

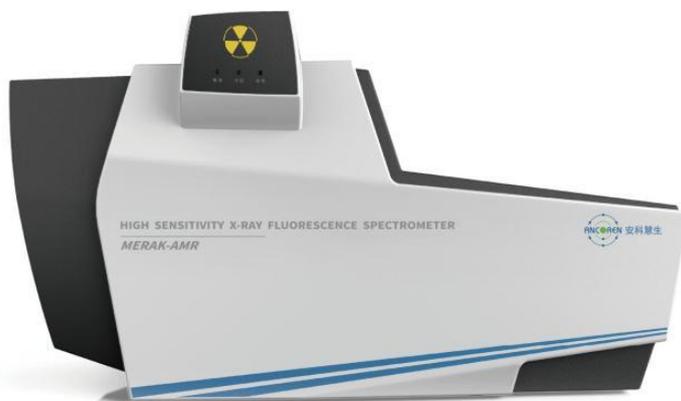
ANCOREN



RAY FLUORESCENCE

# 铝电解质元素与分子比测定

单波长 X 射线荧光光谱与全息基本参数法



单波长 X 射线荧光光谱仪 MERAK-AMR

## 应用概述

铝电解质成分决定初晶温度和电解温度的稳定性，近些年，国内部分企业铝电解质出现成分多元化、物相复杂化，由此带来铝电解质分子比的变化，从而对生产和能耗带来不确定性。

铝电解质分子比的分析是电解铝行业的难点，一般采用湿法化学法、X 射线荧光光谱法 (XRF)、X 射线衍射法 (XRD) 等，湿法化学法分析周期长，无法满足生产工艺实时控制的需求；X 射线衍射法绘制标准曲线工作量大，定量所有物相十分困难，需要有经验者才能完成；常规 X 射线荧光光谱法在分析速度、样品制备等方面满足企业质量控制要求，但由于轻元素（尤其氧、氟）灵敏度较低，以及维护和稳定性差等问题，是企业在使用中面临的困难。

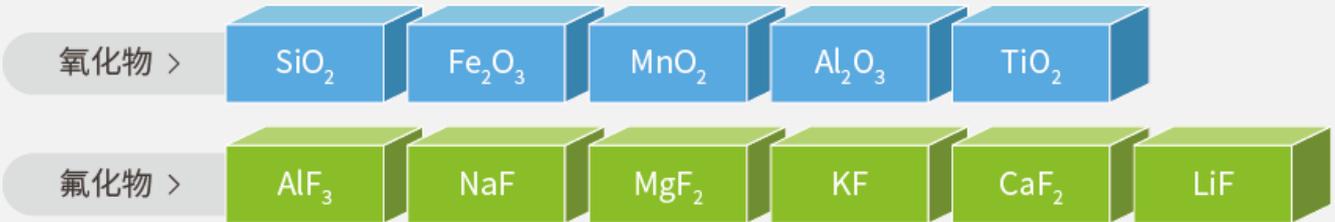
铝电解质分子比的分析需要准确定量电解质中 O、F、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Li 等元素含量，对 XRF 轻元素灵敏度与稳定性有极大的挑战。单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪 (HS XRF®) 采用双曲面弯晶单色化聚焦激发技术，大幅提升轻元素检测灵敏度，结合全息基本参数法 (Holospec FP 2.0) 精确计算元素间吸收-增强效应等，开创性改变铝电解质分析难点，为电解铝行业提供高效可行的分析方法。

## 性能数据

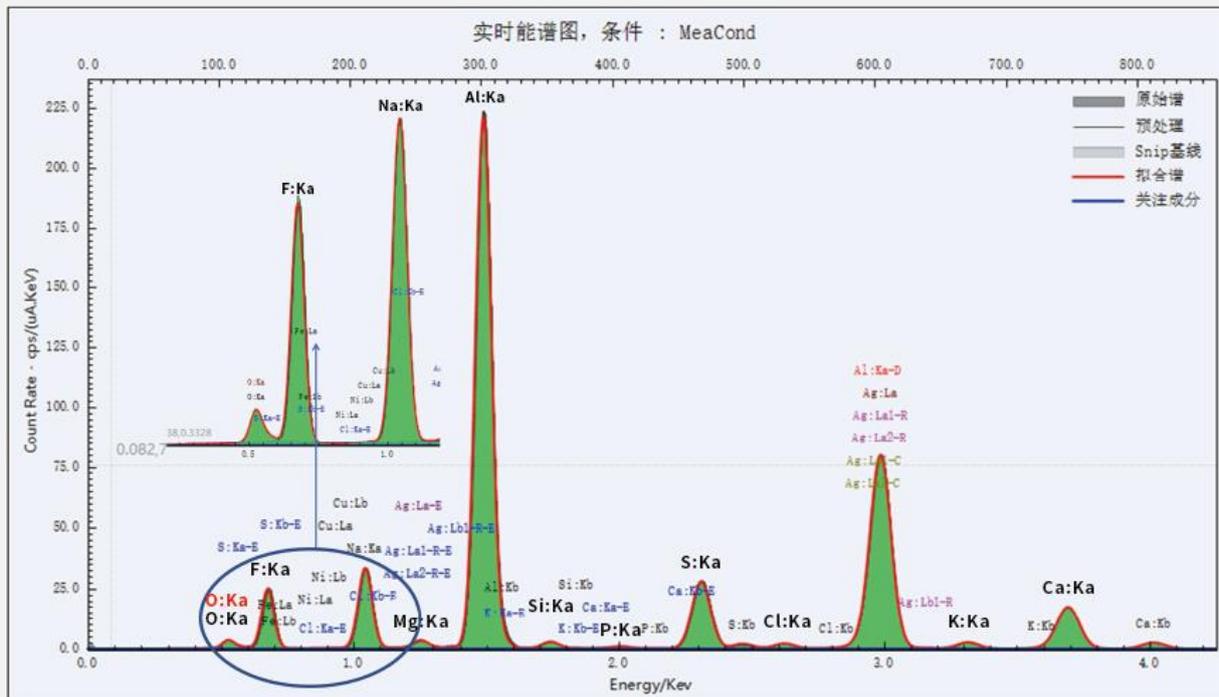
### • 铝电解质分子比分析方法：全元素化学平衡法

HS XRF®与 Holospec FP 2.0 定量分析铝电解质样品中 O、F、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、V、Ti、Mn 等元素含量，将测定的 Si、Fe、V、Ti、Mn 换算为氧化物的含量，余量的 O 为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结合的 O，则可推算出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Al 的含量；则余量的 Al 为 AlF<sub>3</sub>；将测定的 Na、Mg、K、Ca 含量换算为 NaF、MgF<sub>2</sub>、KF、CaF<sub>2</sub>；余量的 F 为 LiF。根据标准物质或企业质控样品建立计算和含量值的校正关系模型，减少分析误差。

#### 全元素化学平衡分析法：



### • 铝电解质样品元素荧光谱图



### • 元素检出限

元素	O	F	Na\Mg	Al\Si	P\S\Cl	K\Ca	Fe
检出限 (%)	0.3	0.1	0.01	0.005	0.0005	0.001	0.0005

• 稳定性

表 3 三七质控样品 ICP-MS 和 HS XRF 测定结果汇总表

样品名称	时间	表达式	Major	Minor				
			F(%)	Na(%)	Al(%)	Ca(%)	SiO2(%)	Fe2O3(%)
		分子比	校正值	校正值	校正值	校正值	校正值	校正值
S610629-1	2021-11-29	2.47	54.33	25.50	12.10	3.041	0.529	0.0216
S610629-1	2021-11-29	2.52	54.38	25.41	12.02	3.006	0.527	0.0214
S610629-1	2021-11-29	2.50	54.51	25.42	11.98	3.017	0.525	0.0211
S210629-1	2021-11-30	2.45	54.59	25.47	12.05	3.003	0.518	0.0214
S210629-1	2021-11-30	2.45	54.53	25.54	12.04	3.011	0.520	0.0211
S210629-1	2021-11-30	2.46	54.58	25.45	12.02	3.009	0.517	0.0206
S210629-1	2021-12-01	2.54	54.40	25.39	11.97	3.020	0.523	0.0210
S210629-1	2021-12-01	2.54	54.53	25.34	11.94	2.989	0.521	0.0209
S210629-1	2021-12-01	2.52	54.50	25.37	11.95	2.976	0.514	0.0209

• 准确性

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 数据对比结果

样品编号	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		
	MERAK-AMR	重量法	偏差
D20211202-F2-0930	40.55	40.93	-0.9%
D20211019-X3-0830	22.04	21.56	2.2%
D20211021-X1-0830	26.45	27.08	-2.3
D20211123-X1-0830	21.61	21.02	2.8%
D20211123-X2-0830	17.04	16.62	2.5%

说明：根据单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法针对铝电解质的全元素化学平衡分析法，关键是分析除去 Li 之外的元素含量，通过化学平衡法得到各组分的含量，上述数据表明 MERAK-AMR 通过对各元素的精确定量分析，得到的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量值与重量法的一致性，即表明了此检测方法的可行性与准确性。

# 方法原理

(专利号:ZL 2017 1 0285264.X)

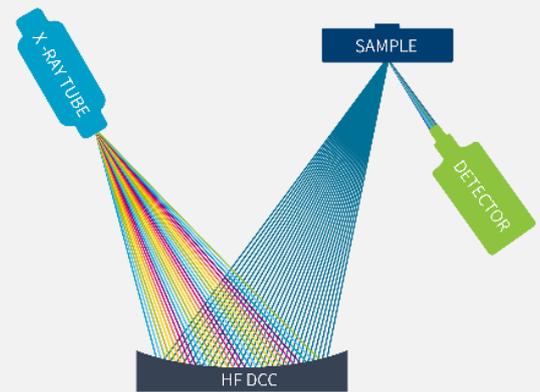
## • 硬件核心技术: 单波长激发-能量色散 X 射线 荧光光谱仪 (HS XRF®)

### 1. 单色化激发

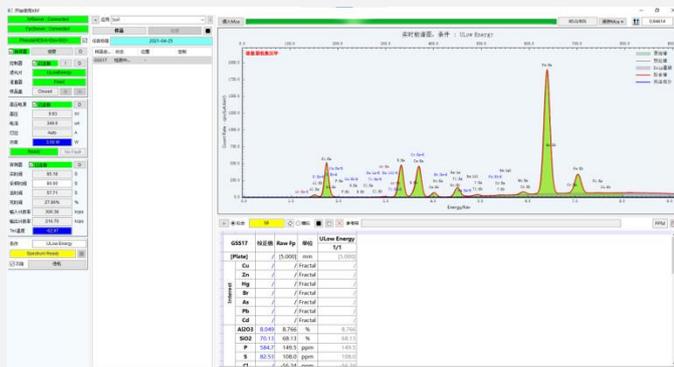
X 射线管出射谱经全聚焦型双曲面弯晶单色化入射样品, 降低由于 X 射线管出射谱连续散射线产生的背景干扰 2 个数量级以上

### 2. 聚焦激发

能量聚焦, 进一步增加 SDD 探测器接收样品元素荧光射线强度



单波长聚焦激发技术



全息基本参数法 (Holospec FP 2.0)

## • 软件核心技术:

### 全息基本参数法 (Holospec FP 2.0)

基本参数法 (FP: Fundamental Parameters method) 是 X 射线荧光领域的核心算法和研究重点。安科慧生研发人员历时十几年, 颁布全息基本参数法-Holospec FP 2.0, 将基本参数法的应用提升到前所未有的水平。

## Holospec FP 与常规 FP 区别:

- 1) 全谱拟合: 当前唯一采用全谱拟合的基本参数法
- 2) 完整性: 基本参数库结合先进的数学模型 (Advanced MM), 从而完成对 XRF 整个物理学过程的数字化描述
- 3) 快速: CPU 多核并行运算结合 GPU 单元, 采集谱图与海量运算同步完成
- 4) 可视化与支持用户开发: 可视化图形界面与开放的参数设置

## Holospec FP 功能与优势:

- 1) 通过精确计算消除 (或减少) XRF 物理学各种效应
- 2) 达到元素无标定量分析精度
- 3) 减少标准物质要求, 快速建立 XRF 元素分析方法
- 4) 提升元素定量精度和扩展样品适应性

## 特点优势



### 全元素分析

同步分析铝电解质样品中 O、F、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe, 以及 P、S、Cl、Mn、Ti 等杂质元素;



### 稳定性

无需制冷、无需真空、无需钢瓶气体, 在实验室条件下, 仪器长期运行稳定可靠;



### 准确性

通过少量标准样品或质控样品, 即可快速建立分析方法, 得到高准确度的铝电解质分子比测试数据;



### 速度快

仅需要对样品研磨和压片处理, 仪器分析时间 3-5 分钟/样品;



### 运行成本低

无需气体、化学试剂等消耗, 仪器使用成本是大型 XRF 的五分之一;

## 分析流程图

### 1 样品研磨



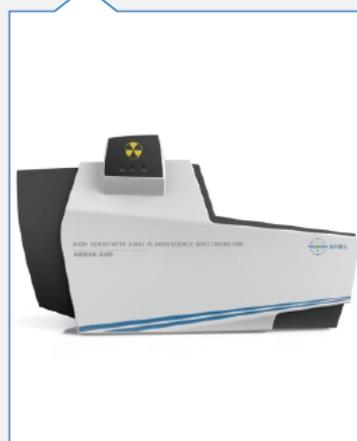
将电解质样品研磨至200目以上

### 2 压片



取6g以上样品, 采用20Mpa以上压力将样品制作成压片

### 3 仪器分析



将压片样品置入MERAK-ARM仪器, 几分钟得到分析结果

原创声明: 本文除注明引用之外属于安科慧生 (Ancoren) 公司原创, 若有转发和引用, 必须注明出处, 否则可能涉及侵权行为!

更详细技术信息, 请咨询安科慧生工作人员!