

doi: 10.16104/j.issn.1673-1891.2024.01.009

基于能量色散 X 荧光分析法测溶液浓度

张艳丽, 王 城, 陈本富, 张宇凡, 周星宇, 吴 鑫

(西昌学院理学院, 四川 西昌 615013)

摘要: [目的] 溶液浓度是一项重要的计量参数, 溶液浓度测量广泛应用于工业和科学研究等领域。为了快速、准确地测量溶液浓度, 提出了能量色散 X 荧光分析方法。[方法] 将配制好的 10 种三氯化铁溶液作为标准溶液, 利用能量色散 X 荧光分析方法测量出溶液中 Fe 的特征 X 射线强度, 得到三氯化铁溶液的标准曲线, 利用该标准曲线, 对 5 组三氯化铁溶液进行了测量。[结果] 三氯化铁的浓度与溶液中 Fe 元素的特征 X 射线强度成较好的线性关系, 对 5 组三氯化铁待测溶液浓度进行数据分析, 结果表明实验测得最大误差为 1.74%, 其他误差都在 1% 以内, 小于传统的折射率测量误差(大约 3%)。另外, 为了进一步分析其精确度, 分别计算了浓度梯度差。由梯度差可知, 最大梯度差为 3.71%, 绝大多数在 1% 以内, 最小为 0。[结论] 该方法具有较高的精确度, 且出数据快, 随测随得, 为快速、准确测量溶液浓度提供参考。

关键词: 溶液; 浓度; X 射线管; 特征 X 射线; 能量色散 X 荧光分析法

中图分类号: O657.3 文献标志码: A 文章编号: 1673-1891(2024)01-0065-07

Study on Determination of Solution Concentration Based on Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis Method

ZHANG Yanli, WANG Cheng, CHEN Benfu, ZHANG Yufan, ZHOU Xingyu

(School of Science, Xichang University, Xichang 615013, Sichuan, China)

Abstract: [Purpose] Solution concentration is an important metrological parameter, and its determination is widely used in industries and scientific researches. To quickly and accurately determine solution concentration, we propose an energy dispersive X-ray fluorescence analysis method in this paper. [Method] Ten prepared ferric chloride solutions were used as standard solutions, the characteristic X-ray intensity of Fe in the solution were determined using energy dispersive X-ray fluorescence analysis, and the standard curve of the ferric chloride solution was obtained. Five sets of ferric chloride solutions were determined using this standard curve. [Result] The experimental results indicate that the concentrations of ferric chloride have a good linear relationship with the characteristic X-ray intensity of Fe determined by energy dispersive X-ray fluorescence analysis method. And the concentrations of ferric chloride of five unknown solutions are experimentally determined, the data show that the maximum error of the concentration of ferric chloride solutions is 1.74%, and the other errors are within 1%, which is less than the traditional refractive index measurement (about 3%). In addition, to further analyse the accuracy of this method, concentration gradient differences are calculated separately. According to the gradient difference, the maximum gradient difference is 3.71%, with the majority being within 1% and the minimum being 0. [Conclusion] This method has high accuracy, and the data output is fast and can be obtained as needed. Therefore, this method can provide a reference for rapid and accurate determination of solution concentration.

收稿日期: 2023-10-19

基金项目: 西昌学院博士启动项目(015/117281540)。

作者简介: 张艳丽(1978—), 女, 山东嘉祥人, 副教授, 博士, 研究方向: 材料性能及核辐射探测, e-mail: 395203607@qq.com。

Keywords: solution; concentration; X-ray tube; characteristic X-ray; energy dispersive X-ray fluorescence analysis

0 引言

在当代社会,溶液浓度是一项重要的计量参数,溶液浓度测量越来越广泛地应用于工业和研究等领域,如造纸、乳制品、制糖、制药、饮料、工业废水检测等行业。测量透明溶液浓度的方法很多,如重力法、光电传感法、折射法和光纤法等^[1-8],但是这些测量方法还不够令人满意,如重力法和折射法,需要手工操作,所产生的人工测量误差难以控制,测量工作效率较低;光电传感法中溶液处于静止状态,仪器制作复杂,成本较高。能量色散X荧光分析(energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF)方法由于其低成本、检测速度快、重现性好,灵敏度高等特点广泛应用于地质勘察、生态环境检测、生产质量控制、材料科学等领域中。焦距等^[9]将EDXRF应用于野外钾盐钻探现场快速分析泥浆清液中K、Br、Sr元素。李岩等^[10]将EDXRF应用于测量红土镍矿中铝、铬、铁、镁、锰、镍和硅的含量。贺忠翔^[11]利用EDXRF测定了土壤和沉积物中稀土元素。石洪玮等^[12]利用EDXRF检测了蔬菜中的重金属。王卓^[13]基于EDXRF法分析了空气中的颗粒物。扈廷勇^[14]基于EDXRF应用于PVC制品原材料的筛选和掺假防范及质量控制等检测中。朱庆虹^[15]基于EDXRF检测烧结矿中SiO₂、CaO、Fe的含量。王莘等^[16]利用EDXRF法测量了化妆品中汞的含量。吕彦凤等^[17]利用EDXRF方法实现了高炉渣中硅钙镁的快速测定。高婧怡等^[18]利用EDXRF方法快速检测了含海藻酸水溶肥中多种重金属。陈朝方等^[19]采用微区能量色散X荧光光谱仪(μ -EDXRF)测量了陶瓷釉料中铅、镉等重金属。邹雯等^[20]采用EDXRF法测定了透明质酸锌中的锌含量。彭子成等^[21]利用探针型能量色散X荧光光谱技术测定了元朝至明朝时期的香港青釉瓷、元朝至明朝时期的广东青釉瓷和宋朝至元朝的福建青釉瓷样品的化学组成。钱彦

虎等^[22]采用EDXRF对精对苯二甲酸化工装置试样中Co、Mn、Br进行了测定。蔡颀等^[23]利用EDXRF法测定了碳钢表面的镀铬层厚度。徐伟轩等^[24]利用EDXRF测定紫砂制品中的钡盐。以上研究均是EDXRF在固体和粉末中的应用,EDXRF在液体分析中也有应用,如甘婷婷等^[25]利用EDXRF分析了水体中的铬、镉和铅,但是其分析不是直接取样分析,而是通过富集、沉淀等过程,制成薄膜样品进行分析,此分析过程难免会出现人工制样误差;樊兴涛等^[26]利用了EDXRF分析了卤水中痕量元素溴、铷和铯。由上述文献分析可知,EDXRF对样品制备要求很低,几乎适用于所有样品类型和形态,如固体、液体、粉末和薄膜等,广泛应用于地质勘探、环境监测、生产质量控制等领域,是确定多种材料化学成分最简单、最经济的分析方法之一。同时,由上述文献可知,EDXRF均应用于样品中某种元素的分析,对于溶液浓度的测量鲜有报道。基于此,本文将EDXRF应用于三氯化铁溶液中,测量三氯化铁溶液的浓度,以期研究EDXRF在溶液浓度测量中应用的可行性。

1 实验原理

1.1 X射线的产生

当用高速运动的电子轰击原子时,电子与原子核发生碰撞,由于电子和原子核间的电磁相互作用,使得电子的运动方向发生改变,损失一部分能量,损失的这一部分能量往往以光子辐射能的形式释放出来,该辐射能就是X射线,通常称为韧致辐射。

1.2 特征X射线的产生

特征X射线是由入射的X射线与照射物质的原子发生光电效应时产生的。即入射的X射线与待测样品的某种原子发生碰撞,原子吸收了入射的X射线的全部能量,X射线消失。原子获得能量后,能量

在原子内重新分配,分配时,主要分配给离原子核较近的壳层电子,即K层电子。当K层电子获得能量后,若能量足够大,可以逃脱原子核的束缚,则其就从原子内跑出来,成为一个自由电子,该电子就称为光电子。由于电子跑走了,K层出现一个电子空位。此时,该原子的核外电子排布是不稳定的,高能态电子将要向低能态跃迁,跃迁时,释放出能量。此释放的能量往往以光子的形式释放出来,且能量等于2个能级间的能级之差,由于各元素都有固有的能级和能级差,因此,此光子的能量与元素有关,可以作为原子的标识谱,该光子即为某种元素的特征X射线。

1.3 定量分析

EDXRF进行定量分析的依据是当待测样品被X射线照射时,待测样品中某些元素的特征X射线被激发,被激发出来的特征X射线的强度与样品中该元素的含量成正比,如式(1)所示:

$$I = KW \quad (1)$$

式中: I 表示待测元素特征X射线的强度; K 表示比例系数; W 表示待测元素的含量。

根据式(1),可以采用增量法,内标法等进行定量分析。但这些方法都需要使用标准样品,且标准样品的组成与待测样品的组成还需尽可能相似,否则基体效应会给测定结果造成较大误差。但是,配制完全相同的基体是不可能的。为克服此问题,本文采用了工作曲线法。该方法操作简单、快速。工作曲线法也常称为标准曲线法,就是建立一系列标准样品的元素含量与其特征X射线强度之间的关系曲线,以此曲线为标准曲线,将测得的未知样品特征X射线的强度与此标准曲线进行比较,通过此标准曲线换算出未知样品中待测元素的含量或浓度。

2 实验设备及实验方法

2.1 实验设备

实验仪器主要由X射线管和Si-PIN半导体探测器组成,另外还需要一些辅助插件,如高压电源、放大器、多道脉冲分析仪等。其中X射线管和Si-PIN半导体探测器的主要技术参数如表1所示。

表1 设备的主要技术参数

设备	参数	值
X射线管	型号	KYW2000AX
	厂家	上海科颐维电子科技有限公司
	阳极电压	50 kV
	阳极电流	0~1 mA
	最大功率	50 W
	焦点尺寸	100 μm
	灯丝电压	约为2 V
	铍窗厚度	200 μm
	靶材	钨靶
	Si-PIN 半导体探测器	型号
厂家		Amptek 公司
有效探测面积		6 mm^2
硅片厚度		625 μm
铍窗厚度		25 μm
准直器材料		钨
能量分辨率		149 eV(FWHM, Mn的 K_{α} 线5.9 keV)
峰背比		3 000/1

X 射线管、Si-PIN 半导体探测器和辅助插件需要通过导线连接才可以构成一台完整的能量色散 X 荧光能谱分析仪。图 1 展示了各设备和插件的连接顺序。该能量色散 X 荧光能谱分析仪的工作原理如下:由 X 射线管射出的 X 射线照射到样品上,发生光电效应,激发出样品中待测元素的特征 X 射线;这些特征 X 射线被 Si-PIN 半导体探测器接收,然后经过探测器后面的电子插件前置放大器和主放大器将探测到的信号进行放大;放大的信号经过电子插件数模转换器,将模拟信号转化成数字信号;数字信号通过 USB 接口输入到计算机,由计算机中的多道

分析软件展示其所探测信号的能谱图。其中,实验装置的实物图和实测的能谱图分别如图 2 和图 3 所示。实验中,X 射线管的管电压为 20 kV,管电流为 1 mA,测量时间为 180 s,道址数为 512。

2.2 实验方法

实验前处理仅需要对三氯化铁溶液进行配制。首先利用天平称量出一定量的六水合三氯化铁固体,称量好后放入烧杯中;然后用量筒取 10 mL 的浓盐酸,倒入称量好的放有六水合三氯化铁固体的烧杯中;用玻璃棒搅拌,直到完全溶解;再在烧杯中加入一定量的蒸馏水,用玻璃棒搅拌均匀,最后将配



图 1 能量色散 X 荧光分析仪结构连接框图

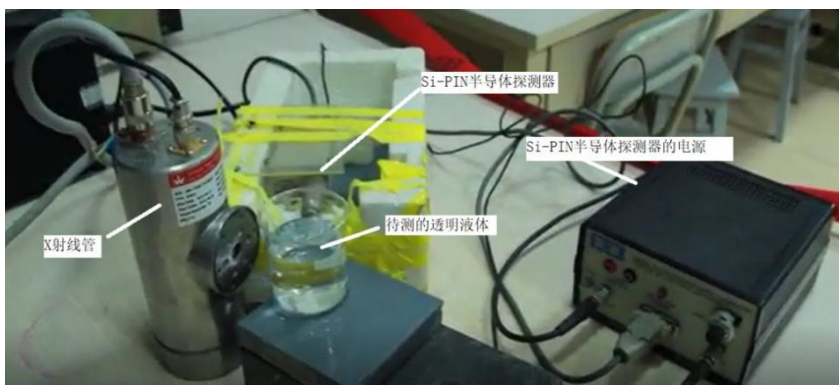


图 2 实验平台的实物图

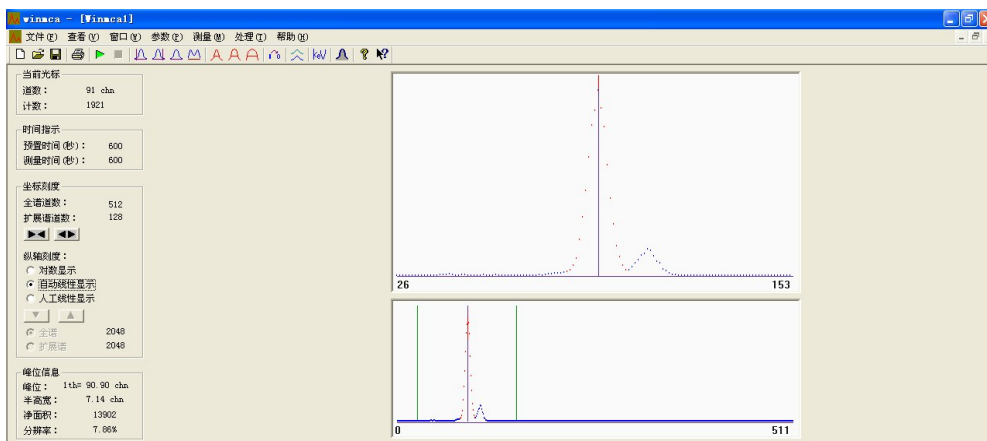


图 3 测试样品的能谱图

制好的溶液倒入细口瓶中用玻璃塞塞好。按 2.1 的方法进行检测。

3 实验结果与分析

利用图 1 所示的设备实验平台,测得了不同浓

度透明液体三氯化铁溶液中铁元素的特征 X 射线强度,结果如表 2 所示。图 4 展示了溶液浓度与特征 X 射线强度的关系曲线。溶液浓度与特征 X 射线强度成较好的线性关系。该曲线可以作为定量分析所需的工作曲线,即标准曲线。

表 2 三氯化铁浓度与特征 X 射线强度实验数据

浓度/(mol·L ⁻¹)	特征 X 射线强度(计数)
0.010	427
0.020	684
0.030	936
0.040	1 195
0.050	1 439
0.060	1 690
0.070	1 942
0.080	2 193
0.090	2 444
0.100	2 693

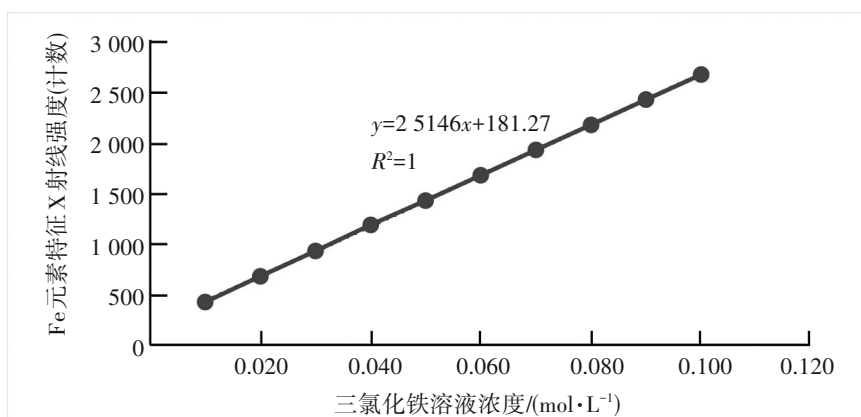


图 4 溶液浓度与特征 X 射线强度的关系曲线

对于未知浓度的三氯化铁溶液,在相同的实验条件下,利用图 2 的实验装置测得了多组未知浓度三氯化铁溶液的特征 X 射线强度,结果如表 3 所示。将未知浓度三氯化铁溶液的特征 X 射线强度的数据代入到工作曲线中,由工作曲线中溶液浓度与特征 X 射线强度之间的关系,可以计算获得未知浓度三氯化铁溶液的浓度值,即为实验值。为了验证该方法的可行性,本文将实验值和真值进行了比较,计算了各溶液浓度的误差值,结果如表 3 所示。通过

误差分析可知,最大浓度误差为 1.74%,其他误差都在 1% 以内,说明该方法具有较高的精确度。同时,为了检验该方法的可行性以及其测量精密度,测试了未知浓度的三氯化铁溶液的浓度,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,未知浓度三氯化铁的实验值几乎都在工作曲线上,表明实验值和真值吻合较好。

为了进一步分析该方法的精确度,分别计算了 0.01 mol/L 的浓度梯度差,结果如表 4 所示。由梯度

表 3 未知浓度样品的特征 X 射线强度实验数据

特征 X 射线强度(计数)	实验测量值/(mol·L ⁻¹)	真值/(mol·L ⁻¹)	误差/%
552	0.014 7	0.015	1.74
805	0.024 8	0.025	0.80
1 053	0.034 7	0.035	0.96
1 323	0.045 4	0.045	0.89
1 552	0.054 5	0.055	0.89

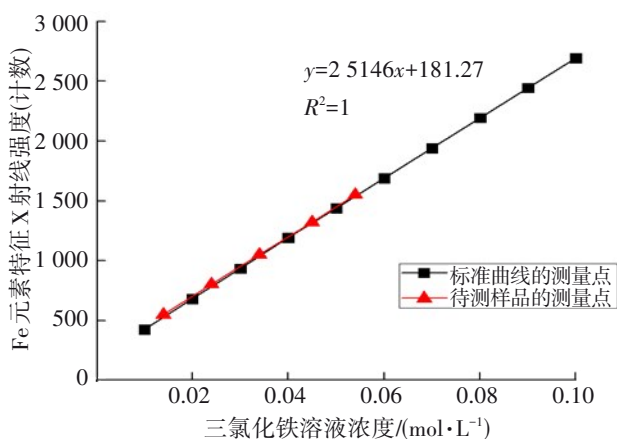


图 5 未知浓度样品的实验值在工作曲线上的实验数据图

差可知,最大梯度差为 3.7%,绝大多数在 1% 以内,最小为 0。因此,由梯度误差分析可知,该装置测量溶液浓度精确度较高。

参考文献:

- [1] 郭山河,田云霞,乔亚力,等.折射法检测透明液体浓度的研究[J].光学技术,1996(5):36-37.
- [2] 金援越,王启杰,陈钟硕.测量盐溶液浓度的微型光纤折射仪的研制[J].仪器仪表学报,1994(4):446-448.
- [3] 焦艳艳,吴建民.一种新型折射仪的光路座分析[J].机械制造与自动化,2016,45(2):90-94.
- [4] 戴新宇.基于光电传感器精确测量透明溶液浓度的研究[J].计算机测量与控制,2005(3):226-228.
- [5] 白浩杰,曾环,张涛,等.用于高双折射率液晶材料的折射率测试系统研制[J].机电技术,2020(5):6-21.
- [6] 韦秋叶,范晓辉.液体折射率的测量方法研究进展[J].计量科学与技术,2022,66(1):14-18.
- [7] 郭晓彤,刘美晴,王艺璇,等.零折射率材料电磁特性的仿真实验研究[J].物理与工程,2020,30(2):94-102.
- [8] 童元伟,田双,庄松林,等效折射率为非-1 时的亚波长成像[J].物理学报,2011,60(5):317-321.
- [9] 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、铯[J].分析实验室,2016,35(9):1111-1116.
- [10] 李岩,董秀文,赵军峰,等.能量色散 X 射线荧光光谱法测定红土镍矿中镍等化学成分[J].分析科学学报,2014,30(2):191-196.
- [11] 贺忠翔.能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中稀土元素[J].中国环境监测,2019,35(6):124-128.
- [12] 石洪玮,刘晓静,刘贵巧,等.单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法检测蔬菜中多种重金属元素[J].中国无机分析化

表 4 浓度梯度为 0.01mol/L 的梯度差数据表

浓度梯度/(mol·L ⁻¹)	面积差/n	梯度误差/%
0.01 ~ 0.02	249	1.21
>0.02 ~ 0.03	251	0.42
>0.03 ~ 0.04	251	0.42
>0.04 ~ 0.05	252	0.00
>0.05 ~ 0.06	251	0.42
>0.06 ~ 0.07	243	3.71
>0.07 ~ 0.08	260	3.12
>0.08 ~ 0.09	252	0.00
>0.09 ~ 0.10	257	1.94

4 结束语

本文采用 EDXRF 测量了三氯化铁溶液的浓度,测得实验结果的最大浓度误差为 1.74%,其他误差都在 1% 以内。为进一步分析其精确度,还分别计算了浓度梯度为 0.010 mol/L 的梯度差,最大梯度误差为 3.71%,绝大多数在 1% 以内,最小为 0。数据分析显示,该方法对单一溶液浓度的测量是可行的,且具有较高的精确度,但是对于存在多种元素的实际溶液,需要考虑其基体效应,还有待进一步研究。

- 学,2022,12(4):1-8.
- [13] 王卓.能量色散X荧光仪在空气颗粒物成分分析中应用研究[D].成都:成都理工大学,2013.
- [14] 扈廷勇.能量色散X荧光光谱法在PVC制品生产检验中的应用[J].聚氯乙烯,2019,47(5):24-28.
- [15] 朱庆虹.能量色散X荧光光谱仪在本钢烧结矿生产中的应用[J].金属矿山,2010(10):139-141.
- [16] 王莘,梁志辉,曾燕艳,等.能量色散X荧光光谱法对化妆品中汞快速检测的初步探讨[J].广东化工,2018,45(12):94-95,122.
- [17] 吕彦凤,郭洪涛,赵显武.能量色散X荧光法快速测定高炉渣中硅钙镁[J].中国冶金,2006(11):33-36.
- [18] 高婧怡,赵修平,王宗义,等.能量色散X射线荧光光谱法快速检测含海藻酸水溶肥中5种重金属[J].中国土壤与肥料,2022(12):238-250.
- [19] 陈朝方,许彩芸,彭彬,等.微区能量色散X荧光元素成像法测定陶瓷中重金属元素[J].食品安全质量检测学报,2013,4(4):1046-1052.
- [20] 邹雯,张军东,史先肖,等.能量色散X荧光光谱法测定透明质酸锌中的锌含量[J].中国医药工业杂志,2019,50(1):104-107.
- [21] 彭子成,梁宝懿,余均岳,等.微探针型能量色散X荧光光谱技术测定香港古瓷的化学组成及其意义[J].文物保护与考古科学,2007(1):1-7.
- [22] 钱彦虎,李春明,邢建良.采用能量色散X荧光仪同时测定Co,Mn,Br元素[J].石油化工,2004(7):673-676.
- [23] 蔡鲲,薛柏生.能量色散X荧光光谱法测定碳钢表面的镀铬层厚度[J].理化检验(化学分册),2000(11):500-501.
- [24] 徐伟轩,陈文彬.能量色散X射线荧光光谱法对食品接触用紫砂制品中的钡元素测定研究[J].光谱学与光谱分析,2023,43(2):475-483.
- [25] 甘婷婷,赵南京,殷高方,等.水体中铬、镉和铅的X射线荧光光谱同时快速分析方法研究[J].光谱学与光谱分析,2017,37(6):1912-1918.
- [26] 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溴铷砷[J].岩矿测试,2004,23(1):15-18.