



野外快速检测钾元素的技术现状与进展

焦 距¹, 詹秀春², 杨啸涛², 樊兴涛², 刘 晓²

(1 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2 中国地质科学院国家地质实验测试中心, 北京 100037)

在钾盐找矿勘查过程中, 野外实时快速检测样品钾离子含量的方法非常重要, 因为中国的钾盐矿床大部分分布在西部偏远地区, 科研条件差, 分析技术落后, 尤其是青藏高原地区的野外工作周期非常短, 从样品采集到得到分析数据需要将样品运至城市实验室, 其中的运输、中转、等待实验室分析结果的过程需要耗费大量的时间, 而且也需要人力、物力、财力的协助。这就会导致钻探现场不能及时得到分析数据, 从而耽误野外调查与钻井进程中的重要决策时机, 而实验室样品来源也存在显著的季节性差异, 无法满足野外工作人员年终总结所需的数据。

由于传统化学分析方法检测周期长, 操作繁琐, 而大部分现代仪器分析法需要苛刻的运行环境、能耗高, 均不能实现野外现场快速分析。作者针对湖北江陵凹陷钾盐科探井随钻泥浆样品, 开发了采用车载能量色散 X 荧光光谱技术进行现场快速分析泥浆中 K^+ 含量的方法及应用便携式 Li-K 分析仪检测锂辉石中 K^+ 含量的方法, 两个方法所得到的分析结

果均与实验室分析结果一致, 均能较好地应用于野外快速检测 K^+ 含量。

1 钾元素分析技术概况

随着科学的进步, 元素的定性定量分析技术方法越来越多, 检测技术水平不断提高, 支撑钾盐资源的勘查与研究能力越来越强。目前, 钾元素的主要分析技术包括重量法、容量滴定法等传统化学方法, 以及 X 射线荧光光谱法(XRF)、原子吸收光谱法(AAS)、原子发射光谱法(AES)等现代仪器分析法(表 1)。

上述方法虽然都具有优良的检出限或精密度等指标, 但是传统的化学分析方法检测周期长, 并且操作繁琐, 难以实现快速获得分析数据的目的, 而原子发射光谱法、原子吸收光谱法、火焰光度计法、离子色谱法等需要优质、稳定的运行环境, 需要载气、燃气等辅助气体或载液的支持, 并且能耗高, 均达不到野外现场快速分析的要求。因此, 为了满足现代钾

表 1 钾元素的主要分析技术

方法	RSD/%	优点	缺点	适用范围
重量法	0.3	标准偏差小、回收率高、精确度高	测定周期长、操作繁琐、不能及时提供检测结果	化工、卤水
容量法	1.0~8.0	操作简便、检测周期短、成本较小	试剂多、人为误差大	钾产品、盐化工产品、钾肥、卤水
原子发射光谱法	<2.0	多种元素同时分析、检测线性范围广、高灵敏度、高精密度、基体效应小	能耗高、体积大、需要载气支持、样品制备过程复杂	盐岩、卤水、海水工业和农业用氯化钾
原子吸收光谱法	0.5~5.0	高灵敏度、高精密度、操作简单快捷	能耗高、基体效应大、需要燃气支持、样品制备过程复杂	钾盐矿床样品、环境样品、卤水、企业常规分析和快速测定
离子色谱法	<0.1	操作简便、准确度高、可多组分可同时测定	耗材成本高、分析时间较长、需要载液支持	水文地质、医药、食品、烟草、工业等领域
X 荧光光谱法	<0.5	自动化程度高、非破坏分析、制样简单、精密度高、测量范围宽	轻元素灵敏度低、元素干扰与叠峰、需要标准样品	卤水、基岩、盐湖黏土、泥浆
Li-K 分析仪	<2.0	制样简单、分析灵敏度高、干扰小、体积小、质量轻	需要载液、待测液浓度低	硅溶胶、水溶液、锂辉石

盐勘探工作中的需要,研发野外快速检测样品中钾元素的分析技术成为一项紧迫的任务。

2 车载 EDXRF 分析技术与便携式 Li-K 分析仪

近年,中国地质科学院国家地质实验测试中心为了满足野外快速检测钾盐样品中钾元素的技术要求,研发了车载 EDXRF 技术与便携式 Li-K 分析仪,实现了野外快速分析钾盐样品中钾元素的目标。

XRF 是初级 X 射线照射到样品后,激发样品中待测元素的原子,从而产生特征 X 荧光,再分析产生的 X 射线荧光的强度,从而对样品中的成分进行分析工作。采用车载能量色散 X 荧光光谱技术,可以进行现场快速分析泥浆中 K^+ 含量,因此叫车载 EDXRF 技术。

便携式 Li-K 分析仪是运用大气压辉光放电技术分析溶液样品中的钾、钠等元素的含量,其原理是:在大气压下,以溶液样品为阴极,金属为阳极,向两极间施加高压,导致电极间的气体发生放电,产生等离子体。放电过程中,液体电极中的溶液不断被气化,使得溶解在溶液中的金属离子也进入到等离子体中并被激发,产生发射光谱,通过对钾元素特征发射光谱的检测实现溶液中钾元素的检测。

3 实际应用效果

笔者将车载 EDXRF 技术与便携式 Li-K 分析仪应用于实际,取得了较好的结果。

采用 EDXRF 快速分析方法对钾盐钻井泥浆清液中 K 元素进行了检测,方法的相对标准偏差($n=10$)小于 1.28%,加标回收率在 95.5%~99.0%。

以车载实验室方式,将所建立的分析方法实际应用于湖北江陵凹陷钾盐科探井随钻泥浆的现场分析中,采集泥浆样品 66 件,岩屑样品 133 件。对深度 200~800 m 的泥浆按设定的深度间隔采集样品,现场 EDXRF 分析 K 元素的数据与实验室 ICP-OES 分析数据基本吻合,说明现场数据比较可靠、有效。在 340~440 m 深度区间,对泥浆样品与对应深度的岩屑样品的分析数据经归一化后进行了比较,显示 2 种样品中 K 元素含量的变化趋势具有明显的相关性,说明泥浆测试结果能够反映地下岩层成分的变化,现场数据对钻井过程具有明确的指导意义。

应用便携式 Li-K 分析仪建立了 K 的标准曲线,K 元素的方法检出限均为 $0.03 \mu\text{g}/\text{mL}$,相对标准偏差($n=12$)为 1.35%。在选定的便携式 Li-K 分析仪工作条件下,对来自甲基卡的锂辉石样品,以氟化氢铵溶矿方法将其处理成溶液,对其中的 K 元素进行了分析测定,分析结果与 ICP-OES 分析数据的一致性较好。本方法所使用的仪器整体体积小,简易便携,适应性广,是一种高效的野外现场测试的方法。根据仪器调试与分析锂辉石溶液样品的工作经验和检测结果,该仪器适用于卤水样品中 K 的野外现场分析。

实践证明,车载 EDXRF 分析技术与便携式 Li-K 分析仪具有能耗低、制样简单、分析速度快、精密度高、制样设备与检测设备的便携性等特点,可以满足野外快速检测钾盐样品中钾元素的技术要求。应用车载 EDXRF 分析技术建立钾盐科探井随钻泥浆的分析方法,以及应用便携式 Li-K 分析仪检测锂辉石溶液中的钾元素,两个方法的相对标准偏差均小于 1.35%,检测实际样品的分析结果与实验室 ICP-OES 的分析结果具有较好的一致性,因此 2 个快速分析技术所测得的数据是可靠而有效的。