

MXF-2400 测定铝电解质分子比(测氧法)

MXF-054

摘要：通过软件的荧光强度重叠校正功能扣除钠元素对氧元素的重叠干扰，以内部标准样品建立元素校准曲线，以元素质量分数根据相应公式计算电解质分子比。对分子比的测定精度进行了考察，分析结果符合行业标准 YS/T 739-2010《铝电解质分子比及主要成分的测定 X 射线荧光光谱法》，测定结果可用于指导生产。

关键词：铝电解质 分子比 重叠校正 X 射线荧光

技术特点：

- ❖ 通过测定纯 NaF 求出钠对氧的重叠校正系数，扣除 Na 对 O 的重叠干扰。
- ❖ 利用元素含量计算分子比。
- ❖ 以内部标样建立校准曲线，更适合生产工艺需求。

电解生产用的电解质称为铝电解质，由冰晶石 (Na_3AlF_6)、氧化铝 (Al_2O_3) 和其他盐类添加物 (如 AlF_3 、 CaF_2 、 MgF_2 、 LiF) 组成。天然冰晶石的分子式为 Na_3AlF_6 ，储量很少，铝电解工业用的冰晶石是人工合成的，其分子通式为 $n\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ (n 一般为 2~3)。在铝电解生产中，铝电解质的酸度是一项很重要的技术指标，在生产过程中必须保持在一定范围内，如何测定和控制酸度对铝电解过程至关重要。电解质酸度有三种表示方式：(1) NaF/AlF_3 摩尔比 (我国采用，并称其为分子比)；(2) NaF/AlF_3 重量比 (北美洲采用)；(3) 游离 AlF_3 (%) (西欧采用)。

电解质酸度 NaF/AlF_3 摩尔比 (分子比) 以 CR 表示，比值大于 3 为碱性，等于 3 为中性，小于 3 为酸性，现代铝电解工业普遍采用酸性电解质。分子比是铝电解生产中的一个重要技术参数，在我国，由于多种添加剂的使用，使得电解质的物相比较复杂。测定分子比时，大多数方法所用的试样为固态电解质，而固态电解质中的物相与液态电解质中的物质的形式是截然不同的。同时，不同的分子比测定方法使得同一电解质分子比的测定值有较大差异。铝厂测定电解质分子比的目的是为了控制电解质成分，使电解槽能

正常稳定运行，即使各个铝厂对同一电解质分子比的测定值不同，但这也并不影响生产正常进行。这是因为同一铝厂采用固定的分析方法控制生产时，只要保证分析结果的稳定性就可以通过控制分子比变化趋势指导生产正常进行。

电解质分子比测定方法有多种，其中 X 射线荧光光谱法是常用的仪器分析方法之一。行业标准 YS/T 739-2010《铝电解质分子比及主要成分的测定 X 射线荧光光谱法》对此方法进行了说明。采用 X 射线荧光测定分子比实际上是通过测定电解质中各元素的质量分数计算分子比。计算方法有两种，一种是通过测定电解质中 Al、Na 和 O 的含量，以 Na 计为 NaF，O 计为 Al_2O_3 ，总 Al 减去 Al_2O_3 之后计为 AlF_3 ，从而可以计算分子比。另一种方法是通过测定电解质中 Al、Na、F、Ca、Mg 和 Li 元素含量，Na 计为 NaF，总 F 减去 Na、Ca、Mg 和 Li 占用的 F 计为 AlF_3 ，进而计算分子比。两种方法的主要区别在于第一种方法测 O，第二种方法测 F。本文采用第一种方法，通过测定 Na、Al 和 O 的方法计算分子比，简称测氧法。

■ 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-2400；

振动磨样机：ZHM-1A 型。

1.2 光谱仪工作条件

元素	光管电压	光管电流	晶体	检测器	PHA 低限	PHA 高限	积分时间
O	40	70	SX-14	FPC	15	150	40
Na	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	30	150	40
Al	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15	105	40

1.3 样品前处理

称取已破碎至 5 mm 以下的样品 20 g，置于洁净的振动磨磨盘中，设置振动时间 60 s，将样品研磨至粒度 < 74 μm。取适量研磨之后的样品，设置压样机压力 300 kN，加压时间 20 s，以硼酸镶边垫底的方式压制成荧光分析用样片。

■ 结果与讨论

2.1 标准样品

铝电解质分子比测定需要测定 Al、Na 和 O 三个元素，这三个元素荧光 X 射线波长较长，受到样品粒度、矿物结构等影响较大，选择与试样结构相似的内部标准样品做曲线，分析结果的可信度更高，本实验采用内部系列标准样品建立校准曲线，各组分浓度见表 1。

表 1 内部标准样品元素质量分数 (%)

元素	SXR-01	SXR-02	SXR-03	SXR-04	SXR-05	SXR-06	SXR-07	SXR-08	SXR-09	SXR-10
O	2.43	1.42	1.24	1.12	1.72	1.06	1.23	1.35	1.01	1.57
Na	26.12	25.9	25.95	27.50	25.39	27.02	27.11	26.24	28.61	26.35
Al	17.27	14.94	14.64	12.87	15.95	13.53	13.83	15.16	12.92	14.41

2.2 元素重叠影响

根据布拉格方程 $n\lambda=2d\sin\theta$ ，当某一谱线波长的整数倍与分析元素谱线波长接近时就会对分析元素产生高次线重叠影响，O 元素 $K\alpha$ 线波长为 2.3620 nm，Na 元素 $K\alpha$ 线波长为 1.1909 nm，Na 元素 $K\alpha$ 线波长的 2 倍 (2.38 nm) 与 O 元素 $K\alpha$ 线波长非常接近，因此，Na 元素 $K\alpha$ 线的二次线与 O 元素 $K\alpha$ 线重叠。铝电解质中 Na 元素含量在 25% 左右，相对较高，严重影响 O 元素的分析，必须通过适当的方式加以扣除。本实验采用强度重叠方式加以扣除，按 1.2 的工作条件测定纯 NaF 样品中 Na 元素 $K\alpha$ 线和 O 元素 $K\alpha$ 线的谱线强度，因为 NaF 样品不含 O，此时测得的 O 元素 $K\alpha$ 线强度即为 Na 对 O 的干扰强度，籍此可以求得重叠校正系数，将此重叠校正系数输入组条件相应位置，测定样品时 Na 对 O 的影响将自动扣除。重叠校正系数计算方式如下式 (1)：

$$K = \frac{I_O}{I_{Na}} \quad (1)$$

式中：

K——重叠校正系数；

I_O ——O 元素 $K\alpha$ 线位置测得的干扰强度；

I_{Na} ——Na 元素 $K\alpha$ 线强度。

2.3 校准曲线

按 1.2 的工作条件测定所有标准样品，元素测定强度将自动录入组条件，以软件默认方式计算元素校准曲线，元素校准曲线见图 1，其中 O 是扣除了 $NaK\alpha-2$ 的重叠后的曲线。

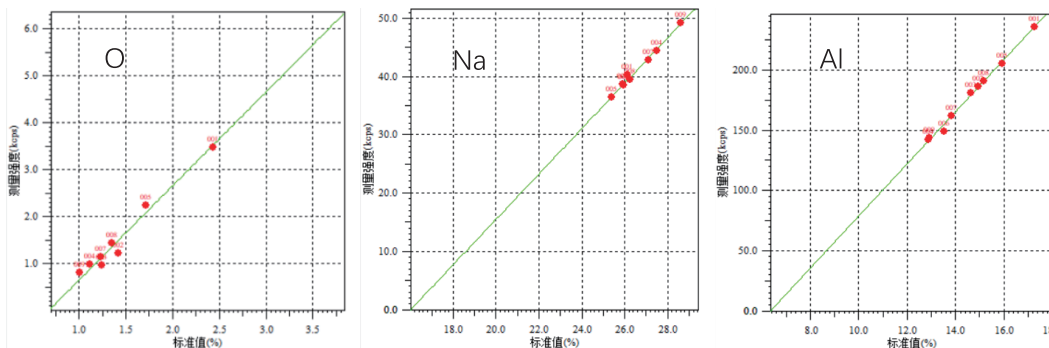


图 1 元素校准曲线

2.4 分子比计算方法

X 射线荧光光谱分析为元素分析，分析结果以元素质量分数表示，而分子比 CR 为 NaF/AlF₃ 的摩尔比，需要利用元素质量分数根据原子量进行转换计算，换算公式见式（2）。

$$CR = \frac{M_{Na} \times 3.653}{M_{Al} \times 3.112 - M_O \times 3.499} \quad (2)$$

式中：

CR——铝电解质分子比

M_{Na} ——Na 元素质量分数（%）

M_{Al} ——Al 元素质量分数（%）

M_O ——O 元素质量分数（%）

2.5 重复测量对分析结果的影响

选取任意两个生产样品，按 1.3 样品前处理方法制备成两个荧光分析用样片，每个样片连续测定 10 次，对数据进行统计分析，结果见表 2 和表 3。由数据可以看出随着测定次数的增加，分子比会越来越高，对比 O、Na 和 Al 的分析结果，可以看出造成这种结果的原因主要是 O 元素随着测定次数的增加分析结果会越来越高。因此，单个样片不宜进行重复测量，若需要做重复性测量，必须重新制样。

表 2 重复测量对分析结果的影响（样品 1）

元素	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7	N-8	N-9	N-10
Al (%)	12.74	12.73	12.74	12.74	12.73	12.74	12.73	12.73	12.73	12.73
Na (%)	29.21	29.2	29.21	29.2	29.21	29.19	29.2	29.2	29.17	29.17
O (%)	0.69	0.71	0.72	0.75	0.77	0.76	0.82	0.8	0.87	0.88
CR	2.866	2.871	2.874	2.882	2.891	2.885	2.901	2.897	2.913	2.917

表 3 重复测量对分析结果的影响（样品 2）

元素	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7	N-8	N-9	N-10
Al (%)	12.37	12.37	12.37	12.37	12.37	12.37	12.36	12.36	12.36	12.36
Na (%)	29.71	29.73	29.74	29.73	29.74	29.73	29.71	29.71	29.72	29.71
O (%)	0.52	0.54	0.56	0.51	0.54	0.57	0.59	0.62	0.61	0.64
CR	2.960	2.967	2.973	2.961	2.968	2.978	2.983	2.992	2.989	2.997

2.6 方法精度

任意取一个生产样品,按 1.3 样品前处理方法制备 5 个样片,分别测量各元素质量分数并按式(2)计算分子比,对数据进行统计,结果见表 4,分析精度符合行业标准 YS/T 739-2010,且满足用户生产工艺要求。

表 4 分子比 (CR) 测试精度

编号	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	最大值	最小值	极差
3126	2.414	2.418	2.416	2.416	2.418	2.418	2.414	0.004
3230	2.430	2.433	2.440	2.437	2.438	2.440	2.430	0.010

注:用户工艺要求样品分子比测定偏差小于 0.02。YS/T 739-2010 要求偏差 < 0.03。

2.7 生产样品测定

取生产样品,按 1.3 样品前处理方法制样,用做好的曲线测定各元素质量分数并按式(2)计算分子比,分析结果见表 5,分析数据在 2~3 之间波动,符合生产预期。

表 5 生产样品分子比 (CR) 测定值

编号	3126	3315	3533	3234	3436	3230
分子比测定值	2.414	2.552	2.960	2.866	2.880	2.430

■ 结论

本方法利用 X 射线荧光光谱法测定电解质样品中元素含量,根据分子比定义及元素赋存状态用元素质量分数计算分子比,这种测定分子比的方法是一种被广泛接受的检测方法之一,被很多铝电解企业认可并使用。本方法通过测定 Al、Na 和 O 计算分子比,方法的焦点是 O 元素的测定,测定 O 元素不仅用于计算分子比,还可以利用 O 含量推算 Al_2O_3 含量,而 Al_2O_3 含量也是铝电解工艺控制指标之一,因此,此方法相比其他方法更容易被接受。

岛津应用云

