

X 射线荧光光谱法分析磷矿石主次成分含量

MXF-063

摘要：参考 GB/T 35996-2018《磷矿石和磷精矿中八种元素含量的快速测定 X 射线荧光光谱法》，将磷矿石粉碎后熔融制成玻璃熔片，使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-2400 建立磷矿石中的元素校准曲线，分析磷矿中的 P_2O_5 、 MgO 、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 含量。实验结果表明，校准曲线线性良好，方法稳定性和精密度良好。

关键词：玻璃熔片 X 射线荧光光谱仪 磷矿

技术特点：

- ❖ 玻璃熔片法制样，可消除粒度效应和矿物效应影响，提高测试精确度。
- ❖ 多道同时型 X 射线荧光光谱测试速度快，稳定性好，精密度高。
- ❖ 在烧失量变化不大且同一生产工艺条件下不考虑烧失量的影响，分析快捷简便。

磷矿石是含有大量磷物质的矿石，是一种重要的矿产资源，在工业上作为提取磷的主要含磷矿物是磷灰石，其次还有硫磷铝锶石、鸟粪石和蓝铁石等。矿物中的磷多是以正磷酸盐形态存在，有磷酸钙、磷灰石、磷酸铁矿等。广泛应用于工业、农业、化工、纺织、玻璃、陶瓷等领域。

近年来，随着新能源汽车、储能工业蓬勃发展，新能源电池的需求进一步扩大。作为新能源锂电池正极材料之一的磷酸铁锂 ($LiFePO_4$) 的需求量逐年稳步上升，磷矿石的需求逐步扩大。磷矿石品质判定主

要以 P_2O_5 含量高低来评定品质等级；传统的化学分析测定磷矿石主成分的方法，使用的化学试剂污染环境，操作步骤繁琐，浪费人力物力。X 射线荧光光谱法快速稳定，对环境友好，已广泛应用于磷矿石检测。

本文利用磷矿石标样、相关基准物质等配制含量有梯度的标样，与熔剂按比例混匀，高温熔融制成玻璃熔片，用 MXF-2400 荧光光谱仪建立校准曲线分析磷矿石主成分，方法快速准确、精密度高、重复性好、操作简单。

实验部分

1.1 仪器及试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪：MXF-2400 型
全自动熔样炉：TNRV-01C 型
 $Li_2B_4O_7$ (66.7%) + $LiBO_2$ (33.3%)：优级纯
脱模剂：50% NH_4I 水溶液。

1.2 分析条件

1.2.1 自动高温熔样炉工作条件

熔样温度：1050℃
前静置时间：120 s

炉体摆动时间：900 s
后静置时间：10 s



图 1 MXF-2400

1.2.2 光谱分析条件

光谱室气氛：真空	光管电流：70 mA
X射线管：端窗铯靶	晶体：LiF、PET、TAP
积分时间：40 s	检测器：SPC
积分方式：峰值积分	P H A：根据元素具体设定
光管电压：40 kV	

■ 样品前处理

称取 7.0000 g 无水四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂和 0.4000 g 已磨细的磷矿粉混匀，转移至铂金坩锅中，滴加 7 滴碘化铵（50%）脱模剂，放入自动熔样炉中，按设定好的熔样程序自动熔融制成玻璃熔片；取出冷却后待用。

■ 结果与讨论

3.1 标准样品

以磷矿石标样为主、辅以其他相关标准物质及纯物质，配置高低含量梯度合适的标样点，标样含量范围见表 1。

表 1 校准标样含量范围（单位：%）

项目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
含量范围	6.06~36.89	0.43~8.60	19.42~51.32	3.26~38.80	1.04~3.08	0.58~4.06

3.2 工作曲线

按本方法建立校准曲线，CaO、Fe₂O₃ 使用基体元素校正，其他元素使用未经基体校正的一次曲线，曲线线性良好，元素校准曲线见图 2。

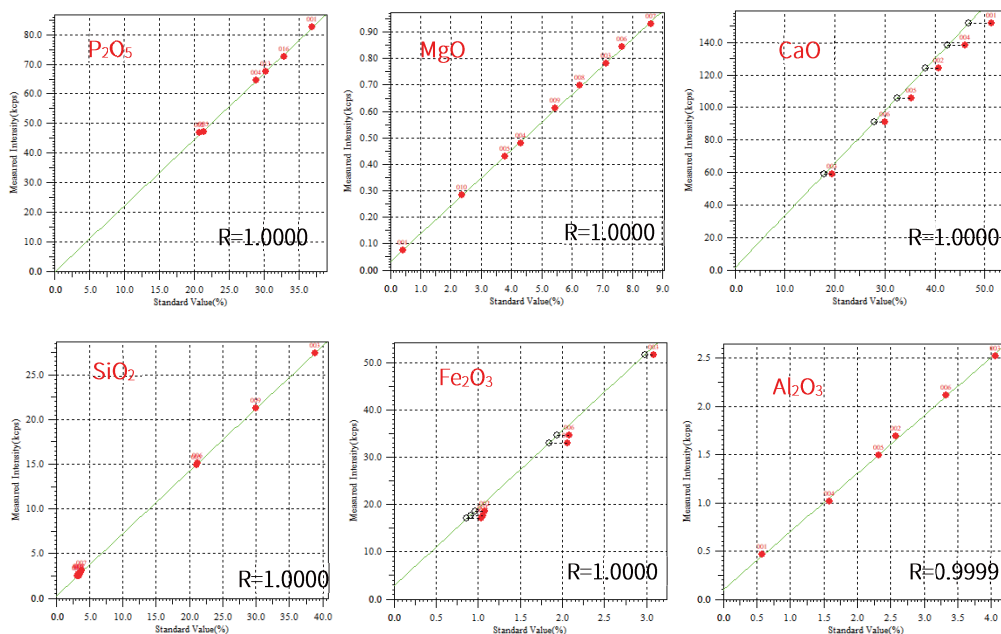


图 2 元素校准曲线

3.3 精度及重复性

1) 精密度验证: 选用磷矿石 GBW07210 作为验证样, 连续测试 10 次, 统计标准偏差和相对标准偏差, 结果见表 2。

表 2 精度验证结果 (%)

项目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
平均值	37.08	0.51	51.35	3.40	0.96	0.69
SD	0.03	0.01	0.03	0.02	0.00	0.01
RSD	0.08	1.91	0.06	0.46	0.20	0.94

2) 重复性验证: 选用磷矿石 GBW07210 作为验证样, 平行制备两个样片, 采用建好的校准曲线进行测定, 结果见表 3。

表 3 重复性验证结果 (%)

项目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
片样 1	37.01	0.40	51.47	3.37	1.05	0.52
片样 2	36.97	0.39	51.38	3.33	1.05	0.51
偏差	0.04	0.01	0.09	0.04	0.00	0.01
标准要求	≤0.40	≤0.10	≤0.60	≤0.25	≤0.20	≤0.15

3.4 准确度验证

任意选取实际生产样品精矿和原矿按本方法测定, 将分析结果与化学分析方法进行对比, 本方法测定结果与化学分析结果一致性良好。

表 4 准确度试验结果 (%)

项目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
精矿测定值	32.17	0.97	46.71	7.60	1.08	1.48
参考值	32.22	0.93	46.80	7.67	1.04	1.43
偏差	0.05	0.04	0.09	0.07	0.04	0.05
原矿测定值	22.68	6.47	42.92	6.03	1.05	1.23
参考值	22.73	6.42	42.78	5.95	1.08	1.19
偏差	0.05	0.05	0.14	0.08	0.03	0.04

说明: 偏差 = |测试值 - 参考值|; 参考值为化学分析结果。

■ 结论

在烧失量接近的同一工艺生产条件下, 使用岛津多道同时型 X 射线荧光光谱仪 MXF-2400 建立不考虑烧失量影响的磷矿玻璃熔片法校准曲线, 快速测试磷矿石成分。结果表明, 校准曲线线性良好, 分析结果重复性和精密度好, 准确度高, 能够满足标准要求。同时, 采用玻璃熔片法能有效克服粒度效应和矿物效应对分析结果的影响, 非常适用于磷矿生产同样工艺过程中的成分快速分析。

岛津应用云

