全自动化系统联合X射线荧光光谱仪快速检测磷石膏中磷含量

刘治年，令狐燕，陶　银，彭　浩，张洪绪

（瓮福（集团）有限责任公司，贵州 福泉　550501）

［摘　要］应用全自动化系统联合X射线荧光光谱建立了磷石膏中磷含量的快速检测方法。针对传统手工分析方法前处理步骤烦琐、耗时长、试剂污染等问题，本研究通过全自动进样系统实现样品远程抓取、研磨、压片及检测一体化，显著提升分析效率。优化前处理参数（磷石膏用量25 g、羟丙基甲基纤维素3.5 g、甲醇添加时间20 s、研磨时间2 min、研磨转速850 r/min），建立标准曲线（线性方程y=13.740 4x+0.792 5，R^2=0.998 4，线性范围0.326%~1.283%）。方法学验证结果表明，10次测定相对标准偏差<2%，加标回收率为93.3%~102.9%，检出限和定量限分别为0.08%和0.26%，单样检测时间≤10 min。与传统容量法对比，检测效率提升12倍以上，且结果无显著性差异。

［关键词］全自动化系统；X射线荧光光谱；磷石膏；磷含量；无损检测

［中图分类号］O657.34；X781　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）07-0118-05

Rapid detection of phosphorus content in phosphogypsum by fully automated system combined with X-ray fluorescence spectroscopy

LIU Zhinian, LINGHU Yan, TAO Yin, PENG Hao, ZHANG Hongxu

(*Wengfu (Group) Co., Ltd., Fuquan* 550501, *China*)

Abstract: A rapid detection method for phosphorus content in phosphogypsum is established using a fully automated system combined with X-ray fluorescence spectroscopy. To address the issues of cumbersome pretreatment, time-consuming procedures, and reagent contamination in traditional manual analysis methods, an automated sampling system is implemented to achieve integrated remote sample grasping, grinding, pelletizing, and detection, significantly improving analytical efficiency. Key pretreatment parameters are optimized (phosphogypsum dosage of 25 g, hydroxypropyl methylcellulose dosage of 3.5 g, methanol addition time of 20 s, grinding time of 2 min, rotational speed of 850 r/min). A standard calibration curve is established with the linear equation y=13.740 4x+0.792 5 (R^2 = 0.998 4), covering a linear range of 0.326% - 1.283%. Methodological validation results demonstrate excellent performance: The RSD is < 2% (n = 10), the spike recovery rate is 93.3% - 102.9%, the limit of detection and limit of quantification are 0.08% and 0.26%, respectively, and the single-sample detection time is ≤10 minutes. Compared with traditional volumetric methods, the proposed method improves detection efficiency by over 12-fold, with no significant difference in results.

Key words: fully automated system; X-ray fluorescence spectroscopy; phosphogypsum; phosphorus content; non-destructive detection

在硫酸法生产磷酸过程中会产生大量的磷石膏固体废弃物[1]。磷石膏的主要成分为二水硫酸钙，其质量分数大于85%，是一种可以替代天然石膏的潜力资源[2-3]。磷石膏在建材替代、化工原料回收、土壤改良及环境修复等领域展现出潜在应用价值[4]。随着我国“双碳”目标的提出，贵州省磷化工行业实施“以渣定产”政策，瓮福（集团）有限责任公司作为大型国企，不断开辟磷石膏消纳新路径。目前，在黔南基地建成了技术领先的磷石膏分解制硫酸联产水泥装置，每年消纳磷石膏140万t，产出水

收稿日期：2025-06-19

作者简介：刘治年（1997—　），女，贵州锦屏人，工程师，主要从事磷化工分析检测工作。

通信作者：令狐燕（1972—　），男，贵州福泉人，高级工程师，主要从事磷化工分析检测工作。

泥熟料60万t和硫酸65万t。磷石膏作为水泥钙质补充材料取得实质性突破，但磷石膏中的杂质成分是制约熟料和水泥物理性能的关键，特别是磷。

目前磷石膏类样品中磷含量的检测方法主要有喹钼柠酮重量法、喹钼柠酮容量法、磷钒钼黄双波长光度法等[5-6]。以上方法均存在前处理步骤烦琐、所用化学试剂对环境不友好、耗时较长、受人为因素影响较大等问题，不能满足高负荷生产运行要求。X射线荧光光谱法（XRF）与传统方法相比，具有分析速度快、样品制备简单、稳定性和精密度良好等特点，且能进行无损检测。截至目前，未见X射线荧光光谱法检测磷石膏中磷含量的相关研究，笔者基于全自动化进样系统联合X射线荧光光谱法建立一种快速检测磷石膏中磷含量的分析方法，结果令人满意。

1　材料与方法

1.1　材料

标准样品（供试品）：对于粉末压片制样法，其基体效应、粒度和成分组成是导致分析误差的主要因素，为了消除基体效应的影响，通过长期收集样本，以瓮福（集团）有限责任公司内部自产的磷石膏样品经过5次平行手工检测结果（采用JC/T 2073—2011 中磷钼酸喹啉重量法测定总P_2O_5）的平均值为供试品真值，其结果见表1。

表1　标准样品磷石膏$w(P_2O_5)$

Table 1　P_2O_5 content in standard phosphogypsum samples

样品标号	不同人员分析结果$w(P_2O_5)$/%					标准差/%	RSD/%	$w(P_2O_5)$平均值/%
	A	B	C	D	E			
PSG-1	0.326	0.327	0.321	0.331	0.325	0.003	0.989	0.33
PSG-2	0.585	0.591	0.586	0.579	0.582	0.004	0.689	0.58
PSG-3	0.625	0.628	0.618	0.620	0.619	0.004	0.619	0.62
PSG-4	0.756 2	0.751 0	0.760 2	0.761 1	0.754 6	0.004	0.490	0.76
PSG-5	0.826	0.824	0.831	0.830	0.825	0.003	0.337	0.83
PSG-6	0.985	0.979	0.986	0.990	0.987	0.004	0.366	0.99
PSG-7	1.285	1.289	1.279	1.280	1.282	0.004	0.283	1.28
PSG-8	1.513	1.509	1.518	1.521	1.515	0.004	0.272	1.52

试剂：硼酸，羟丙基甲基纤维，甲醇，均为分析纯。

分析原料（对照品）：磷石膏（瓮福（集团）有限责任公司）。磷石膏一般为灰白色粉末状物质，呈酸性，典型磷石膏化学成分组成如表2所示。

表2　典型磷石膏化学组成

Table 2　Chemical composition of typical phosphogypsum　%

$w(CaO)$	$w(SO_3)$	$w(SiO_2)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(Al_2O_3)$	$w(MgO)$	w(总P)	w(总F)	w(结晶水)	w(其他)
29.45	42.07	5.56	0.19	0.32	0.05	0.72	0.15	18.92	2.57

1.2　仪器和设备

电子天平；ITECA 自动化系统（依泰可智能装备有限公司）；X射线荧光光谱仪（荷兰帕纳克公司）。X射线荧光光谱仪工作参数见表3。

表3　磷元素测定时XRF工作参数

Table 3　XRF operating parameters for phosphorus determination

谱线	晶体X-Tal	检测角/(°)	测量时间/s	PHD
Kα1,2	PE	89.446 2	10	25 ~75
准直器/μm	检测器	电压/kV	电流/mA	能源/keV
300	Flow	40	60	2.01

1.3　实验方法

1.3.1　全自动化系统样品制备

1）　远程自动制样

①取样，在干燥后的储料仓设自动取料口，借助机械臂手伸缩间歇抓取。②筛选，取样器下部的料斗可以筛选样品。③输送，通过密闭管道和动力风机进入输送系统输送至分析室接收站。④留样，机械手臂从留样台抓取留样杯至接收站留样（根据物料密度，设置留样体积反推物料质量）。⑤研磨，分析系统接收到物料后，机械手臂抓取样品进入磨机，根据程序添加助磨剂，与物料一起进行研磨。⑥压片，输送至压片机进行压片处理。⑦荧光检测，通过皮带输送至XRF，根据荧光设定参数自动进行检测分析。

2）　手动制样

当远程自动取样出现故障或者需要分析临时样品（建立标准曲线）时，进行手动制样。

①留样，在留样台输入手动引入，称取一定量的物料至留样台。②研磨，分析系统接收到物料后，机械手臂抓取样品进入磨机，根据程序添加助磨剂，与物料一起进行研磨。③压片，输送至压片机进行压片处理。④荧光检测，输送至XRF，根据荧光设定参数自动进行检测分析。

1.3.2　对照品制备

为统一供试品与对照品的基体效应，减小分析

误差，采用《磷石膏中磷、氟的测定方法》（JC/T 2073—2011）中的磷钼酸喹啉重量法对不同批次磷石膏进行5次手工分析，要求RSD≤2.0%，取其平均值当作真值作为标准样品。选用磷石膏$w(P_2O_5)$为0.65%、0.75%、0.82%的样品作为对照品。

1.3.3 样品前处理单因素实验设计

样品前处理是分析过程中的关键步骤，对分析结果的准确性、灵敏度和可靠性有直接影响。基于荧光分析检测原理，本研究在自动化压片过程中，针对磷石膏、羟丙基甲基纤维素、甲醇用量，研磨时间和转速等参数进行了单因素实验，以确定磷石膏中磷含量测定的最佳前处理条件，旨在得出最优曲线方程。

1） 磷石膏用量的影响 称取10、15、25、30 g标准样品磷石膏于留样台，系统设置羟丙基甲基纤维添加质量为3.5 g，甲醇流量设定0.04 mL/s，添加甲醇时间设为20 s，研磨时间保持2 min，研磨转速保持850 r/min。

2） 羟丙基甲基纤维素用量的影响 称取25 g标准样品磷石膏于留样台，系统设置羟丙基甲基纤维添加质量为1.5、2.5、3.5、4.5 g，添加甲醇时间为20 s，甲醇流量0.04 mL/s，研磨时间保持2 min，研磨转速保持850 r/min。

3） 甲醇用量的影响 称取25 g标准样品磷石膏于留样台，系统设置羟丙基甲基纤维添加质量为3.5 g，甲醇添加量为0.4、0.8、1.2、1.6 mL。

4） 研磨时间的影响 称取25 g标准样品磷石膏于留样台，系统设置加羟丙基甲基纤维质量为3.5 g，添加甲醇时间为20 s，甲醇流量设定0.04 mL/s，研磨时间保持1.0、1.5、2.0、2.5 min，研磨转速保持850 r/min。

5） 研磨转速的影响 称取25 g标准样品磷石膏于留样台，系统设置加甲基纤维质量为3.5 g，添加甲醇时间为20 s，甲醇流量设定0.04 mL/s，研磨时间保持2 min，研磨转速保持650、750、850、950 r/min。

1.3.4 自动化压片程序设定

压片时物料引入4～5 g，包边硼酸引入14～15 g，压片时间保持10 s，压片压力保持40 N。

1.3.5 标准曲线绘制

标准样品按照优化后的最佳研磨参数按照手动方式进行研磨制样后，进行压片处理，XRF工作参数按照表3进行设置，检测磷石膏中不同P_2O_5含量对应的荧光强度，以P_2O_5含量为横坐标，对应的荧光强度为纵坐标绘制曲线。

1.3.6 精密度、准确度及加标回收率测定

1） 精密度 同一批生产的磷石膏（干基）按照标准曲线程序进行分析检测，以分别压片分析的10次检测结果进行统计分析，分别考察其平均值、标准偏差和RSD。

2） 对照品测定结果与真值对比 取3个不同磷含量的对照磷石膏（干基）（$w(P_2O_5)$分别为0.65%、0.75%、0.82%）按照标准曲线程序进行分析检测，将其测定结果与真值进行对比。

3） 加标回收 用生产的同一批次样品作为待分析的供试品，采用对照品进行加标实验。

$$\text{加标量}=\frac{(\text{目标质量浓度}-\text{本底质量浓度})\times\text{样品质量}}{\text{对照品质量浓度}}。\quad(1)$$

1.3.7 检出限及定量限

取20份磷石膏样品，按照1.3.5节标准曲线程序进行分析检测。利用20份样品检测结果的平均数值（$\overline{X}$）和标准差（σ）计算所建立磷石膏P_2O_5分析方法的检出限（LOD）和定量限（LOQ）[8]：

$$LOD=3\sigma/\overline{X};\quad(2)$$

$$LOQ=10\sigma/\overline{X}。\quad(3)$$

2 结果与分析

2.1 样品前处理单因素实验分析

采用单因素实验优化样品前处理参数，以建立最佳线性模型。

磷石膏用量对检测结果的影响见表4。当磷石膏用量偏低时，压片过程中由于物料不充足导致压片不成功，出现白片。由表4可知，当磷石膏用量为25 g时，线性关系最佳。

表4 磷石膏用量的影响

Table 4 Effect of phosphogypsum dosage

标准样品$w(P_2O_5)$/%	不同磷石膏用量(g)下荧光强度				
	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00
0.33	3.82	4.52	5.22	5.53	6.15
0.58	6.05	7.35	9.02	8.88	7.92
0.62	10.15	6.59	10.22	9.45	13.52
0.76	12.05	11.16	11.16	10.86	13.68
0.83	9.95	10.22	12.56	12.02	12.11
0.99	15.59	12.36	14.63	14.16	13.71
1.28	11.89	18.36	18.10	18.36	18.40
1.52	18.12	15.63	21.06	21.90	22.32
直线方程R^2	0.750 4	0.862 3	0.994 9	0.995 4	0.897 1

羟丙基甲基纤维素用量的影响见表5。当羟丙基甲基纤维素用量过少时，压片过程中导致物料之间黏性欠缺，出现片饼易起皮、易破损的情况；当羟丙基甲基纤维素用量过多时，压片过程中物料之

间黏性太大也会导致压片失败。由表5可知，羟丙基甲基纤维素用量为3.5 g时线性关系最佳。

表5　羟丙基甲基纤维素用量的影响

Table 5　Effect of hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) dosage

标准样品 $w(P_2O_5)$/%	不同甲基纤维素用量(g)下荧光强度			
	1.5	2.5	3.5	4.5
0.33	4.55	4.91	5.53	5.68
0.58	5.21	8.95	8.88	8.25
0.62	10.12	9.68	9.45	10.25
0.76	9.25	10.36	10.86	10.52
0.83	12.06	12.26	12.02	12.01
0.99	11.96	14.53	14.16	11.10
1.28	15.96	15.56	18.36	18.12
1.52	16.03	45.36	21.90	20.56
直线方程R^2	0.870 9	0.712 2	0.998 4	0.948 3

甲醇用量的影响见表6。甲醇作为助磨剂，当甲醇用量过少时会导致研磨困难，在一定的研磨时间和转速范围内很难达到理想的粒度要求；当其用量过多时又会导致物料黏性大，影响压片质量。由表6可知，甲醇添加量为0.8 mL时线性关系最佳。

表6　甲醇用量的影响

Table 6　Effect of methanol dosage

标准样品 $w(P_2O_5)$/%	不同甲醇添加量(mL)下荧光强度			
	0.4	0.8	1.2	1.6
0.33	4.25	5.53	5.11	4.98
0.58	6.56	8.88	7.88	8.79
0.62	11.25	9.45	9.05	10.89
0.76	11.05	10.86	11.25	10.59
0.83	12.59	12.02	11.59	12.21
0.99	13.05	14.16	14.56	14.10
1.28	17.95	18.36	19.01	19.95
1.52	16.21	21.90	21.05	19.22
直线方程R^2	0.840 2	0.998 4	0.992 4	0.945 4

研磨时间的影响见表7。研磨时间影响物料粒径，时间过短物料颗粒粗大，不利于压片同时也会带来基体干扰；时间过长物料颗粒过细会增加物料之间的黏性，同样不利于压片。由表7可知，研磨时间为2 min时线性关系最佳。

研磨转速的影响见表8。由表8可知，研磨转速为850 r/min时线性关系最佳。

综上，样品前处理的最佳参数如下：磷石膏用量为25 g，羟丙基甲基纤维素用量为3.5 g，甲醇添加时间为20 s，研磨时间为2 min，研磨转速为850 r/min。

表7　研磨时间的影响

Table 7　Effect of grinding time

标准样品 $w(P_2O_5)$/%	不同研磨时间(min)下荧光强度			
	1.0	1.5	2.0	2.5
0.33	4.52	5.21	5.53	5.32
0.58	4.98	8.25	8.88	8.95
0.62	10.59	9.01	9.45	9.54
0.76	11.25	11.25	10.86	11.21
0.83	11.95	11.39	12.02	12.36
0.99	13.59	14.76	14.16	14.69
1.28	15.52	17.52	18.36	18.01
1.52	16.95	22.25	21.90	22.12
直线方程R^2	0.8542	0.9905	0.9984	0.9971

表8　研磨转速的影响

Table 8　Effect of grinding speed

标准样品 $w(P_2O_5)$/%	不同研磨转速(r/min)下荧光强度			
	650	750	850	950
0.33	4.46	5.15	5.53	5.52
0.58	3.95	6.99	8.88	8.95
0.62	5.21	9.86	9.45	9.58
0.76	7.03	11.02	10.86	10.96
0.83	12.25	10.21	12.02	11.98
0.99	11.55	14.25	14.16	14.96
1.28	18.95	13.98	18.36	18.52
1.52	17.19	16.12	21.90	22.15
直线方程R^2	0.854 2	0.884 3	0.998 4	0.997 2

2.2　标准曲线的绘制

在最优的分析参数条件下建立的磷石膏P_2O_5质量分数与X射线荧光吸收强度有如下线性关系：y=13.740 4x+0.792 5，R^2=0.998 11，其线性范围为$w(P_2O_5)$ 0.326%～1.283%。检测未知样品时，可根据荧光吸收强度计算得到磷石膏中P_2O_5含量。

2.3　精密度分析

精密度统计结果见表9。由表9可知，同一批次生产的磷石膏共检测10次，其$w(P_2O_5)$平均值为0.86%，标准差为0.01%，RSD为1.20%（<2%），

表9　精密度统计结果

Table 9　Precision statistical results

项目	$w(P_2O_5)$/%	项目	$w(P_2O_5)$/%
1	0.87	8	0.86
2	0.85	9	0.86
3	0.86	10	0.87
4	0.85	平均值	0.86
5	0.84	标准差	0.01
6	0.84	RSD	1.20
7	0.85		

说明本文建立的测定方法精密度良好，能满足生产控制需求。

2.4　对照品测定结果与真值对比分析

对照品测定结果与真值对比见表10。由表10可知，新建方法的测定结果与对照品传统方法测得的真值一致，说明该方法准确度良好，适用于磷石膏中P_2O_5含量分析。

表10　对照品测定结果与真值对比

Table 10　Comparison between the results of the reference standard measurement and the true value

对照品磷石膏 $w(P_2O_5)$/%	$w(P_2O_5)$3次测得值/%			$w(P_2O_5)$ 平均值/%
	1	2	3	
0.65	0.66	0.65	0.66	0.66
0.75	0.76	0.76	0.77	0.76
0.82	0.81	0.82	0.82	0.82

2.5　加标回收分析

由于研磨过程中磷石膏用量为25 g，故式（1）中的样品质量设为25 g固定值，将对照品加入25 g已知浓度的磷石膏中，充分混匀后，再称取25 g磷石膏进行研磨处理。

对本研究所建立的全自动系统联合XRF法快速检测磷石膏中的磷含量的分析方法，进行加标回收实验，结果见表11。由表11可知，新方法的加标回收率在93.3%～102.9%，回收率率良好。

表11　加标回收统计结果

Table 11　Spike recovery statistical results

组别	本底值 $w(P_2O_5)$/%	目标 $w(P_2O_5)$/%	对照品 $w(P_2O_5)$/%	对照品用量/g	实测 $w(P_2O_5)$/%	回收率/%
空白组	0.85			0	0.85	
1	0.85	1.00	0.65	5.77	0.99	93.3
2	0.85	1.20	0.75	15.00	1.21	102.9
3	0.85	1.40	0.82	17.68	1.38	96.4

2.6　检出限及定量限分析

采用本研究所建立的全自动化系统联合XRF法快速测定磷石膏中磷含量的分析方法，测定20份同一批次生产的磷石膏样品，结果见表12。分别根据式（2）和（3）计算得到该分析方法的检出限和定量限，分别为0.08%和0.26%。

表12　检出限和定量限统计结果

Table 12　Limit of detection （LOD） and limit of quantification （LOQ） statistical results

12次平均值 $w(P_2O_5)$/%	标准差/%	检出限 $w(P_2O_5)$/%	定量限 $w(P_2O_5)$/%
1.22	0.03	0.08	0.26

2.7　供试品分析结果与讨论

为进一步证明新建方法具有可行性，对新方法与《磷石膏中磷、氟的测定方法》（JC/T 2073—2011）中的容量法进行对比，结果见表13。由表13可知，新建方法与容量法的结果无显著性差异。新建方法可以实现单样检测时间＜10 min，而容量法单样检测时间＞120 min，且新建方法基本实现了磷石膏中磷含量的无人化、无损检测，为磷化工行业质量控制提供高效解决方案。

表13　准确度和重复性的测试结果

Table 13　Test results of accuracy and repeatability

平行实验编号	对照品 $w(P_2O_5)$/%	本方法				容量法			
		$w(P_2O_5)$实际测得值/%	$w(P_2O_5)$平均值/%	标准差/%	RSD/%	$w(P_2O_5)$实际测得值/%	$w(P_2O_5)$平均值/%	标准差/%	RSD/%
1	0.65	0.66	0.66	0.005	0.72	0.65	0.65	0.005	0.73
2		0.65				0.64			
3		0.66				0.65			
1	0.75	0.76	0.76	0.005	0.62	0.75	0.75	0.005	0.63
2		0.76				0.76			
3		0.77				0.75			
1	0.82	0.81	0.82	0.005	0.58	0.83	0.83	0.005	0.57
2		0.82				0.83			
3		0.82				0.82			

3　结论

工厂生产分析的特点是24 h连续运行，每产出一批产品均需要进行分析检测，以确保产品质量，因此对分析检测提出了更高的要求，不仅要求分析数据准确可靠而且还要快速，方能满足生产需求。

基于全自动化系统联合XRF法，实现了物料自动化远程取样和半自动手动引入磷石膏样品，建

（下转第128页）