

doi: 10.12452/j.fxcxb.26061605

基于X射线荧光光谱法快速测定铝电解用磨粉料中6种元素含量

李三艳^{1,2}, 雷永乾¹, 曾奇², 宗健², 杨人龙², 钟丽², 郭鹏然^{1*}

(1. 广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心), 广东省化学测量与应急检测技术重点实验室, 广东省水环境污染在线监测工程技术研究中心, 广东 广州 510070; 2. 重庆旗能电铝有限公司, 重庆 綦江 401420)

摘要: 针对铝电解用磨粉料基体复杂、缺乏标准样品、现有检测方法难以兼顾效率与准确度的问题, 该文以实际生产磨粉料为原料, 研制了基体匹配的质量控制样品, 采用化学分析方法定值, 建立了粉末压片-X射线荧光光谱(XRF)快速测定磨粉料中Fe、Si、Na、K、Ca、Mg 6种元素的分析方法。经均匀性检验、定值分析及实验室间比对验证, 质量控制样品 F 计算值均小于 F 临界值($F_{0.05}(3, 4)=6.59$), 均匀性良好, 实验室间比对结果在允许差范围内, 定值结果准确可靠。所建XRF法各元素相对标准偏差(RSD) $\leq 2\%$, 与化学分析方法测定结果一致($r > 0.95$), 方法精密度好、测定准确。该方法简便高效、绿色环保, 可满足行业及企业日常质控与高品质铝产品稳定生产需求, 为铝电解原辅材料快速检测提供了技术支撑。

关键词: 铝电解; 磨粉料; 质量控制样品; X射线荧光光谱法; 化学分析方法

中图分类号: O657. ; 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)11-0001-08

Determination of Six Elements in Grinding Powder for Aluminum Electrolysis via X-Ray Fluorescence Spectrometry

LI San-yan^{1,2}, LEI Yong-qian¹, ZENG Qi², ZONG Jian², YANG Ren-long², ZHONG Li², GUO Peng-ran^{1*}

(1. Institute of Analysis, Guangdong Academy of Sciences(China National Analytical Center, Guangzhou), Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Measurement and Emergency Test Technology, Guangdong Provincial Engineering Research Center for Online Monitoring of Water Pollution, Guangzhou 510070, China; 2. Chongqing Qineng Electricity & Aluminum Co., Ltd., Qijiang 401420, China)

Abstract: The complex matrices in grinding powder used in aluminum electrolysis, shortage of standard samples, and difficulty of balancing efficiency and accuracy with existing testing methods hinder effective quality control. This study used actual production-grade grinding feedstock as raw material to develop matrix-matched quality control samples. A rapid analytical method was established for determining the amounts of Fe, Si, Na, K, Ca, and Mg in the grinding powder using pressed powder pellet X-ray fluorescence spectrometry (XRF). The calculated F values for the quality control samples were verified using homogeneity testing, calibration analysis, and interlaboratory comparison. They were lower than the critical F value($F_{0.05(3,4)}=6.59$), indicating good homogeneity. The interlaboratory comparison results were within the permissible tolerance range, and the calibration results were accurate and reliable. The relative standard deviations for each element determined via the established XRF method were $\leq 2\%$, were consistent with the results obtained by chemical analysis($r > 0.95$), and indicated precision and accuracy in the measurements. This method is simple, efficient, and environmentally friendly. It is suitable for daily quality control and stably producing high-quality aluminum products, while offering technical support for rapidly testing the raw and auxiliary materials used in aluminum electrolysis.

Key words: aluminum electrolysis; grinding powder; quality control sample; X-ray fluorescence spectrometry(XRF); chemical analysis methods

在铝电解生产过程中, 电解槽内的冰晶石-氧化铝熔盐体系在高温下通过电化学反应生成原铝,

收稿日期: 2026-06-16; 修回日期: 2026-07-23

* 通讯作者: 郭鹏然, 博士, 研究员, 研究方向: 复杂基质中痕量元素分析技术研究, E-mail: prguo@fenxi.com.cn

原铝以铝液形式富集于槽底,再经出铝、净化、铸造等工序最终铸成铝锭。覆盖于阳极表面的磨粉料(亦称阳极覆盖料、结壳料)在电解过程中可调控电解槽热平衡、保护阳极、保障物料平衡等,其品质对生产稳定性和产品质量具有重要影响^[1-2]。在阳极持续消耗与定期更换过程中,部分磨粉料会进入电解体系,其中含有的铁、硅等杂质易向原铝中迁移富集,直接降低原铝纯度与产品品质^[3-4],磨粉料中的铁含量更是制约企业低铁铝液或铝锭稳定生产的核心指标^[5]。因此,精准把控磨粉料中铁、硅等元素的含量,对于保障最终铝产品质量具有重要意义。

目前国内各铝电解企业所用磨粉料成分差异较大^[1],同时缺少与基体匹配的标准样品,且尚未建立国家或行业标准分析方法。企业在质控中一般采用X射线荧光光谱(XRF)法^[5]、比色法^[1]、原子吸收光谱法(AAS)^[1]或电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)^[6]等实验室方法进行测定。随着高品质铝产品市场需求的持续增长,企业在生产过程中对磨粉料杂质含量的管控要求日趋严苛,日常检测样本频次不断提升,且对样品检测时效性要求越来越高。然而,比色法、AAS和ICP-OES等实验室方法存在操作繁琐、试剂消耗大、分析周期长、效率低等不足,难以满足生产现场快速质控需求。XRF法凭借制样简便、可多元素同步测定、分析速度快等优势,广泛应用于冶金、矿物样品批量检测。然而,该方法的定量准确度易受基体效应、粒度效应及矿物效应等多重因素的干扰^[7-9],对于复杂基体,准确定量难度更大。现有公开文献针对磨粉料专用定量检测方法的研究十分有限,目前企业生产大多仅依靠XRF开展半定量筛查,在缺少基体匹配标准样品校正干扰的条件下,检测准确度、批次重现性较差,无法满足准确定量管控要求^[10-12]。因此,研制基体匹配的磨粉料质量控制样品(以下简称质控样),以有效削弱基体效应,并通过优化制样工艺条件来降低粒度效应与矿物效应,从而建立稳定可靠的XRF定量分析方法,已成为提升生产效率、保障高品质铝产品生产的迫切需求。针对上述问题,本研究选取实际生产用磨粉料为基质原料,研制内部质量控制样品^[13-16],采用不同的实验室分析方法进行定值,在此基础上建立磨粉料中Fe、Si、Na、K、Ca、Mg的粉末压片-X射线荧光光谱分析方法,实现了磨粉料中上述6种元素同时快速、准确、稳定检测,为企业磨粉料日常质量管控与高品质铝产品稳定生产提供了可靠技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

S8 Tiger 波长色散型X射线荧光光谱仪(德国Bruker AXS公司),MP 4200微波等离子体原子发射光谱仪(安捷伦科技公司),UV-1801P紫外/可见分光光度计(北分瑞利有限公司),G-160石墨消解仪(上海屹尧仪器有限公司),GM-S振动磨(洛阳森普特有限公司),AP-40 T压片机(洛阳森普特有限公司),电热鼓风干燥箱,200目标准筛。

1.1.2 试剂

Fe、Si、Na、Mg、K、Ca有证单元素标准溶液(1 000 mg/L,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院);高氯酸、盐酸、硝酸、硫酸均为优级纯;钼酸铵、抗坏血酸、邻二氮杂菲、乙酸、乙酸铵均为分析纯。实验用水均为超纯水。

1.2 样品制备

1.2.1 质控样品的选取与制备

遵循基体匹配、含量梯度全覆盖、样品数量充足的原则,选取企业不同生产批次的磨粉料研制12个质量控制样品,其组分含量可完整覆盖日常检测浓度范围,相关参数见表1。样品经105℃干燥2 h后,用振动磨研磨至全部通过200目筛(孔径74 μm)。充分混匀后按每袋50 g分装,密封编号,于干燥器中保存,每个质控样均分装6袋。完成均匀性检验后,用于后续定值及XRF工作曲线建立。

表1 质控样品组分含量范围(%)

Table 1 Concentration range of the components of the quality control samples(%)

Item	Fe	Si	Na	K	Ca	Mg
Content	0.2~1.1	0.06~0.11	13.5~17.6	1.7~2.6	1.2~1.8	0.09~0.16

1.2.2 XRF 测试样片制备

取经 105 °C 下干燥 2 h 的适量磨粉料样品，用振动磨研磨 40 s(至粒度 $<74\ \mu\text{m}$)，将研磨均匀的试样装入直径 3.8 cm、厚度 0.3 cm 的 PVC 压环中，填满并将表面刮平，在 30 T 压力下保压制成样片，脱模后用吸耳球吹除表面浮粉，目视检查样片表面有无裂纹、斑点等，检查合格的样片做好标记，以备测量。

1.3 质控样品的化学分析定值

1.3.1 定值方法

采用化学分析方法对 12 个质控样品中的 Fe、Si、Na、K、Ca、Mg 进行参考值确定。其中 Na、Mg、K、Ca 采用微波等离子体原子发射光谱(MP-AES)法^[6]测定；Si 采用硅钼蓝分光光度法^[17]测定；关键控制元素 Fe 采用 MP-AES 法与邻二氮杂菲分光光度法^[18]双方法比对定值，以增强定值结果的可靠性。

1.3.1.1 分光光度法检测 试样前处理：称取 0.5 g 试样置于铂皿中，加 6 g 碳酸钠和 2 g 硼酸，混匀后放入 600 °C 的马弗炉中熔融 10 min，升温至 800 °C 熔融 15 min(空白熔 3 min)，取出，冷却。向皿内加入沸水，缓慢加热，直到熔块溶解，稍冷后，将溶液移入含有 10 mL 硝酸溶液的 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，用 10 mL 硝酸溶液溶解沾在皿壁上的熔融物，并小心用热水洗涤皿壁。洗液合并于聚四氟乙烯烧杯中，在近沸温度下加热数分钟，直到熔块完全溶解。冷却，将溶液移入 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀，得到待测母液。

Fe 含量测定：根据试料含量适当分取试液，用水稀释至 50 mL，加入 5 mL 盐酸羟胺、5 mL 邻二氮杂菲及 25 mL 缓冲溶液，混匀，用水稀释至刻度，混匀放置 10 min。用 2 cm 比色皿，以水为参比，于 510 nm 测定吸光度。移取 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL 0.2 mg/mL 的 Fe 标准溶液分别置于一组 100 mL 容量瓶中，按与试液同样的步骤测定，绘制 Fe 元素工作曲线。用标准曲线法对试液中 Fe 含量进行定量。

Si 含量测定：根据试料含量适当分取试液，用稀硝酸溶液调节酸度，加水稀释至 60 mL，加入 5 mL 钼酸铵溶液，混匀，于 20~25 °C 放置 15~25 min，加 5 mL 酒石酸溶液、11 mL 硫酸溶液，最后加 2 mL 抗坏血酸溶液，混匀，用水稀释至刻度，混匀放置 10 min。用 1 cm 比色皿，以水为参比，于 760 nm 测定吸光度。移取 0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 0.1 mg/mL 的 Si 标准溶液分别置于一组 100 mL 容量瓶中，按与试液同样的步骤测定，绘制 Si 元素工作曲线。用标准曲线法对试液中 Si 含量进行定量。

1.3.1.2 MP-AES 法检测 试样前处理：称取 0.10 g 样品，置于聚四氟乙烯烧杯或铂皿中，加入 1 mL 水使试样均匀分散，加入 2 mL 高氯酸，于石墨消解仪上 150 °C 消解 2 h，再升高至 170 °C 冒烟至近干，冷却。加入 3 mL (1+1) 盐酸溶液和 20 mL 水，加热使试料完全溶解，用定量滤纸过滤于 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。样品进行平行测定，并随同试料做空白试验。

Fe、Na、K、Ca、Mg 含量测定：在一组 200 mL 容量瓶中按表 2 加入各元素标准溶液，再加入 3 mL (1+1) 盐酸，用水稀释至刻度，混匀，贮存于聚乙烯瓶中，以不加标准溶液的试液作为空白，在 MP-AES 上选择特征谱线进行测定。对试液进行适当稀释，使各元素含量在工作曲线范围内。用标准曲线法对试液中各元素含量进行定量。

表 2 各元素所用标准溶液及测定谱线

Table 2 Standard solutions and volumes of each element

Element	Standard solution used and volume	Analytical line
Fe	0、1.00、2.00、5.00、8.00、10.00 mL 的 0.1 mg/L Fe 标准溶液	371.9 nm
Na	0、1.00、2.00、5.00、8.00、10.00 mL 的 0.2 mg/L Na 标准溶液	589.0 nm
K	0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mL 的 0.1 mg/L K 标准溶液	766.5 nm
Ca	0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mL 的 0.1 mg/L Ca 标准溶液	393.4 nm
Mg	0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mL 的 0.1 mg/L Mg 标准溶液	279.5 nm

1.3.2 定值过程质量控制

1.3.2.1 定值方式 由 3 名检测人员独立完成定值分析，每人采用同一方法在相近时间段内对各质控样进行平行测定(每人每样品各元素均测定 2 次)。选用基体与本磨粉料接近的铝电解质标准样品作为

监控样,在每次试验中与待测质控样同步测定。测定结果在重复性限范围内方予采纳,超出范围则重新测定。对于 Fe 元素,两种方法测定结果的偏差在方法允许差范围内,认为两组数据有效,若超出允许误差,则核查两种方法的操作过程并重新测定。

1.3.2.2 数据处理 采用格拉布斯(Grubbs)检验法识别异常值,并结合分析方法中规定的允许差要求,综合判断将离群值保留或删除。对确认有效的 6 组测定数据(Fe 元素 12 组数据),取算术平均值作为各元素的最终认定参考值。

1.3.2.3 准确性验证 选取代表性样品与权威实验室开展实验室间比对,验证定值结果的准确性。

1.4 XRF 分析条件

为提升检测精密密度、降低方法检出限,在测量过程中得到更好的特征谱线峰形、更高的计数率,对 XRF 仪器测试参数进行优化和选择,分析条件见表 3。

表 3 XRF 测定磨粉料的分析条件

Table 3 Analytical conditions for determining the grinding powder using X-ray fluorescence spectrometry

Element	Analytical line	Voltage/ kV	Current/ mA	Crystal	Detector	Measuring time/s	Collimator/ (°)	Peak posi- tion $2\theta/(^{\circ})$	Pulse height anal- ysis(PHA) /%
Fe	KA1-HS-Min	60	30	LiF200	Scintillation	30	0.23	57.514	50~150
Si	KA1-HS-Min	30	100	PET	Flow	30	0.46	108.987	50~150
Na	KA1-Maj	30	19	XS-55	Flow	30	0.46	27.183	50~150
K	KA1-HS-Min	50	60	LiF200	Flow	30	0.46	136.651	50~150
Ca	KA1-HS-Min	50	60	LiF200	Flow	30	0.46	113.097	50~150
Mg	KA1-HS-Min	30	100	XS-55	Flow	30	0.46	20.869	40~160

2 结果与讨论

2.1 质控样品研制

2.1.1 质控样品均匀性

由于磨粉料基体较复杂,存在固有的不均匀性,因此必须对制备后的样品进行均匀性检验,以判断样品单元内及单元间的差异是否在可接受范围内。采用 XRF 法对每个质控样中 Na、Mg、K、Ca、Fe、Si 6 个特征元素进行测定,以考察均匀性。从每个质控样包装单元中随机抽取 4 份样品,每份样品进行 2 次平行测定,即每个质控样平行测定 8 组数据。用单因素方差分析法(F 检验法)对测定数据进行统计分析,通过比较组间方差与组内方差的显著性,评价样品的均匀性。

12 个质控样的均匀性检验方差分析结果见表 4,结果显示,Fe、Si、Mg、Na、K、Ca 6 个元素在样品内与样品间的 F 计算值均小于 F 临界值($F_{0.05}(3, 4)=6.59$),表明在 95% 置信概率下样品均匀性良好,可满足校准与日常质量控制使用要求,这为 XRF 法的准确定量提供了必要的标准物质前提。

表 4 质量控制样品均匀性检验方差分析结果(%)

Table 4 Variance analysis results of the homogeneity test for the quality control samples(%)

Sample No.	F -value						F_{α}
	Fe	Si	Mg	Na	K	Ca	
1#	0.52	0.75	0.44	0.03	0.06	3.67	6.59
2#	0.68	1.22	0.80	2.17	0.16	0.56	6.59
3#	1.33	1.00	3.33	1.01	1.13	0.74	6.59
4#	0.08	0.17	0.27	2.91	0.59	0.67	6.59
5#	3.83	1.50	0.20	0.80	0.75	1.20	6.59
6#	0.33	0.22	0.20	0.25	0.94	1.00	6.59
7#	1.22	0.78	0.27	0.59	0.07	0.50	6.59
8#	0.27	0.20	1.33	1.98	0.68	0.84	6.59
9#	0.52	0.33	3.67	0.18	0.30	0.33	6.59
10#	1.00	0.67	1.33	1.70	0.56	0.55	6.59
11#	1.00	0.22	0.33	0.49	0.35	0.67	6.59
12#	0.15	1.33	0.13	0.25	0.27	2.73	6.59

2.1.2 质控样品定值结果

每个质控样由 3 名检测人员对各元素进行平行测定,共得到 6 组数据(其中 Fe 因双方法比对共 12 组数据)。经数据统计分析,12 个质控样品中 Fe、Si、Mg、Na、K、Ca 的认定值与标准偏差如表 5 所示。

其含量梯度连续、标准偏差小，适合作为 XRF 校准标准样品。

表5 质控样品 Fe、Si、Mg、Na、K、Ca 的定值结果与标准偏差($n=6$, %)
Table 5 Certified values and standard deviations of Fe, Si, Na, Mg, K, and Ca in the quality control samples($n=6$, %)

Sample No.	Item	Fe	Si	Mg	Na	K	Ca
1#	认定值	0.22	0.063	0.09	13.72	1.77	1.23
	标准偏差	0.005	0.002	0.005	0.117	0.049	0.024
2#	认定值	0.32	0.076	0.12	16.37	2.11	1.49
	标准偏差	0.007	0.002	0.004	0.221	0.017	0.076
3#	认定值	0.33	0.069	0.12	17.61	2.14	1.49
	标准偏差	0.007	0.001	0.005	0.185	0.045	0.049
4#	认定值	0.34	0.077	0.12	15.15	2.07	1.44
	标准偏差	0.006	0.001	0.005	0.155	0.032	0.038
5#	认定值	0.42	0.107	0.16	16.71	2.52	1.77
	标准偏差	0.011	0.006	0.002	0.214	0.094	0.066
6#	认定值	0.44	0.089	0.14	15.90	2.32	1.68
	标准偏差	0.016	0.004	0.002	0.236	0.078	0.071
7#	认定值	0.47	0.097	0.14	16.36	2.43	1.54
	标准偏差	0.008	0.001	0.005	0.164	0.043	0.040
8#	认定值	0.60	0.101	0.15	16.74	2.44	1.51
	标准偏差	0.013	0.003	0.004	0.115	0.027	0.038
9#	认定值	0.61	0.097	0.15	17.16	2.48	1.50
	标准偏差	0.011	0.002	0.004	0.174	0.081	0.054
10#	认定值	0.64	0.099	0.14	16.57	2.46	1.50
	标准偏差	0.005	0.004	0.004	0.066	0.079	0.083
11#	认定值	0.88	0.098	0.14	16.59	2.57	1.78
	标准偏差	0.011	0.001	0.004	0.122	0.054	0.042
12#	认定值	1.10	0.095	0.15	16.74	2.51	1.63
	标准偏差	0.017	0.002	0.002	0.161	0.024	0.047

2.1.3 实验室间比对结果

选取 3 个低中高含量代表性质控样与其他两家实验室进行实验室间比对，3 家实验室的化学分析结果见表 6。结果表明本研究的定值结果与外部实验室的测定结果具有良好的一致性，样品中各元素实验室间差值均在允许差范围内，评价结果满意。证明自制质控样品定值结果准确。

表6 质控样品实验室间比对结果(%)
Table 6 Interlaboratory comparison results for the quality control samples(%)

Item	Sample No.	Test results			Difference	Allowable tolerance	Comparison assessment [*]
		Present lab	Lab 1	Lab 2			
Fe	1#	0.22	0.21	0.21	0.01/0.01	0.03	满意
	7#	0.47	0.46	0.45	0.01/0.02	0.05	满意
	12#	1.10	1.07	1.05	0.03/0.05	0.12	满意
Si	1#	0.063	0.066	0.064	-0.003/-0.001	0.006	满意
	7#	0.097	0.092	0.095	0.005/0.002	0.009	满意
	12#	0.095	0.094	0.097	0.001/-0.002	0.009	满意
Na	1#	13.72	13.40	13.65	0.32/0.07	1.06	满意
	7#	16.36	15.93	16.15	0.43/0.21	1.04	满意
K	1#	1.77	1.74	1.79	0.03/-0.02	0.29	满意
	7#	2.43	2.46	2.45	-0.03/-0.02	0.34	满意
Ca	1#	1.23	1.16	1.21	0.07/0.02	0.26	满意
	7#	1.54	1.54	1.56	0/-0.02	0.26	满意
Mg	1#	0.09	0.10	0.09	-0.01/0	0.036	满意
	7#	0.14	0.13	0.15	0.01/-0.01	0.038	满意

The allowable tolerances of Fe and Si are specified by the enterprise standard, whereas the allowable tolerances of Na, K, Ca, and Mg are based on YS/T 739.3-2020(Fe、Si 允许差为企业标准规定，Na、K、Ca、Mg 允许差参照 YS/T 739.3-2020)

2.2 XRF 测定方法建立

2.2.1 研磨时间的选择

粒度效应是影响粉末压片-XRF 法分析准确度的主要因素之一，颗粒不均会导致荧光强度波动，从而引起系统偏差。实验考察了研磨 20、30、40、50、60 s 对荧光强度的影响，结果见表 7。随着研磨

时间增加,颗粒逐渐细化且分布趋于均匀,各元素特征X射线荧光强度逐步升高;研磨40 s时,各元素荧光强度达到最高且趋于稳定;继续延长研磨时间,部分元素强度略有下降。这是因为过度研磨可能导致超细颗粒发生团聚,使样品实际粒度增大或表面状态改变,从而降低荧光产额^[19-20];此外,过度研磨也可能因样品温度升高或表面能变化,影响制样重现性。综合考虑荧光强度与稳定性,选择40 s为最佳研磨时间。

表7 磨样时间与组分荧光强度

Table 7 Relationship between the grinding time and fluorescence intensity of the component

Grinding time/s	Analytical intensity/kcps					
	Fe	Si	Na	K	Ca	Mg
20	65.98	0.749 1	96.60	57.50	41.69	1.790
30	67.69	0.820 8	96.79	59.09	42.25	1.655
40	72.03	0.876 8	99.13	60.59	42.74	1.708
50	71.64	0.827 4	98.95	60.23	42.72	1.706
60	64.90	0.818 5	89.17	52.89	37.60	1.782

2.2.2 压片制备条件

磨粉料自身黏结性较好,无需添加黏结剂即可直接压片。为提高检测效率,实验选用PVC压环制样,并考察了制样压力对荧光强度的影响,结果见表8。当压力为30 t时,各元素的荧光强度均较高,因此选择30 t为制样压力。在该压力下,进一步研究了压片时间对检测结果的影响,保压时间为5、6、8、10、12、15 s时,样片均致密均匀、表面平整,测量结果相差不大,基于制样效率考虑,选择保压时间为6 s。因此选择30 t压力,保压6 s为XRF样品的制备条件。

表8 压片压力与组分荧光强度

Table 8 Relationship between the pellet pressure and fluorescence intensity of the component

Pellet pressure	Analytical intensity/kcps					
	Fe	Si	Na	K	Ca	Mg
15 t	33.51	1.461	39.52	122.3	77.54	5.081
20 t	34.22	1.483	39.59	126.7	79.96	5.047
25 t	34.46	1.469	40.15	125.2	79.41	4.943
30 t	34.86	1.523	40.63	129.2	81.03	5.152
35 t	34.33	1.481	40.24	126.4	79.74	5.152
40 t	34.37	1.491	40.54	126.4	79.63	5.157

2.2.3 校准曲线的绘制和校正

以“1.2.1”中制备、“1.3”中定值的12个内部质控样品作为校准标准样品,按最优压片条件压制成标准样片,用XRF分别测定Fe、Si、Na、Mg、K、Ca的特征X射线荧光强度,以各元素的定值含量(X)为横坐标、对应的XRF荧光强度为纵坐标(Y),建立强度~含量线性校准曲线。谱线重叠与基体效应是XRF中普遍存在的问题,本方法所测元素的测量谱线之间不存在谱线重叠。由于磨粉料中元素成分较为复杂,各元素成分含量相差较大,可能存在元素间吸收-增强效应,需考虑Fe、Si、Na、Mg、K、Ca元素组分的基体效应^[20-21]。采用经验 α 系数法通过XRF软件自动计算校正基体效应,校正公式见式(1)。

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

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

经校正后各元素的回归校准曲线及决定系数见表9,其决定系数均不低于0.992 3。

表9 校准曲线线性方程、决定系数与线性范围

Table 9 Calibration curve linear equations, the coefficients of determination and linear ranges

Element	Linear equation	Coefficient of determination	Linear range
Fe	$Y=0.01744X-7.164$	0.999 3	0.2~1.1
Si	$Y=0.04635X+0.5975$	0.998 3	0.06~0.11
Na	$Y=0.3195X+11.88$	0.998 1	13.5~17.6
K	$Y=0.01393X+46.88$	0.999 5	1.7~2.6
Ca	$Y=0.01683X+16.57$	0.999 8	1.2~1.8
Mg	$Y=0.04593X-1.881$	0.992 3	0.09~0.16

2.2.4 检出限与定量下限

选取各特征元素含量最低的 1#磨粉料质控样品作为基体，平行制备该质控样品压片 11 份，在统一 XRF 测试参数下完成测定并记录检测结果。参照 IUPAC 推荐方法，以测试结果标准偏差(SD)的 3 倍计算方法检出限(LOD)，以标准偏差的 10 倍计算定量下限(LOQ)，各元素组分检出限和定量下限见表 10。

2.2.5 方法精密度

为考察方法精密度，选取同一代表性磨粉料试样，在相同制样条件下平行制备 11 份待测样片进行测定，结果如表 11 所示。6 种特征元素测定结果的相对标准偏差(RSD)介于 0.48%~2.0%之间，方法整体精密度良好，表明本方法稳定性优异，同时也表明在磨粉料中 6 种特征元素实际含量水平下方法测定的精密度满足要求。

表 11 方法的精密度实验结果($n=11$, %)

Table 11 Precision test results for the proposed method($n=11$, %)

Item	Fe	Si	Na	K	Ca	Mg
Average value	0.31	0.089	17.41	2.44	1.72	0.13
SD	0.006	0.002	0.140	0.012	0.009	0.002
RSD	2.0	1.8	0.80	0.48	0.51	1.3

2.2.6 方法准确度

为评价本方法的测定准确度，选取多份不同含量梯度的铝电解用磨粉料实际样品，分别采用化学分析方法与本文建立的 XRF 法开展比对检测，并对两组测定结果进行线性相关性分析，结果如图 1 所示。结果表明，6 种特征元素的 XRF 测定值与化学分析方法测定值均呈显著正相关，相关系数(r)均大于 0.95，整体数据吻合程度较高。其中 Fe、Na、K、Ca 4 种元素的双方法检测数据一致性更优，当 Fe 元素含量低于 0.7% 时，两种方法的测定偏差极小，匹配效果最佳。受轻元素荧光激发效率低、基体散射干扰及样品含量梯度范围有限等因素影响，Si、Mg 元素的线性相关性相对偏弱。同时对两组测定结果进行配对 t 检验，Fe、Si、Na、Mg、K、Ca 的 $|t|$ 值分别为：0.30、0.29、0.99、1.74、1.76、1.79，均小于临界值 $t_{0.05/2, f}=2.09$ ，即两种方法测定结果无显著性差异。且所有元素的双方法测定偏差均处于标准允许误差范围内，完全满足铝电解现场生产的质量控制要求，进一步证实了本方法定量结果准确、可靠。

表 10 各元素的 LOD 和 LOQ

Table 10 LOD and LOQ of each element

Element	LOD/%	LOQ/%
Fe	0.027	0.090
Si	0.002 7	0.009 0
Na	0.044	0.147
K	0.016	0.052
Ca	0.008 7	0.029
Mg	0.006 4	0.021

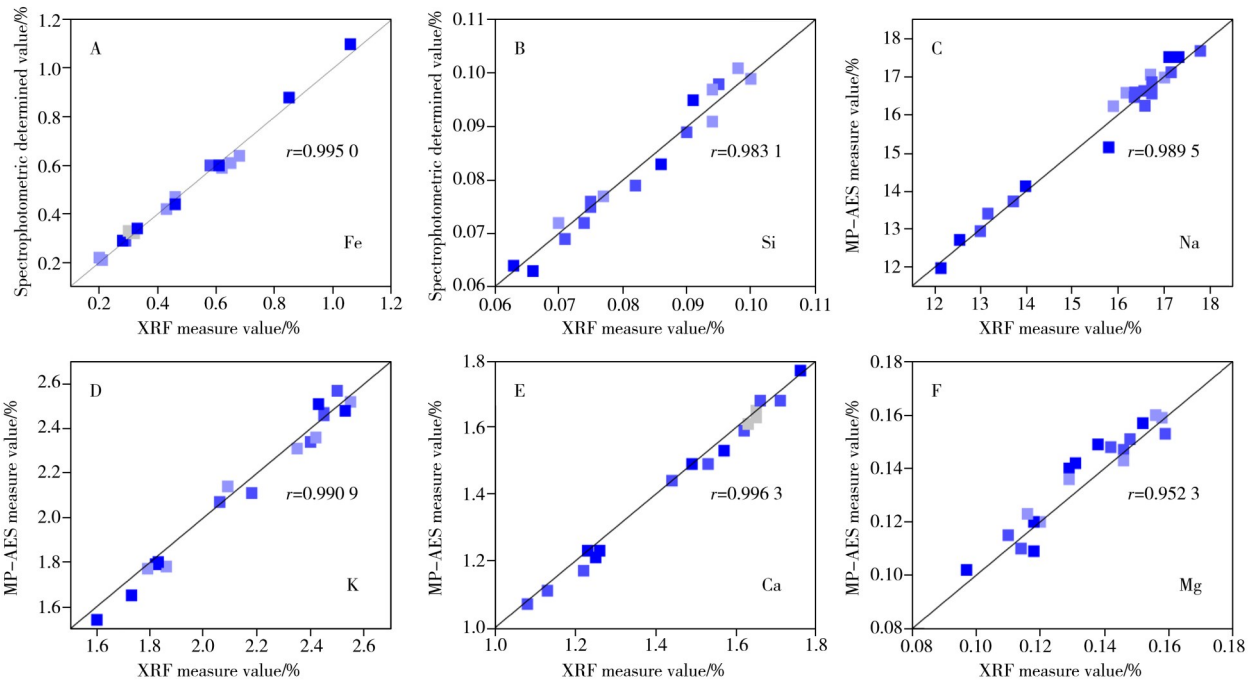


图 1 各元素两种方法测定结果相关性分析

Fig. 1 Correlation analysis of elemental determination results obtained by two methods

3 结 论

本研究以实际生产磨粉料为原料,成功研制出一套基体匹配、均匀性良好、定值准确、浓度覆盖范围宽的质量控制样品,并在此基础上构建粉末压片-X射线荧光光谱法,实现了铝电解用磨粉料中Fe、Si、Na、K、Ca、Mg 6种元素的快速同步测定。该方法精密度优异,各元素RSD $\leq$ 2%;与化学分析方法结果高度吻合,准确度满足生产质控要求;单样分析耗时短,可实现多元素同时检测,大幅提升了检测效率。且方法操作简便、绿色高效,能够满足铝电解企业对磨粉料快速、准确质控的需求,为高品质铝产品稳定生产提供了可靠技术保障,在铝电解行业具有良好的推广应用价值,同时也为冶金、选矿及无机材料领域无标准基体样品的快速分析提供了参考思路。

参考文献:

- [1] Li C L, Wang J Q, Zhou Y F, Fang B, Wang Y F, Jiao Q G. *Light Metals*(李昌林, 王俊青, 周云峰, 方斌, 汪艳芳, 焦庆国. 轻金属), **2020**, (1): 29-33.
- [2] Ma C L, Han S Q, Zhang T J, Liu M Z. *Energy Sav. Non-ferrous Metall.* (马朝禄, 韩树强, 张廷金, 刘民章. 有色冶金节能), **2019**, 4(2): 5-6.
- [3] Liu Y. *World Nonferrous Metals*(刘应. 世界有色金属), **2021**, (7): 8-10.
- [4] Tang C T, Jiang H T, Zhou P, Gao P P. *Spec. Cast. Nonferrous Alloys*(汤昌廷, 姜海涛, 周平, 高盼盼. 特种铸造及有色合金), **2016**, 36(10): 1103-1107.
- [5] Mu X P, Zhu J J. *Light Metals*(穆旭平, 朱建军. 轻金属), **2022**, (5): 24-27.
- [6] YS/T 739.3-2020. Methods for Chemical Analysis of Aluminium Electrolyte Part 3: Determination of Sodium, Calcium, Magnesium, Potassium and Lithium Content-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. MIIT of the People's Republic of China (铝电解质化学分析方法 第3部分: 钠、钙、镁、钾、锂元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法. 中华人民共和国工业和信息化部).
- [7] Jing Y J. *China Metals Bull.* (井永军. 中国金属通报), **2026**, (3): 195-197.
- [8] Li H J. *Anal. Instrum.* (李海军. 分析仪器), **2026**, (2): 39-44.
- [9] Shu S S, Liu B Y, Han W, Lei T. *Eco-Ind. Sci. Phosphorus Fluorine Eng.* (舒顺顺, 刘贝叶, 韩薇, 雷甜. 生态产业科学与磷氟工程), **2026**, 41(6): 115-120.
- [10] Zhang S Y, Liu Y. *J. Instrum. Anal.* (张淑英, 刘英. 分析测试学报), **2006**, 25(1): 130-132.
- [11] Li H, Zhang Z Y. *J. Instrum. Anal.* (李辉, 张重远. 分析测试学报), **2024**, 43(9): 1310-1316.
- [12] Zhong J H, Ye H X, Li Y T, Zheng W Q, Zhao Z, Zheng R J, Dong Q M, Zhang R Z, Feng J L. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (钟坚海, 叶华欣, 李泳涛, 郑伟强, 赵振, 郑瑞娟, 董清木, 张瑞振, 冯均利. 中国无机分析化学), **2022**, 12(6): 34-39.
- [13] CNAS-GL005. Guidance for the Development of In-house Quality Control Samples in Laboratories. China National Accreditation Service for Conformity Assessment (实验室内部研制质量控制样品的指南. 中国合格评定国家认可委员会).
- [14] YS/T 409-2012. Technical Specification for Reference Materials Used for Analysis of Non-ferrous Metal Products. MIIT of the People's Republic of China(有色金属产品分析用标准样品技术规范. 中华人民共和国工业和信息化部).
- [15] Wang Y M, Gu T X, Gao Y S, Wang X H, Fan X T, Andreev S I, Han Y B. *J. Instrum. Anal.* (王毅民, 顾铁新, 高玉淑, 王晓红, 樊兴涛, ANDREEV S I, 韩贻兵. 分析测试学报), **2009**, 28(10): 1105-1110.
- [16] Sheng K, Ding S, Fu H, Li C X, Zhang Z J, Zhang C. *Cement*(盛昆, 丁盛, 符辉, 李春香, 张植娟, 张朝. 水泥), **2025**, (7): 64-68.
- [17] YS/T 581.6-2006. Determination of Chemical Contents and Physical Properties of Aluminium Fluoride Part 6: Determination of Silica Content by the Molybdenum Blue Photometric. National Development and Reform Commission of the People's Republic of China(氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第6部分: 钼蓝分光光度法测定二氧化硅含量. 中华人民共和国国家发展和改革委员会).
- [18] YS/T 581.7-2006. Determination of Chemical Contents and Physical Properties of Aluminium Fluoride Part 7: Determination of Iron Content by Orthophenanthroline Photometric Method. National Development and Reform Commission of the People's Republic of China(氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第7部分: 邻二氮杂菲分光光度法测定三氧化二铁含量. 中华人民共和国国家发展和改革委员会).
- [19] Li X L, An S Q, Xu T M, Liu Y B, Zhang L J, Zeng J P, Wang N. *Spectrosc. Spectral Anal.* (李小莉, 安树清, 徐铁民, 刘义博, 张莉娟, 曾江萍, 王娜. 光谱学与光谱分析), **2015**, 35(6): 1741-1745.
- [20] Ma J Z, Xiao W, Xiang Z, Li C, Dong X L, Zhang Q F. *Chin. J. Anal. Lab.* (马景治, 肖伟, 向兆, 李策, 董学林, 张秦锋. 分析试验室), **2025**, 44(1): 29-35.
- [21] Zhang L, Chen N N, Xu C. *Metall. Anal.* (张蕾, 陈宁娜, 许超. 冶金分析), **2022**, 42(6): 51-56.

(责任编辑: 盛文彦)