

X 射线荧光光谱法测定铝电解质元素含量

XRF-041

摘要：本方法采用铝电解质标样，利用粉末压片法制备样品，用 X 射线荧光光谱法测定 F、Al、Na、Si、Fe、Ca、K、Mg 等元素含量。通过研磨方法试验确定了研磨时间及助磨剂加入量，从而获得最佳研磨粒度，得到良好的分析精度；采用标样建立工作曲线，各元素线性良好，线性相关系数 R 大于 0.999；通过标样验证实验表明方法准确度良好。

关键词：X 射线荧光仪 铝电解质 粉末压片法

技术特点：

- ❖ 使用粉末压片法可以快速制备样品，方法简便快捷、成本低廉。
- ❖ X 射线荧光光谱法可以快速准确定量测试铝电解质中多种元素，精密度好准确度高。

铝电解质是铝电解生产用的电解质，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) 等成分组成。铝电解质是铝电解加工生产企业的必备原料。铝电解质主要是以冰晶石为熔剂，氧化铝为溶质的溶液共同组成。冰晶石作为熔剂有几大特性：一是能够较好地溶解氧化铝，并降低氧化铝的还原温度 (溶铝性)；二是在电解温度下，冰晶石或冰晶石 - 氧化铝溶液的比重小于电解出来的铝液比重，从而形成分层达到很好分离 (分离性：密度差，不相溶)；三是冰晶石 -

氧化铝溶液具有较好的流动性和导电性，有利于电解过程的进行；所以铝电解质在电解铝工业生产过程中被广泛使用。铝电解质成分构成是影响其性能的主要因素，在电解铝生产中调节和控制铝电解质成分是生产工艺的一部分。对于铝电解质成分测定，传统的化学分析方法，分析周期长、污染环境，逐渐被仪器分析所替代。本方法选定铝电解质粉末样品，压制成型利用 X 射线荧光光谱仪采用定量工作曲线法，测试铝电解质样品得到分析结果。

■ 实验部分

1.1 试剂

助磨助剂：无水乙醇 (分析纯)。

样片制备助剂：硼酸 (分析纯)。

1.2 仪器

X 射线荧光光谱仪 (岛津公司 XRF-1800)
(如右图 1)

ZHM-1B 型半自动震动磨

ZHY-601A 型半自动压样机

■ 分析条件及样品制备条件试验

2.1 针对标准中要求的分析元素，选定最佳的分析条件 (表 1)



图 1 XRF-1800X 射线荧光仪

表 1 测量条件

分析元素	分析线	晶体	狭缝	探测器	电压	电流	角度	PHD1	PHD2	测量时间 /s
F	K α	SX-52	标准	FPC	25	100	43.05	12	110	40
Al	K α	PET	标准	FPC	25	100	144.62	12	96	20
Na	K α	SX-52	标准	FPC	25	100	27.32	12	110	20
Si	K α	PET	高灵敏度	FPC	25	100	108.84	20	74	40
Fe	K α	LiF200	高灵敏度	SC	50	50	57.50	20	86	40
Ca	K α	LiF200	标准	FPC	25	100	113.14	20	100	20
K	K α	LiF200	标准	FPC	25	100	136.70	20	90	20
Mg	K α	TAP	高灵敏度	FPC	25	100	45.16	12	86	40

2.2 无水乙醇添加量的影响

无水乙醇是一种常用的研磨助剂，有助于粉体颗粒的分散，降低粉体粒度，减少粉体在料钵中的粘附，因此在 X 射线荧光光谱分析中常将无水乙醇作为研磨剂，实验考察了无水乙醇添加量对研磨的影响。

称取 10.00 g 样品，分别滴加 0、5、10、15 滴无水乙醇，均研磨 20 s，观察研磨过程中样品在料钵中的粘附情况。结果发现：未添加无水乙醇时，样品粘料钵结块现象；添加 5 滴和 10 滴乙醇时，样品轻微粘附料钵；添加 15 滴乙醇时，样品在料钵中有粘附且结块。

取适量研磨后的样品用岛津 SALD-2300 型激光粒度仪测试粒度，测量结果见表 2。

表 2 无水乙醇添加量对样品粒度的影响

无水乙醇添加量 (研磨时间均 20 s)	粒度 / μm			
	D10	D50	D90	D99
0 滴	1.28	16.18	43.72	75.67
5 滴	0.81	14.34	43.50	75.18
10 滴	1.03	15.09	45.46	80.02
15 滴	0.75	13.76	45.22	81.47

表 2 的粒度测量结果也可以看出，在相同的研磨时间内，D99 表现出差异，其中无水乙醇添加量为 5 滴时 D99 粒度最小。

不添加无水乙醇时，压制成型不太好（易碎），在相同的研磨时间下，添加无水乙醇后，样品压制成型良好，各元素的计数率略微偏高。综合考虑，选择 5 滴无水乙醇为合适的添加量。

2.3 研磨时间的影响

分取六份，每份 10.0 g，将每份试样均匀的铺于碳化钨研钵底部，滴加 5 滴无水乙醇于试料表面，分别用振动磨研磨 20 s、40 s、60 s、80 s、100 s、120 s。试样研磨后研钵较易清洗。将研磨好的试样，取适量用岛津 SALD-2300 型激光粒度仪测试粒度，结果见表 3。

表 3 研磨时间对样品粒度的影响

研磨时间 /s (乙醇加入量 5 滴)	粒度 / μm			
	D10	D50	D90	D99
20	0.81	14.35	43.50	75.18
40	0.62	8.28	26.94	48.57
60	0.53	5.14	21.29	41.22
80	0.46	3.51	17.51	31.84
100	0.41	2.84	15.84	30.86
120	0.41	2.40	15.86	30.74

表 3 的粒度测量结果表明：当研磨时间至 80 s 后，再延长研磨时间，样品粒度减小缓慢。综合考虑，确定 100 s 为比较合适的样品研磨时间。

2.4 样片压制厚度对结果的影响试验

同一研磨后样品，分别称取 1 g、2 g、3 g、4 g、5 g 样品，以硼酸镶边垫底，采用 10 Mpa 压力、保压 30 s 压样机，压制不同厚度的样片，测量各元素荧光计数率，测量结果见表 4。

表 4 样片压制厚度对各元素计数率的影响

样品用量 /g	计数率 /Kcps							
	F	Al	Na	Si	Fe	Ca	K	Mg
1	190.243	267.382	378.113	0.143	2.767	166.544	118.683	3.462
2	190.32	267.365	378.202	0.137	2.735	166.734	118.271	3.472
3	189.965	267.522	378.365	0.135	2.751	166.652	118.452	3.468
4	190.402	267.135	378.463	0.138	2.742	166.686	118.732	3.458
5	190.367	267.438	378.503	0.142	2.738	166.783	118.602	3.465

表 4 测量数据表明：各元素的荧光计数率没有呈现出明显的变化规律，为正常范围的波动，因此，在 1-5 g 取样量情况下，样品压制厚度对测量结果无明显的影响（只要确保压片样品无限厚即可）。

■ 工作曲线的建立

3.1 标准样品

GDJ-1、GDJ-3、GDJ-5、GDJ-6、GDJ-7、GFC-1、GFC-2、GFC-3、GFC-4、GFC-5、GFC-6 铝电解质和冰晶石标样。

3.2 样片制备方法

称取约 10 g 试样，将试样均匀的铺于碳化钨研钵底部，将 5 滴无水乙醇滴加于试料表面不同位置，用震动研磨 100 s。将研磨好的试料用硼酸镶边垫底，在压片机上加压至 10 MPa，保压 30 s，取出样片、修边，用洗耳球吹去附着粉末后，保存在干燥器中备用。

3.3 工作曲线的建立

将 3.1 所列标准样品按 3.2 所述方法制备成待测试样片，建立工作曲线，允许进行校正（F 元素用 Na 元素作干扰校正，Al 用 Ca 元素做干扰修正）。使用岛津 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪进行测量。其中 GFC-4 作为准确度验证用标准样品，不参与工作曲线绘制。

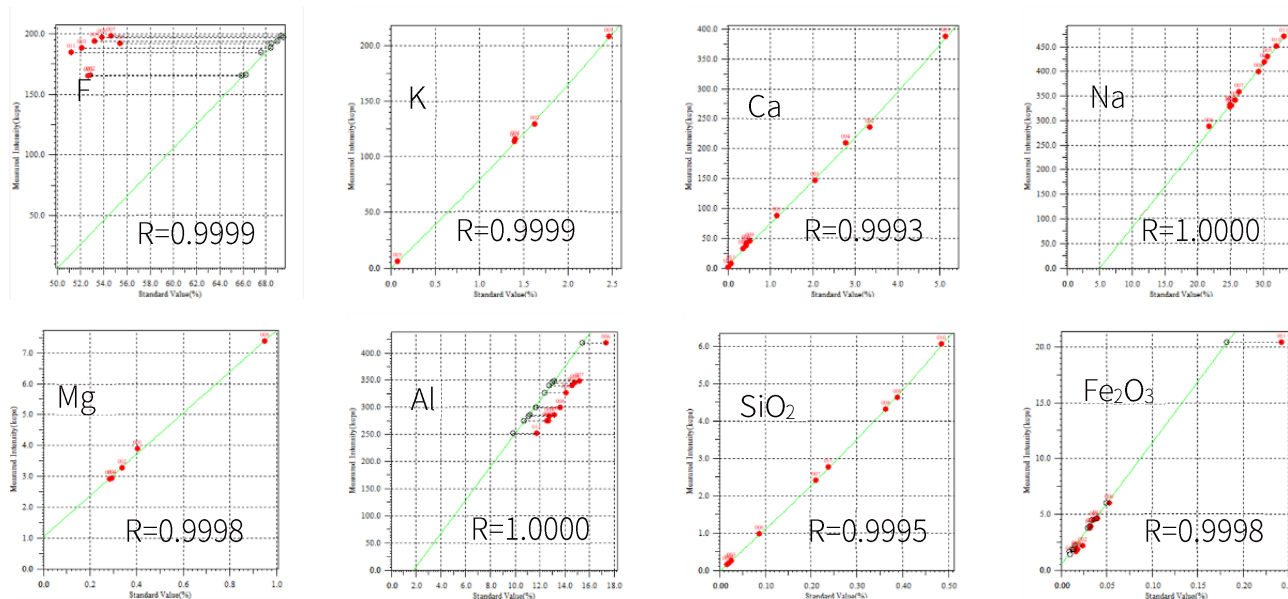


图 2 测试元素工作曲线

■ 结果与讨论

4.1 方法准确性验证

以标准样品 GFC-4 和 ZY-36 作为未知样品验证方法的准确度，测量结果与标准值的结果对比见表 5。

表 5 方法准确度验证

样品名称	元素种类	F	Al	Na	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ca	K	Mg
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
GFC-4	标准值	53.20	13.16	30.26	0.39	0.033	0.36	—	—
	测量值	53.33	12.99	30.02	0.38	0.033	0.39	0.017	0.069
ZY-36	标准值	53.37	14.73	25.06	0.022	0.020	3.03	1.50	0.31
	测量值	53.50	14.79	24.91	0.021	0.019	2.97	1.49	0.30
行标允许差		0.50	0.50	0.56	0.05	0.05	0.20	0.25	0.10

注：“—”表示标准样品未提供标准值。

从标准值与测量值的差值来看，测量值与标准值吻合度较高，误差优于《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》标准要求（行业标准最大允许差 $\leq 0.50\%$ ），说明方法准确性良好，可以进行样品测量。

4.2 重复测量对结果的影响试验

将任一压制后的样片，重复测量 11 次，考察重复测量对各元素荧光计数率的影响，测量结果见表 6。

表 6 重复测量对各元素计数率的影响

测量次数	计数率 /kcps							
	F	Al	Na	Si	Fe	Ca	K	Mg
1	190.243	267.382	378.113	0.153	2.767	166.785	118.583	3.562
2	189.432	266.865	377.202	0.149	2.755	166.734	118.471	3.482
3	188.865	265.722	376.565	0.145	2.751	166.652	118.452	3.468
4	187.982	264.935	375.863	0.148	2.742	166.586	118.332	3.448
5	187.367	264.338	375.203	0.142	2.738	166.483	118.502	3.435
6	186.785	263.785	374.756	0.147	2.732	166.512	118.385	3.503
7	186.108	263.066	374.012	0.138	2.743	166.448	118.402	3.421
8	185.386	262.432	373.265	0.139	2.737	166.567	118.335	3.425
9	184.876	261.886	372.758	0.141	2.74	166.475	118.383	3.418
10	184.018	261.198	371.985	0.142	2.736	166.523	117.856	3.439
11	183.235	260.375	371.285	0.145	2.745	166.457	118.211	3.406

从上表测量结果来看，随着测量次数的增加，主量元素 F、Al、Na 的计数率呈现出显著的下降趋势，其他元素受影响较小，趋势不明显，因此压制的同一样片避免连续重复测量。

4.3 方法精密度试验

将验证样品 SXX-1、ZY-6，每个样品按 3.2 所述方法研磨，取研磨后的样品压制成测量样片（每个样品压 10 个片），使用 3.3 建立的工作曲线进行测量，测量结果见表 7 ~ 表 8。

表 7 SXX-1 的方法精密度测量结果

测量次数	元素含量 (%)							
	F	Al	Na	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ca	K	Mg
10 次平均值	52.16	12.04	30.28	0.207	0.036	1.815	1.317	0.169
标准偏差 σ	0.074	0.025	0.056	0.003	0.001	0.012	0.007	0.002
2.8 倍 σ	0.208	0.070	0.158	0.0071	0.0039	0.0343	0.0198	0.0047
极差	0.19	0.07	0.18	0.008	0.004	0.032	0.024	0.006

表 8 ZY-6 的方法精密度测量结果

测量次数	元素含量 (%)							
	F	Al	Na	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ca	K	Mg
10 次平均值	52.77	14.86	26.06	0.026	0.093	3.171	0.236	0.329
标准偏差 σ	0.058	0.040	0.073	0.001	0.001	0.008	0.004	0.003
2.8 倍 σ	0.162	0.112	0.204	0.0024	0.0031	0.023	0.010	0.0097
极差	0.19	0.11	0.16	0.003	0.004	0.025	0.012	0.011
行标标准偏差	0.30	0.15	0.29	0.011	0.011	0.15	0.011	0.016

精密度试验表明，各元素测量的极差，标准偏差和 2.8 倍标准偏差均较小，方法精密度优于《YS/T 739.3-2020 铝电解质化学分析方法》标准要求，说明该方法具备良好的精密度。

■ 结论

采用粉末压片法制备样品，使用 X 射线荧光光谱法测定铝电解质中的 F、Al、Na、SiO₂、Fe₂O₃、Ca、K、Mg 元素含量，方法曲线线性良好，方法精密度、准确度满足标准《YS/T 739.1 铝电解质化学分析方法 第 1 部分 元素含量的测定 X 射线荧光光谱法》要求。该方法是铝电解生产工艺过程控制中快速有效的分析方法。

岛津应用云

