

文章编号: 0254-5357(2007)02-0109-04

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

## 偏振激发-能量色散 X 射线荧光光谱法测定 卤水中主量元素硫氯钾钙

樊兴涛, 詹秀春, 巩爱华

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 用模拟卤水建立一套能量色散 X 射线荧光光谱法测定卤水中硫氯钾钙主量元素含量的方法。结果表明, 方法适用于高盐度卤水的测试分析, 一定浓度的 Mg 对测定结果没有明显的影响。方法的分析精密度(RSD,  $n=15$ )为 0.97%~4.16% (除 Ca 外), 检出限为 S 0.030 g/L、Cl 0.015 g/L、K 0.020 g/L 和 Ca 0.008 g/L。卤水中 S、Cl、K 的测定结果与相应的重量法、滴定法、原子吸收光谱法结果相符。

**关键词:** 卤水; 能量色散 X 射线荧光光谱法; 主量元素

中图分类号: O657.34; TS312

文献标识码: A

## Determination of Major Elements in Brine Samples by Polarized Radiation-Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

FAN Xing-tao, ZHAN Xiu-chun, GONG Ai-hua

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** In this paper a method for the direct determination of the major elements (S, Cl, K, Ca) in brine samples by the energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry is reported. The detection limits are 0.030 g/L for S, 0.015 g/L for Cl, 0.020 g/L for K and 0.008 g/L for Ca. The method has been applied to the determination of these major elements in high salinity brine samples. The results are in agreement with those provided by gravimetry, volumetry and atomic absorption spectrometry with precision of 0.97%~4.16% RSD ( $n=15$ ) except for Ca.

**Key words:** brine; energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry; major element

盐湖卤水是大自然的信息库和天然实验室, 它处于多层圈的结合部, 目前仍在不断地进行成盐作用, 因而被称为将今论古、以古论今的敏感指示体, 成为用于恢复古气候、古环境和地质构造事件及其预测未来全球变化的重要研究对象, 并越来越多地引起学术界的重视。我国是世界上少数现代盐湖发育的国家之一, 盐湖以数量多、类型全、资源丰富、富含稀有元素而著称于世<sup>[1]</sup>。卤水含有 Li、

Rb、Cs、Br 和 I 等多种有用的化工原料。卤水分析测试可为水化学研究、盐类矿床研究以及石油普查等提供资源评价资料<sup>[2]</sup>。

文献[3]对卤水的分析方法作了比较系统的论述, 另有一些文献也对卤水中的 S<sup>[4-5]</sup>、K<sup>[6-8]</sup> 和 Ca<sup>[9]</sup> 等主量元素的其他分析方法作了报道。其中除等离子体发射光谱法(ICP-AES)外, 其他方法如重量分析法、滴定分析法、吸光光度法、火焰发射和

收稿日期: 2006-05-16; 修订日期: 2006-06-29

基金项目: 国土资源地质大调查项目(200320130005-02)

作者简介: 樊兴涛(1977-), 男, 山东临邑人, 助理研究员, 从事 X 荧光光谱技术研究工作。E-mail: fxt\_007@163.com。

原子吸收光谱法等多为单元素分析方法。

X射线荧光光谱法(XRF)可以同时准确分析常量和痕量元素,检测范围宽,分析速度快,并能直接分析各种类型样品,如块体、粉末、液体试样。Wehausen等<sup>[10]</sup>利用Philips PW2400波长色散型XRF(WDXRF)仪器分析了卤水中的S、Cl、K、Ca、Na、Mg、Br和Sr等元素,并与其他分析方法的测定结果进行了比较。文献指出,高通量X射线照射液体样品可能使样品杯的覆盖膜破裂,造成液体泄露,损坏X光管;另外,液体经长时间高通量X射线照射会产生气泡,影响测量结果。偏振激发-能量色散型XRF法(P-EDXRF)是20世纪末发展起来的一种新技术,不仅保持了普通能量色散型XRF法(EDXRF)多元素同时分析的优点,还具有元素选择性激发、高信/背比、低检出限等突出特点。采用的X射线管的功率一般为数百瓦,仅为WDXRF法的1/10,而且是由偏振靶或二次靶激发样品,最终照射在样品上的X射线通量很小,不会造成覆盖膜破裂和气泡产生。

在国外,P-EDXRF技术的分析应用早见于1991年<sup>[11]</sup>,之后有一些地质样品分析应用的报道<sup>[12-13]</sup>,分析元素的数量达30余种,最多的达40种<sup>[12]</sup>,检出限比普通能量色散XRF法改善了约3倍,有些元素(Ag至Nd)比WDXRF法更好<sup>[13]</sup>,Heckel<sup>[14]</sup>对P-EDXRF分析中的偏振优化问题进行了阐述。P-EDXRF技术在国内的分析应用是在商品仪器问世(1998年)之后开始的,包括水泥样品中的8种主量元素<sup>[15]</sup>、高炉渣样品中的8种主量元素<sup>[16]</sup>、地质样品中的34种元素<sup>[17]</sup>和聚氯乙烯中的Pb和Cd<sup>[18]</sup>。Zhan<sup>[19]</sup>对EDXRF法和WDXRF法在地质分析中的应用进行了比较。本文作者<sup>[2]</sup>曾开展对卤水中痕量元素Br、Rb和As的研究。目前尚未见到有关P-EDXRF法在卤水中S、Cl、K和Ca等主量元素分析的报道。

XRF法是一种比较法,需要成分相近的校准标样。本文采用合适试剂配制人工模拟卤水,解决了卤水标准这一问题,建立了卤水中S、Cl、K和Ca等主量元素的P-EDXRF分析方法。方法的前处理简单,测试过程方便易行,成本低,分析迅速,结果准确度和精密度较好。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

SPECTRO X-Lab 2000 偏振-能量色散X射

线荧光光谱仪(德国SPECTRO公司);配备端窗钨靶,下照射,最大功率400 W;Si(Li)探测器:能量分辨率(5.9 keV处)<150 eV;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>偏振靶,HOPG布拉格晶体靶,钼、钴、钛二级靶。本实验采用HOPG靶,光路为空气,管压20 kV,管流4 mA,测量时间300 s,通道数为1024。

### 1.2 主要试剂

KCl为优级纯;NaCl为高纯;Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>、Mg(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O均为分析纯;Milli-Q水。

### 1.3 模拟卤水标准的配制

对于高盐度的卤水,如盐湖卤水及地下卤水,采用按照M.Γ.瓦里亚什科的水化学分类<sup>[20]</sup>比较合适,该分类法根据卤水中主要阴阳离子相互组合的盐类溶解度原则,将卤水分为三类:碳酸盐型、硫酸盐型和氯化物型。这种分类不仅有助于了解卤水的成因,而且可以预测卤水在蒸发成盐过程中可能析出的盐类矿物。文献[21-31]提供的卤水成分中,主量元素最大浓度分别为:S 42.7 g/L、Cl 301.2 g/L、K 39.4 g/L和Ca 23.0 g/L。本文参照文献提供的实际卤水中各元素的浓度及配比配制卤水标准样品,其中涵盖了各种类型的卤水。

### 1.4 标准溶液的配制

实验中采用了两种不同方案进行配制,第一种是定量混合实验部分1.2节所列试剂,模拟文献中卤水的S、Cl、K、Ca和Na等元素的含量,溶解定容至100 mL容量瓶中。以Na作为离子平衡调节的元素,所以有些样品Na的结果与卤水实际值有所差异;第二种方案是分别配制高含量的S、Cl、K、Ca标准溶液,按照一定比例混合成所需浓度的溶液,而后根据实际测定情况对上述常量标准溶液进行一倍稀释,最后方法中采用稀释后的溶液。表1列出了部分常量标准溶液的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 轻元素的影响

卤水中含有一定量的Mg等轻元素,它们对S、Cl元素的吸收系数比较大,实验考察了Mg对测定的影响。分别取10 mL卤水样品3份,其中S 5.55 g/L、Cl 30.29 g/L、K 3.51 g/L和Ca 0.97 g/L,依次加入100、200、500 mg Mg(Ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,编号分别为B-1、B-2、B-3;作为对比,对应取10 mL卤水样品,分别加入100、200、500 mg高纯水。稀释倍数分别为1.01、1.02、1.05。测定结果见表2。

表1 模拟卤水标准的配制

Table 1 Preparation of simulated brine standards

 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$ 

样品 编号	方案一					样品 编号	方案二				
	S	Cl	K	Ca	Na		S	Cl	K	Ca	Na
BR 01	9.46	20.27	9.26	0.00	21.26	BR 13	10.00	75.00	24.39	0.00	48.63
BR 02	2.42	43.26	4.35	0.00	28.96	BR 14	0.20	52.86	0.89	4.00	34.04
BR 03	3.06	59.55	1.68	0.00	42.02	BR 15	4.00	22.50	9.75	0.00	14.59
BR 04	0.45	54.67	3.87	0.22	33.56	BR 16	0.80	60.00	1.95	0.08	38.91
BR 05	0.42	46.55	2.91	0.11	28.96	BR 17	5.00	45.00	12.19	0.00	29.18
BR 06	0.97	53.15	2.13	0.04	34.56	BR 18	2.60	37.50	6.34	0.00	24.32
BR 07	4.97	41.74	1.98	0.01	33.02	BR 19	1.80	55.50	4.39	0.00	35.99
BR 08	0.04	57.18	1.77	3.89	31.63	BR 20	0.00	47.90	3.20	0.16	29.18
BR 09	0.14	48.43	0.79	1.10	29.87	BR 21	0.00	30.36	0.40	1.04	19.45
BR 10	0.55	59.76	0.50	0.06	39.18	BR 22	0.00	56.13	4.00	0.24	34.04
BR 11	0.17	29.27	0.27	1.13	17.78	BR 23	0.00	12.18	0.20	0.40	7.78
BR 12	3.34	14.19	0.05	0.00	13.96	BR 24	0.00	15.00	0.00	1.60	9.72

表2 镁对常量元素测定的影响<sup>①</sup>

Table 2 Effect of Mg on major element determination

样品 编号	测定值 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$				相对误差 RE/%			
	S	Cl	K	Ca	S	Cl	K	Ca
原始值	5.55	30.29	3.51	0.97				
B-1	5.568	30.436	3.498	0.891	0.32	0.48	-0.34	-8.14
B-1w	5.494	30.184	3.474	0.876	-1.01	-0.35	-1.03	-9.69
B-2	5.512	30.396	3.498	0.882	-0.68	0.35	-0.34	-9.07
B-2w	5.483	30.111	3.454	0.924	-1.21	-0.59	-1.60	-4.74
B-3	5.594	30.732	3.537	0.895	0.79	1.46	0.77	-7.73
B-3w	5.522	30.543	3.490	0.871	-0.50	0.84	-0.57	-10.21

① 样品编号带“w”为加水样品;计算RE需考虑稀释因素。

由表2结果可见,各元素的测定浓度降低主要是由于加入试剂稀释造成的。计算相对误差时考虑稀释因素,即是测定浓度换算后,相对原始值得出相对误差。例如:B-1w、B-2w、B-3w中Cl的测定浓度乘以稀释倍数后分别为30.18 g/L、30.11 g/L和30.54 g/L, B-1w、B-2w、B-3w中Cl的相对误差分别为-0.35%、-0.59%和0.84%。从表中看出,相对误差有正有负,S、Cl、K元素的加水与加Mg相对误差均小于1.6%,说明一定浓度的Mg对测定结果没有明显影响。

## 2.2 试剂空白试验

对所用试剂进行干燥,KCl、NaCl、 $Na_2SO_4$ 在500℃下干燥4h,  $CaCl_2$ 在100℃下干燥4h,配制适量浓度溶液进行空白试验。由表3的结果可见,杂质含量不会影响常量元素的测定。

## 2.3 校准曲线

定量移取标准样品4.0 mL至液体试样杯中。试样杯的底部压一层4  $\mu m$ 厚的聚丙烯X射线专用膜。按照实验部分1.1节的仪器条件上机操作,并输入标准浓度,通过解谱软件校正重叠干扰,回归即可得到校准曲线。

表3 试剂空白试验

Table 3 Blank test of reagents

试剂	浓度 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$	杂质及其含量
KCl	100	$w(Br) < 0.00005\%$
NaCl	250	$w(Br) = 0.00129\%$ , $w(I) < 0.0023\%$
$Na_2SO_4$	160	$w(K) = 0.00332\%$ , $w(Ca) = 0.00063\%$
$CaCl_2$ <sup>①</sup>	60	$w(K) = 0.00794\%$ , $w(Br) < 0.00764\%$

① 配制时略有黄色,几日后发现有少量黄色沉淀。

校准曲线中的浓度值通过式(1)计算:

$$c_i = c_{0,i} + K \cdot I_i + \sum (a_j I_j I_j) \quad (1)$$

式(1)中, $c_i$ 为题示元素的浓度; $c_{0,i}$ 为校准曲线的截距; $K$ 为校准曲线的斜率; $a_j$ 为基体元素的校正系数; $I_i$ 为题示元素的荧光强度; $I_j$ 为基体元素的荧光强度。

采用两种配制方案配制的标准溶液在校准曲线上没有区别。校准曲线线性较好,在此校准曲线下,所测卤水中四元素的最大测量值为:S 21.40 g/L、Cl 150.00 g/L、K 24.39 g/L和Ca 8.82 g/L;相关系数为S 0.9995、Cl 0.9988、K 0.9998和Ca 0.9986。这样就可以测定大部分卤水中的S、Cl、K、Ca含量。如果超出范围,可以加入高纯水适当稀释。

## 2.4 检出限

用式(2)和各元素的测量时间,计算各元素的检出限。

$$L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}} \quad (2)$$

式(2)中, $m$ 为单位含量的计数率; $I_b$ 为拟合背景计数率; $t$ 为背景的测量时间。

每一个标准溶液成分有所区别,其谱峰可能有重叠干扰,拟合背景不同,因此每一个标准溶液有不

同的检出限。没有重叠干扰的谱图计算检出限为最小。各元素计算的检出限( $L_D$ )为 S 0.030 g/L、Cl 0.015 g/L、K 0.020 g/L 和 Ca 0.008 g/L。

## 2.5 精密度

用本法对某一卤水样品进行精密度试验。对这一样品在 30 d 期间内多次取样重复测量 15 次。表 4 结果表明,相对标准偏差(RSD)最大为 4.16% (除 Ca 外),表明仪器的长期稳定性较好,在较长时间内可以用同一条校准曲线进行测试;Ca 的测定结果精密度较差,原因是所测样品中 Ca 的含量很低,接近其检出限;另外,K 的含量比较高,其  $K\beta$  线与 Ca 的  $K\alpha$  线接近,存在较明显的重叠干扰。

表 4 方法的精密度

Table 4 Precision test of the method

样品 编号	测定值 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$			
	S	Cl	K	Ca
16-01	2.8	177.5	30.5	0.1
16-02	2.7	181.3	30.7	0.0
16-03	2.8	182.5	31.0	0.1
16-04	2.8	183.4	31.0	0.0
16-05	2.9	182.7	31.0	0.0
16-06	2.8	183.7	30.7	0.0
16-07	2.8	184.1	30.9	0.1
16-08	2.7	184.5	31.1	0.1
16-09	2.8	182.0	30.5	0.1
16-10	2.9	186.1	31.0	0.0
16-11	3.0	179.6	30.6	0.0
16-12	3.1	183.7	31.3	0.1
16-13	3.1	185.1	31.1	0.1
16-14	2.8	181.9	31.4	0.0
16-15	2.9	188.7	31.5	0.2
最大值	3.1	188.7	31.5	0.2
最小值	2.7	177.5	30.5	0.0
RSD/%	4.16	1.45	0.97	57.40

## 3 实际卤水分析

用本法测定 20 个卤水样品,由表 5 结果可见,S、Cl、K 的结果比较准确,Ca 的浓度太低,测定结果没有意义。本法数据与其他方法测定数据比较接近,说明采用本法符合测试要求<sup>[32]</sup>。

**致谢:** 中国地质科学院盐湖中心司东新、国家地质实验测试中心曹亚平等为本工作提供卤水样品和比对数据,德国 SPECTRO 公司刘孟刚在仪器应用方面给予了帮助,在此表示感谢。

表 5 实际卤水分析结果对照<sup>①</sup>

Table 5 A comparison of analytical results of components in practical samples by this method and by other methods

样品 编号	$SO_4^{2-}$		Cl		K		Ca
	本法	重量法	本法	滴定法	本法	AAS	本法
1	4.59	4.63	59.30	60.80	7.99	8.15	<0.007
2	7.50	7.51	91.62	93.90	12.46	12.42	<0.009
3	6.03	6.25	82.34	83.50	11.21	11.81	<0.008
4	5.83	6.19	80.46	84.80	10.93	11.48	<0.008
5	9.43	9.70	103.16	106.00	14.27	14.56	<0.010
6	5.83	6.20	81.24	81.00	11.15	11.15	<0.008
7	6.18	6.15	80.68	83.20	10.80	11.32	<0.008
8	5.94	6.20	80.76	81.00	10.77	11.29	<0.008
9	5.90	6.19	80.80	81.30	11.05	11.24	<0.009
10	5.91	6.21	79.30	81.30	10.95	11.27	<0.008
11	5.77	6.36	78.68	80.20	10.62	10.91	<0.008
12	6.14	6.25	81.20	82.40	10.92	11.36	<0.008
13	5.68	5.75	76.34	76.60	10.48	10.55	<0.008
14	5.84	6.11	76.86	79.20	10.50	11.00	<0.008
15	14.49	14.55	113.60	113.70	16.17	15.98	<0.009
16	21.25	21.63	156.80	159.30	21.93	22.16	<0.011
17	40.37	40.58	144.28	148.10	20.84	21.93	<0.010
18	46.87	48.36	140.88	143.40	22.52	23.44	<0.011
19	46.12	46.12	161.80	164.00	33.65	33.97	<0.015
20	19.25	20.23	86.68	90.40	34.23	34.39	<0.008

① AAS 为原子吸收光谱法。

## 4 参考文献

- [1] 马培华. 中国盐湖资源的开发利用与科技问题[J]. 地球科学进展, 2000(4): 365-375.
- [2] 樊兴涛, 詹秀春, 巩爱华. 能量色散 X 射线荧光光谱法测定卤水中痕量元素溴碘钾[J]. 岩矿测试, 2003, 23(1): 15-18.
- [3] 盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 37-41, 47-54, 61-66, 122-124, 181-184, 196-201, 221-224, 330-345, 358-368.
- [4] 廖振寰, 张新英, 张宏. 等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)间接测定水样中的硫酸根[J]. 分析科学学报, 1989, 5(2): 58-60.
- [5] 崔玉红, 张桂香, 马若欣, 等. 电导法快速测定卤水中的  $SO_4^{2-}$  含量[J]. 中国井矿盐, 1999, 30(6): 38-41.
- [6] 张进棠, 邹箐. 四苯硼钾快速沉淀测高法测钾[J]. 中国井矿盐, 1996, 27(5): 45-46.
- [7] 刘开祥. 用氨基霉素钾电极指示终点电位滴定法测定海水中钾[J]. 海洋通报, 1984, 3(4): 108-109.
- [8] 王遵尧, 张均, 吴迎春. 电导法快速测定卤水中钾的含量[J]. 海湖盐与化工, 1998, 27(3): 26-28.
- [9] 彭会然, 王建清, 孙燕. ICP-AES 法直接测定卤水中 11 种杂质元素[J]. 中国井矿盐, 1995, 26(3): 34-36.
- [10] Wehausen R, Schnetger B, Brumsack H-J, et al. Determination of Major and Minor Ions in Brines by X-ray Fluorescence Spectrometry: Comparison with Other Common Analytical Methods[J]. X-ray Spectrom, 1999, 28: 168-172.

(下转第 116 页)

(上接第112页)

- [11] Heckel J, Brumme M, Weinert A, et al. Multi-element Trace Analysis of Rocks and Soils by EDXRF using Polarized Radiation[J]. *X-ray Spectrom*, 1991, 20: 287-292.
- [12] Heckel J, Haschke M, Brumme M, et al. Principle and Applications of Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis with Polarized Radiation[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1992, 7: 281-286.
- [13] Utz Krammar. Advances in Energy-dispersive X-ray Fluorescence[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, 58: 73-80.
- [14] Heckel J. Using Barkla Polarized X-ray Radiation in Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis (EDXRF)[J]. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 1995, 13(2): 97-108.
- [15] 谢荣厚, 詹秀春. 水泥生料的偏振化能量色散 X 射线荧光光谱分析[J]. *中国建材科技*, 2002(6): 45-47.
- [16] 谢荣厚, 詹秀春. 高炉渣的偏振化能量色散 X 射线荧光光谱分析[J]. *冶金分析*, 2004, 24(4): 37-39.
- [17] 詹秀春, 罗立强. 偏振激发-能量色散 X 射线荧光光谱法快速分析地质样品中 34 种元素[J]. *光谱学与光谱分析*, 2003, 23(4): 804-807.
- [18] 詹秀春, 谢荣厚, 樊兴涛. PVC 中毒性元素 Pb 和 Cd 的 XRF 分析校准样品的制备和分析[J]. *理化检验: 化学分册*, 2005, 41(增刊): 10-11.
- [19] Zhan Xiuchun. Application of Polarized EDXRF in Geochemical Sample Analysis and Comparison with WDXRF[J]. *X-ray Spectrom*, 2005, 34(3): 207-212.
- [20] M. Г. 瓦里亚什科. 钾盐矿床形成的地球化学规律[M]. 范立译. 北京: 中国工业出版社, 1965: 18.
- [21] 韩有松, 孟广兰, 王少青. 中国北方沿海第四纪地下卤水[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 123-152.
- [22] 孙大鹏, 马育华, 李岫霞, 等. 盐湖卤水及其沉积物中微量元素初步研究[J]. *盐湖研究*, 1994, 2(3): 41-44.
- [23] 陈郁华. 河南泌阳凹陷地下碱卤地球化学及其成因[J]. *河南科学*, 1989, 7(1&2): 110-119.
- [24] 林耀庭, 唐庆. 四川盆地卤水分布及开发前景展望[J]. *化工矿产地质*, 1999, 21(4): 209-214.
- [25] 郑喜玉. 库木库里盆地盐湖形成自然环境[J]. *盐湖研究*, 2001, 9(2): 1-6.
- [26] 郑喜玉, 刘建华. 新疆盐湖卤水成分及其成因[J]. *地理科学*, 1996, 16(2): 115-123.
- [27] 刘振敏. 腾格里沙漠区盐湖物质成分研究[J]. *盐湖研究*, 2000, 8(3): 21-25.
- [28] 郑绵平, 向军, 魏新俊, 等. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 科学技术出版社, 1989: 251-253.
- [29] 郑喜玉, 吕亚平. 海拉尔盆地盐湖及碳酸盐成因[J]. *盐湖研究*, 1995, 3(3): 1-10.
- [30] 李延丰, 王升吉. 莱州湾北部沿海地下卤水资源评价[J]. *海湖盐与化工*, 2000, 29(6): 38-42.
- [31] 康兴伦, 程作联. 山东渤海沿岸地下卤水的成分研究[J]. *海洋通报*, 1990, 9(6): 25-29.
- [32] 全国矿产储量委员会. 地质矿产实验测试质量管理暂行规定[S]. 1988: 10.