

# 能量色散 X 射线荧光光谱法测定自来水中痕量氯

程大伟<sup>1,2</sup>, 倪子月<sup>1</sup>, 廖学亮<sup>2</sup>, 刘明博<sup>2</sup>, 陈吉文<sup>3</sup>, 贾云海<sup>\*1,2</sup>

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100094;

3. 北方工业大学电气与控制工程学院, 北京 100144)

**摘要:**采用能量色散 X 射线荧光光谱法, 分别在空气、氯气和氦气气氛下测定自来水中痕量氯, 结果表明, 在氦气条件下不仅可以消除空气中氩气的干扰, 还可以增加探测器接收到的氯谱峰强度, 因此选择在氦气条件下采用能量色散 X 射线荧光光谱法测定自来水中痕量氯。通过研究氯元素峰背比与 X 光管管压、管流的关系, 选择最佳工作条件为: 光管管压 15 kV, 光管电流 800  $\mu$ A。氯质量浓度为 0~200  $\mu$ g/mL 时, 与其对应的 X 射线荧光光谱相对强度呈线性, 线性相关系数  $R^2 = 0.9975$ ; 检出限为 2.94  $\mu$ g/mL。按照实验方法测定 30  $\mu$ g/mL 和 10  $\mu$ g/mL 氯标准溶液中氯, 结果的相对标准偏差 (RSD,  $n = 11$ ) 分别为 11% 和 16%; 对两个自来水实际样品进行加标回收试验, 回收率为 89%~119%。

**关键词:**能量色散 X 射线荧光光谱法; 自来水; 氯

中图分类号: O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)05-0037-04

自来水等饮用水中含有少量氯化物, 当含量超过一定范围时, 会危害人体健康。国家标准 GB 5749—2006《生活饮用水卫生规范》<sup>[1]</sup>对自来水中氯化物含量进行了限定, 氯化物中氯质量浓度不得超过 250 mg/L。当自来水等饮用水中氯质量浓度在 250~500 mg/L 时, 对人体没有较大影响, 一旦氯质量浓度大于 500 mg/L 时, 会影响胃分泌、水代谢等, 从而诱发各种疾病, 甚至癌症。因此有必要建立快速准确测定自来水中痕量氯的方法。

溶液中氯离子的检测方法包括<sup>[2-4]</sup>: 硝酸银滴定法, 氯元素检出限为 5 mg/L, 适用于颜色浅且无高浓度重金属离子干扰的溶液; 硝酸银汞滴定法, 氯离子测定范围为 2.5~500 mg/L, 容易受铅、锌、镍等金属离子和终点颜色的影响; 电位滴定法, 氯离子测定范围为 2~1000 mg/L, 容易受共存离子和酸度的影响; 离子色谱法测定水中氯离子的线性范围为 1~50 mg/L, 此方法成本高且普及率低<sup>[5]</sup>, 而且受  $S^{2-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$  等阴离子对氯离子测定的干扰<sup>[6]</sup>。本文旨在探讨采用能量色散 X 射线荧光光谱法快速测定自来水中总氯含量, 并扩展至其他含氯水溶液。

采用 X 射线荧光光谱法直接测定溶液中氯含量, 不会受溶液酸度、共存金属离子、阴离子等的干扰。王瑞珺<sup>[7]</sup>采用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定循环水中硫和氯, 在 0~100  $\mu$ g/mL 范围内灵敏度高; 刘树文<sup>[8]</sup>等采用波长色散 X 射线荧光光谱法并使用载体吸附卤水后测试氯元素含量, 烘干后研磨均匀, 压片, 检出限较低, 但操作过程复杂, 易受载体量影响。采用能量色散 X 射线荧光光谱法测定油中氯元素文献较多<sup>[9-10]</sup>, 检测范围为 10~1000  $\mu$ g/mL。轻元素的荧光产额比较低, 容易被空气和其他物质吸收, 因而对水溶液中痕量氯的直接测定报道较少。本文采用能量色散 X 射线荧光光谱法直接测定自来水中痕量氯, 样品腔室持续充氦气, 降低空气中氩 (2.96 keV) 对氯 (2.62 keV) 的干扰; 缩短探测器和样品之间的距离, 减少 X 射线衰减, 提高氯元素的计数率, 降低测试的检出限, 实现 10 min 内快速准确测定自来水中痕量氯。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

NX-100L X 射线荧光光谱仪 (钢研纳克检测技

收稿日期: 2018-10-24

基金项目: 国家重点研发计划资助 (2017YFF0108900)

作者简介: 程大伟 (1984—), 男, 高级工程师, 博士生, 主要研究方向为能量色散 X 射线荧光光谱法对痕量轻元素的快速准确检测; E-mail: chengdawei@ncschina.com

\* 通讯联系人: 贾云海 (1965—), 男, 教授, 博士, 主要从事材料分析方法研究; E-mail: jiayunhai@ncschina.com

术股份有限公司):侧窗 Mo 靶 X 光管,管压 15 kV,管流 800  $\mu$ A,测试时长 300 s;SDD 探测器,能量分辨率 123 eV;采用多层聚丙烯薄膜作滤片;Chemplex 1530 样品杯,杯底用 7.6  $\mu$ m Kapton 薄膜、顶部用聚丙烯薄膜封紧。

氯标准储备溶液:1000  $\mu$ g/mL,准确称量 0.2098 g 氯化钾,少量水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀;氯标准工作溶液:200  $\mu$ g/mL,由氯标准储备溶液逐级稀释而成。

氯化钾:分析纯;高纯氦气;高纯氮气;实验用水为超纯水。

### 1.2 标准溶液系列的配制

分别移取适量氯标准工作溶液和氯标准储备溶液,得到氯质量浓度为 0、10、20、30、40、50、100、200  $\mu$ g/mL 氯标准溶液系列。

### 1.3 实验方法

分别取 6.00 mL 氯标准溶液系列或测试样品装入 Chemplex 1530 样品杯中备用。

把样品杯放入仪器样品腔内,样品腔室内通入不同的气体,分别进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测试条件的优化

氯元素  $K\alpha$  特征谱线的能量为 2.62 KeV,吸收限为 2.82 KeV,此时光管发射初级 X 射线能量在略大于吸收限时,可对样品中氯元素的特征谱峰进行激发。为提高氯元素的激发强度,对光管的电压和电流进行优化。实验对 30  $\mu$ g/mL 氯标准溶液进行测试,结果如图 1 所示。由图 1(a)可知,随着光管电压的升高,氯的峰强度是随之增加的,在光管电压达到 15 kV 时,氯的谱峰强度达到最大,此后,随着光管电压的升高,峰强度逐渐降低并趋于恒定,因此选择光管电压 15 kV。由图 1(b)可以看出,氯元素的谱峰强度随着电流的增加而增加,而峰背比随着电流的增加没有明显的变化,对于光管电流的选择应使用能满足功率并可以长期稳定运行的最高管

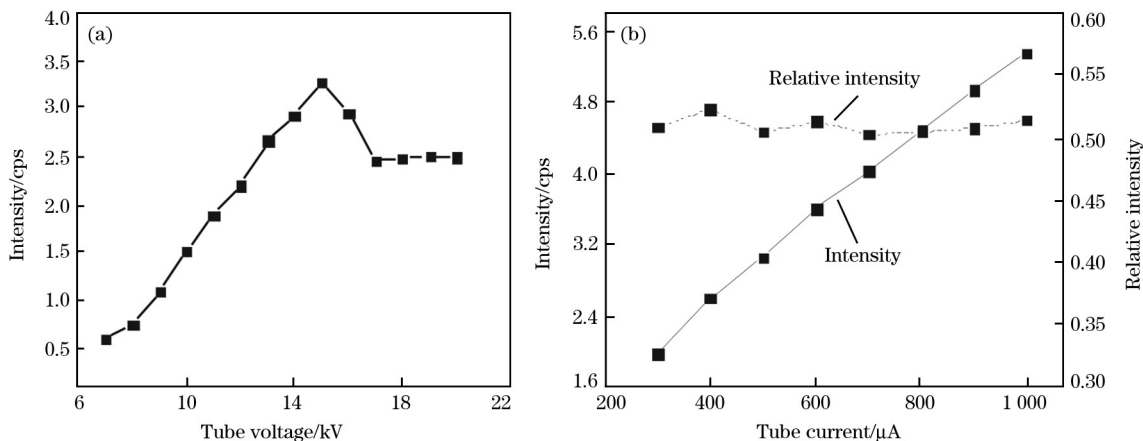


图 1 光管电压(a)和光管电流(b)的优化

Fig. 1 The optimization of tube voltage and tube current

流,因此选择光管电流 800  $\mu$ A。

### 2.2 测试气氛的优化

为研究空气、氮气、氦气 3 种气氛对测试结果的影响,在样品测试腔内分别充入不同气体对同一样品进行测试。通入氮气、氦气时分压设置为 0.2 MPa,流量为 2 L/min。3 种气氛下 30  $\mu$ g/mL 氯标准溶液的测试谱图如图 2 所示。

从图 2(a)可以看出,在空气气氛下,由于氩的存在,谱图上有很强的氩谱峰(能量为 2.99 KeV),氩的谱峰与氯谱峰能量接近,会对氯谱峰产生强烈干扰,导致谱图解析难度大;从图 2(b)可以看出,在

氮气气氛下,由于氮气密度略小于空气,氩的谱峰明显降低,对氯谱峰干扰明显减小,此时氯具有很好的峰型,灵敏度得到提高;从图 2(c)可以看出,充氦气进行测试时,谱图中完全没有氩的谱峰,表明充氦气能够完全赶走样品腔中的空气,完全消除空气中氩的谱峰对氯的谱峰干扰,且氯的谱峰较空气和氮气气氛有了明显的增加。表明与通入空气和氮气相比,使用密度较低的氦气不仅可以消除空气中氩对氯谱峰的干扰,还可以减少样品中待测元素发射的特征 X 射线荧光的衰减,增加探测器接收到待测元素的谱峰强度。

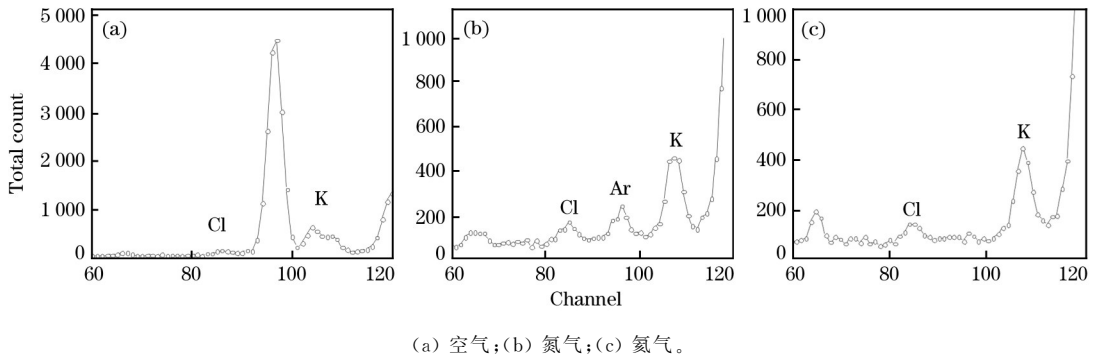


图 2 3 种气氛下氯的 X 射线荧光原始图谱

Fig. 2 X-ray original spectrum of chlorine under three different atmosphere

### 2.3 校准曲线和检出限

在仪器设定的工作条件下,对氯标准溶液系列进行测定,以氯质量浓度为横坐标,X 射线荧光光谱相对强度为纵坐标,绘制校准曲线。校准曲线的线性方程为: $Y=0.017X+0.16$ ,线性相关系数  $R^2=0.9975$ 。

在相同的仪器工作条件下对空白溶液(超纯水,在氯的  $K\alpha$  谱峰(能量为  $2.62\text{KeV}$ )处无谱峰出现,因此超纯水可作为氯空白溶液使用)连续测定 20 次,间隔时间为  $1\text{min}$ ,以 3 倍标准偏差计算检出限为  $2.94\mu\text{g/mL}$ ,以 10 倍标准偏差计算测定下限为  $9.80\mu\text{g/mL}$ 。

### 2.4 精密度试验

为了考察该方法测试水中痕量氯的精密度,分别选择  $30\mu\text{g/mL}$  和  $10\mu\text{g/mL}$  氯标准溶液,配制 11 个平行试样,在仪器最佳工作条件下进行测试,间隔时间为  $1\text{min}$ ,每次测样后取出样品杯并稍倾斜赶走底部气泡,结果见表 1。

表 1 精密度试验结果 ( $n=11$ )

Table 1 Precision test results

$\rho_{\text{Cl}}/(\mu\text{g/mL})$	平均值 Average/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	标准偏差 SD/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	相对标准偏差 RSD ( $n=11$ )/%
30	33.46	3.53	11
10	8.92	1.43	16

### 2.5 加标回收试验

按照实验方法测定两个自来水实际样品中氯,并进行加标回收试验,结果见表 2。

## 3 结语

基于能量色散 X 射线荧光光谱法可以实现自

表 2 氯加标回收试验结果

Table 2 Results of recovery test for chlorine

样品编号 Sample No.	测定值 Found/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	加入量 Added/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	测定总值 Total found/ ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 Recovery/ %
1	15.29	25.00	38.75	94
		25.00	45.02	119
		25.00	41.90	106
2	15.29	50.00	62.34	94
		50.00	59.90	89
		50.00	61.12	92

来水中氯离子的快速无损检测,配合在线监测装置可实现自动水质监测。

## 参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [2] 陈祖兰,李传高,张继.自来水中氯化物检验[J].化工学报(Journal of Chemical Industry and Engineering (China)),2015(6):129-130.
- [3] 王晓楠,刘昱,潘献辉,等.水中氯化物检测及样品前处理技术研究进展[J].理化检验:化学分册,2014,50(10):1319-1321.  
WANG Xiao-nan,LIU Yu,PAN Xian-hui, et al. Progress on determination of chloride in drinking water and sample preparation techniques[J].Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2014, 50(10): 1319-1321.
- [4] 李蓉,胡继红.水中氯化物检验方法概述[J].中国科技博览,2012(4):59-60.
- [5] 马芝慧,耿淑杰.硝酸银容量法和离子色谱法测定水中氯化物的比较[J].科技展望 (Science and Technology), 2015(15):58.

- [6] 肖学喜. 自动电位滴定法测定炼油工业污水中的氯离子[J]. 化学分析计量, 2007, 16(5): 26-28.  
XIAO Xue-xi, Determination of chloride ion in oil refining industry sewage by automatic electric titration method [J]. *Quantitative Chemical Analysis*, 2007, 16(5): 26-28.
- [7] 王瑞珺. XRF法测定工业循环水中硫和氯[J]. 光谱实验室, 2004, 21(3): 613-614.  
WANG Rui-jun, Determination of sulphur and chlorine in industrial circulate water by XRF [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2004, 21(3): 613-614.
- [8] 刘树文, 张成伟. X射线荧光光谱法测定东营地区卤水中的氯溴碘[J]. 中国测试技术, 2006, 32(5): 133-135.  
LIU Shu-wen, ZHANG Cheng-wei, Determination of Cl, Br and I in bittern by XRF [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2006, 32(5): 133-135.
- [9] 乔涛, 费利军, 鲍元进, 等. X射线荧光光谱法测定石化产品中的总氯[J]. 化学分析计量, 2014, 23(2): 69-71.  
QIAO Tao, FEI Li-jun, BAO Yuan-jin, et al. Determination of total chlorine in petroleum and chemical products by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2014, 23(2): 69-71.
- [10] 顾海波, 张大华, 雷秦睿, 等. X射线荧光光谱法测定汽油中的氯含量[J]. 石油炼制与化工, 2005, 46(12): 94-97.  
GU Hai-bo, ZHANG Da-hua, LEI Qin-rui, et al. Determination of chlorine content in gasoline by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2005, 46(12): 94-97.

## Determination of trace chlorine in tap water by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

CHENG Da-wei<sup>1,2</sup>, NI Zi-yue<sup>1</sup>, LIAO Xue-liang<sup>2</sup>, LIU Ming-bo<sup>2</sup>  
CHEN Ji-wen<sup>3</sup>, JIA Yun-hai<sup>\*1,2</sup>

(1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China; 3. School of Electrical and Control Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

**Abstract:** The content of trace chlorine in tap water was determined by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry in atmospheres of air, nitrogen and helium, respectively. The results showed that the helium atmosphere could not only eliminate the interference of argon in air, but also enhance the spectral peak intensity of chlorine received by detector. Therefore, the helium atmosphere was selected to determine trace chlorine in tap water by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. The relationship between peak-to-background ratio and X-ray tube voltage and tube current was studied. The optimal working conditions were obtained as follows: the tube voltage was 15 kV and the tube current was 800  $\mu$ A. When the mass fraction of chlorine was in range of 0-200  $\mu$ g/mL, it had linear relationship to the corresponding X-ray fluorescence relative intensity with linear correlation coefficient of  $R^2 = 0.9975$ . The detection limit was 2.94  $\mu$ g/mL. The content of chlorine in standard solution (30  $\mu$ g/mL and 10  $\mu$ g/mL) was determined according to the experimental method. The relative standard deviation (RSD,  $n = 11$ ) was 11% and 16%, respectively. Two actual tap water samples were used for recovery tests. The spiked recoveries were between 89% and 119%.

**Key words:** energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry; tap water; chlorine