

孙红宾, 于汀汀, 臧慧媛, 等. 可溶性钾盐主要成分分析前处理技术与分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2024, 43(3): 449–458. DOI: [10.15898/j.ykcs.202308080132](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202308080132).

SUN Hongbin, YU Tingting, ZANG Huiyuan, et al. Research on Pre-Treatment Technology and Analysis Methods for Main Components in Soluble Potassium Salt[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(3): 449–458. DOI: [10.15898/j.ykcs.202308080132](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202308080132).

## 可溶性钾盐主要成分分析前处理技术与分析方法研究

孙红宾<sup>1</sup>, 于汀汀<sup>1</sup>, 臧慧媛<sup>2</sup>, 郭琳<sup>1</sup>, 王蕾<sup>1\*</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;

2. 首钢工学院, 北京 100041)

**摘要:** 钾盐是中国最紧缺的矿产资源之一, 为农业三大肥料中钾肥的主要原料, 当前具有开发利用价值的主要是可溶性钾盐资源。而目前可溶性钾盐尚无国家标准物质和标准分析方法, 本文对称样量、固液比、溶解温度、溶解时间、搅拌条件、超声时间和功率等条件进行实验研究, 利用电热板和超声振荡两种溶解方式, 建立了可溶性钾盐中主要成分钾、钠、钙、镁、氯和硫酸根离子的分析方法。采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定样品中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$  和  $\text{Na}^{+}$  的含量, 离子色谱仪测定样品中  $\text{Cl}^{-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量, 两种溶解方法分析可溶性钾盐样品中上述离子的实验结果基本吻合。电热板溶解方法精密度为 0.52%~3.19%(RSD,  $n=11$ ), 超声振荡溶解方法精密度为 0.55%~3.07%(RSD,  $n=11$ ), 两种方法检出限为 0.01~0.05  $\mu\text{g/g}$ 。利用主要成分百分含量加和、加标回收率、阴阳离子平衡验证方法准确性, 两种溶解方法的主要成分加和在 99.0%~101.0% 之间, 加标回收率在 95.3%~103.8%, 阴阳离子平衡在 -3%~3% 之间, 均满足 DZ/T 0130.3—2006 质量管理规范中的分析要求。两种可溶性钾盐的溶解方法均可在日常检测中应用, 对于较大批的钾盐样品分析, 电热板溶解法整体工作效率较高, 更适用于实验室内批量样品分析; 超声振荡器溶解方法与电热板溶解方法相比, 更为简单快速, 对于少量样品的分析, 效率更高, 且超声波振荡器方便野外携带, 使用在钾盐的野外现场勘探工作中, 可较大地提高工作效率, 实时指导找矿行动顺利开展。

**关键词:** 可溶性钾盐; 钾; 电感耦合等离子体发射光谱法; 离子色谱法; 超声振荡; 电热板

**要点:**

- (1) 通过优化实验条件, 明确了称样量、固液比、溶解温度、溶解时间、搅拌条件、超声功率和时间对测定结果的影响。
- (2) 通过方法比对、主离子百分含量加和、阴阳离子平衡、精密度实验、加标回收等方式佐证建立方法的正确性。
- (3) 超声振荡溶解可溶性钾盐的分析方法, 可满足野外现场分析需求。

中图分类号: P574.2; O665.9

文献标识码: A

钾盐是含钾盐类矿物的总称, 按照在水中的溶解性分为可溶性钾盐矿物和不可溶性钾矿物<sup>[1-2]</sup>。作为战略性矿产资源的钾盐<sup>[3-4]</sup>, 是农业三大肥料中钾肥的主要原料<sup>[5-6]</sup>, 直接关系到国家粮食安全

生产和经济社会可持续发展大局<sup>[7-9]</sup>。中国已探明的钾盐资源储量少, 仅占世界总储量的 2.2%<sup>[8, 10]</sup>, 其中可溶性钾盐资源严重短缺<sup>[11-13]</sup>, 而当前可供开发利用的主要是可溶性钾盐资源<sup>[3, 14]</sup>。随着社会

收稿日期: 2023-08-08; 修回日期: 2024-02-29; 接受日期: 2024-03-10

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFC2903000) 课题“战略性矿产多元素同时分析技术和标准化”; 中国地质科学院基本科研业务费项目 (CSJ-2022-09)

第一作者: 孙红宾, 高级工程师, 从事地质样品分析方法研究与应用。E-mail: [sunhongbin@mail.cgs.gov.cn](mailto:sunhongbin@mail.cgs.gov.cn)。

通信作者: 王蕾, 高级工程师, 从事地质样品分析方法研究与应用。E-mail: [wanglei@mail.cgs.gov.cn](mailto:wanglei@mail.cgs.gov.cn)。

经济的发展,中国对钾盐的消费需求快速增长,急需地质工作者开展钾盐资源的找矿勘探等研究工作,然而这些工作的开展需要以准确的分析数据为依据。因此,建立针对钾盐矿中可溶性钾盐主要成分的分析方法,以保障找矿行动的顺利实施,对于保障国内钾盐的供求和粮食安全具有重要的战略意义。

目前,对于可溶性钾盐尚无国家标准物质和标准分析方法,多数分析者参照《岩石矿物分析》<sup>[15]</sup>中关于岩盐、芒硝样品的分析方法进行研究。前处理方法基本是以去离子水加热溶解或浸泡溶解可溶性钾盐样品, $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 等主要成分的检测技术主要采用容量法<sup>[16-17]</sup>、重量法<sup>[18]</sup>、原子吸收光谱法(AAS)<sup>[19-20]</sup>、分光光度法<sup>[21]</sup>、X射线荧光光谱法(XRF)<sup>[22-23]</sup>等。其中容量法、重量法等经典分析方法测定元素较为单一,过程繁琐,工作效率低;而XRF法虽然可实现多元素同时测定,但需要昂贵的铂金坩埚熔矿及大量的试剂,不利于绿色环保。现有可溶性钾盐分析方法缺乏仪器化、多元化及野外现场的适用性<sup>[24-25]</sup>,不能满足钾盐资源的勘查及开发工作需求。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和离子色谱法(IC)具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽、样品消耗少、多元素同时分析等优点<sup>[26-28]</sup>,被广泛应用于地质样品的分析测定。王斌等<sup>[29]</sup>利用IC法开展了可溶性钾盐中钾石盐的实验研究,但前处理方法不同,涉及的元素较少。

针对上述样品前处理技术方法单一以及分析方法的不足,本文采用电热板和超声振荡两种方法溶解可溶性钾盐样品,通过对称样量、固液比、溶解温度、溶解时间、搅拌条件、超声时间和功率等实验条件进行研究,并结合实际应用及文献研究成果,建立了采用电热板和超声振荡两种样品前处理方法,ICP-OES测定可溶性钾盐中 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 以及离子色谱测定可溶性钾盐中 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 离子的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与工作条件

电感耦合等离子体发射光谱仪(AVIO 500型,美国PerkinElmer公司)。离子色谱仪(IC5000+型,美国ThermoFisher公司)。恒温电热板(DS24-35F型,天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司),数控超声波清洗器(KQ-500DB型,昆山市超声仪器有限公司)。

### 1.2 标准溶液和实验样品

#### 1.2.1 标准溶液

钾钠钙镁氯和硫酸根标准溶液 1000mg/L 或 10000mg/L(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。实验用水:去离子水。

采用逐级稀释的方式,用水分别将钾、钠、钙、镁、氯和硫酸根单元素标准储备溶液混合配制成系列标准工作溶液。① $Ca^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Na^+$ 混合系列标准工作溶液 1:  $Ca^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 浓度为 0、10、20、40、50、100mg/L,  $Na^+$ 浓度为 0、10、20、50、100、200mg/L。② $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 混合系列标准工作溶液 2:  $Cl^-$ 浓度为 0、10、25、50、100、200mg/L,  $SO_4^{2-}$ 浓度为 0、5、10、20、50、100mg/L。

空白溶液:随同样品进行流程空白实验,所有试剂取自同一瓶,加入同等的量,采用与样品分解相同的实验步骤。

#### 1.2.2 实验样品

西藏扎布耶湖是中国已知硼砂含量最多的碳酸盐湖,除拥有大量硼砂和食盐外,还蕴藏着相当数量的芒硝、天然碱、锂、钾等多种矿物;青海西台吉乃尔盐湖是中国众多盐湖中资源条件好且具备大规模开发条件的盐湖。两地盐湖的开发与利用促进了可溶性钾盐的可持续发展,是诸多地质学者研究对象。本文在扎布耶盐田周边采集样品 A、B、C,在西台吉乃尔盐田周边采集样品 D 和 E,按照《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)中试样制备相关规定,样品加工粒径小于 0.149mm。样品加工后作均匀性检验,结果符合相关分析要求。

### 1.3 样品处理方法

#### 1.3.1 电热板溶解法

准确称取 2.0000g 样品于 150mL 烧杯中,加入约 75mL 煮沸的去离子水,放入搅拌棒,盖上表面皿,将烧杯放置于电热板上,温度控制在 160℃(根据环境温度调节,保持微沸即可),保持微沸加热溶解 20min,间隔 5min 搅拌 1 次。取下冷却后将溶液转移至 100mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度。此溶液稀释后分别用于 ICP-OES、IC 测定。

#### 1.3.2 超声振荡溶解法

准确称取 2.0000g 样品于 150mL 烧杯中,加入约 75mL 去离子水,盖上表面皿,将烧杯放入已加入适量水的超声波振荡器中,功率控制在 60Hz,振荡溶解 20min。冷却后将溶液转移至 100mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度。此溶液稀释后分别用于 ICP-OES、IC 测定。

2 结果与讨论

2.1 称样量的选择

样品的称样量不仅需要具有代表性,同时直接影响样品的溶解效果,从而影响各离子的检测结果。王斌等<sup>[29]</sup>在测定钾盐矿中硫酸根和溴离子时选择 1.0000g 称样量;王培艳等<sup>[30]</sup>在测定钾石盐的主量元素时选择 3.0000g 称样量;张旭等<sup>[23]</sup>在测定光卤石中成分时选择 5.0000g 称样量。参考上述文献,本实验以样品 A 和 B 为研究对象,考察了电热板溶解法和超声振荡溶解法两种样品处理方法中不同称样量对测定结果的影响。

电热板溶解法中,每个样品分别称取 1.0000、2.0000、4.0000g 各两份,分别加入约 100mL 煮沸的去离子水,电热板上 180℃ 微沸溶解 30min,每隔 2min 搅拌一次样品;超声振荡溶解法中,每个样品分别称取 1.0000、2.0000、4.0000g 各两份,加 100mL 去离子水,超声波振荡器中 60Hz 功率下溶解 60min,实验结果取平均值(表 1)。表明三种不同称样量的两种不同溶解方法各离子的测定结果基本一致,综合考虑可溶性钾盐不同样品类型以及样品量,同时借鉴《岩石矿物分析》<sup>[15]</sup>中岩盐、芒硝的分析方法,实验选择 2.0000g 称样量,以保证取样量的代表性。

表 1 电热板溶解法和超声振荡溶解法不同称样量下主要成分的测定结果

Table 1 Measurement results of main components pretreated with electric heating plate dissolution method and ultrasonic oscillation dissolution method under different sample sizes.

| 实验样品 | 称样量<br>(g) | 电热板溶解法中主要成分的测定值 (%) |                 |                  |                  |                 |                               | 超声振荡溶解法中主要成分的测定值 (%) |                 |                  |                  |                 |                               |
|------|------------|---------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
|      |            | K <sup>+</sup>      | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | K <sup>+</sup>       | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 样品 A | 1.0000     | 10.95               | 27.11           | 0.014            | 0.015            | 45.29           | 4.65                          | 10.93                | 26.97           | 0.014            | 0.013            | 45.91           | 4.69                          |
|      | 2.0000     | 10.94               | 27.08           | 0.016            | 0.013            | 45.80           | 4.86                          | 10.75                | 27.07           | 0.016            | 0.014            | 45.55           | 4.97                          |
|      | 4.0000     | 11.11               | 26.97           | 0.015            | 0.013            | 46.03           | 4.48                          | 10.69                | 27.39           | 0.014            | 0.013            | 45.27           | 4.55                          |
| 样品 B | 1.0000     | 14.86               | 23.60           | 0.019            | 0.011            | 39.33           | 12.37                         | 14.78                | 23.93           | 0.018            | 0.011            | 39.71           | 12.39                         |
|      | 2.0000     | 14.90               | 23.58           | 0.018            | 0.011            | 39.80           | 12.74                         | 14.90                | 23.81           | 0.016            | 0.011            | 39.35           | 12.57                         |
|      | 4.0000     | 14.92               | 23.95           | 0.018            | 0.012            | 39.95           | 12.43                         | 14.75                | 23.55           | 0.020            | 0.012            | 39.98           | 12.84                         |

表 2 电热板溶解法中不同固液比主要成分的测定结果

Table 2 Measurement results of main components pretreated with electric heating plate dissolution method under different solid-liquid ratios.

| 溶解加水量<br>(mL) | 样品 C 中主要成分的测定值 (%) |                 |                  |                  |                 |                               |
|---------------|--------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
|               | K <sup>+</sup>     | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 50            | 16.75              | 26.73           | 0.024            | 0.006            | 54.25           | 0.083                         |
| 75            | 16.98              | 27.04           | 0.026            | 0.006            | 54.07           | 0.081                         |
| 100           | 16.64              | 26.85           | 0.023            | 0.005            | 54.12           | 0.075                         |
| 200           | 16.79              | 26.93           | 0.022            | 0.004            | 53.85           | 0.077                         |

2.2 固液比的选择

黎春阁等<sup>[31]</sup>在杂卤石溶解行为中对固液比开展了实验研究,结果表明增加水的用量(即增大固液比),可以加快杂卤石中 K<sup>+</sup>的溶解并提高 K<sup>+</sup>的浸出率。

本实验考察不同固液比对测定结果的影响,以样品 C 为研究对象,称取 2.0000g 样品 8 个重份,依次加入约 50、75、100、200mL 煮沸的去离子水各两份,于电热板上 180℃ 微沸溶解 30min,每隔 2min 搅拌一次样品,实验结果取平均值见表 2。实验结果表明 4 种固液比溶解方法各离子的测定结果基本一致,表明固液比在 25 倍以上时,可溶性钾盐均可完全溶解。本方法选择 2.0000g 称样量的情况下,加入 75mL 水溶解样品,既可保证样品能够完全溶解,又可提高溶解速度。

2.3 电热板前处理条件优化

2.3.1 溶解温度和溶解时间的选择

样品的溶解温度是控制样品溶解的重要条件。为考察不同溶解温度对测定结果的影响,本实验以样品 A 和 B 为研究对象,每个样品称取 2.0000g 各 6 个重份,分别加入约 75mL 煮沸的去离子水,分别于电热板上 140℃、160℃、180℃ 各两份微沸溶解

30min, 每隔 2min 搅拌一次样品, 实验结果取平均值见表 3。由表 3 可见, 溶解温度在 140℃ 以上可完全溶解可溶性钾盐样品。在确保样品完全溶解的情况下, 缩短溶解时间可以提高工作效率。同样以样品 A 和 B 为研究对象, 每个样品称取 2.0000g 各 6 个重份, 分别加入约 75mL 煮沸的去离子水, 于 160℃ 电热板上, 两份样品一组以溶液微沸开始计时 10min、20min、30min, 样品溶解期间每隔 2min 搅拌一次, 实验结果取平均值见表 3。实验结果表明三种不同溶解时间的样品测定结果基本一致, 溶解时间在 10min 以上, 可完全溶解可溶性钾盐样品。

王洋等<sup>[32]</sup>在钾盐矿床含石膏盐样品的测定中溶解温度为 80℃, 相比本方法的溶解温度低, 但文献中的溶解时间为 2h, 不利于提高工作效率。综合考虑样品的溶解情况及工作效率, 本文方法选择 2.0000g 称样量, 75mL 水溶解样品, 溶解温度 160℃ 情况下, 溶解时间选择适中的 20min。

2.3.2 搅拌条件的选择

《岩石矿物分析》<sup>[15]</sup>指出岩盐、芒硝的分析方法中提及搅拌次数是控制样品溶解十分重要的条件。本方法以样品 A 和 B 为研究对象, 考察不同搅拌条

件对样品中各离子测定结果的影响。每个样品称取 2.0000g 各 6 个重份, 分别加入约 75mL 煮沸的去离子水, 于 160℃ 电热板上微沸 20min, 两份样品一组, 分 2min 搅拌一次、5min 搅拌一次、10min 搅拌一次共三组开展实验, 实验结果取平均值见表 4。实验结果表明三种不同搅拌频率溶解的样品测定结果基本一致, 搅拌间隔每次在 10min 以上, 可完全溶解可溶性钾盐样品。综合各条件实验结果及工作效率, 电热板溶解方法选择 2.0000g 称样量, 加入 75mL 水溶解样品, 溶解温度 160℃, 微沸溶解时间 20min 的情况下, 搅拌条件选择 5min 搅拌一次。

2.4 超声振荡前处理条件优化

以样品 A 和 B 为研究对象, 考察不同超声时间、超声功率对样品中各离子测定结果的影响。每个样品称取 2.0000g 各 12 个重份, 分别加入约 75mL 煮沸的去离子水, 分别设置超声振荡功率 60Hz 和 40Hz, 两份样品一组, 超声时间分 20min、40min、60min 三组开展实验, 实验结果取平均值见表 5。表明超声振荡功率 60Hz 和 40Hz, 三种不同超声时间溶解的样品测定结果基本一致, 且与电热板溶解法的测定结果相吻合, 可见可溶性钾盐在超声时间

表 3 电热板溶解方法中不同溶解温度和溶解时间下主要成分的测定结果

Table 3 Measurement results of main components pretreated with electric heating plate dissolution method under different dissolution temperatures and dissolution time.

| 实验样品 | 溶解温度<br>(℃) | 不同溶解温度下主要成分的测定值 (%) |                 |                  |                  |                 |                               | 溶解时间<br>(min) | 不同溶解时间下主要成分的测定值 (%) |                 |                  |                  |                 |                               |
|------|-------------|---------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|---------------|---------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
|      |             | K <sup>+</sup>      | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |               | K <sup>+</sup>      | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 样品 A | 180         | 10.91               | 27.06           | 0.013            | 0.014            | 45.91           | 4.95                          | 10            | 10.52               | 27.42           | 0.014            | 0.013            | 45.67           | 4.71                          |
|      | 160         | 10.53               | 27.13           | 0.015            | 0.014            | 45.56           | 4.70                          | 20            | 11.05               | 27.28           | 0.015            | 0.014            | 45.90           | 4.39                          |
|      | 140         | 10.45               | 27.27           | 0.017            | 0.017            | 45.08           | 4.62                          | 30            | 10.71               | 27.31           | 0.017            | 0.012            | 46.13           | 4.65                          |
| 样品 B | 180         | 14.74               | 23.55           | 0.020            | 0.012            | 39.63           | 12.32                         | 10            | 14.36               | 23.72           | 0.018            | 0.010            | 39.78           | 12.39                         |
|      | 160         | 14.32               | 23.79           | 0.019            | 0.012            | 40.02           | 12.76                         | 20            | 14.81               | 23.52           | 0.020            | 0.013            | 39.16           | 12.56                         |
|      | 140         | 14.51               | 23.41           | 0.017            | 0.011            | 39.29           | 12.40                         | 30            | 14.44               | 23.32           | 0.017            | 0.011            | 39.93           | 12.82                         |

表 4 电热板溶解方法不同搅拌条件下主要成分的测定结果

Table 4 Measurement results of main components pretreated with electric heating plate dissolution method under different stirring conditions.

| 实验样品 | 搅拌间隔时间<br>(min) | 样品中主要成分的测定值 (%) |                 |                  |                  |                 |                               |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
|      |                 | K <sup>+</sup>  | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 样品 A | 10              | 10.72           | 27.23           | 0.015            | 0.014            | 45.43           | 4.89                          |
|      | 5               | 10.50           | 27.32           | 0.016            | 0.013            | 45.91           | 4.66                          |
|      | 2               | 10.41           | 27.58           | 0.013            | 0.013            | 45.36           | 4.61                          |
| 样品 B | 10              | 14.20           | 23.45           | 0.016            | 0.010            | 39.85           | 12.57                         |
|      | 5               | 14.42           | 23.61           | 0.019            | 0.012            | 39.66           | 12.41                         |
|      | 2               | 14.57           | 23.29           | 0.018            | 0.010            | 39.39           | 12.85                         |

表 5 超声振荡溶解方法中不同超声时间和超声功率下主要成分的测定结果

Table 5 Measurement results of main components pretreated with ultrasonic oscillation dissolution method under different ultrasonic time and ultrasonic power.

| 实验样品 | 超声功率<br>(Hz) | 超声时间<br>(min) | 样品中主要成分的测定值 (%) |                 |                  |                  |                 |                               |
|------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|
|      |              |               | K <sup>+</sup>  | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| 样品 A | 60           | 20            | 10.79           | 27.32           | 0.014            | 0.013            | 45.58           | 4.70                          |
|      |              | 40            | 10.82           | 27.51           | 0.016            | 0.014            | 46.03           | 4.33                          |
|      |              | 60            | 10.75           | 27.57           | 0.017            | 0.012            | 45.37           | 4.42                          |
| 样品 B | 60           | 20            | 14.86           | 23.90           | 0.017            | 0.010            | 39.65           | 12.75                         |
|      |              | 40            | 14.68           | 23.49           | 0.019            | 0.011            | 39.92           | 12.47                         |
|      |              | 60            | 14.75           | 23.56           | 0.020            | 0.012            | 39.23           | 12.62                         |
| 样品 A | 40           | 20            | 10.74           | 27.58           | 0.016            | 0.013            | 45.88           | 4.58                          |
|      |              | 40            | 10.86           | 27.29           | 0.014            | 0.014            | 45.52           | 4.87                          |
|      |              | 60            | 10.80           | 27.28           | 0.012            | 0.013            | 45.41           | 4.62                          |
| 样品 B | 40           | 20            | 14.60           | 23.74           | 0.017            | 0.013            | 39.90           | 12.47                         |
|      |              | 40            | 14.41           | 23.84           | 0.018            | 0.011            | 39.55           | 12.32                         |
|      |              | 60            | 14.47           | 23.62           | 0.020            | 0.010            | 39.39           | 12.66                         |

20min、功率 40Hz 时,已完全溶解。为提高工作效率,且保证样品完全溶解,超声振荡溶解法选择称样量为 2.000g,加入 75mL 水溶解样品,超声振荡功率为 60Hz,振荡时间为 20min。

2.5 方法验证

2.5.1 方法检出限

分别按照电热板溶解法 (1.3.1 节) 和超声振荡溶解法 (1.3.2 节) 的分析条件测定流程空白溶液 11 次, K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 方法检出限是以测定结果的 3 倍标准偏差计算求得, Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 方法检出限是用 3 倍仪器信号与噪声的比值计算求得。本文方法检出限见表 6。

表 6 方法检出限

Table 6 Detection limit of the method.

| 组分                            | 测定波长<br>(nm) | 方法检出限 (μg/g) |         |
|-------------------------------|--------------|--------------|---------|
|                               |              | 电热板溶解法       | 超声振荡溶解法 |
| K <sup>+</sup>                | 766.490      | 0.02         | 0.02    |
| Na <sup>+</sup>               | 330.237      | 0.01         | 0.02    |
| Ca <sup>2+</sup>              | 317.933      | 0.01         | 0.02    |
| Mg <sup>2+</sup>              | 279.077      | 0.02         | 0.02    |
| Cl <sup>-</sup>               | /            | 0.05         | 0.05    |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | /            | 0.05         | 0.05    |

2.5.2 方法精密度和加标回收率

选取可溶性钾盐样品 D 和 E, 分别按照电热板溶解法 (1.3.1 节) 和超声振荡溶解法 (1.3.2 节) 的分析条件独立 11 次进行测定, 并对样品进行加标回收实验, 其相对标准偏差 (RSD) 为 0.52% ~ 3.19%, 除

Ca<sup>2+</sup> 含量较低, 其 RSD 值在 3% 左右, 其他离子的 RSD 值基本 < 2%, 加标回收率为 95.30% ~ 103.8% (表 7)。方法精密度和回收率结果均符合 DZ/T 0130—2006 的质量分析要求。

2.5.3 方法比对与加和实验

分别用样品 A、B、C、D、E 的电热板溶解法 (1.3.1 节) 和超声振荡溶解法 (1.3.2 节) 的测定结果, 与原子吸收光谱法 (AAS)、EDTA 容量法、硝酸银容量法、重量法等经典分析方法进行比对, 结果见表 8。5 个样品中除样品 A 和 C 中 Na<sup>+</sup> 因 AAS 分析测定前, 稀释倍数较大有所偏差, 其他各项离子的测定结果与经典方法吻合。

根据样品在溶解前后质量不变的原则, 对上述 5 个可溶性钾盐样品进行加和验证, 样品中主要成分百分含量、加和结果、pH 值及相关信息见表 9。由于样品极易吸水, 且部分化合物含有结晶水, 所以样品加和方式 1(各离子百分含量+H<sub>2</sub>O+水不溶物) 与加和方式 2(各离子百分含量+总水分+水不溶物) 两种方式计算, 加和方式 2 中的总水分包括吸附水 (H<sub>2</sub>O) 和化合水。总水分需要试样在 500 ~ 550℃ 灼烧, 计算所失去的质量得到。由表 9 可见, 样品 A、B、C 中钙、镁离子含量很低, 两种方式的加和结果相近, 样品 C 的加和结果在 99% ~ 100% 之间; 样品 A 和 B 中含有一定量的硼离子, 加上硼离子的含量, 样品 A 和 B 的加和结果在 99% ~ 100% 之间; 样品 D 和 E 中镁离子含量相对较高, 样品中化合物含有结晶水, 加和计算时应选用方式 2, 结果在

表 7 方法精密度和加标回收率

Table 7 Precision and spiked recovery rate of the method.

| 实验样品 | 分析方法        | 组分                            | 测定值<br>(%) | 加标量<br>(%) | 测得总量<br>(%) | RSD<br>(%) | 回收率<br>(%) |
|------|-------------|-------------------------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| 样品 D | 电热板溶解法      | K <sup>+</sup>                | 8.34       | 5.00       | 13.13       | 2.25       | 95.80      |
|      |             | Na <sup>+</sup>               | 11.08      | 10.0       | 20.80       | 1.80       | 97.20      |
|      |             | Ca <sup>2+</sup>              | 0.026      | 0.050      | 0.074       | 3.19       | 96.61      |
|      |             | Mg <sup>2+</sup>              | 6.61       | 5.00       | 11.66       | 1.82       | 101.0      |
|      |             | Cl <sup>-</sup>               | 32.76      | 25.0       | 58.24       | 0.92       | 101.9      |
|      |             | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 17.19      | 10.0       | 26.98       | 0.85       | 97.90      |
|      | 超声振荡<br>溶解法 | K <sup>+</sup>                | 8.32       | 5.00       | 13.18       | 1.39       | 97.20      |
|      |             | Na <sup>+</sup>               | 10.94      | 10.0       | 20.90       | 1.19       | 99.55      |
|      |             | Ca <sup>2+</sup>              | 0.025      | 0.050      | 0.076       | 2.96       | 102.0      |
|      |             | Mg <sup>2+</sup>              | 6.56       | 5.00       | 11.47       | 1.43       | 98.20      |
|      |             | Cl <sup>-</sup>               | 33.04      | 25.0       | 57.67       | 1.68       | 98.52      |
|      |             | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 17.36      | 10.0       | 26.89       | 0.74       | 95.30      |
| 样品 E | 电热板溶解法      | K <sup>+</sup>                | 11.44      | 5.00       | 16.30       | 0.94       | 97.20      |
|      |             | Na <sup>+</sup>               | 6.94       | 10.0       | 16.51       | 1.62       | 95.70      |
|      |             | Ca <sup>2+</sup>              | 0.031      | 0.050      | 0.079       | 2.78       | 96.00      |
|      |             | Mg <sup>2+</sup>              | 6.84       | 5.00       | 11.62       | 1.26       | 95.62      |
|      |             | Cl <sup>-</sup>               | 41.68      | 25.0       | 66.37       | 0.52       | 98.76      |
|      |             | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.823      | 1.00       | 1.79        | 1.14       | 96.70      |
|      | 超声振荡<br>溶解法 | K <sup>+</sup>                | 11.23      | 5.00       | 16.0        | 1.63       | 95.80      |
|      |             | Na <sup>+</sup>               | 6.83       | 5.00       | 12.02       | 1.28       | 103.8      |
|      |             | Ca <sup>2+</sup>              | 0.031      | 0.050      | 0.081       | 3.07       | 100.4      |
|      |             | Mg <sup>2+</sup>              | 6.96       | 5.00       | 11.78       | 1.64       | 96.40      |
|      |             | Cl <sup>-</sup>               | 41.63      | 25.0       | 66.08       | 0.55       | 97.80      |
|      |             | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.804      | 1.00       | 1.78        | 1.42       | 97.60      |

表 8 本文方法与经典分析方法测定结果比对

Table 8 Comparison of measurement results of main components by this method and classical methods.

| 组分                            | 分析方法     | 样品 A<br>(%) | 样品 B<br>(%) | 样品 C<br>(%) | 样品 D<br>(%) | 样品 E<br>(%) |
|-------------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| K <sup>+</sup>                | 电热板溶解法   | 10.49       | 14.85       | 16.85       | 8.32        | 11.23       |
|                               | 超声振荡溶解法  | 10.75       | 14.70       | 16.98       | 8.49        | 11.44       |
|                               | AAS 法    | 11.45       | 14.31       | 16.17       | 8.59        | 11.62       |
| Na <sup>+</sup>               | 电热板溶解法   | 27.07       | 23.93       | 27.04       | 10.94       | 6.94        |
|                               | 超声振荡溶解法  | 27.23       | 23.67       | 26.89       | 11.08       | 6.77        |
|                               | AAS 法    | 26.05       | 23.05       | 26.13       | 11.22       | 6.59        |
| Ca <sup>2+</sup>              | 电热板溶解法   | 0.014       | 0.016       | 0.026       | 0.025       | 0.031       |
|                               | 超声振荡溶解法  | 0.016       | 0.018       | 0.025       | 0.026       | 0.032       |
|                               | EDTA 容量法 | 0.016       | 0.018       | 0.023       | 0.029       | 0.035       |
| Mg <sup>2+</sup>              | 电热板溶解法   | 0.013       | 0.011       | 0.006       | 6.56        | 6.84        |
|                               | 超声振荡溶解法  | 0.014       | 0.012       | 0.006       | 6.61        | 6.96        |
|                               | EDTA 容量法 | 0.015       | 0.014       | 0.005       | 6.73        | 6.71        |
| Cl <sup>-</sup>               | 电热板溶解法   | 45.55       | 39.71       | 54.07       | 33.04       | 41.63       |
|                               | 超声振荡溶解法  | 45.91       | 39.53       | 53.88       | 32.76       | 41.68       |
|                               | 硝酸银容量法   | 45.35       | 39.15       | 53.68       | 33.23       | 42.05       |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 电热板溶解法   | 4.69        | 12.24       | 0.083       | 17.19       | 0.80        |
|                               | 超声振荡溶解法  | 4.58        | 12.39       | 0.081       | 17.26       | 0.83        |
|                               | 重量法      | 4.88        | 12.05       | 0.089       | 17.64       | 0.85        |

99% ~ 100% 之间; 样品 A、B、C、D、E 的主要成分加和在 99.0% ~ 101.0% 之间, 满足《地质矿产实验室

测试质量管理规范》(DZ/T 0130.3—2006) 中岩石、矿物全分析二级检查要求。

表 9 样品主要成分百分含量等相关信息

Table 9 Relevant information such as the percentage content of the main components in samples.

| 参数                                | 样品 A       |             | 样品 B       |             | 样品 C       |             | 样品 D       |             | 样品 E       |             |
|-----------------------------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
|                                   | 电热板<br>溶解法 | 超声振荡<br>溶解法 | 电热板<br>溶解法 | 超声振荡<br>溶解法 | 电热板<br>溶解法 | 超声振荡<br>溶解法 | 电热板<br>溶解法 | 超声振荡<br>溶解法 | 电热板<br>溶解法 | 超声振荡<br>溶解法 |
| K <sup>+</sup> (%)                | 10.49      | 10.75       | 14.85      | 14.70       | 16.85      | 16.98       | 8.33       | 8.49        | 11.23      | 11.44       |
| Na <sup>+</sup> (%)               | 27.07      | 27.23       | 23.93      | 23.67       | 27.04      | 26.89       | 10.94      | 11.08       | 6.94       | 6.77        |
| Ca <sup>2+</sup> (%)              | 0.014      | 0.016       | 0.016      | 0.018       | 0.026      | 0.025       | 0.025      | 0.026       | 0.031      | 0.032       |
| Mg <sup>2+</sup> (%)              | 0.013      | 0.014       | 0.011      | 0.012       | 0.006      | 0.006       | 6.56       | 6.61        | 6.84       | 6.96        |
| Cl <sup>-</sup> (%)               | 45.55      | 45.91       | 39.71      | 39.53       | 54.07      | 53.88       | 33.04      | 32.76       | 41.68      | 41.63       |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%) | 4.69       | 4.58        | 12.24      | 12.39       | 0.083      | 0.081       | 17.19      | 17.36       | 0.823      | 0.804       |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%) | 0.074      | 0.072       | 0.045      | 0.042       | 0.005      | 0.004       | 0.009      | 0.008       | 0.012      | 0.012       |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (%) | 0.088      | 0.085       | 0.171      | 0.168       | 0.001      | 0.001       | /          | /           | /          | /           |
| H <sub>2</sub> O (%)              | 4.95       | 4.76        | 3.74       | 3.85        | 1.16       | 1.03        | 4.80       | 4.91        | 7.13       | 7.23        |
| 水不溶物 (%)                          | 5.82       | 5.67        | 4.19       | 4.37        | 0.54       | 0.43        | 4.18       | 4.02        | 3.60       | 3.76        |
| 总水分 (%)                           | 5.20       | 5.05        | 4.07       | 4.17        | 1.18       | 1.08        | 18.83      | 18.92       | 28.02      | 28.08       |
| 加和方式 1 (%)                        | 98.76      | 99.09       | 98.90      | 98.75       | 99.78      | 99.33       | 85.07      | 85.26       | 78.29      | 78.63       |
| 加和方式 2 (%)                        | 99.01      | 99.38       | 99.23      | 99.07       | 99.80      | 99.38       | 99.10      | 99.27       | 99.18      | 99.48       |
| B <sup>3+</sup> (%)               | 0.51       | 0.49        | 0.78       | 0.76        | /          | /           | 0.020      | 0.021       | 0.012      | 0.012       |
| Li <sup>+</sup> (%)               | /          | /           | /          | /           | /          | /           | 0.016      | 0.016       | 0.010      | 0.011       |
| 阳离子 (mmol/g)                      | 1.45       | 1.46        | 1.42       | 1.41        | 1.61       | 1.61        | 1.23       | 1.24        | 1.15       | 1.16        |
| 阴离子 (mmol/g)                      | 1.38       | 1.39        | 1.38       | 1.37        | 1.53       | 1.52        | 1.29       | 1.29        | 1.19       | 1.19        |
| R/(+/-) (%)                       | 2.30       | 2.49        | 1.71       | 1.25        | 2.63       | 2.71        | -2.39      | -1.64       | -1.67      | -1.27       |
| pH                                | 9.50       | 9.51        | 9.97       | 9.98        | 9.02       | 9.03        | 7.93       | 7.94        | 7.47       | 7.46        |

由于目前可溶性钾盐还没有国家标准物质, 靳芳等<sup>[33]</sup>、李海明等<sup>[34]</sup>对固体盐样分析数据的质量控制进行了研究, 研究表明可以通过各项主离子百分含量加和、阴阳离子平衡、精密度、加标回收率控制分析数据质量。本文两种溶解可溶性钾盐的分析方法, 精密度结果令人满意, 阴阳离子平衡  $R$  (阴离子物质的量浓度之和与阳离子物质的量浓度之和的最大允许差<sup>[33]</sup>) 在-3%~3% 之间, 回收率、主要成分加和及方法比对等实验结果均可佐证方法的准确性。综上认为, 本文建立的电热板溶解法和超声振荡溶解法用于可溶性钾盐样品主要成分分析, 结果较为准确。

3 结论

探讨了可溶性钾盐电热板和超声振荡溶解方式中, 实验条件对测定结果的影响, 建立了可溶性钾盐两种溶解方式测定样品中钾、钙、钠、镁、氯和硫酸

根离子的分析方法。由于目前还未见可溶性钾盐的国家一级标准物质, 以实际样品对上述两种溶解方法的验证结果表明, 所建方法精密度和加标回收结果均可满足分析要求。电热板溶解方法对于较大批的钾盐样品分析, 整体工作效率较高一些, 超声振荡溶解方法比电热板溶解方法更为简单快速, 且超声波振荡器野外携带更为方便安全, 因此超声振荡溶解方法不仅可以在实验室内开展应用, 同时可推广使用至钾盐的野外现场勘探工作中, 实时指导找矿行动的顺利开展。

本文建立的两种可溶性钾盐的分析方法, 检出限较低, 测定范围较宽, 精密度良好, 可以实现可溶性钾盐主要成分的多元素测定, 根据需求适用于野外现场的快速分析和实验室内的批量样品分析测试。对于可溶性钾盐中微量元素如硼、锂、铷、铯、锶、溴等, 可参照本文的溶解方法, 进一步开展电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 的研究工作。

# Research on Pre-Treatment Technology and Analysis Methods for Main Components in Soluble Potassium Salt

SUN Hongbin<sup>1</sup>, YU Tingting<sup>1</sup>, ZANG Huiyuan<sup>2</sup>, GUO Lin<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1\*</sup>

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Shougang Institute of Technology, Beijing 100041, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) By optimizing the experimental conditions, the effects of sample weight, solid-liquid ratio, dissolution temperature, dissolution time, stirring conditions, ultrasound power, and time on the measurement results were clarified.
- (2) The correctness of the established method was proved by methods comparison, main ion percentage addition, anion-cation balance, precision experiment, standard recovery, etc.
- (3) The analysis method of ultrasonic oscillation dissolution of soluble potassium salts meets the needs of field analysis.

**ABSTRACT:** Potassium salt is one of the scarcest mineral resources in China, and it is the main raw material for potassium fertilizer in the three major fertilizers of agriculture. Currently, soluble potassium salt resources are the main ones with development and utilization value. At present, there is no national standard material or standard analysis method for soluble potassium salts. In the experiments, soluble potassium salt samples were dissolved by electric heating plate and ultrasonic oscillation. According to the main components of soluble potassium salts, a method for the determination of  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  by ICP-OES and a method for the determination of  $Cl^-$  and  $SO_4^{2-}$  by ion chromatography (IC) in soluble potassium salts were established. Through experimental conditions, the dissolution temperature of the electric heating plate was determined to be 160°C and slightly boiled for 20min; the ultrasonic oscillation dissolution power was 60Hz and the time was 20min. The precision of the two methods was between 0.55%–3.19% (RSD,  $n=11$ ), and the detection limit was between 0.01μg/g to 0.05μg/g. Both dissolution methods of soluble potassium salts can be widely used in daily detection. The electric heating plate dissolution method is more suitable for batch sample analysis in the laboratory. The ultrasonic oscillator dissolution method is simple and fast, and can be widely used in the field exploration of potassium salts, which can greatly improve the work efficiency and guide the smooth development of prospecting operations in real time.

**KEY WORDS:** soluble potassium salt; potassium; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; ion chromatography; ultrasonic oscillation; electric heating plate

## 参考文献

- [1] 赵元艺, 焦鹏程, 李波涛, 等. 中国可溶性钾盐资源地质特征与潜力评价[J]. 矿床地质, 2010, 29(4): 649–656.  
Zhao Y Y, Jiao P C, Li B T, et al. Geological characteristics and resource potential of soluble potash in China[J]. Mineral Deposits, 2010, 29(4): 649–656.
- [2] 郑绵平, 齐文, 张永生. 中国钾盐地质资源现状与找钾方向初步分析[J]. 地质通报, 2006, 25(11): 1239–1246.  
Zheng M P, Qi W, Zhang Y S. Present situation of potash resources and direction of potash search in China[J]. Geological Bulletin of China, 2006, 25(11): 1239–1246.
- [3] 牟思宇, 沙景华, 闫晶晶, 等. 中国钾盐供应安全的主成分-灰色关联分析[J]. 中国矿业, 2018, 27(3): 27–31.  
Mou S Y, Sha J H, Yan J J, et al. Principal component and gray correlation analysis of potash supply safety in China[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(3): 27–31.
- [4] 罗婷, 张永庆, 郑明贵, 等. 中国钾盐资源安全评估与预警研究[J]. 地球科学进展, 2022, 37(6): 575–587.

- Luo T, Zhang Y Q, Zheng M G, et al. Security assessment and early warning of potash resources in China[J]. *Advances in Earth Science*, 2022, 37(6): 575–587.
- [5] 徐其辉, 苗忠英, 娄鹏程, 等. 北羌塘坳陷中侏罗统夏里组蒸发岩硫同位素特征及其钾盐成矿意义[J]. *矿床地质*, 2023, 42(2): 366–380.
- Xu Q H, Miao Z Y, Lou P C, et al. Sulfur isotope characteristics of evaporite and its metallogenic significance of potassium salts from middle Jurassic Xiali Formation in North Qiangtang Depression[J]. *Mineral Deposits*, 2023, 42(2): 366–380.
- [6] 商朋强, 祁才吉, 焦森, 等. 中国钾盐矿产预测评价模型和资源潜力分析[J]. *地质通报*, 2019, 38(10): 1758–1767.
- Shang P Q, Qi C J, Jiao S, et al. Potash assessment models and resource potential analysis in China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2019, 38(10): 1758–1767.
- [7] 张苏江, 崔立伟, 高鹏鑫, 等. 中国钾盐资源形势分析及管理对策建议[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(11): 1–6.
- Zhang S J, Cui L W, Gao P X, et al. Analysis on development situation of potash ore resources and recommended management strategies in China[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2015, 47(11): 1–6.
- [8] 王春连, 刘成林, 王立成, 等. 钾盐矿床成矿条件研究若干进展[J]. *地球科学进展*, 2013, 28(9): 976–987.
- Wang C L, Liu C L, Wang L C, et al. Reviews on potash deposit metallogenic conditions[J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28(9): 976–987.
- [9] 张永生, 郑绵平. 中国钾盐矿产基地成矿规律与深部探测技术示范[J]. *地学前缘*, 2021, 28(6): 1–9.
- Zhang Y S, Zheng M P. Metallogenic models of potassium ore deposits in China and demonstration of deep exploration technology[J]. *Earth Science Frontiers*, 2021, 28(6): 1–9.
- [10] 李欣萌, 尹诗惠, 张旭冉, 等. 柴达木盆地大浪滩低品位钾盐矿物相分析[J]. *山东化工*, 2019, 22(48): 125–126.
- Li X M, Yin S H, Zhang X R, et al. Mineral facies analysis of low-grade potash ore in Dalangtan Qaidam Basin[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019, 22(48): 125–126.
- [11] 谭慧婷, 孙伟, 崔玉照, 等. 钾矿资源现状与杂卤石的开发应用分析[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(6): 23–30.
- Tan H T, Sun W, Cui Y Z, et al. Present situation of potash resources and analysis of development and application of polyhalite[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(6): 23–30.
- [12] 白仟, 袁俊宏, 王章俊. 国内外水溶性钾盐资源及我国钾盐产业发展现状[J]. *资源与产业*, 2014, 16(2): 37–46.
- Bai Q, Yuan J H, Wang Z J. Industrial advances of soluble potash resources in China and overseas[J]. *Resources & Industries*, 2014, 16(2): 37–46.
- [13] 刘琦, 冯振华, 管川, 等. 钾盐盐溶浸开采溶解实验研究[J]. *化工矿物与加工*, 2019(11): 19–23.
- Liu Q, Feng Z H, Guan C, et al. Experimental study on solution of sylvinite leaching mining[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2019(11): 19–23.
- [14] 刘威. 可溶性钾盐矿加工工艺实践[J]. *化工矿物与加工*, 2014, 43(3): 49–53.
- Liu W. Practice of soluble potash processing technology[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2014, 43(3): 49–53.
- [15] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 477.
- The Editorial Committee of 《Rock and Mineral Analysis》. *Rock and Mineral Analysis (The fourth edition: Vol. II)* [M]. Beijing: Geology Press, 2011: 477.
- [16] 韩晓. EDTA 络合滴定法快速测定矿石中钙、镁[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 9(2): 54–57.
- Han X. Rapid determination of calcium and magnesium in ore by EDTA complex metric titration[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(2): 54–57.
- [17] 康晓燕, 刘皓. 电导滴定联机测定钾盐中钾的含量[J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2002, 14(3): 140–141.
- Kang X Y, Liu H. Quantitative determination of potassium by on line conductivity titration technique[J]. *Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition)*, 2002, 14(3): 140–141.
- [18] 马军, 李欣萌, 尹诗惠, 等. 大浪滩盐湖低品位钾盐矿溶浸工艺研究[J]. *临沂大学学报*, 2019, 41(6): 26–31.
- Ma J, Li X M, Yin S H, et al. A study on the technology of leaching low-grade potassium salt ore in Dalangtan salt lake[J]. *Journal of Linyi University*, 2019, 41(6): 26–31.
- [19] 匡洪红, 韩仲果. 火焰原子吸收法测定氯化钾产品中钠离子含量[J]. *盐业与化工*, 2010, 39(2): 26–27.
- Kuang H H, Han Z G. Determination of sodium ion content in potassium chloride by flame AAS[J]. *Journal of Salt Chemical Industry*, 2010, 39(2): 26–27.
- [20] 张桂芹, 孙建之, 马培华, 等. 火焰原子吸收和发射光谱法测定盐湖卤水的锂钠钙镁离子[J]. *盐业与化工*, 2007, 36(1): 10–12.

- Zhang G Q, Sun J Z, Ma P H, et al. Determination of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  content of salt lake brine by flame atomic absorption and flame emission spectrum method[J]. *Journal of Salt Chemical Industry*, 2007, 36(1): 10–12.
- [21] 杨红梅. 紫外光谱法测定钾盐中钾含量的方法研究[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(4): 2032–2033.
- Yang H M. Study on determination of potassium content in sylvite by ultraviolet spectrophotometry[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(4): 2032–2033.
- [22] 李可及. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定岩盐中的主量成分[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(3): 290–294.
- Li K J. Determination of major components in rock salt by X-ray fluorescence spectrometry with sample fusion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(3): 290–294.
- [23] 张旭, 李文波, 马成冰, 等. X 射线荧光光谱法测定光卤石成分[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2017, 53(7): 818–820.
- Zhang X, Li W B, Ma C B, et al. Determination of components in carnallite by X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2017, 53(7): 818–820.
- [24] 刘晓, 袁继海, 孙东阳, 等. 便携式锂钾分析仪在钾盐资源现场勘查中的应用[J]. *地球学报*, 2021, 42(4): 573–578.
- Liu X, Yuan J H, Sun D Y, et al. On-site application of portable Li-K analyzer in the exploration of potash resources[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2021, 42(4): 573–578.
- [25] 焦距, 詹秀春, 樊兴涛, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱法现场测定钾盐钻井泥浆中的钾、溴、锶[J]. *分析试验室*, 2016, 35(9): 1111–1116.
- Jiao J, Zhan X C, Fan X T, et al. On-site determination of K, Br and Sr in sylvite drilling mud by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2016, 35(9): 1111–1116.
- [26] Vievard J, Amoikon T L, Coulibaly N A, et al. Extraction and quantification of pesticides and metals in palm wines by HS-SPME/GC-MS and ICP-AES/MS[J]. *Food Chemistry*, 2022, 393: 133352.
- [27] Zeng Y, Yokoyama Y, Hirabayashi S, et al. A rapid and precise method of establishing age model for coral skeletal radiocarbon to study surface oceanography using coupled X-ray photos and ICP-AES measurement[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*
- Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2022, 533: 23–28.
- [28] Phitchan S, Nunticha L, Charles P S, et al. Carbonic acid eluent ion chromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(5): 3636–3644.
- [29] 王斌, 刘巍平, 王荣, 等. 离子色谱法测定钾盐矿中硫酸根和溴离子的含量[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2018, 54(7): 806–809.
- Wang B, Liu W P, Wang R, et al. Determination of sulfate and bromine ions in potassium salt mines by ion chromatography[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54(7): 806–809.
- [30] 王培艳, 马成冰. 滤纸制样-X 射线荧光光谱法测定钾石岩中的主量元素[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2018, 54(3): 353–354.
- Wang P Y, Ma C B. Determination of major elements in potassium salt by X-ray fluorescence spectroscopy with filter paper sample preparation[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54(3): 353–354.
- [31] 黎春阁, 安莲英, 陈晓庆. 杂卤石溶解行为及制备矿物复合肥可行性分析[J]. *化工矿物与加工*, 2013, 42(1): 20–23.
- Li C G, An L Y, Chen X Q. Dissolution behavior of polyhalite and feasibility study on production of mineral compound fertilizer[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2013, 42(1): 20–23.
- [32] 王洋, 张露露, 王艳超, 等. 钾盐矿床中含石膏盐样品测定的质量控制方法改进[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 9(6): 35–40.
- Wang Y, Zhang L L, Wang Y C, et al. Improvement of quality control method for determination of gypsum salt samples in potassium salt[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(6): 35–40.
- [33] 靳芳, 李吉生, 王慧. 盐湖固体盐样及卤水样的质量控制方法[J]. *分析试验室*, 2010, 29(1): 164–166.
- Jin F, Li J S, Wang H. Quality control methods for solid salt samples and brine samples from salt lakes[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010, 29(1): 164–166.
- [34] 李海明, 李守文, 张富强, 等. 固体化学盐样检测数据的质量控制[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(4): 505–509.
- Li H M, Li S W, Zhang F Q, et al. Quality control the testing data of solid chemical salt samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(4): 505–509.