

薄膜吸附制样 - 波长色散 X 射线荧光光谱法测定卤水中的溴

陈景伟¹, 宋江涛¹, 赵庆令^{2*}, 宋双喜¹, 汤云芝¹, 耿楠¹

(1. 山东省第四地质矿产勘查院, 山东 潍坊 261021; 2. 山东省鲁南地质工程勘察院, 山东 兖州 272100)

摘要: 溴主要以离子形式分布在地壳水圈的溴化物型卤水、卤化物硫酸盐型卤水中, 目前应用波长色散 X 射线荧光光谱(WDXRF)测定卤水中的溴, 主要采用粉末载体压片法前处理待检样品, 制样工作量大, 制样均匀性和制样过程中的污染都会影响准确度, 方法实用性不强。本文借助薄膜吸附前处理卤水样品, 通过优化筛选薄膜材料及卤水取样量, 确定移取 50 μL 卤水样品滴于 $\Phi=40$ mm 的 3# 层析滤纸的圆心位置, 自然晾干后高压压平来前处理待检样品, 采用人工配制标准样品校正溴的标准曲线, 用 WDXRF 测定溴的含量。钾钠钙镁氯和硫酸根等共存离子的影响可以忽略, 方法检出限(3σ)为 0.95 mg/L, 精密度(RSD, $n=11$)不大于 0.8%, 加标回收率为 99.4% ~ 101.2%。本方法操作简便, 不需要使用化学试剂, 解决了现行卤水中溴的分析方法流程复杂、分析成本高的问题。

关键词: 卤水; 溴; 薄膜吸附; X 射线荧光光谱法

中图分类号: O641.464; O613.43; O657.34

文献标识码: B

溴仅以溴离子形式呈强分散性散布在地壳水圈中, 火山作用、岩浆源在地壳中的脱气作用以及深部地壳的变质作用是溴来源的重要因素^[1-2]。高矿化度卤水中溴的品位较高, 是目前提取溴素的主要资源^[2-3]。准确测定卤水中的溴含量对于卤水资源的勘查评价及其综合利用具有重要的意义。

现行的卤水中溴的测定方法主要有: 容量法、分光光度法^[4-5]、离子色谱法^[6]、电感耦合等离子体质谱法^[7]、X 射线荧光光谱法^[8]。基于波长色散 X 射线荧光光谱(WDXRF)测定卤水中溴的方法已有少量报道, 通常是将卤水定量加载到粉末载体中, 烘干后研磨压片测定, 制样工作量大, 制样的均匀性和制样过程中的污染等都会影响分析结果的准确度, 加之载体元素的光谱干扰, 方法的实用性不强^[8]。

在 XRF 分析中, 薄膜吸附制样主要应用于液体试样制备, 即将液体样品定量滴加在滤纸片、Mylar 膜、离子交换膜、聚四氟乙稀基片等上干燥后测定。蒯丽君^[9]对不同的离子交换特种纸吸附水体中重金属的富集能力进行了研究; 甘婷婷等^[10]研究了 7 种不同滤膜对重金属 Cr 的富集特性, 确定采用亲

水性聚四氟乙稀滤膜作为富集滤膜, XRF 法准确测定了自来水中的 Cr; 李田义等^[11]对滤纸的平整性及直径大小开展了深入研究, 采用王水前处理矿石, 移取一定体积的消解溶液吸附在以淀粉压片为底托的滤纸上, XRF 法测定 Fe、Cu、Pb、Zn, 精密度小于 5%; Eduardo 等^[12]采用 3 mm 色谱纸和磷酸纤维素离子交换膜作为复合载体, XRF 法测定了水样中的 Mn、Co、Ni、Cu、Zn 和 Pb 等重金属元素, 方法检出限为 7.5 ~ 26 $\mu\text{g/L}$; Hatzistavros 等^[13]采用 PVC - dithizone 薄膜和 Mylar[®] 薄膜作为复合载体, XRF 法测定水样中的痕量 Hg, 检出限为 0.069 ng/mL, 精密度低于 2.5%。

上述薄膜吸附制样在实际的应用中, 操作流程简便, 且具有基体效应小、待测元素信噪比高、样品及试剂用量少、绿色环保等优点。本文将薄膜吸附制样技术应用于 WDXRF 测定卤水中溴含量的方法中, 借助薄膜吸附前处理卤水样品, 通过优化筛选薄膜材料及卤水取样量解决现行卤水中溴的分析方法流程复杂、分析成本高的问题。

收稿日期: 2014-09-02; 修回日期: 2015-05-09; 接受日期: 2015-08-30

基金项目: 山东省地矿局地质科技攻关项目(KY201403)

作者简介: 陈景伟, 高级工程师, 从事实验测试及技术管理工作。E-mail: chenjingwei68@sina.com。

通讯作者: 赵庆令, 工程师, 从事仪器分析研究及环境影响评价工作。E-mail: zqlzb@126.com。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Axios PW4400 顺序扫描式波长色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰 PANalytical 公司),陶瓷薄铍端窗(75 μm)超尖锐铑靶 X 射线管,SuperQ 4.0 定量分

析软件。

BLK - II 型循环冷却水系统(北京众合创业科技发展有限公司),ZHY - 601 压片机(北京众合创业科技发展有限公司)。仪器工作参数见表 1。

表 1 卤水中溴的仪器工作条件

Table 1 Working conditions of the XRF instrument for determination of Br in brine

元素	谱线	晶体	准直器(μm)	探测器	滤光片	电流(kV)	电压(mA)	$2\theta(^{\circ})$		PHD		测量时间(s)		康普顿内标
								峰值	背景	LL	UL	峰值	背景	
Br	$\text{K}\alpha$	LiF200	150	Scint.	Al200	60	60	29.9404	1.0604	20	78	20	10	√
Rh	$\text{K}\alpha - \text{C}$	LiF200	150	Scint.	Al200	60	60	18.4698	-	26	78	10	10	-

1.2 主要材料

溴标准溶液(GBW(E)080521):1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$;蒸馏水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

滤纸(慢速、中速、快速、层析,杭州特种纸业有限公司)、MyLar(聚对苯二甲酸乙二酯)膜(美国杜邦公司)、聚乙烯薄膜(无锡市优能塑业有限公司)、超高分子量聚乙烯薄膜(美国 Celgard 公司)。

银型滤纸:将滤纸用 50% 的盐酸浸泡 2 h 除去杂质,用水洗至无氯离子,放入 100 mg/L 硝酸银棕色瓶中,在振荡器上振荡 2 h,放置过夜,抽滤、以去离子水洗净过量的银离子,低温烘干备用。

人工卤水:准确称取氯化钠(基准)9.9680 g、氯化钾(基准)0.3304 g、硫酸钠(高纯)1.5424 g 于 100 mL 烧杯中,加 50 mL 蒸馏水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,另准确称取氧化镁(高纯)0.5650 g、碳酸钙(基准)0.3143 g 于 100 mL 烧杯中,加数滴蒸馏水湿润,滴加优级纯盐酸溶解至清亮,低温加热蒸干,冷却,加入 30 mL 蒸馏水溶解,转移至前述的 100 mL 容量瓶中,摇匀,定容至 100 mL,配制成人工卤水。

1.3 试样制备

滤纸剪成直径 40 mm 的圆片,将滤纸片置于距离为 35 mm、等高、平行的两条尼龙丝上,以定量取液器准确吸取一定体积的卤水样品,小心地点于滤纸片的圆心位置,自然晾干,置于压样机,在 35 MPa 压力下保压 2 s,待测。

1.4 标准曲线的绘制

分别吸取 0.0、2.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、40.0 mL 的 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溴标准溶液(GBW(E)080521)于 100 mL 容量瓶中,以蒸馏水稀释至刻度后摇匀,制备成 0、20、50、100、150、200、250、300、400 mg/L 的溴标准溶液。

将直径为 40 mm 的滤纸圆片置于等高、平行的两条尼龙丝上,以定量取液器准确吸取一定体积的人工卤水,滴于滤纸片的圆心位置,自然晾干,再以定量取液器准确吸取一定体积的溴标准溶液,滴于滤纸片的圆心位置,晾干后置于压样机,在 35 MPa 压力下保压 2 s,以选定的仪器条件上机测定,绘制标准曲线,线性相关系数为 0.9996。

2 结果与讨论

2.1 薄膜材料的选择

薄膜材料的选择原则是:载体尽可能多地吸载液体样品、载体对液体的分散性好、溴含量低、无机元素含量低。按不同载体的样品制备方法处理样品,对有机薄膜载体、滤纸、固体载体进行了选择,X 射线荧光光谱法测定溴的计数率(kcps)。表 2 的分析结果表明:所选的各种载体中有机薄膜中溴的含量最低,滤纸中溴的含量略高,且含量与滤纸的厚度成正相关,固体载体溴的计数率普遍较高,以硫酸钠中溴的计数率最低,载体中较高的溴含量将影响低含量样品的准确度,且导致方法的检出限偏高,因此未对固体载体作进一步研究。

有机薄膜载体溴的仪器测量值最小,有机薄膜对水无吸载性,将卤水直接置于有机薄膜上红外灯烤干或自然晾干,取样量不宜大、干燥时间较长,测定过程中由于 PANalytical 公司所产 X 射线荧光光谱仪采用的是下照式,待测样品需要倒置测量,松散的卤水干渣容易散落,该法不宜采用;将淀粉或纤维素布于薄膜上再滴加卤水,对溴的干扰较大,对卤水的吸载性也不好,且同样存在着样品撒落的问题,因此未作进一步的研究。

不同型号的滤纸上卤水所形成的液斑形状不同,定性快速滤纸和 3#层析滤纸形成的液斑形状为

圆形,其他型号滤纸上形成的液斑为椭圆型,椭圆型液斑会因为卤水在滤纸上扩散不均匀,部分卤水扩散到滤纸的仪器测量范围外而影响结果的准确度,圆形液斑表明卤水扩散均匀,有利于仪器的测定。3#层析滤纸厚度大,液斑小,扩散均匀,对卤水的吸载力强,故选作卤水载体。

表2 不同载体中溴的信号强度

Table 2 Signal intensities of different bromine carriers

薄膜材料名称	计数率 (kcps)	薄膜材料名称	计数率 (kcps)
PE 保鲜膜	0.0482	淀粉	2.1946
麦勒膜	0.0413	硬脂酸	2.2238
超高分子量聚乙烯膜	0.0583	聚乙烯醇	1.6630
玻璃纸	0.0532	氯化钠	1.5090
普通定性滤纸	0.1537	硫酸钠	0.6959
快速定性滤纸	0.1090	纤维素	1.9468
中速定性滤纸	0.1275	硼酸	1.6962
慢速定性滤纸	0.1101	硼酸、纤维素	1.9229
3号层析滤纸	0.2237	硼酸、纤维素、滤纸	2.2732
硼酸、滤纸	1.8840		

2.2 取样量的影响

由于 Axios PW4400 顺序扫描式波长色散 X 射线荧光光谱仪的光斑照射直径为 26 mm,因此,薄膜样品的液斑面积过大则会超出 X 射线辐照范围,造成测量值严重偏低;反之则容易致使测量数据的精密度较差。选取浓度为 200 mg/L 的溴标准物质,分别取不同体积 5 份,按分析手续制片测定,计算不同取液体积的相对标准偏差。由图 1 可以看出,取样体积为 20~50 μL 时,标准偏差随着体积的增大而减小,取样体积超过 50 μL,标准偏差迅速增大,这主要是由于取样量过大,卤水液斑超出了仪器的测量范围所造成的。尝试以石蜡圈将卤水液斑照射直径全部锁定在 25 mm 内,但压片时石蜡粘附严重,导致滤纸破碎,无法实施。鉴于此,本研究选择取液体积为 50 μL。

2.3 共存离子对分析结果的影响

在溴标准物质中分别加入不同含量的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 等,以蒸馏水稀释至刻度,配制成含溴 200 mg/L 的人工卤水样品,2 倍或 3 倍人工卤水样品是添加 2 次或 3 次人工卤水样品,晾干后再加溴标准的方法制备,分别移取 50 μL 样品按分析方法测定溴的浓度。由表 3 可知,溴标准物质中分别加入 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、Na₂SO₄ 2 倍、3 倍浓度的人工卤水后,溴的分析结果均接近于标准值,因此共存离子对溴的分析结果均干扰较小。

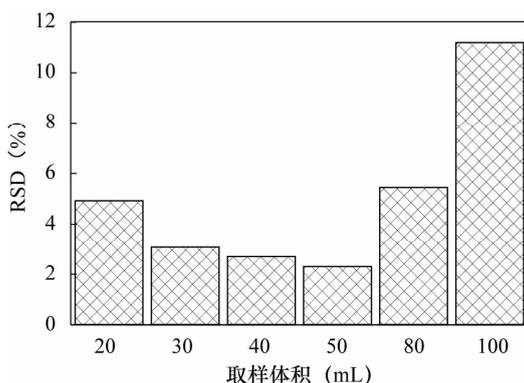


图1 不同取样体积测定的相对标准偏差柱状图

Fig. 1 Relative standard deviation of samples with different amount of brine adsorption

表3 共存离子对溴分析结果的影响

Table 3 Effect of coexisting ions on the analytical results of Br

样品编号	Br 标准值 (mg/L)	加入物质	基体组分含量 (mg/L)	Br 测定值 (mg/L)
样品 1	200.0	人工卤水	2 倍	199.16
样品 2	200.0	人工卤水	3 倍	201.68
样品 3	200.0	NaCl	150	201.29
样品 4	200.0	NaCl	300	199.45
样品 5	200.0	MgCl ₂	50	201.42
样品 6	200.0	MgCl ₂	100	198.13
样品 7	200.0	MgCl ₂	150	201.32
样品 8	200.0	CaCl ₂	5	198.95
样品 9	200.0	CaCl ₂	10	201.88
样品 10	200.0	CaCl ₂	15	200.65
样品 11	200.0	KCl	5	201.16
样品 12	200.0	KCl	10	198.01
样品 13	200.0	KCl	15	200.84
样品 14	200.0	Na ₂ SO ₄	15	201.73
样品 15	200.0	Na ₂ SO ₄	30	198.45
样品 16	200.0	Na ₂ SO ₄	60	198.72

注:人工卤水配制方法详见“1.2 节主要材料”中说明;2 倍或 3 倍人工卤水样品是添加 2 次或 3 次人工卤水样品。

2.4 方法检出限

理论检出限:根据各元素的测量时间和以下检出限计算公式(置信度 95%)计算得到方法的理论检出限(置信度 95%)为 0.22 mg/L。

$$LOD = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}}$$

式中:m 为单位含量的计数率(3.9473);I_b 为背景计数率(1.1475);t_b 为峰值和背景总计数时间(30 s)。

实际检出限:以分析纯试剂制备人工卤水,按分析方法重复制备 12 个样片测量,然后统计计算标准偏差 σ,以 3σ 作为本方法的实际检出限,计算此值为 0.95 mg/L。

2.5 方法准确度和精密度

选择不同溴含量的卤水样品10件,以容量法、离子色谱法^[6]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[7]测定结果的平均值与本法结果进行比对,见表4,本法的测定值与其他方法基本吻合。

对已知浓度的卤水样品加入标准物质进行测定,计算加标回收率,由表4分析结果可知,方法的

加标回收率在99.4%~101.2%之间,满足地质矿产实验室测试质量管理规范(DZ/T 0130.6—2006)中对加标回收率介于95%~105%之间的规定。

选择溴含量为28.70 mg/L、151.26 mg/L和290.36 mg/L的卤水样品分别制备12件薄膜样品进行测定,计算其精密度(RSD)分别为0.8%、0.5%、0.4%。

表4 方法准确度和加标回收率

Table 4 Accuracy and spiked recoveries of the method

准确度实验					加标回收率实验					
样品编号	Br 测定值(mg/L)				样品编号	Br 含量(mg/L)			回收率(%)	平均回收率(%)
	容量法	离子色谱法	ICP-MS法	本法		样品含量	加标量	回收量		
1#	27.55	26.25	26.67	27.63			20	20	99.9	
2#	226.55	234.06	227.04	221.22	10#	28.70	60	60.72	101.2	100.6
3#	169.40	169.64	179.53	173.71			100	100.51	100.5	
4#	81.10	77.37	84.33	80.73			100	100.51	100.5	
5#	316.20	321.68	311.20	304.44	11#	151.26	333.33	331.27	99.4	99.9
6#	240.60	250.79	243.29	239.62			500	499.28	99.9	
7#	305.75	318.72	313.19	308.64			100	100.45	100.4	
8#	194.40	195.44	200.26	188.71	12#	290.36	333.33	331.80	99.5	99.8
9#	138.90	136.14	141.06	135.79			500	496.90	99.4	

3 结论

本研究针对高矿化度的卤水样品,以3#层析滤纸承载卤水样品,取样量50 μL,人工卤水校正基体效应,自然晾干后高压压平,波长色散X射线荧光光谱测定,方法具有准确度高、精密度好、方法检出限低、流程简便高效的特点,可以满足DZ/T 0130.6—2006地质矿产实验室测试质量管理规范的分析要求。

以薄膜吸附制样,X射线荧光光谱法准确测定卤水中的溴,在以往的文献中未见报道,本方法较粉末压片法操作简便,分析成本低,不需要化学试剂处理,是真正的绿色分析方法,也有望同时测定卤水中的铜、铅、锌、锰、碘、铷等元素。

4 参考文献

- [1] 周训,姜长龙,韩佳君,等. 沉积盆地深层地下卤水资源量评价之若干探讨[J]. 地球学报,2013,34(5):610-616.
Zhou X, Jiang C L, Han J J, et al. Some Problems Related to the Evaluation of Subsurface Brine Resources in Deep-seated Aquifers in Sedimentary Basins [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2013, 34(5): 610-616.
- [2] 刘亚伟,张士万,刘涛,等. 深层天然卤水特征及成因探讨——以江陵凹陷深层天然卤水研究为例[J]. 矿床地质,2013,32(6):1291-1299.
Liu Y W, Zhang S W, Liu T, et al. Tentative Discussion

- on Features and Genesis of Deep Natural Brine: A Case Study of Deep Natural Brine in Jiangling Depression [J]. Mineral Deposits, 2013, 32(6): 1291-1299.
- [3] 周训. 深层地下卤水的基本特征与资源量分类 [J]. 水文地质工程地质, 2013, 40(5): 4-10.
Zhou X. Basic Characteristics and Resource Classification of Subsurface Brines in Deep-seated Aquifers [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2013, 40(5): 4-10.
- [4] 陈玉锋,庄志萍,左明辉. 氯胺T氧化-酚红分光光度法测定含碘卤水中溴 [J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(4): 477-478.
Chen Y F, Zhuang Z P, Zuo M H. Detection of Bromine in Iodine Containing Brine by Spectrophotometry Based on Chloroamine T Oxidation-phenol Red Reaction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(4): 477-478.
- [5] 贺茂勇,肖应凯,马云麒,等. 基于酚红反应-分光光度法测定高碘卤水中溴 [J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(12): 1442-1443.
He M Y, Xiao Y K, Ma Y Q, et al. Detection of Bromine in High Iodine Brine by Spectrophotometry Based on Phenol Red Reaction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2009, 45(12): 1442-1443.
- [6] 赵怀颖,郭琳,屈文俊,等. 离子色谱法同时测定卤水中氟、氯、溴、硝酸根及硫酸根含量 [J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(7): 783-786.

- Zhao H Y, Guo L, Qu W J, et al. Simultaneous IC Determination of F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in Brine [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2013, 49(7):783-786.
- [7] 杨林,于珊. 碰撞反应电感耦合等离子体质谱法直接测定卤水中的溴碘[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(3):502-505.
- Yang L, Yu S. Direct Measurement of Br and I in Brines by Collision Response Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(3):502-505.
- [8] 宋江涛,赵庆令. 粉末压片制样-波长色散X射线荧光光谱法测定卤水中的溴[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(4):494-496.
- Song J T, Zhao Q L. Determination of Bromine in Brine Samples by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed Powder Preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(4):494-496.
- [9] 蒯丽君. 化学前处理-能量色散X射线荧光光谱法应用于矿石及水体现场分析[D]. 北京:中国地质科学院, 2013.
- Kuai L J. Application of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry Combined with Sample Chemical Pretreatment in Ores and Water [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2013.
- [10] 甘婷婷,张玉钧,赵南京,等. 薄膜法X射线荧光光谱对重金属铬元素检测研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(7):1-6.
- Gan T T, Zhang Y J, Zhao N J, et al. Study of Thin-film Method X-ray Fluorescence Spectroscopy for Detecting Heavy Metal Chromium Element [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(7):1-6.
- [11] 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.
- Li T Y, Ke L. Determination of Multi-elements in Ore Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry with Filter Paper Sample Preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(1):77-79.
- [12] Eduardo A, Virgilio Franco N F, Amauri Antonio M. Paper-based Diffusive Gradients in Thin Films Technique Coupled to Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Labile Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in River Water [J]. *Spectrochimica Acta*, 2012, 71-72:70-74.
- [13] Hatzistavros V S, Kallithrakas-Kontos N G. X-ray Fluorescence Mercury Determination Using Cation Selective Membranes at Sub-ppb Levels [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 809:25-29.

Determination of Bromine in Brine by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Film Adsorption Pretreatment

CHEN Jing-wei¹, SONG Jiang-tao¹, ZHAO Qing-ling^{2*}, SONG Shuang-xi¹, TANG Yun-zhi¹, GENG Nan¹

(1. Fourth Exploration Institute of Geology and Mineral Resources, Weifang 261021, China;

2. Lunan Geo-engineering Exploration Institute of Shandong Province, Yanzhou 272100, China)

Abstract: Bromine exists mainly as ions in bromide brine and halide sulfate brine in the hydrosphere of the crust. Powder carrier pellet method is commonly used in analyzing bromine in brine by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (WDXRF). However, this sample preparation method has the disadvantages of large work load, sample inhomogeneity and outer contamination, which affects the analytical accuracy. Samples were pretreated by film adsorption, and film material and sample weight were optimized and are reported in this paper. Firstly, 50 μ L of brine is dropped to the center of a chromatography filter paper ($\Phi = 40$ mm), air dried, and then flattened by high pressure to prepare the film sample for WDXRF test. A standard curve of Br was calibrated by self-prepared standard solution. Experimental results show that the impact of coexisting ions such as K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} on the detection of Br is negligible. The detection limit of this method is 0.95 mg/L, the precision is less than 0.8% ($n = 11$), and the recoveries are 99.4% - 101.2%. The new sample preparation method is very economical and easy to operate, avoiding the use of chemical reagent.

Key words: brine; bromine; thin film adsorption; X-ray Fluorescence Spectrometry