

联合 XRF 和 XRD 分析盐卤成分

XRF-028

摘要：天然卤水制得的盐卤中富含 K、Na、Mg、Li、B 等元素，是重要的工业化工原料。本文使用岛津 XRF 和 XRD 联合分析了两个盐湖盐卤样品，XRF 给出了盐卤样品元素组成信息，XRD 的物相鉴定直接给出了盐卤样品中元素的赋存状态，即准确性化合物，两种检测技术从不同角度给出了样品的组分信息。该方法无需化学前处理，制样和测试均比较简单，测试时间短，可快速了解盐卤的成分组成，为提高盐卤资源利用率奠定了基础，可供盐卤化工行业从业者参考。

关键词：盐卤 成分分析 物相分析 岛津 XRF XRD

天然卤水中富含锂、硼、钾、镁等无机盐，是一种重要的工业化工原料。天然卤水包括地下卤水、地表卤水和晶间卤水。前一种储存于地层深处，后两种则存在于盐湖或盐池内。我国盐湖分布较广，西部地区的甘肃、青海、新疆、西藏、内蒙等地形成一个盐湖分布带；除了沿海地区的海洋和海滩地下卤水资源外，山东莱芜、山西运城、四川自贡等地有丰富的地下卤水资源。卤水资源可以生产钾盐、钠盐、镁盐，近年由于新能源电动车的发展，盐湖提锂的关注度也逐渐攀升。钠盐是制碱工业的重要原料，钾盐可作为农用肥料或制取其它形式钾肥的原料。

由于各地的地质构造、沉积环境、物质来源的影响，不同矿源天然卤水制得的盐卤成分差异交大，快速了

解盐卤的成分组成，不仅对于评价卤水矿源的经济价值有着重要意义，也对后续工艺流程的选择有重大的参考价值。X 射线荧光光谱仪 (XRF) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 作为广泛使用的无损检测手段，制样简单、快速，是盐卤分析的极佳分析手段。XRF 检测样品被激发出的特征 X 荧光，可以了解样品的元素组成，并可进一步通过强度与含量的关联计算样品中的元素含量。XRD 通过检测样品中晶态物质的衍射 X 光线，可以获知样品的物相组成，直接给出化合物信息和元素的赋存状态。

本文使用岛津 XRF 与 XRD 联合分析了青海某盐湖的两个盐卤样品，给出了样品的元素信息和物相组成，展示了 XRF 和 XRD 在盐卤分析中的应用。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津波长色散型 X 射线荧光光谱仪 XRF-1800

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

1.2 分析条件

表 1 WDXRF 测试参数

仪器	: XRF-1800	光阑	: 30 mm
激发源	: 端窗 Rh 靶 (4kW)	狭缝	: 标准
探测器	: SC、FPC	扫描时间	: 20 s
管压管流	: 40 kV / 70 mA	测试环境	: 真空 vac

表 2 XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	发散狭缝	: 1°
激发源	: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	防散射狭缝	: 1°
单色化	: 石墨单色器	接收狭缝	: 0.3 mm
管压 / 管流	: 40 kV / 30 mA	步长 / 时间	: 0.02° / 1 s
扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围	: 10-70°

1.3 样品处理

XRF 样品制备：对样品进行烘干磨细，在制样机上压制成片状。由于盐类样品吸湿性比较强，尤其是 $MgCl_2$ 类样品吸湿性非常强，所以尽可能在制样后的短时间内进行测试。

XRD 样品制备：烘干后使用玛瑙研钵研磨样品至手捻无颗粒感，取适量放入铝制样品池，轻轻压平。



图 1 制备好的 XRF 压片样品

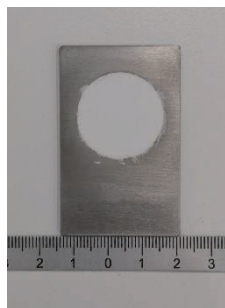


图 2 制备好的 XRD 样品

■ 结果讨论

2.1 XRF 定性谱图与定量结果

使用 XRF 进行全元素扫描，两个样品的测试结果如图 3 所示。两个样品有着明显不同的元素组成。根据定性结果，分别建立工作曲线进行分析。绘制工作曲线的标样从生产中选同类含量有差异的样品进行化学定值。定量分析结果见表 3。

需要注意的是，由于 XRF 类仪器的灵敏度问题，无法或不善于分析 B/Li 等元素，但对常见的阴阳离子 Na、Mg、K、Ca、S、Cl 均能够给出较好的分析结果，尤其在�实际生产现场，成分相对较单一，可以通过化学定值制作控制标样进行分析，会有不错的分析效果。和 ICP-OES 等分析手段相比，XRF 优势在于方便快捷，样品几乎不用前处理，简单的压片即可用于分析。

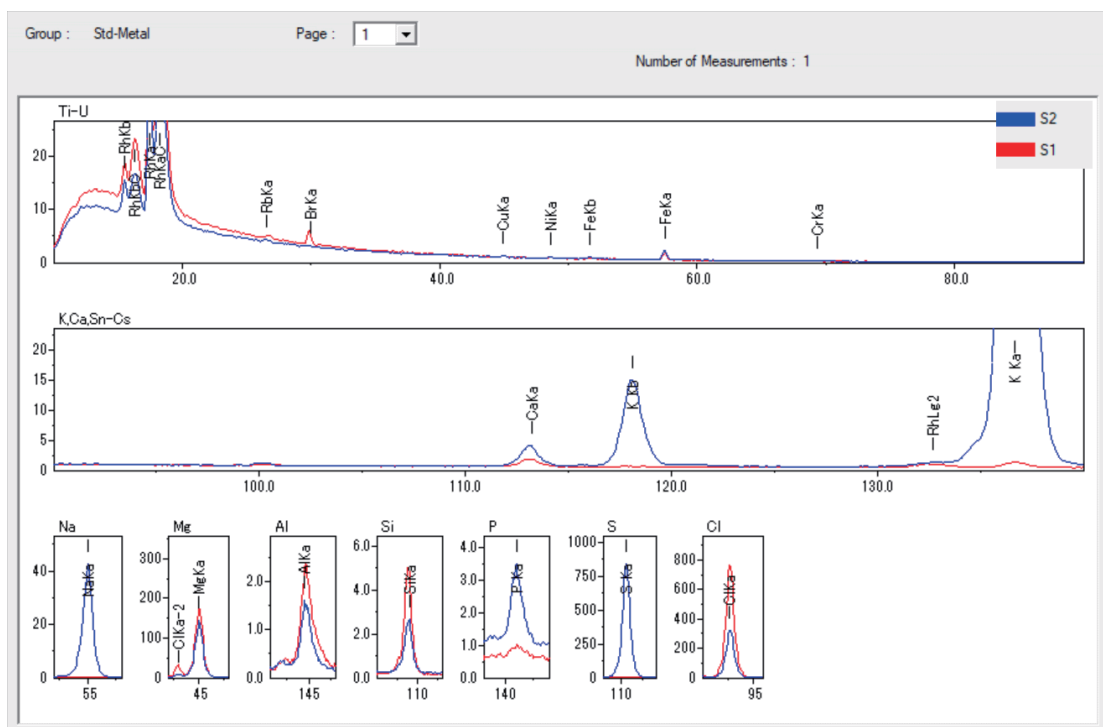


图 3 两个盐卤样品的 XRF 谱图叠加

表 3 盐卤样品 XRF 定量分析结果 (单位: wt%)

样品	Na	Mg	K	Ca	Cl	S	P	Br	Fe	Al	Si
S1#	0.111	22.86	0.063	0.079	76.365	0.043	0.007	0.028	0.047	0.075	0.317
S2#	12.438	19.323	7.007	0.169	39.521	21.238	0.043	0.002	0.054	0.073	0.124

2.2 XRF 定量分析的稳定性

将 2# 样品重复测试 9 次, 获得的分析稳定性数据见表 4。从表中可以看出, 各元素有良好的重现性, 均可以满足《DB63/T 1848-2020 卤水中钾、钠、钙、镁的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》的分析要求。

由表 4 也可以看出 Cl 元素的分析结果呈现出先高后低的趋势, 这可能是因为 Cl 元素在含有一定结晶水或水分情况下有向表面富集的现象^[1]。所以在日常分析中, 不建议反复测试, 在测试中也尽量考虑将 Cl 元素作为优先测试的元素, 减少长时间辐照带来的影响。

表 4 XRF 定量分析稳定性数据 (单位: wt%)

S2# 样品	Na	Mg	K	Ca	Cl	S	P	Br	Fe	Al	Si
第 1 次	12.438	19.323	7.007	0.169	39.521	21.238	0.043	0.002	0.054	0.073	0.124
第 2 次	12.454	19.296	7.049	0.169	39.494	21.234	0.042	0.003	0.054	0.073	0.126
第 3 次	12.471	19.293	7.076	0.171	39.427	21.256	0.044	0.003	0.054	0.074	0.125
第 4 次	12.471	19.301	7.091	0.172	39.403	21.254	0.044	0.003	0.055	0.075	0.126
第 5 次	12.472	19.3	7.105	0.172	39.376	21.265	0.044	0.003	0.055	0.075	0.126
第 6 次	12.481	19.284	7.115	0.171	39.359	21.282	0.043	0.002	0.054	0.074	0.127
第 7 次	12.481	19.287	7.126	0.172	39.365	21.261	0.044	0.002	0.054	0.074	0.126
第 8 次	12.483	19.281	7.119	0.172	39.355	21.282	0.043	0.002	0.055	0.074	0.128
第 9 次	12.495	19.274	7.127	0.171	39.334	21.289	0.044	0.003	0.055	0.075	0.127
数据量	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
平均值	12.47	19.29	7.09	0.17	39.4	21.26	0.04	0	0.05	0.07	0.13
标准偏差	0.017	0.015	0.041	0.001	0.065	0.019	0.001	0	0	0.001	0.001
C.V.(%)	0.1	0.1	0.6	0.7	0.2	0.1	1.6	5.6	0.5	1.1	1

2.3 XRD 谱图及物相鉴定

XRF 只能给出样品的元素组成信息, 并不能给出元素的赋存状态。相比较其他检测手段, XRD 直接给出了化合物的信息, 这对于最大化盐卤资源利用以及了解工艺流程中的产物和优化工艺流程, 有着重要的指导意义。

将两个盐卤样品的衍射谱图叠加, 可以看出两个样品衍射峰出峰位置差异明显, 显示它们具有不同的物相组成。

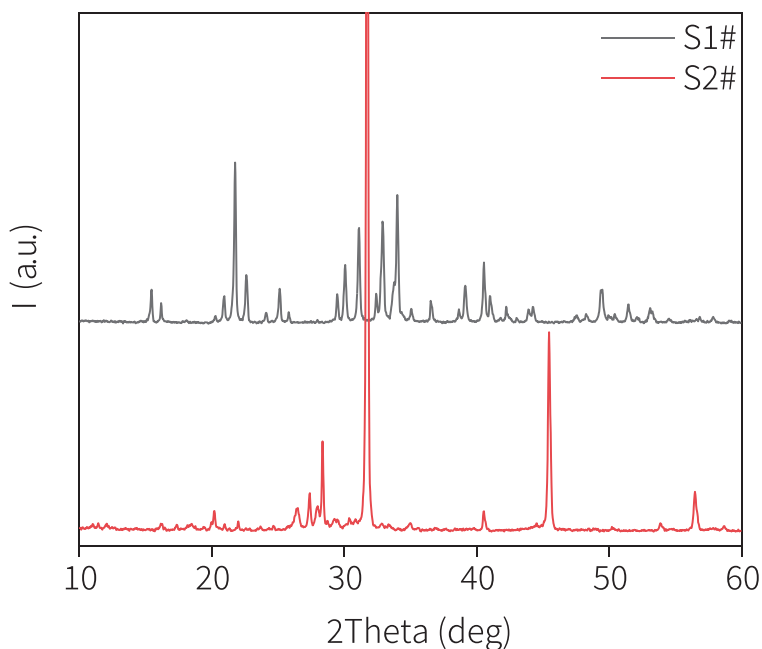


图4 两个盐卤样品衍射谱图叠加

对照 ICDD 卡片库，结合 XRF 元素测定结果，完成样品的物相鉴定（图 5- 图 6）。样品 S2# 中含有 NaCl、KCl 及 $MgSO_4$ 的两种水合物。样品 S1# 的主要物相为水氯镁石 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)，还有部分 $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ 相，这可能是水绿镁石在温度略高时（约 $100^\circ C$ ）脱水形成的，可能与样品研磨前的烘干过程有关。水氯镁石是盐湖镁产品开发最主要的原料，天然卤水经简单的蒸发过程即可形成水氯镁石的结晶。

多年来青海盐湖的卤水开发主要以 KCl 和 NaCl 利用为主，提纯一吨钾会产生大约 10 吨的水氯镁石，这些水氯镁石一直得不到有效利用。如果将水氯镁石在 HCl 气氛中进行脱水后得到无水氯化镁，再利用西部充沛的电能电解制成金属镁，生产附加值将是原有的 15 倍。我国是世界第一大金属镁生产国和出口国。但是我国金属镁生产几乎完全采用皮江法工艺技术，通过高温煅烧白云石，再在产物中加入 Si 来得到金属粗镁，是典型的高能耗工艺。利用氯化镁生产金属镁是今后镁工业发展的方向。事实上，世界上镁资源相对较少的国家大都从海水和盐湖卤水中提取氯化镁用于生产金属镁和镁化合物制品。

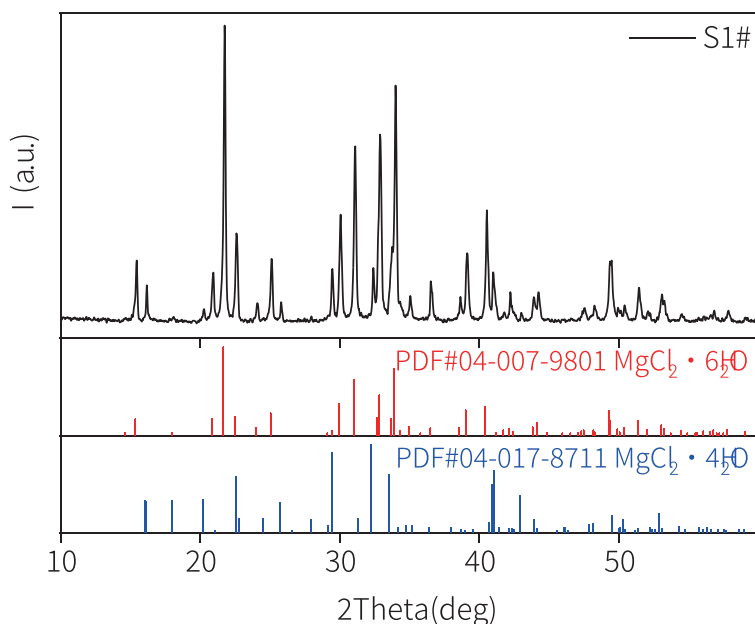


图5 样品 S1# 物相鉴定

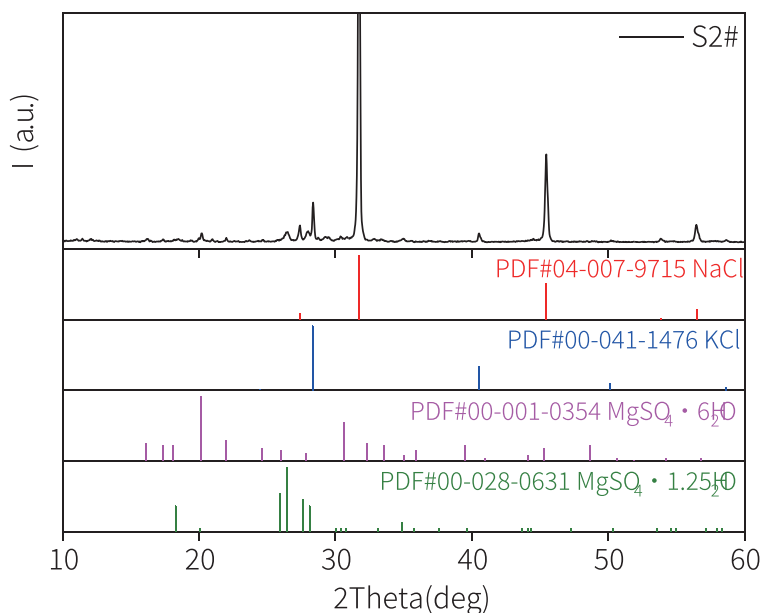


图 6 样品 S2# 物相鉴定

从技术原理上来说，XRD 是一种检出限较高的技术，通常的检出限在 1% 左右，不同的物相会略有不同，这远高于 XRF 的元素检出限，XRF 的检出限通常在 ppm 量级。这是为什么 XRF 能检测出低含量的 Ca、P、Al、Si 等元素，而 XRD 中看不到相应物相的原因。因此，通常我们需要联合不同仪器来分析样品，从不同的角度揭示样品的组分。在本例中，XRF 给出了样品的元素组成，包括低含量的元素组分，但并不能知道这些元素以什么样的赋存状态存在，而 XRD 通过物相鉴定可以给出这些信息，两者相互补充，共同为提高天然卤水资源利用效率奠定基础。

■ 结论

本文使用岛津 XRF 和 XRD 联合分析了两个盐湖盐卤样品，XRF 给出了两个盐卤样品元素组成信息，XRD 的物相鉴定直接给出了盐卤样品中元素的赋存状态，即准确性化合物，两种检测技术从不同角度给出了样品的组分信息。该方法无需化学前处理，制样和测试均比较简单，测试时间短，可快速了解盐卤的成分组成，为提高盐卤资源利用率奠定了基础，可供盐卤化工行业从业者参考。

< 参考文献 >

[1] 夏传波等. X 射线荧光光谱法测定地质样品中氯的含量 [J]. 理化检验—化学分册, 2017, 53(7): 775 ~ 779;

岛津应用云

