

X射线荧光光谱法分析电解质中氧化铝

耿昭 张亚平

(青海桥头铝业股份有限公司 中心化验室, 西宁 810100)

摘要 采用粉末压片法建立了X射线荧光光谱法测定铝电解质中氧元素含量的方法,通过测定氧元素来计算三氧化二铝的含量;重点讨论了样品前处理、粉料颗粒度、保压时间、压片压力等对于超轻元素的粉末压片制样的影响因素,同时采用二点法对氧元素进行背景扣除,运用固定 α 系数法校正基体效应;方法的相对标准偏差RSD低于2.00%,方法的检出限为163 mg/kg,相对分析误差控制在3%以下,误差控制在电解质中氧化铝质量控制允许的范围之内。方法用来分析铝电解质中氧化铝组分含量,结果准确,符合生产要求。方法简单、快速、灵敏,能够作为铝电解质中氧化铝的有效检测手段。

关键词 X射线荧光光谱法;铝电解质;三氧化二铝

中图分类号: O657.34; TH744.15 **文献标识码:** A **文章编号:** 2095-1035(2013)S0-0043-03

0 前言

铝电解质中氧化铝的含量是铝电解工艺中的一个重要参数,需分析测定以观察氧化铝在电解质中的溶解度,以便控制加料速度来提高电解生产的电流效率^[1]。由于铝作为铝电解质的主量元素,通过测定铝的含量来计算出氧化铝的含量比较困难,故只有通过测定氧的含量进行计算而得^[2]。

在铝电解质中氧元素与铝结合稳定,其含量的测定主要利用三氯化铝溶解重量法。此方法分析手续繁琐,分析周期较长,因此急需研究出一种简便、快速的铝电解质中氧化铝浓度的分析检测方法。

X射线荧光光谱法作为一种具有无损、快速、在线分析等优点的检测方法^[3-6],近年得到极大的发展,在各个行业有着广泛的应用,但对诸如F, O, N, C, B等超轻元素的分析还存在一定的困难。本实验主要针对铝电解质中的常量氧含量的XRF方法的建立进行了探讨,取得了较好的实验结果,该方法能够应用于实验室的日常分析。

1 实验部分

1.1 仪器及标准物质

S4 EXPLORER X射线荧光光谱仪(德国Bruker AXS公司);采用真空系统,75 μm 端窗铈靶

陶瓷X-射线光管,功率为1.0 kW, S4分析软件。

F77-2型研磨机(北京众合创业科技发展有限公司);半自动粉末压片机(天津科器高新公司);烘箱(上海迅博事业公司)。

由于无铝电解质中氧化铝含量标准物质,故选取利用三氯化铝溶解重量法分析定值、具有阶梯浓度的实际铝电解质样品为标准样品。

1.2 样品制备

氧元素是比较特殊的元素,存在形式多样,在真空系统下测试样品里的常量氧,空气里的氧基本可以忽略,但由样品所含水分带进来的氧则对实验结果影响较大。因此采用样品在100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘2 h后,在干燥皿中冷却至室温后迅速压片,即压片即测量。

1.3 标准样品及监控条件实验

称取在100 $^{\circ}\text{C}$ 烘过的样品(4.00 \pm 0.000 1) g。低压聚乙烯镶边垫底,在30 \times 10⁵ kPa压力下压制成测试样片,即压片即测量。标准样品、监控样品及未知样品采用相同的条件制备。

1.4 测试条件设置

为得到较高的测量精密度和较低的检出限,在测量过程中得到尽可能高的计数率和好的峰形,为此对分析元素和干扰元素的测量条件进行了优化选择,测量条件见表1。建立好分析程序后,将样品放

入仪器内按照测量条件进行测量,同时输入标准值。

表 1 分析元素的测试条件

元素	分析谱线	分光晶体	电压/kV	电流/mA	准直器/(°)	探测器	测量时间/s
O	Ka	OVO55	20	50	0.46	Flow	132

2 结果与讨论

2.1 样品制备条件

X-射线荧光光谱分析中,多数样品的分析深度只有几微米到几十微米。因此,样品表面的状态是造成分析误差的主要原因之一,一般来说,元素越轻,越易受到样品表面的影响^[7]。针对铝电解质材料,进行了样品颗粒度、制样压力、保压时间等因素条件实验。

2.1.1 颗粒度选择

在研磨时,表面研磨的程度不同,分析值也不同,对不同样品在不同的研磨时间进行实验,结果见图 1。

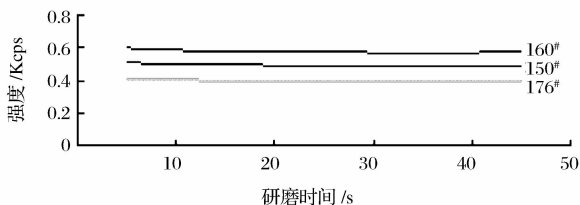


图 1 颗粒度条件实验结果

针对铝电解质,通过对电解质样品依次设定不同的研磨时间,再进行压片后,测定其强度,从图 1 可以发现,强度随粒度的减小而减小,到了一定程度基本趋于稳定,当研磨时间达到 30 s 后强度基本稳定。

2.1.2 制样压力的选择

在 X 射线荧光分析中,一般情况下随着压力的增大样品的荧光强度随之增大,但对于一些特殊或组成复杂的样品,某些元素由于吸收或增强效应的影响,发生强度起伏的情况。所以对于不同的粉末样品受制样压力影响的情况,应针对样品进行研磨和压力实验,确定具体的制样条件。

从表 2 可得出,当电解质样品压力小于 20×10^5 kPa 时样片基本不能成型,易造成样片面松散或样面断裂,当压力在 25×10^5 kPa 以上时强度趋于稳定。但当压力过高时,易造成样片断裂。故本实验的压样压力控制在 30×10^5 kPa。

表 2 压力条件实验

实验	设计压力/($\times 10^5$ kPa)	成片效果	测试强度(kcps)
1	5	松散、裂纹	---
2	10	松散、裂纹	---
4	15	松散	---
5	20	紧密	0.586
6	25	紧密	0.595
7	30	紧密、平整	0.596
8	35	紧密、平整	0.602

2.1.3 保压时间选择

在压片过程中,粉末压片机的保压时间也是造成其强度(kcps)变化的一个重要因素,故进行了保压时间条件实验,结果见表 3。

表 3 保压条件实验结果 /kcps

样品编号	保压时间/s			
	15	20	25	30
160 #	0.688 2	0.690 3	0.692 3	0.695 7
170 #	0.517 0	0.515 6	0.514 1	0.507 2
185 #	0.645 1	0.648 8	0.651 3	0.651 2

从表 3 可得出,当保压时间超过 15 s 后,样片的强度基本趋于稳定,故选择保压时间为 20 s。

根据以上实验结果,本实验的制样条件为:样品研磨 30 s 后,在 100°C 下烘 2 h,于干燥皿中冷却至室温后迅速压片,压片条件为: 30×10^5 kPa 压力、保压时间 20 s,即压片即测量。

2.2 分析曲线的建立

标准样品在 S4 分析软件中进行测量,根据被测元素的计数率和准确含量进行线性回归。考虑到基体效应的影响,回归曲线线性采用固定 α 系数法校正基体效应,校正公式见公式(1),校正后的回归方程见表 4,分析范围为 1.49 %~7.22 %。

$$C_i = s \times I_i \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times C_j) + b \quad (1)$$

C_i 和 C_j 是测量元素和影响元素的含量, I_i 测量元素 X-射线荧光净强度, s 和 b 是校准曲线的斜率和截距, α_{ij} 是理论影响系数。

表 4 氧元素的校准曲线方程

元素	回归方程	回归系数 R^2
O	$y = 0.088x + 0.216$	0.988

2.3 分析晶体的选择

在波长色散 X-射线荧光光谱仪中,晶体是获得待测元素特征 X-射线荧光光谱的核心部件,为了获得最佳的分析结果,晶体的选择极为重要。由于氧元素的荧光产额很小,特征谱线波长长,为了获得较

高的荧光强度,根据布拉格定律,所选择的晶体 2d 值(d 为晶面间距)必须大于氧的波长,所以,一般的晶体,比如 LiF(200),LiF(220),Ge(111)等晶体都无法进行氧元素含量的分析。OVO55 晶体的 2d 值为 5.61 nm,大于氧元素的 Ka 线波长 2.36 nm。故采用该晶体作为本实验的分析晶体。

2.4 O 元素的背景处理

要获得待测元素的浓度,首先要准确测量出待分析元素的谱峰净强度,谱峰净强度等于谱峰强度减去背景。由图 2 可知,根据 O 元素的背景,采用两点法扣除背景。

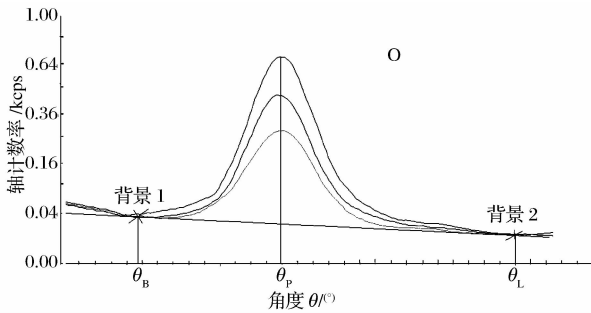


图 2 氧的背景设置

此时,谱峰净强度为: $I_{\text{net}} = I_p - \frac{(I_H + I_L)}{2}$

I_{net} 为谱峰净强度; I_p 为 2θ 为 θ_p 时所对应的荧光强度; I_H 为 2θ 为 θ_H 时所对应的荧光强度; I_L 为 2θ 为 θ_L 时所对应的荧光强度。

2.5 方法的灵敏度

按照所设计的实验条件,由公式(2)计算 O 的最低检测限。

$$LD = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{T}} \quad (2)$$

式中: m ——单位含量计数率, kcps;

I_b ——背景计数率, kcps;

T ——峰值和背景的总计数时间, s。

本实验中, O 的分析时间为 132 s, 经计算, 其 LD 为 163 mg/kg

2.6 方法的精密度

为验证方法的稳定性, 选取四个样品压制不同的样片, 每天测一次, 连续测试 11 d 进行稳定性实验, 测试结果见表 5。从表 5 可以得知, 本分析方法的 RSD 都低于 2%。

2.7 方法的准确度

为了验证本方法的准确度, 采用与三氯化铝溶解重量法分析所得到氧化铝的分析值作比较, 考察分析结果的准确度, 结果见表 6。

表 5 方法的精密度实验结果 ($n=11$) /%

测试次数	1# 样品	2# 样品	3# 样品	4# 样品
1	3.21	4.10	3.68	2.86
2	3.21	4.04	3.64	2.88
3	3.34	4.20	3.78	3.04
4	3.25	4.15	3.67	2.93
5	3.25	4.13	3.63	2.98
6	3.29	4.17	3.73	2.96
7	3.33	4.18	3.75	2.99
8	3.33	4.21	3.72	3.02
9	3.34	4.23	3.72	3.02
10	3.33	4.27	3.76	3.00
11	3.33	4.25	3.78	3.05
平均值	3.29	4.18	3.71	2.98
SD	0.05	0.07	0.05	0.06
RSD	1.52	1.67	1.35	2.00

表 6 分析结果对照表

样品编号	测量方法	测定结果	样品编号	测量方法	测定结果
YP6556	XRF 方法	1.88	YP6557	XRF 方法	2.08
	化学法	1.80		化学法	2.04
YP6554	XRF 方法	2.58	YP6559	XRF 方法	3.18
	化学法	2.52		化学法	3.09
YP6555	XRF 方法	2.04	YP6561	XRF 方法	3.24
	化学法	1.95		化学法	3.19

从表 6 可知, 本分析方法分析结果与化学分析结果吻合较好, 相对误差小于 3%, 误差控制在电解质中氧化铝质量控制允许的范围之内, 本方法可以作为现场质控手段。

3 结语

分析结果与化学分析结果吻合较好, 相对误差小于 3%, 误差控制在电解质中氧化铝质量控制允许的范围之内, 本方法可以作为现场质控手段。

参考文献

- [1] 王玉棉, 赵忠兴, 张明谦, 等. 复杂铝电解质体系固体物相变化过程分析[J]. 兰州理工大学学报, 2013(1): 10-13.
- [2] 李小莉. X-射线荧光光谱法(XRF)测定钨精矿中多种元素[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(1): 41-43.
- [3] 葛良全. 现场 X 射线荧光分析技术[J]. 岩矿测试, 2013(2): 203-212.
- [4] 章连香, 符斌. X-射线荧光光谱分析技术的发展[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(3): 1-7.
- [5] 吉昂. X 射线荧光光谱三十年[J]. 岩矿测试, 2012(3): 383-398.
- [6] 罗立强, 詹秀春, 李国会. X-射线荧光光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 109-111.