

DOI:10.12119/j.yhj.201903013

滤纸制样—X射线荧光光谱法测定 卤水中的主量元素

马成冰,王培艳,张旭

(青海省柴达木综合地质矿产勘查院岩矿测试中心,格尔木 816000)

摘要:采用滤纸制样,用X射线荧光光谱法对卤水中的钾钠钙镁硫进行测定。移取一定量的卤水样品滴到已氟化锂环为底拖的滤纸上,再将滤纸和氟化锂环压制成型,上机测定。使用化学方法定值的卤水样品作为人工标准样品,建立校准曲线。本方法的准确度达到了化学分析的要求,相对标准偏差(RSD) < 6%,测量值与化学法结果吻合。

关键词:滤纸制样;X射线荧光光谱法;卤水

中图分类号:O657.314

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2019)03-0097-03

在我国青海柴达木盆地有着大大小小的盐湖30多个,湖中含有近万种矿物和40余种化学成分的卤水,是我国无机盐工业的重要宝库。对于高盐度的卤水,根据卤水中主要阴阳离子相互组合的盐类溶解度原则,卤水还分为硫酸盐型,碳酸盐型,氯化物型卤水。目前卤水样品中的主量元素的分析方法主要有滴定法,重量法,原子吸收光谱法(AAS),电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES),电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),X射线原子荧光光谱法^[1-5]等,与上述方法相比,X射线荧光光谱法具有无需酸碱处理,分析速度快等优点。因此本文采用滤纸制样,用X射线荧光光谱法对察尔汗地区卤水样品进行测定。

1 实验部分

1.1 仪器及测试条件

ZSX Primus II型X射线荧光光谱仪(日本理学公司),端窗铍靶X射线管,功率4 kW,工作电压60 kV,工作电流60 mA,30 μm超薄铍窗,P10气体流量12 mL/min。BP-1型粉末压样机(丹东北方科学仪器有限公司)。根据待测样品中需要分析的元素性质和含量范围,对每种元素的分析条件做细致选择,以获得最佳分析测量条件。各元素的分析条件见表1。

表1 仪器工作条件

Table 1 Working condition of the instrument

元素	谱线	晶体	探测器	脉高分布	2θ/°	准直器	衰减器	测量时间/s
K	Kα	LiF1	PC	100~300	136.666	S4	1/1	30
Na	Kα	RX25	PC	100~300	46.588	S4	1/1	30
Ca	Kα	LiF1	PC	100~300	113.116	S4	1/1	30
Mg	Kα	RX25	PC	100~330	38.342	S4	1/1	30
S	Kα	Ge	PC	150~300	111.112	S4	1/1	30

1.2 主要试剂和实验方法

主要试剂为氟化锂,慢速定量滤纸。称取约 4 g 氟化锂试剂,置于压样模具中,在 40 MPa 压力下压制 20 s,成形后置于干燥器中备用。将直径 25 mm 的滤纸置于氟化锂环上,准确移取 50 μL 卤水溶液(客户送检的卤水样品本是溶液,直接取样测定即可)滴于滤纸上,放入 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘

干,再将氟化锂环和滤纸一起在 40 MPa 压力下压制成形待测。由于盐湖卤水样品目前没有国家标准物质,所以由实际样品中选取 10 个不同梯度的察尔汗地区卤水样品来作为校准的标准样品,这些样品已经分别用化学分析法和电感耦合等离子体发射光谱法来确定其各元素含量,并作为校准值。具体各元素含量见表 2。

表 2 校准样品中各组分含量

Table 2 Contents of components in calibration samples

样号	$\text{K}^{+}/(\text{g/L})$	$\text{Na}^{+}/(\text{g/L})$	$\text{Ca}^{2+}/(\text{g/L})$	$\text{Mg}^{2+}/(\text{g/L})$	$\text{SO}_4^{2-}/(\text{g/L})$
1	1.76	58.69	10.67	4.37	1.53
2	3.36	78.20	7.52	1.06	0.45
3	2.36	85.31	10.02	1.34	0.41
4	7.03	98.74	0.72	10.62	11.37
5	1.83	98.48	5.68	5.52	1.65
6	4.64	105.9	0.71	8.52	10.72
7	1.08	107.1	4.81	2.81	1.89
8	2.44	118.7	0.44	3.55	9.00
9	1.24	115.2	1.85	2.23	3.55
10	1.67	109.9	3.73	2.20	2.92

将上述样品按实验方法处理后上机待测,利用经验系数法校正程序进行校正,校正公式如下:

$$W_i = X_i(1 + K_i + \sum A_{ij}W_j) + \sum B_{ij}W_j + C_i, \quad (1)$$

式(1)中, W_i 为待测元素 i 校正后的分析值(%); X_i 为待测元素 i 校正前的分析值(%); W_j 为共存干扰元素 j 的含量(%); A 、 B 、 C 、 K 为校正系数。

2 结果与讨论

2.1 样品的制备^[6]

在滤纸上滴加卤水样品后,滤纸片凹凸不平,且在高温条件($> 50^{\circ}\text{C}$)下,滤纸片变得干硬松脆,无法与氟化锂环压制成型,所以在 50°C 条件下烘干,在 40 MPa 压力下维持 20s,所得到的待测样片表面光滑平整,很好的解决了 XRF 对样品测试表面的要求,结果重现性很好。

2.2 滤纸直径和溶液体积选择

由于溶液在滤纸上的扩散方向和深度的一致性存在很大差异,首先选择直径为 25 mm 的滤纸片,小于仪器选用的 30 mm 光栏,使得溶液的扩散方向受到限制。再通过对滴加溶液体积的控制,分别滴加 50 μL , 80 μL , 100 μL 于滤纸上观察溶液扩散深度,当滴加 80 μL 和 100 μL 溶液时,由于滤纸有限的吸附能力导致溶液向氟化锂环中扩散,不能保证测定值与总量一致,故选用只移取 50 μL 卤水溶液。再选用一个样品平行制备 3 个样片,上机测定强度,强度结果一致。

2.3 准确度

用本方法测定 5 个卤水样品,和化学分析法进行对比,结果一致,说明本法符合测试要求。见表 3。

表3 方法的准确度实验结果
Table 3 The test results of accuracy

	K ⁺ /(g/L)		Na ⁺ /(g/L)		Ca ²⁺ /(g/L)		Mg ²⁺ /(g/L)		SO ₄ ²⁻ /(g/L)	
	本法	ICP-AES	本法	ICP-AES	本法	ICP-AES	本法	ICP-AES	本法	ICP-AES
1	3.50	3.38	94.72	94.57	5.34	5.24	8.21	8.14	1.18	1.21
2	2.63	2.79	78.92	78.79	4.01	3.81	8.34	8.42	2.42	2.57
3	1.32	1.25	115.7	114.9	1.71	1.86	2.21	2.26	3.49	3.52
4	3.41	3.38	78.54	78.31	7.28	7.49	1.25	1.10	0.55	0.48
5	2.44	2.52	116.1	117.5	0.58	0.52	3.39	3.45	8.85	8.91

2.4 精密度

由于S的测定结果会随分析次数的增加而增高,故用本法对某一卤水样品多次制样重复测定11次,计算各元素的相对标准偏差分别为K为1.45%,Na为3.62%,Ca为4.41%,Mg为3.93%,S为5.87%。

本方法利用滤纸制样测定卤水的主量元素,制样简单可行,规避了化学分析法繁琐的前处理,满足测试要求。

参考文献:

[1] 毕思峰,崔香梅.重量法与分光光度法测定盐湖卤水中硫酸

根[J].盐业与化工,2015,44(10):26-29.

[2] 张桂芹,孙建之,马培华,邓小川.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):10-11.

[3] 柴小丽,李海军,冉广芬,边绍菊.ICP-AES法快速测定卤水中的硫酸根[J].盐湖研究,2016(1):23-28.

[4] 樊兴涛,詹秀春,巩爱华.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[J].岩矿测试,2007,26(2):109-112.

[5] 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,2006,32(5):133-135.

[6] 李田义,柯玲.滤纸制样X射线荧光光谱法测定矿石中的多元素[J].岩矿测试,2010,29(1):77-79.

Determination of Major Elements in Brine Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry with Filter Paper Sample Preparation

MA Cheng-bing, WANG Pei-yan, ZHANG Xu

(Qinghai Chaidamu Comprehensive Geological Mineral Exploration Courtyard Western Rock and Mineral Testing Center, Geermu, 816000, China)

Abstract: In this work, determination of K, Na, Ca, Mg and S in brines was investigated by X-ray fluorescence spectrometric (XRF) using filter paper as preparation technique. A specified volume of brine was transferred to filter paper which fixed by lithium fluoride ring, then compressed into shape before analyzed. Certified brine was used as artificial standard sample which quantified by chemical method. The calibration curve was established. The accuracy of this method could meet the requirement of chemical analysis. The relative standard deviation (RSD) was less than 6%. The results were consistent with those obtained by chemical method.

Key words: Filter paper sample preparation; X-ray fluorescence spectrometry; Brine