

УДК 549.08

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДАМИ КАЛИБРОВОК И РИТВЕЛЬДА<sup>1</sup>

© А. Г. Штукенберг<sup>2</sup>, Л. Н. Максимова<sup>3</sup>, С. Н. Архипов<sup>3</sup>, Л. А. Пьянкова<sup>3</sup>

*Статья поступила 15 апреля 2016 г.*

Приведено сравнение характеристик электролитов, полученных методами химического и рентгенофазового анализов (методы калибровок и Ритвельда). Показана надежность метода калибровок, используемого при количественном анализе на дифрактометре «Дифрей-402». Результаты количественного фазового анализа образцов, не содержащих литий и имеющих криолитовое отношение  $KO < 2,5$ , хорошо коррелируют с данными химического анализа. Для калиевых и литиевых электролитов с  $KO > 2,5$  существующие представления о фазовом составе требуют пересмотра, поскольку анализ ториевым методом дает завышенную оценку  $KO$ , а вычисление обычного  $KO$  не учитывает натрий-калиевых и литиевых фаз.

**Ключевые слова:** криолитовое отношение; рентгенофазовый анализ электролитов; метод калибровок; метод Ритвельда.

Контроль вещественного состава электролитов — одна из важных задач при оптимизации процесса производства алюминия. Количественный рентгенофазо-

вый анализ, как наиболее удобный и оперативный, позволяет определять концентрации отдельных фаз электролита и на основании этого — вычислять криолитовое отношение ( $KO$ ), концентрации фторидов кальция, магния, а в ряде случаев — лития и калия.

Для количественного фазового анализа используют несколько методик. Наибольшее распространение получил метод калибровок, при котором по стандартным образцам, состав которых надежно определен другими, прежде всего, чисто химическими методами,

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной поддержке национального проекта «Инновационная образовательная среда в классическом университете (пилотный проект «Молекулярная геохимия»)».

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: shtukenberg@mail.ru

<sup>3</sup> АО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: difray@sinstr.ru

строят градуировочные зависимости доли той или иной фазы от интенсивности дифракционных линий [3]. В случае электролитов метод реализуется достаточно просто, так как у анализируемых фаз присутствует по крайней мере одна надежно измеряемая дифракционная линия, а фазы характеризуются стехиометрическим составом и близкими массовыми коэффициентами поглощения. Недостаток метода — необходимость приготовления большого количества стандартных образцов (для каждого типа электролита требуются свои образцы). В несколько измененном варианте его используют при анализе составов электролитов [1, 4, 5].

Другая применяемая методика количественного фазового анализа электролитов — безэталоный метод Ритвельда, основанный на подборе параметров таким образом, чтобы рассчитанная по кристаллическим структурам фаз дифрактограмма максимально соответствовала экспериментальной дифрактограмме. Метод не требует использования стандартных образцов, но предполагает анализ дифрактограммы хорошего качества и плохо поддается автоматизации.

Цель работы — сравнение характеристик электролитов, полученных химическим и рентгенофазовым

анализами с применением методов калибровок и Ритвельда.

Исследовали аттестованные стандартные образцы предприятий (СОП) (как обычные Na – Al – Mg – Ca – F, так и дополнительно содержащие калий и литий) (табл. 1, 2).

*Количественный фазовый анализ электролитов методом калибровок* на настольном дифрактометре «Дифрей-402» предполагает измерение концентраций кристаллических минеральных фаз в охлажденной пробе электролита по интегральной интенсивности их аналитических дифракционных линий. Каждая фаза, участвующая в расчете КО, представлена на регистрируемом участке дифрактограммы хотя бы одной аналитической линией. Поскольку массовые коэффициенты поглощения фаз близки друг к другу, то принимают, что интегральная интенсивность линии фазы просто пропорциональна ее содержанию в пробе.

Интегральную интенсивность рассчитывают аппроксимацией профиля линии функцией Гаусса. Для каждой фазы строят регрессионную зависимость интегральной интенсивности подходящей аналитической линии от содержания фазы в стандартных образцах. На рис. 1 приведен калибровочный график зависимости содержания криолита от интегральной интен-

**Таблица 1.** Фазовый состав электролитов, определенный методами калибровок с использованием дифрактометра «Дифрей-402» (числитель) и Ритвельда (знаменатель) ( $R_p$  и  $R_{wp}$  — факторы несоответствия, характеризующие достоверность расчета дифракционного профиля методом Ритвельда)

	Образцы														Образцы из [1]	
	Кандалакшского завода					Надвоицкого завода									С363	Н1150
	Каз 3	Каз 7	Li 4	Li 6	Li 7	Наз 1	Наз 3	Наз 3а	Наз 4	Наз 6	Наз 7	Наз 8	Наз 9			
Криолит	53,2	53,1	49,3	Н.о.	48,8	52,6	63,5	63,5	68,1	73,7	69,8	80,0	75,5	24,4	50,6	
	56,06	55,45	61,69	53,49	60,88	53,27	64,73	66,07	68,61	77,17	74,51	83,40	86,83	22,34	53,05	
Хиолит	19,4	20,2	19,0	Н.о.	18,0	32,1	19,2	19,2	14,5	9,1	8,3	6,8	2,5	61,3	19,6	
	21,36	19,67	19,93	22,23	19,49	30,81	19,05	17,36	15,28	7,27	8,75	5,92	1,52	65,70	19,59	
Веберит	8,46	10,75	11,57	Н.о.	12,69	3,3	4,7	4,7	7,8	3,0	9,16	2,7	2,0	3,2	8,8	
	7,82	8,64	5,28	9,32	5,85	2,39	3,21	4,10	2,27	2,43	3,48	1,38	0,94	2,24	7,60	
Флюорит	0,3	1,1	7,23	7,33	7,22	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	0	0	
	0,34	1,29	6,97	7,44	6,89	0,49	1,90	1,64	3,80	0,88	2,41	5,58	6,02	0,12	0,11	
Са <sub>1,5</sub> -криолит	12,70	9	0	Н.о.	0	12,67	10,8	10,8	7,5	8,12	7,1	1,5	1,1	9,2	16	
	13,10	11,48	0	0	0	11,20	9,55	9,56	6,05	8,73	6,87	1,43	1,08	9,25	17,93	
Са <sub>1,0</sub> -криолит	0	0	0	Н.о.	0	0	0	0	0	4,4	0	0	0	0	1,5	
	0	1,70	0	0	0	0	0	0	0	2,49	0,4	0,38	Сл.	0,32	0,58	
Корунд	Н.о.	Н.о.	2,93	0	2,98	2,18	1,7	1,7	3,02	1,1	2,49	2,81	1,08	0,46	0,74	
	1,33	1,77	2,31	3,81	1,85	1,85	1,56	1,27	2,41	1,04	2,07	1,92	0,99	0,04	1,14	
Эльпассолит	0	0	3,22	Н.о.	3,0	0	0	0	3,08	0	3,08	0	3,33	0	0	
	0	0	1,98	1,54	3,20	0	0	0	1,59	0	1,91	0	2,63	0	0	
Симмонсит*	0	0	9,35	Н.о.	12,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	1,84	2,18	1,83	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
$R_p$ , %**	8,35	6,31	8,93	8,28	10,7	5,84	5,16	6,14	6,99	6,60	9,29	9,65	6,45	5,48	5,26	
$R_{wp}$ , %**	11,2	8,46	13,2	12,2	16,0	7,58	6,66	7,89	9,74	8,64	13,0	12,9	2,63	6,95	6,81	

\* В методе калибровок за концентрацию симмонсита принимали сумму концентраций обеих литиевых фаз, а в методе Ритвельда рассчитывали только концентрацию основной литиевой фазы — симмонсита.

\*\* Факторы вычисляли по всем точкам профиля с ненулевыми Брегговскими вкладами.

**Примечание.** Н.о. — не определялся; Сл. — следы.

сивности его аналитической линии, построенный по пробам СОП электролитов.

При близости массовых коэффициентов поглощения градуировочный график представляет собой прямую. Плотности основных (>10 %) фаз электролита различаются друг от друга не более 3 % (табл. 3), что определяет линейную зависимость массовой концентрации от интенсивности криолитовой линии. Полученные калибровочные зависимости далее используют для количественного определения фазового состава анализируемых проб по измеренным интенсивностям их аналитических линий. Если на измеряемую аналитическую линию накладывается линия другой

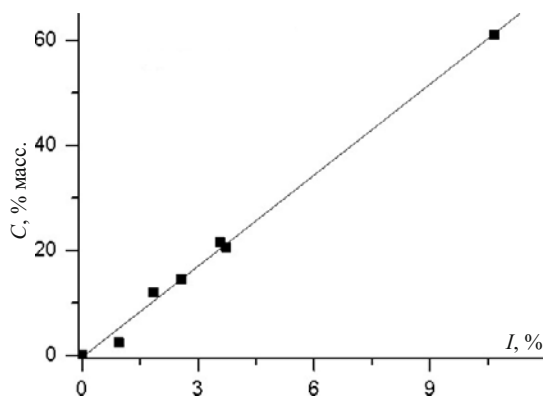


Рис. 1. Зависимость концентрации криолита (C) от интенсивности его аналитической линии (I)

Таблица 2. Рассчитанные и аттестованные характеристики электролитов

	Каз 3	Каз 7	C363	H1150	Наз 1	Наз 3	Наз 3а	Наз 4	Наз 6	Наз 7	Наз 8	Наз 9	Li 4	Li 6	Li 7
<b>Аттестованные характеристики</b>															
CaF <sub>2</sub> , %	6,36	6,45	4,86	8,20	5,77	6,37	6,37	6,64	5,87	5,86	6,49	6,52	7,23	7,33	7,22
MgF <sub>2</sub> , %	2,28	2,33	0,85	2,39	0,9	1,37	1,37	2,11	0,86	2,47	1,3	2,56	3,12	3,69	3,42
LiF, %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,25	1,48	1,70
KF, %	0	0	0	0	0,4	0,5	0,5	1,48	0,5	1,48	0,5	1,6	1,55	1,48	1,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Н.о.	Н.о.	0,4	2,34	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	3,36	2,27	3,56
KO <sub>Th</sub>	2,38	2,36	1,90	2,258	2,24	2,43	2,43	2,57	2,6	2,67	2,83	2,93	2,54	2,48	2,54
<b>Расчет криолитового отношения</b>															
KO <sub>1Д</sub>	2,34	2,37	1,90	2,26	2,24	2,43	2,43	2,54	2,58	2,63	2,81	2,89	2,47	Н. р.	2,48
KO <sub>1Р</sub>	2,338	2,342	1,870	2,273	2,269	2,462	2,484	2,578	2,634	2,670	2,837	2,941	2,562	2,470	2,561
KO <sub>1Р</sub> - KO <sub>1Д</sub>	-0,002	-0,028	-0,03	0,013	0,029	0,032	0,054	0,038	0,054	0,04	0,027	0,051	0,092	Н. р.	0,081
KO <sub>1Д</sub> - KO <sub>Th</sub>	-0,04	0,01	0	0,002	0	0	0	-0,03	-0,02	-0,04	-0,02	-0,04	-0,07	Н. р.	-0,06
KO <sub>1Р</sub> - KO <sub>Th</sub>	-0,042	-0,018	-0,03	0,015	0,029	0,032	0,054	0,008	0,034	0,000	0,007	0,011	0,022	-0,010	-0,021
<b>Расчет концентраций фторидов методом Ритвельда и их отклонений от аттестованных значений</b>															
CaF <sub>2</sub> , %	6,65	7,47	4,70	8,97	6,20	6,77	6,52	6,89	6,29	5,91	6,46	6,57	6,97	7,44	6,89
MgF <sub>2</sub> , %	2,12	2,33	0,61	2,06	0,65	0,87	1,11	0,61	0,66	0,94	0,37	0,25	1,43	2,52	1,58
LiF, %	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,25	0,29	0,24
KF, %	0	0	0	0	0	0	0	0,76	0	0,92	0	1,26	0,95	0,74	1,54
ΔCaF <sub>2</sub> , %	0,29	1,02	-0,16	0,77	0,43	0,40	0,15	0,25	0,42	0,05	-0,03	0,05	-0,26	0,11	-0,33
ΔMgF <sub>2</sub> , %	-0,16	0	-0,24	-0,33	-0,25	-0,50	-0,26	-1,50	-0,20	-1,53	-0,93	-2,31	-1,69	-1,17	-1,84
ΔLiF, %	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	-1,00	-1,19
ΔKF, %	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	-0,4	-0,5	-0,5	-0,72	-0,5	-0,56	-0,5	-0,34	-0,60	-0,74	0,10
ΔAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Н.р.	Н.р.	-0,36	-1,20	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	Н.р.	-1,05	1,54	-1,73

Примечание. Н.о. — не определялся; Н.р. — не рассчитывался.

Таблица 3. Фазовый состав исследуемых электролитов

Фаза (номер записи в базе данных PDF-2)	Химическая формула	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Примечание
Криолит (25-772)	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	2,97	Основная фаза, всегда присутствует в значимых количествах
Хиолит (3-1144)	Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	2,99	
Веберит (5-733)	Na <sub>2</sub> MgAlF <sub>7</sub>	2,97	
Флюорит (77-2096)	CaF <sub>2</sub>	3,18	Основная фаза, может присутствовать в значимых количествах, но в некоторых пробах отсутствует
Ca <sub>1,5</sub> -криолит (84-1651)	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>14</sub>	2,99	
Ca <sub>1,0</sub> -криолит (80542)	NaCaAlF <sub>6</sub>	2,91	
Корунд (75559)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,02	Присутствует в большинстве проб, но всегда в небольших количествах
Эльпассолит (76-547)	K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub>	3,01	Присутствует в электролитах, содержащих калий, в небольших количествах
Симмонсит (96477)	Na <sub>2</sub> LiAlF <sub>6</sub>	3,06	Присутствует в электролитах, содержащих литий, в небольших количествах
Криолитионит (9923)	Li <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	2,77	Присутствует в электролитах, содержащих литий, в небольших количествах. При анализе ее сложно отделить от фазы симмонсита.

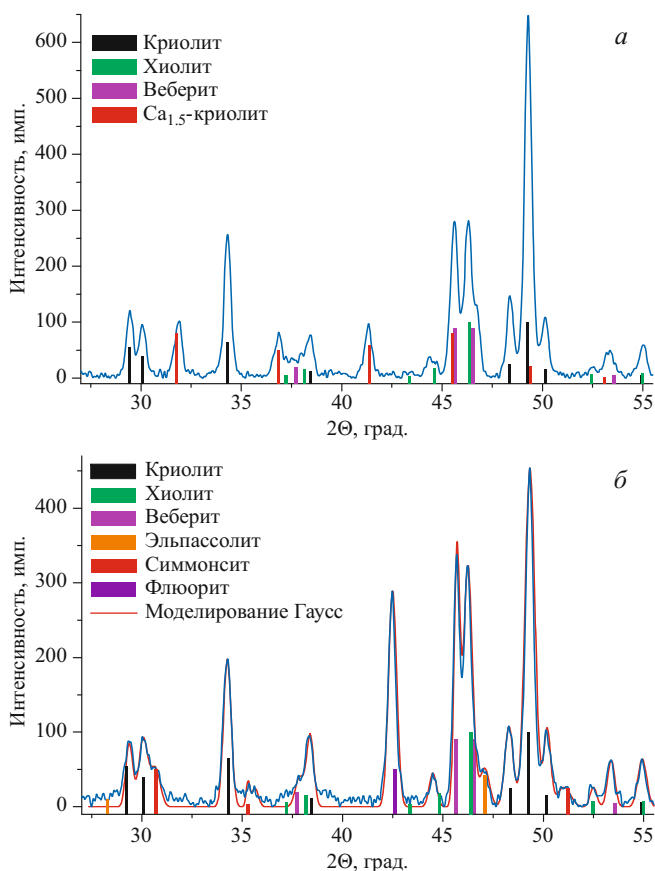


Рис. 2. Дифрактограммы электролитов образцов Каз 7 (а) и Li 7 (б), полученные на дифрактометре «Дифрей-402» (излучение  $\text{Cu K}\alpha$ )

фазы, то для корректного вычитания этой линии проводят дополнительную калибровку.

В соответствии с химическими формулами фаз из полученных фазовых концентраций вычисляют содержание фторидов натрия и алюминия и КО. Аналогично определяют валовое содержание фторида магния. Учитывая, что аналитические линии кальциевых фаз имеют небольшую интенсивность, для надежного определения валового содержания фторида кальция используют отдельный флуоресцентный канал.

Калибровку проводили по пяти основным фазам: криолит, хиолит, веберит,  $\text{Ca}_{1,0}$ -криолит и  $\text{Ca}_{1,5}$ -криолит (см. табл. 3). Обычно заводы имеют свои стандартные образцы и калибруют именно по ним. Следует, однако, отметить, что калибровка, сделанная на образцах СОП одного завода, как правило, хорошо «работает» и на образцах другого, оставаясь стабильной в течение длительного времени. В ряде случаев в электролите присутствуют незначительные содержания калия и лития (до 2 %), что ведет к формированию дополнительных фаз: эльпасолита, симмонсита и криолитионита (см. рис. 2, табл. 3). При необходимости эти фазы также включают в процедуру калибровки.

Количественный фазовый анализ электролитов методом Ритвельда проводили с помощью рентгеновского дифрактометра фирмы STOE (модель STADI

P), имеющего следующие характеристики: излучение  $\text{Cu K}\alpha_1$ , изогнутый монохроматор  $\text{Ge}(111)$ , схема сканирования  $2\theta:\omega$  на прохождение, скорость вращения образца  $\sim 1$  об/с, линейный детектор (захват в интервале  $6^\circ$ , перемещение детектора между шагами съемки  $0,2^\circ$ ), угловой интервал сканирования по  $2\theta$   $5 - 110^\circ$ , шаг  $0,01^\circ$ , время сканирования 150–180 с/шаг. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения FullProf Suite.

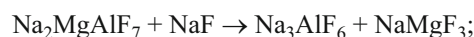
В ходе анализа сначала определяли линии фона (аппроксимация полиномом 5–6-й степени), затем уточняли место нуля и смещение образца относительно юстировочной плоскости. Далее для каждой фазы и для всех фаз совместно уточняли параметры элементарной ячейки (п.э.я.), фактор шкалы и профильные параметры (профиль рефлексов аппроксимировали функцией псевдо-Войта). В качестве исходных кристаллохимических параметров фаз (п.э.я., координаты атомов и др.) использовали данные из монокристалльной базы данных PDF-2. Координаты атомов, тепловые параметры и заселенности позиций в ходе анализа не менялись. Массовые концентрации заданных фаз рассчитывали и затем получали КО.

По использованной методике химического анализа [2] пробу электролита спекали с известным количеством фторида натрия при  $650 - 800^\circ\text{C}$ . В ходе этой операции фазы криолита, флюорита, а также эльпасолита, симмонсита и криолитионита остаются химически инертными, а остальные фазы вступают в следующие реакции:

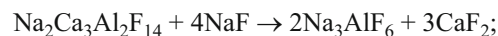
хиолит:



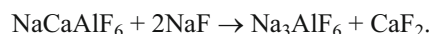
веберит:



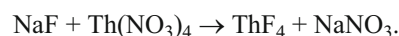
$\text{Ca}_{1,5}$ -криолит:



$\text{Ca}_{1,0}$ -криолит:



Затем спек растворяли в воде и определяли содержание перешедшего в раствор (непрореагировавшего) фтористого натрия титрованием его раствором нитрата тория:



Для вычисления КО дополнительно анализировали содержание магния (для учета  $\text{NaF}$ , связывающегося в нейборит), глинозема и кальция (для учета последних в вещественном балансе). Затем находили избыток  $\text{AlF}_3$  (количество  $\text{AlF}_3$ , не связанное в электролите до криолита) и величину КО.

Важно отметить, что эльпассолит, симмонсит и криолитионит в этих реакциях не взаимодействуют с фтористым натрием, т.е. ведут себя как криолит. Поэтому если считать основной характеристикой электролита избыток  $\text{AlF}_3$ , определяемый химическим ториевым методом, то присутствие эльпассолита, симмонсита и криолитионита будет повышать КО электролита в сравнении с обычным определением КО (мольным отношением фторида натрия к фториду алюминия).

В исследуемых образцах дифрактометрическим методом зафиксировали наличие стандартных для электролитов фаз, а в некоторых образцах калиевых и калиево-литиевых электролитов — присутствие фаз эльпассолита, симмонсита и криолитионита (см. табл. 1, 2).

Более детальный анализ рентгенограмм показал, что на них могут присутствовать дополнительные пики (рис. 3). Так, максимумы на  $37,55 - 37,75$  и  $45,60 - 45,75^\circ$  незначительны по интенсивности и практически не влияют на результаты определения КО. Максимумы на  $30,25 - 30,30$ ,  $35,10$ ,  $50,42 - 50,56$  и  $59,91 - 60,14^\circ$ , зафиксированные в электролитах, содержащих калий (при этом они могли содержать или не содержать литий), имели большую интенсивность. Максимум на  $30,25 - 30,30^\circ$  (см. рис. 3, б) может быть рефлексом веберита, который вследствие изоморфного вхождения калия существенно меняет свою интенсивность. Истинная природа остальных рефлексов не ясна, однако они могут влиять на определение концентрации фазы веберита в методах калибровок и (в меньшей степени) Ритвельда.

Наконец, максимумы на  $33,71$ ,  $48,36 - 52$  и  $70,90^\circ$ , отмеченные в электролитах, содержащих калий и литий, не очень интенсивные, но вносят дополнительные изменения в дифракционную картину и препятствуют корректному количественному анализу методом Ритвельда.

Для безлитиевого и безкалиевого образца Н1150 расчетный профиль практически полностью воспроизводит измеренный. Для образца Li 7, напротив, имеются сильные различия в интенсивности пика веберита ( $30,3^\circ$ ) и появляются два дополнительных максимума.

В целом из анализа дифракционной картины видно, что фазовый состав калиевых и литиевых электролитов неадекватно описывается с помощью обычного набора фаз (см. табл. 3). Поскольку никаких других фаз по PDF-2 идентифицировано не было, то можно предположить, что в этих более сложных по составу электролитах возникают изоморфные замещения натрия на калий и литий в веберите и, возможно, в других фазах и происходит изменение интенсивности рефлексов и их сдвиг.

Изменение п.э.я. основных фаз (криолита, хиолита и веберита) может свидетельствовать о вхождении в них ионов калия и лития. П.э.я. хиолита меняются

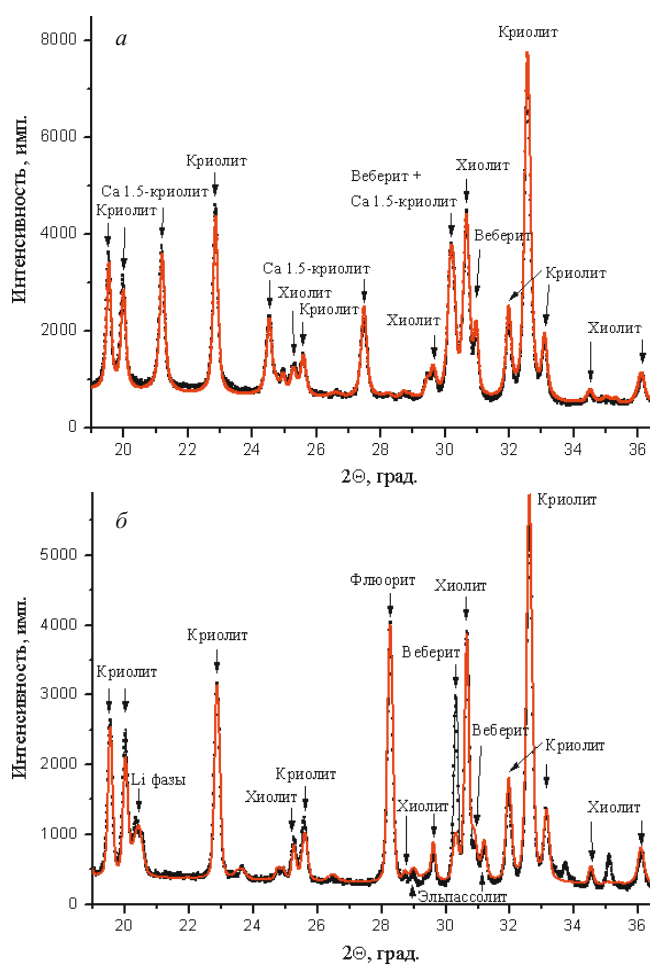


Рис. 3. Участки дифрактограмм образцов Н1150 (а) и Li 7 (б) (съемка на дифрактометре STOE — черная кривая, расчет методом Ритвельда — серая)

в пределах  $a = 7,024 - 7,043$  и  $c = 10,366 - 10,386 \text{ \AA}$  во всех образцах с существенной долей этой фазы ( $>10\%$ ). Так как никакой корреляции между п.э.я. и содержанием лития и калия не прослеживается, эти изменения не свидетельствуют об изоморфных замещениях. Во всех электролитах (за исключением литийсодержащих) п.э.я. криолита меняются в пределах  $a = 5,403 - 5,409$ ,  $b = 5,584 - 5,591$  и  $c = 7,759 - 7,770 \text{ \AA}$ . Для литийсодержащих электролитов п.э.я. несколько отличаются ( $a = 5,400$ ,  $b = 5,593$  и  $c = 7,746 - 7,748 \text{ \AA}$ ), что указывает на возможное вхождение ионов лития в кристаллическую решетку криолита. Для веберита вариации п.э.я. достаточно существенны ( $a = 7,006 - 7,077$ ,  $b = 9,978 - 10,049$  и  $c = 7,136 - 7,304 \text{ \AA}$ ), но доля фазы обычно мала, поэтому точность определения п.э.я. невелика и надежных выводов об изоморфных замещениях в этой фазе сделать нельзя. Однако в безлитиевых и безкалиевых электролитах параметр  $b = 9,995 - 10,001 \text{ \AA}$  значительно меньше, а  $c = 7,302 - 7,304 \text{ \AA}$  значительно больше, чем в электролитах, содержащих существенное ( $>1,4\%$ ) количество калия ( $b = 10,023 - 10,193$  и  $c =$



= 7,136 – 7,298 Å), что свидетельствует о возможности изоморфных замещений.

Для метода калибровок (дифрактометр «Дифрей-402») погрешности расчета КО главным образом сводятся к случайным ошибкам определения интенсивностей дифракционных максимумов отдельных фаз. Среднеквадратические отклонения результатов единичного определения КО и результатов, полученных путем усреднения нескольких анализов одной и той же пробы, составляют 0,013 (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ) и 0,018, а показатель точности методики анализа (границы, в которых погрешность находится с принятой вероятностью) —  $\pm 0,036$ .

Метод Ритвельда более сложен и трудоемок. Количество исследований, выполненных с его помощью, меньше, поэтому систематической работы по анализу погрешностей определения фазового состава и КО проведено не было. Однако в качестве оценки можно использовать то, что точность определения концентрации фаз составляет порядка 1 %. Следует также учесть, что если концентрация фазы мала (в пределах 1,5 %), то достоверные данные о ней получить не всегда возможно.

Для пробы Наз 3 провели две съемки и выполнили два детальных расчета фазового состава методом Ритвельда (см. табл. 1). Видно, что рассчитанные концентрации фазы криолита (средняя концентрация 65,4 %) различаются на 1,34, а хиолита (средняя концентрация 18,2 %) — на 1,69 %. Таким образом, для основных фаз вполне можно принять, что точность определения лучше  $\pm 1$  %.

Точность расчета КО при использовании метода Ритвельда зависит как от концентраций отдельных фаз, так и величины самого КО. Оценки показывают, что при изменении КО от 2 до 3 погрешность его определения увеличивается от 0,02 до 0,04.

Сравнение данных рентгенофазового анализа, полученных методами калибровок и Ритвельда, показывает, что в зависимости от общего состава электролита различия в концентрации основных фаз варьируют (см. табл. 1). Так, различия в концентрации хиолита,  $\text{Ca}_{1,5}$ -криолита и  $\text{Ca}_{1,0}$ -криолита меняются закономерно и, как правило, не превышают 2 % (только в одном случае разница по хиолиту составила 4,4, а по  $\text{Ca}_{1,5}$ -криолиту — 2,48 %). Различия в концентрации

криолита и веберита не превышают 3 % для безлитиевых электролитов ( $\text{КО} < 2,5$ ), причем по сравнению с методом калибровок метод Ритвельда обычно завышает концентрации криолита и занижает — веберита. Для электролитов с  $\text{КО} > 2,5$  различия достигают 11,3 и 5,7 % соответственно. Для литиевых электролитов различия в концентрации фаз еще выше: для криолита они достигают 12,4, а для веберита — 7 %. При этом тенденция к завышению криолита и занижению веберита сохраняется. Различия в концентрации корунда не превышают 0,62 %, хотя для трех проб они составили 3,81 %.

Таким образом, систематические различия в фазовом составе, определенном различными методами, становятся существенными для калиевых ( $\text{КО} > 2,5$ ) и литиевых электролитов, что, по-видимому, связано с изменением структурных характеристик определяемых фаз.

КО определяли ториевым методом ( $\text{КО}_{\text{Th}}$ ), по пяти фазам ( $\text{КО}_1$ ), методами калибровок ( $\text{КО}_{1\text{Д}}$ ) и Ритвельда ( $\text{КО}_{1\text{Р}}$ ), по всем фазам методом Ритвельда ( $\text{КО}_{2\text{Р}}$ ). В случае безкалиевых и безлитиевых электролитов все они отражают мольное отношение  $\text{NaF}$  к  $\text{AlF}_3$  в пробе и должны быть одинаковыми.

Действительно, для таких электролитов, а также для калиевых электролитов с небольшой концентрацией  $\text{KF}$  ( $< 0,5$  %) различия между величинами КО не превышают 0,054, что практически находится в пределах точности измерения и показывает применимость методов калибровок и Ритвельда для расчета КО (см. табл. 2). При этом по сравнению с методом Ритвельда метод калибровок в среднем дает несколько меньшие расхождения с аттестованными значениями ( $\text{КО}_{\text{Th}}$ ).

Для калиевых и литиевых электролитов КО, рассчитанные разными методами, уже не будут совпадать. При этом должно выполняться неравенство  $\text{КО}_{2\text{Р}} < \text{КО}_{1\text{Р}} = \text{КО}_{1\text{Д}} < \text{КО}_{\text{Th}}$ , так как при расчете по всем фазам эльпассолит, симмонсит и криолитионит будут уменьшать КО по сравнению со стандартной  $\text{КО}_1$  (см. табл. 3), а при использовании ториевого метода эти фазы будут вести себя как криолит и увеличивать КО.

Хотя для любых электролитов должно выполняться  $\text{КО}_{1\text{Р}} = \text{КО}_{1\text{Д}}$ , для калиевых и литиевых  $\text{КО}_{1\text{Р}} > \text{КО}_{1\text{Д}}$  (разница достигает 0,092), что отражает различия в фазовых составах, получаемые при использовании тех или иных методов рентгенофазового анализа. Сравнение показывает, что  $\text{КО}_{1\text{Р}}$  достаточно близко к  $\text{КО}_{\text{Th}}$  (различия не превышают 0,021), а  $\text{КО}_{\text{Th}} > \text{КО}_{1\text{Д}}$ , так что в этом случае метод Ритвельда определяет фазовый состав несколько лучше метода калибровок (табл. 2, 4).

Для электролитов, содержащих значительные концентрации лития и/или калия,  $\text{КО}_{2\text{Р}} < \text{КО}_{1\text{Р}}$  (как это и должно быть). Вместе с тем неравенство  $\text{КО}_{2\text{Р}} < \text{КО}_{1\text{Р}} = \text{КО}_{1\text{Д}} < \text{КО}_{\text{Th}}$  в целом не выполняется, что может быть связано с систематическими погрешностями

**Таблица 4.** КО для электролитов, содержащих больше 0,5 % лития и/или калия

Образец	$\text{КО}_{2\text{Д}}$	$\text{КО}_2$	$\text{КО}_{1\text{Р}}$	$\text{КО}_{1\text{Д}}$	$\text{КО}_{\text{Th}}$	$\text{КО}_{3\text{Д}}$
Наз 4	2,50	2,556	2,578	2,54	2,57	2,56
Наз 7	2,58	2,642	2,670	2,626	2,67	2,64
Наз 9	2,83	2,891	2,941	2,89	2,93	2,90
Li 4	2,38	2,523	2,562	2,47	2,54	2,54
Li 6	Н.р.	2,438	2,470	Н.р.	Н.р.	Н.р.
Li 7	2,38	2,505	2,561	2,48	2,54	2,55

**Примечание.** Н.р. — не рассчитывался.

методов калибровок и Ритвельда. Поэтому, чтобы показать проблему разных способов вычисления КО более явно, по данным рентгенофазового определения пяти основных фаз методом калибровок и данным химического определения калия и лития рассчитали  $КО_{2д}$  (КО по всем фазам электролита, аналог  $КО_{2р}$ ) и  $КО_{3д}$  (для ее расчета использовали  $Na/Al = 3$  не только для криолита, но и эльпассолита, симмонсита и криолитионита, аналог  $КО_{Тн}$ ). Результаты представлены в табл. 4. Видно, что предполагаемое соотношение  $КО_{2д} < КО_{1д} < КО_{3д}$  выдерживается хорошо, а величина  $КО_{3д}$  оказывается близкой к  $КО_{Тн}$ , как и должно быть.

Рассчитанная по методу Ритвельда концентрация фторида кальция хорошо согласуется с аттестованными данными во всех пробах (различия составляют менее 0,5 и не превышают 1,02 %), а концентрация фторида магния — только в безлитиевых образцах ( $КО < 2,5$ ), т.е. в случаях, когда фазовый состав определяется достаточно надежно (см. табл. 1, 2). В остальных случаях она (как и концентрация веберита) сильно занижена. Концентрация фторида калия при расчете методом Ритвельда занижена на 0,34–0,74 (исключение составляет проба Li 7), а фторида лития — на 1–1,5 %, что еще раз подтверждает вывод о том, что калий и литий образуют дополнительные фазы или входят в состав фаз, считающихся безкалиевыми и безлитиевыми.

Таким образом, исследование стандартных образцов электролитов методами количественного фазового анализа (методы калибровок и Ритвельда) показало, что результаты анализа хорошо согласуются между собой и с данными химического анализа для электролитов, не содержащих литий и имеющих  $КО < 2,5$ . Для этих электролитов (в том числе и содержащих примесь калия) фазовый состав изучен достаточно хорошо. Для калиевых ( $КО > 2,5$ ) и литиевых электролитов различия в фазовом составе становятся существенными. Хотя оба метода дают близкие значения КО и концентрации фторида кальция, фазовый состав и концентрации фторидов магния, калия и лития определяются с большой систематической погрешностью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Якимов И. С., Кирик С. Д., Дубинин П. С. Разработка отраслевых стандартных образцов для технологического контроля состава ве-

щества / Международная конференция «Алюминий Сибири 2006»: сб. тр. — Красноярск, 2006. С. 132–143.

2. Методы аналитического контроля в цветной металлургии. Руководство. Т. 5. Производство глинозема и алюминия. Ч. II. Методы аналитического контроля в производстве алюминия. — М.: Минцветмет СССР, 1980. — 192 с.
3. Зевин Л. С., Завьялова Л. Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. — М.: Недра, 1974. — 182 с.
4. Кирик С. Д., Зайцева Ю. Н., Якимов И. С., Королев Г. Т. Расширенная методика обратной калибровки в рентгенографическом анализе электролита / Международная конференция «Алюминий Сибири 2006»: сб. тр. — Красноярск, 2006. С. 144–150.
5. Архипов С. Н., Стекольников А. А., Лютинская Г. А., Максимова Л. Н., Пьянкова Л. А. Определение криолитового отношения, содержания фторидов кальция и магния в электролитах рентгенодифрактометрическим методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 9. С. 34–36.
6. Якимов И. С., Дубинин П. С. Методика разработки стандартных образцов фазового состава с использованием количественного безэталонного рентгенофазового и элементного анализа / Всероссийская конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Тезисы докладов. — Екатеринбург, 2006. С. 2.

## REFERENCES

1. Yakimov I. S., Kirik S. D., Dubinin P. S. Razrabotka otraslevykh standartnykh obraztsov dlya tekhnologicheskogo kontrolya sostava veshchestva [Development of branch standard samples for the process control of the composition of materials] / Proc. of the Int. Conf. "Aluminum of Siberia 2006". — Krasnoyarsk, 2006. P. 132–143 [in Russian].
2. Metody analiticheskogo kontrolya v tsvetnoi metallurgii. Rukovodstvo [Methods of analytical control in non-ferrous metallurgy]. Vol. 5. Proizvodstvo glinozema i alyuminiya [Production of alumina and aluminum]. Part II. Metody analiticheskogo kontrolya v proizvodstve alyuminiya [Methods of analytical control in the production of aluminum]. — Moscow: Izd. Mintsvetmet SSSR, 1980. — 192 p. [in Russian].
3. Zevin L. S., Zav'yalova L. L. Kolichestvennyi rentgenograficheskii fazovyi analiz [Quantitative X-ray diffraction phase analysis]. — Moscow: Nedra, 1974. — 182 p. [in Russian].
4. Kirik S. D., Zaitseva Yu. N., Yakimov I. S., Korolev G. T. Rasshirenaya metodika obratnoi kalibrovki v rentgenograficheskom analize elektrolita [Expanded technique of the reverse calibrations in X-ray diffraction analysis of electrolyte] / Proc. of the Int. Conf. "Aluminum of Siberia 2006". — Krasnoyarsk, 2006. P. 144–150.
5. Arkhipov S. N., Stekol'shchikov A. A., Lyutinskaya G. A., Maksimova L. N., P'yankova L. A. Opredelenie kriolitovogo otnosheniya, sodержaniya fluoridov kal'tsiya i magniya v elektrolitakh rentgenodiffraktoметрическим методом [Determination of cryolite relations, contents of calcium and magnesium fluorides in electrolytes by X-ray — diffractometric method] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2006. Vol. 72. N 9. P. 34–36.
6. Yakimov I. S., Dubinin P. S. Metodika razrabotki standartnykh obraztsov fazovogo sostava s ispol'zovaniem kolichestvennogo bezetalonnogo rentgenofazovogo i élementnogo analiza [Methodology for the development of standard samples with known phase composition using standard-free quantitative X-ray diffraction and elemental analysis] / Abstrs. of the All-Russian Conf. "Standard samples in measurements and technologies". — Yekaterinburg, 2006. P. 2.