловлено депрессией ионов Ni в плазме за счет большой концентрации электронов, образующихся при ионизации натрия. Компенсация матричного влияния ионов натрия представляется достаточно трудоемкой задачей для целей экспрессного производственного контроля, т.к. концентрация натрия постоянно меняется в ходе производственного процесса. В этом случае необходимо выполнять постоянный «онлайн» контроль содержания натрия и периодически проводить построение новой градуировочной характеристики с изменением состава градуировочных растворов, фоновое содержание ионов натрия в которых будет соответствовать их содержанию в анализируемом объекте.

№ пробы	Наименование пробы	Определяемый элемент	Содержание элементов, г/л	
			Референтные значения РСА ЦЭН	4200 МП-АЭС
3	Раствор очистки от Мп № 3	Ni	4,52 ± 0,80	3,76
		Mn	0,018 ± 0,007	0,024

Таблица 4. Скорректированные результаты измерений пробы №3 с учётом матричного влияния ионов  $Co^{2+}$ .

## Заключение

Спектрометр Agilent МП-АЭС 4200 является удобным решением для теххимического контроля очистки электролитов от примесей и может выступать в качестве альтернативы рентгеноспектральным спектрометрам, установленным на линиях аналитического контроля. Представленный подход использования метода МП-АЭС в тандеме с автоматизированными системами пробоотбора обеспечивает удобный и быстрый метод анализа. Тем не менее при автоматизированном контроле стоит учитывать факт занижения сигналов определяемых элементов для некоторых видов растворов с высоким матричным содержанием щелочных металлов за счет депрессии эмиссии ионов целевых элементов. Среди преимуществ метода МП-АЭС стоит отметить более безопасную работу по сравнению с РСА, поскольку в конструкции спектрометра нет рентгеновской трубки. При этом

применение азота, получаемого из генератора в качестве рабочего газа для МП-АЭС, значительно уменьшает затраты на анализ. Все это позволяет рассматривать МП-АЭС как удобное решение при организации аналитического контроля растворов электролитов не только заводских электролизных цехов, но и в гальванотехнике.

## Список литературы

1. Уткин Н. И. *Металлургия цветных металлов.* — М. *Металлургия*, 1985 г. — 440 с.