

---

---

## НЕФТЬ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 66.06

**Р. А. \*АУБАКИРОВА<sup>1</sup>, Г. Ж. МУХАМЕТКАЛИЕВА<sup>1</sup>, Ж. Т. БАГАШАРОВА<sup>2</sup>,  
Г. К. ДАУМОВА<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Восточно-Казахстанский государственный университет  
им. С. Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан*

<sup>2</sup>*Казахский национальный университет им. аль-Фараби  
РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья  
Республики Казахстан», г. Алматы, Казахстан*

<sup>3</sup>*Восточно-Казахстанский государственный технический университет им.  
Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан*

### **АНАЛИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА СОДЕРЖАНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ**

*В статье представлены результаты анализа электролита цинкового производства на содержание фторид-иона, затрудняющего сдирку с катодов. Построена градуировочная характеристика потенциометрического определения содержания фторид-иона и проведена ее метрологическая обработка.*

**Ключевые слова:** анализ, цинковый электролит, фторид-ион, потенциометрия, градуировочная характеристика.

*Мақалада мырыш өндірісінің электролитінің катодтардан ығыстырылуын қиындататын фторид-ионның құрамына талдау нәтижелері берілген. Фторид-ионның құрамын потенциометрлік анықтаудың градуирлеу сипаттамасы жасалып және оның метрологиялық өңдеуі жүргізілді.*

**Түйін сөздер:** талдау, мырыш электролиті, фторид-ион, потенциометрия, градуирлеу сипаттамасы.

*The article presents the results of the analysis of zinc production electrolyte for the content of fluoride ion, which makes it difficult to strip cathode zinc from aluminum cathodes using the potentiometry method. A calibration characteristic of the potentiometric determination of the fluoride ion content was constructed and its metrological processing was carried out.*

**Key words:** analysis, zinc electrolyte, fluoride ion, potentiometry, calibration characteristic.

Качество продукции, выпускаемой металлургическими предприятиями, определяется во многом результатами химического анализа как металлов и сплавов, так и вспомогательного сырья. Современные методики анализа должны обеспечивать относительно быстрое и экономичное определение нормируемых компонентов с высокой воспроизводимостью и правильностью.

В лабораториях металлургических предприятий для анализа сырья и материалов применяли преимущественно гравиметрические, титриметрические и спектрофотометрические методы [1]. Эти методы не отличаются высокой селективностью, требуют индивидуальных подходов к пробоподготовке, что ведет к значительным затратам реагентов и времени.

В работе предлагается определять содержание примесей с помощью электрохимического метода.

Электрохимический метод (далее ЭХА), имеющий хорошие метрологические характеристики и позволяющий определять как макро-, так и микроконцентрации компонентов, положительно зарекомендовал себя при анализе металлов и сплавов. ЭМА характеризуются высокой чувствительностью и селективностью, воспроизводимостью и правильностью результатов, быстротой и простотой химической подготовки, возможностью одновременного определения нескольких компонентов. Процессы легко программируются и автоматизируются. Эти особенности ЭХА и создание многоцелевой автоматизированной аппаратуры привели к широкому использованию их в анализе и исследовании. В металлургии ЭМА решают задачи определения большого числа элементов в самых широких диапазонах, начиная от  $10^{-6}$  до  $10^{-7}$  % и кончая определением основных компонентов.

Большой интерес представляют ЭХА для определения в цинковых электролитах вредной примеси фторид-иона, накапливающегося в цинковых растворах в количестве до 50–100 мг/л. В присутствии фтора в электролите возникает «трудная» сдирка катодного осадка цинка с алюминиевых катодов, а также получает развитие «дырочная» структура катодного осадка и разрушаются свинцовые аноды, что приводит к загрязнению катодного цинка свинцом [2].

Поэтому разработка методики определения содержания фторид-иона потенциометрическим методом в нейтральных электролитах цинкового производства ТОО «Казцинк» представляет весьма актуальную задачу. Измерения массовой доли фтора выполнены потенциометрическим методом, основанным на определении концентрации ионов фтора в ацетатно-цитратном буферном растворе с pH 5,7–5,9 по измерению потенциала измерительного электрода (индикаторный электрод) ион (фторид) – селективного. Для разработки методики было необходимо откалибровать титратор серии T50 компании MettlerToledo, построить и статистически обработать градуировочные характеристики определения фторид-иона потенциометрическим методом, провести метрологическое обоснование разработанной методики.

Для определения были приготовлены градуировочные растворы (ГР) с использованием СО (раствор фторид-ионов с концентрацией аналита  $190 \text{ мг/дм}^3$ ). Данные, необходимые для построения градуировочной характеристики (ГХ), указаны в таблице 1.

**Таблица 1** – Результаты потенциометрического определения фторид-иона в градуировочных растворах

N	1	2	3	4
C (F), мг/дм <sup>3</sup>	10,504	98,935	189,989	1005,95
E, мВ	5,5	28,6	36,7	120,2

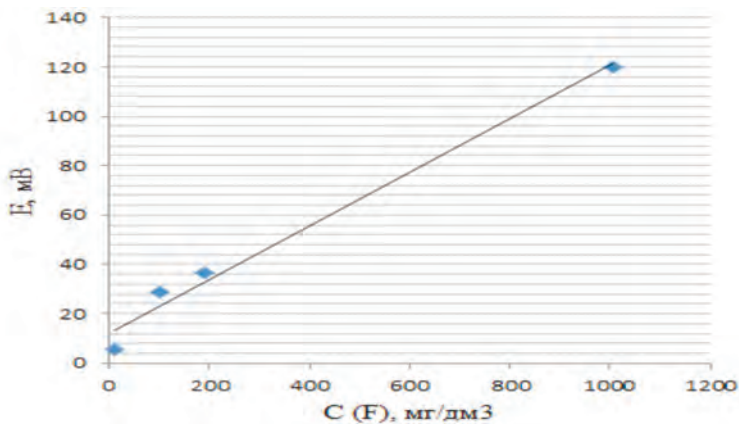
Примечание:

1) N – номер градуировочного раствора;

2) C(F) – содержание фтора в N-ом градуировочном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

3) E – среднее значение потенциала, мВ.

Используя полученные значения, построили градуировочную характеристику, отражающую зависимость потенциала от концентрации фторид-ионов в градуировочном растворе (мг/дм<sup>3</sup>) (рисунок 1).



**Рисунок 1** – Зависимость потенциала от концентрации фторид-ионов в градуировочном растворе для потенциометрического анализа

Статистическую обработку градуировочной характеристики проводили в соответствии с РМГ 54-2002 [3]. Построение линейной ГХ сводят к оценке коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении вида (1).

$$y = a + bx \quad (1)$$

Для сравнения погрешностей исходных данных вычисляют отношения относительных стандартных отклонений  $\gamma_n$  по формуле (2).

$$\gamma_n = \frac{S_{x_n} | \bar{y}_n |}{S_{y_n} | x_n |} \quad (2)$$

Алгоритм оценки коэффициентов ГХ и ее вид выбирают в зависимости от соотношений погрешностей величин  $x_n$  и  $y_n$ , т.е. в зависимости от среднеарифметического значения  $\bar{\gamma}$  по формуле (3).

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \gamma_n \quad (3)$$

Так как среднеарифметическое значение относительных стандартных отклонений  $\gamma \leq 0,4$ , градуировочную характеристику определяли методом наименьших квадратов.

Сравнивая полученное значение  $V_y$  со значением квантиля  $F$  – распределения со степенями свободы  $V_1 = N - 2$  и  $V_2 = N(J - 1)$  при выполнении условия  $V_y \leq F(V_1, V_2)$ , принимают гипотезу о линейности ГХ.

Метрологическое обоснование разработанной методики проводили с позиций погрешности. Традиционный подход к оцениванию показателей качества методики основан на оценивании стандартного отклонения в условиях повторяемости и воспроиз-

водимости, характеризующего случайную погрешность, а также смещения результата анализа как характеристики систематической погрешности. Показатели прецизионности, правильности и точности методики оценивали согласно РМГ 61-2003 [4].

Для определения доверительных границ погрешности результата измерения доверительную вероятность  $P$  принимали равной 0,95. При оценке правильности в пределах всего диапазона определяемых содержаний компонента был использован стандартный образец. Полученные результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2** – Результаты оценивания показателей точности методики потенциометрического определения содержания фторид-иона в нейтральных электролитах цинкового производства

Массовая доля определяемого компонента	Показатель сходимости $\sigma_{\text{сх}}(\Delta)$	Показатель воспроизводимости $\sigma(\Delta)$	Показатель точности $\pm\Delta$
от 40,0 до 80,0 вкл. 2,5	2,8	5,5	
св. 80,0 « 160,0»	3,8	4,2	8,2

Таким образом, на основании проведенного комплекса исследований были получены следующие результаты:

- 1) проведена калибровка титратора серии T50 компании MettlerToledo;
- 2) построена градуировочная характеристика потенциометрического определения содержания фторид-иона и проведена ее статистическая обработка;
- 3) оценены точностные характеристики методики выполнения измерений массовых содержаний фторид-иона.

Практическая значимость работы заключается в возможности аттестации разработанной методики метрологической службой УК МК ТОО «Казцинк» и внедрения ее в практику аналитической лаборатории предприятия.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Марченко Н.В. Металлургия цветных металлов [Электронный ресурс]: электрон. учеб. пособие / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрандт. – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 394 с.

2 Егоров В.В. Исследование и разработка технологии очистки растворов цинкового производства от фторид-ионов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Екатеринбург, 2018.

3 РМГ 54-2002. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов. – Введ. 2004-07-01. – М. : Изд-во стандартов, 2004. – 9 с.

4 РМГ 61-2003. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Введ. 2005-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 38 с.