

【内部交流】

用 X 射线荧光法分析 污染物质译文集

翻译 刘 彬等

新疆环境保护科学研究所

一九八四年·乌鲁木齐市

用X射线荧光法分析污染物质译文集

翻译 刘 彬等

新疆环境保护科学研究所

一九八四年·乌鲁木齐市

目 录

国外环境样品的X射线荧光分析近况	刘 彬 (1)
X射线分析气溶胶所用标准样品的制备	野上祐作等 刘 鹤译 (6)
用X射线荧光测定活性碳吸附的空气中的烷基铅	水野孝一等 刘 鹤译 (12)
用X射线滤光法同时测定水中微量的砷和铅	田国英树等 刘 鹤译 (15)
Chelex—100型离子交换滤膜用于X射线荧光法进行水质 分析时的预浓缩	Rone E. Van Grieken等 张晓黎译 (23)
X射线荧光光谱法测定水中痕量金属	D. S. Russell等 高国良译 (33)
用钼作载体通过形成络合物共沉淀薄膜后以X射线荧光分光仪测定水中 PPb级浓度的金属	K. L. Williams 张晓黎译 (45)
应用络合离子交换树脂浓缩X射线荧光法测定地下水中铀含量	Lawrence R.等 刘 彬译 (50)
环境水中痕量总溶解态硒及亚硒酸盐的X射线荧光光谱分析	Herry J等 贺晓华译 (54)
溶剂萃取——滤纸浓缩X射线荧光分析法同时定性和定量微量金属	岩崎廉等 刘 鹤译 (64)
汞法电解食盐泥浆中汞的X射线荧光测定	宫井 食孝等 刘 彬译 (71)
以散射线作为X射线发射光谱分析的内标	George Andermann J. W. Kemp 何去奢译 (78)
用X射线荧光分析法测定河海底泥中的金属	田中英树等 刘 鹤译 (85)

能量色散型X射线荧光仪薄膜试样法分析土壤样品	R. Van Griekke 等	刘 彬译 (95)
用二乙基二硫代氨基甲酸盐分离环境样品、食物及污泥中不同氧化状态的 砷、锑、硒及锡.....	H. D. Seltner 等	刘 彬译 (101)
X射线荧光分析法应用于鱼贝类试样中金属元素的测定	田中英树等	刘 彬译 (105)
X射线荧光光谱法测定生物样品中硒含量	K. I. Strausz 等	刘 彬译 (113)
用X射线荧光光谱和碘离子选择电极法测定 牛奶中总碘.....	Eric. A. Grecelius	刘 彬译 (116)
在真空条件下用一种新设计的样品池对挥发性液体中的轻元素进行X射 线荧光光谱测定.....	D. J. Hughes 等	马跃贤译 (119)
用X射线荧光定量分析由活性碳浓缩的水中痕量金属	斋藤 裕美等	吴崇礼译 (123)
金属—卟啉络合物的延迟荧光分析	尾上义明等	张继慈译 (128)
用X射线荧光法测定植物微量元素进行环境污染研究	T. 弗劳科斯基等	朱树秀译 (135)

国外环境样品的X射线荧光分析近况

刘 彬

X射线荧光光谱分析由于具有不破坏试样,能够直接分析固体,粉末、液体试样中的大量元素和痕量元素,分析速度快,准确度也比较高等优点,很早就引起了科学工作者的注意。一九六二年,Z·H·Kalman等人开始应用粉末压片法测定了岩石和土壤中痕量金属元素^①。一九六八年,N·B·Price等人将岩石粉末制成薄膜样品测定了其中的Sr、Ni、Cr等元素^②,此后,R·H·Barnhisel等也应用粉末压片法测定了土壤和团聚体中的铁和锰^③。但是总的来看,在六十年代末期以前,X射线荧光光谱在环境分析方面的应用尚处于初始阶段。这一时期的研究工作主要以土壤和岩石为对象,进展也比较缓慢。进入七十年代以后,随着X射线荧光光谱本身的发展,其两大分支中的波长色散型谱仪实现了高功率和自动化,灵敏度得到进一步提高;能量色散型谱仪也由于采用计算机控制配合硅锂探测器,多道分析器,低功率X射线管等技术,其性能达到了一个新水平。这就为科学工作者有可能将X射线光谱分析技术应用到环境样品上来创造了有利条件。从此以后,这方面的研究工作无论从广度上或深度上都进入了一个新的阶段。从研究范围看,人们不再仅仅局限于土壤和岩石的分析,同时也展开了水、生物及大气样品的分析;从研究方法上看,开始大量采用测量前的预分离富集技术,这就使X射线荧光光谱分析的灵敏度得到大大提高,从而能够分析水、土、生物及大气样品中低至PPm及PPb级的痕量元素。据不完全统计,从七十年代初到八十年代初的十余年间,有关应用X射线荧光光谱分析环境样品的论文在二百五十篇以上,平均每年有二十多篇。

在土壤和岩石样品分析方面,这一时期首先值得指出的是田中英树等人的工作。一九七二年田中英树等发表了X射线荧光光谱法测定河流沉积物中重金属的研究报告^④。作者应用粉末压片法以散射线作内标测定了河流沉积物中的Cu、Pb、Zn、Cd、Cr及As等元素。后来,若月利之等应用同一方法测定了土壤中Sr、Zr、Rb、Zn、Cu、Ni、W、Fe、Mn、Cr、V、Ba、Ti、Ca、K、Si、Al、S、P、Mg等元素^⑤,并且在此基础上研究了日本水稻土中Pb、Zn、Cu、Ni、Cr和V的自然背景值其检测限分别达到Pb8.5PPm, Zn3.8PPm, Cu4.5PPm, Ni3.0PPm, Cr7.8PPm, V6.4PPm^⑥。一九七八年高松武次郎对湖泊底泥中的Pb、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等元素应用湿式分解法进行了测定^⑦。他先用混合酸将土壤样品分解后再用DDTC络合富集,同时又用粉末压片法不破坏试样,以Cs和Se为内标测定了其中的K、Ca、Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、As、Rb、Sr等十二个元素做为对比。结果认为粉末压片法对基体大致一定的样品测量是优越的。R·Lichtfus采用四种不同的方法制片测定了河流沉积物中Cr、Mn、Co、Cu、Zn、Ni、Rb、As、Sr、Cd、Rb及Hg,

发现使用合成石蜡 (Syntneticwax) 制片比使用氯化钠, 淀粉或硼酸效果更好。同一时期苏联学者I·P·Adamcuk^⑥将矿物粉末与聚苯乙烯的二氯乙烷溶液(15%)混合压制成片测定了其中的Th、U、Zr、Hf等元素。H·Furnes^⑦和P·Compton^⑧各自采用熔样和粉末压片法测定了岩石样品中的Si、Al、Ti、Mn、Fe、Mg、Ca、Na、K、P、V、Cr、Co、Ni、Zn、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、La、Ce和Nd等元素。这些工作使X射线荧光光谱在分析土壤和岩石样品方面逐步趋于完善, 并开始应用到土壤背景值调查及环境污染监测工作之中^⑥(51)。另外, 值得提及的是R·Van·Grieken等人的工作。一九七九年R·Van·Grieken等发表了使用能量色散型谱仪测定土壤中痕量元素的研究报告^⑨。作者将土壤悬液制成薄膜成功地测定了其中的Cu、Pb、Zn、Cd、K、Ca、Ti、Mn、Fe、V、Ni、Ga、As、Rb、Sr、Y、Ba、La、Ce、Hf、U、Th等二十多个元素, 其检测限最低达到几个PPm。此后, 其他人在这方面也做了一些工作^⑩^⑪。这些工作表明能量色散型谱仪在测定土壤和岩石样品方面具有一定潜力, 值得注意。

七十年代以来, X射线荧光光谱在环境分析方面进展最快的要算对水中金属元素的分析。据不完全统计, 从一九七一到一九八一年之间在一些主要杂志上发表的有关X射线荧光光谱分析水中金属元素的报告有一百五十多篇。这些报告的基本出发点都在于研究通过各种不同的分离技术使水中痕量金属元素得到富集后进行X射线荧光光谱测定。归纳起来目前采用的分离富集技术大致有九种: 1、通过离子交换树脂或交换膜富集^⑫^⑬^⑭^⑮; 2、用吡咯烷二乙基甲酸铵络合萃取富集^⑯^⑰; 3、让水中金属元素与Na—DDTC等形成沉淀富集^⑱; 4、与带有固定的双硫代氨基甲酸盐功能团的硅凝胶发生络合作用, 进行固—液萃取富集^⑲; 5、让水样通过受控滤器富集^⑳; 6、让水样通过带有二乙撑三胺功能团的络合纤维素滤器富集^㉑^㉒^㉓; 7、与8—羟基喹啉络合随后吸附在活性炭上富集^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿^①^②^③^④^⑤^⑥^⑦^⑧^⑨^⑩^⑪^⑫^⑬^⑭^⑮^⑯^⑰^⑱^⑲^⑳^㉑^㉒^㉓^㉔^㉕^㉖^㉗^㉘^㉙^㉚^㉛^㉜^㉝^㉞^㉟^㊱^㊲^㊳^㊴^㊵^㊶^㊷^㊸^㊹^㊺^㊻^㊼^㊽^㊾^㊿

方法成功地测定了植物产品中PPm级的Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn及Pb的基础上^⑦，后来（一九八一年）又测定了蔬菜中的Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、和Pb等元素^⑧。这些研究为X射线荧光光谱分析生物样品奠定了良好基础。与此同时，T·Florkowski等人研究了干灰化法^⑨，他们将植物样品于空气中加热到500℃灰化，随后将灰分与水混合制成薄膜，测定了其中的Mn、Cu、As、Br、Pb及Sr等元素；H·Menke^⑩将动物来源的食品在HNO₃与H₂SO₄的混合酸中于60℃分解后，用Chelex—100型树脂及吡咯烷二乙基甲酸铵富集，测定了Pb、Cd、Hg，又将H₂S气体通过滤液使As和Te沉淀测定了其中的As和Te；K·I·Stranse也应用类似的方法测定了生物物质中的Se^⑪。显然，无论是干式灰化或湿式分解都比直接粉碎压片测量在操作上要烦琐一些，但是前二者的优点则是通过富集后分析的灵敏度显著提高了。

X射线荧光光谱在大气样品分析方面取得的进展也是比较大的，尤其是能量色散型谱仪更为突出。这方面值得注意的是J·V·Gifrich等人的工作。一九七三年，J·V·Gifrich发表了对大气尘埃样品的研究报告^⑫，其中对四种不同的激发源——X射线管激发、放射性同位素激发、5—MeV质子激发、 α —粒子激发等以及晶体分光 and 能量色散两种谱仪测定大气尘埃样品中金属元素的效果进行了系统地比较；后来H·Chessin^⑬发表了大气溶胶X射线荧光光谱分析标准样品制备技术的研究报告，F·C·Adams等人^⑭又对收集在两种过滤器（depth filter及imperfect Screen filter）上的空气颗粒物质分析中X荧光的吸收效应进行了估计。在此基础上，Y·Matsuda应用能量色散型谱仪测定了大气溶胶颗粒上吸附的SO₂和S^⑮；I·Paradellis测定了大气沉降物中的Ca、Fe、Zn、Pb、Br、Sr、Mn、Rb、Ni、Cr、Se^⑯、P、Van·Espan^⑰和H·K·Botne^⑱也各自应用同一类型的谱仪测定了大气溶胶和降落物中的Al、S、Cl、Ti、Mn、Cu、As、Br、Sr、Pb、V、Ca等元素。这些工作为X射线荧光光谱分析大气样品奠定了基础。值得高兴的是，目前有些国家已经开始应用X射线荧光分析进行大气污染物的连续监测了^{⑲⑳}，比如，美国劳伦斯实验室已采用的低能X射线荧光分析系统，能够进行大气污染物的自动取样，自动连续分析，每个样品可同时测定35个元素，一个系统一年内可测定两万个样品，这对于环境污染控制将会带来很大的帮助。

X射线荧光光谱在环境样品分析方面所取得的上述进展给环境科学工作者增加了更大的信心。人们可以期望到九十年代初期，X射线荧光光谱将会有更多成熟的方法应用到环境样品的批量分析和监控分析之中。

但是，已经取得的进展与今后面临的任务相比仍然是很不够的。环境科学工作者必须继续从两方面努力工作，一方面是进一步改进和完善各种分析方法，并争取创立新的更好的分析方法，以提高分析的可靠性。从目前情况看，分析方法方面存在的问题尚比较多。比如，土壤中痕量元素分析目前应用比较多的是粉末压片法，本法是以散射线作内标，利用峰背比校正基体效应。它的优点是制样简单，分析速度快，同时由于一般不用稀释样品，直接测定的灵敏度较高，它适合于大量环境样品快速分析的需要。但是由于土壤样品基体复杂多变，如何校正基体效应对提高测量的准确度是一个关键性问题。大量工作表明，目前采用的峰背比法在某些情况下可以达到完满的校正效果，但在另一些情况下则是不完全的，因此，如何通过进一步研究以便确定一个合适的应用范围，对于提高该法测量结果的准确性是十分必要

的。同时环境科学工作者还必须努力探索其它的分析方法,比如经验系数法,基本参数法等如何较好地应用到土壤样品的分析上来,它与峰背比法在土壤样品分析中的关系等等都需要做进一步研究,以便建立起能够适应复杂的土壤情况,准确度高分析速度又快的综合分析方法,从而满足日益迫切的大量环境样品分析工作的需要。在水样分析方面,目前采用的分离富集技术虽然比较多,但是尚没有一种方法能够比较满意地在较大范围内应用,离子交换法和DDTC法虽然应用的比较多一些,但也各有其局限性。看来,如何找到一个通用性大并且能够获得足够稳定的膜的分离富集方法对于保证测量结果的重现性是十分必要的。这有待于今后继续努力。在大气样品分析方面,波长色散型谱仪存在的主要问题是由于大气薄膜样品中一般金属元素含量比较低,对有些元素的直接测量遇到困难。在这方面正在蓬勃发展的能量色散型谱仪大有代替前者的趋势。但是总的说来,能量色散型谱仪也尚处于发展阶段,仍然需要进一步完善分析方法,以提高其准确性。

环境科学工作者需要抓紧解决的另一方面工作是必须与其它学科密切配合,进一步改进和完善测量仪器本身的性能。这是提高分析灵敏度和可靠性的另一条重要途径。从目前的发展趋势看,波长色散型谱仪从仪器结构上已经发展到相当完善的程度,人们主要的精力是放在通过改进测量前的预处理方法以提高仪器的测量效果;而能量色散型谱仪则正在着力于进一步改进和完善仪器本身的结构和性能,同时也注意分析方法的研究。另一个值得注意的趋势是粒子荧光的兴起,它可能是分析环境样品中痕量元素的又一个有用的工具。

我国科学工作者在X射线荧光光谱分析方面已经做了很多工作,积累了相当丰富的经验。虽然环境样品的X射线荧光光谱分析在我国是刚刚开始,但是我们相信在其它学科的配合下,尤其是在地质、冶金、建材等兄弟学科的大力支持和帮助下,我国环境科学中的X射线光谱分析工作一定会以较快的速度发展起来,为我国的四化建设做出贡献!

参 考 文 献

- 1、Z·H·Kalman et al, Anal chem 34 (1962) 946
- 2、N·B·Price et al, Anal chem 40 (1968) 660
- 3、R·I·Barnhisel et al, Soil Sci Soc Amer Proc 33 (1969) 13—811
- 4、田中英树等分析化学 21卷11号 (1972) 1456—1462
- 5、若月利之等 日本土壤肥料学杂志 49卷6号 (1978) 507—512
- 6、若月利之等 日本土壤肥料学杂志 49卷2号 (1978) 107—110
- 7、高松武次郎等 分析化学 27 193 (1978)
- 8、R·Lichtfu et al, Chem Geol 21 (1/2) 51—61 Cin German (1978)
- 9、I·P·Adamcuk et al, Zh Anal Chim 1977 32 321—326 in Russian
- 10、H·Furnes et al, N Jb Miner Abh 1978 April 132 (1) 34—51
- 11、P Compton Contrib Mineral Petrol 1978 66 (3) 283—293 (in Canada)
- 12、R Van Grieken et al, Anal chem 282 (1976) 25—
- 13、J·A·McKeague et al, Soil Sci 1980 Nov 130 (5) 258—263
- 14、R Giovanoli et al, Schweiger Z Hydrol 1981 Apr 42 (2) 89—100

- 15、田中英树等分析化学 Vol 20 No 7 (1971)
- 16、Lawrence R Hathaway et al, Anal chem 47 No 12 2035 (1975)
- 17、R. E. Van Grieken et al, Anal chem 49 No 9 1326—1331 (1977)
- 18、K. L. Williams et al, Anal Chim Acta Vol 110 No 1 61—66 (1979)
- 19、H. watanabe et al, Talanta Vol 19 No 11 1363 (1972)
- 20、A. J. Pik et al, Anal Chim Acta 1981 Mar 124 (2) 351—356
- 21、P. Cleehet et al, Analisis 1981 April 9 (4) 125—128 (in Franch)
- 22、Donald. E. Leyden et al, International Journal of environmental analytical chemistry Vol 7 No 2 (1979) 85—
- 23、J smits et al, Anal. chim. Acta Vol 111 (1979) 215—
- 24、J. S. Fritg et al, Anal chem 48 570—572 (1976)
- 25、平山和雄等 分析化学 29卷7号 452— (1980)
- 26、B. M. Vanderborcht et al, Intern J Environ Anal chem 5 221 (1978)
- 27、P. T. Howe et al, Can Rep AECL—6444 1980 Jan 11—
- 28、R. Panayappan et al, Anal chem 50 (8) 1125—1126 (1978)
- 29、R Bock Z Anal chem 293 377 (1978)
- 30、J Boslett et al, Anal chem 49 1734 (1977)
- 31、B Vassos Anal chem 45 4—792 (1973)
- 32、田中英树等 日本化学会志 1974 No 7 1235—1239
- 33、S. A. Isherwood et al, J Sci Food Agric 1976 27 (9) 831—837 (England)
- 34、J T Hutton et al, X—ray spectrom 1977 Jan 6 (1) 12—17
- 35、A Mudroch et al, X—ray spectrom 1977 oct 6 (4) 215—217
- 36、K Norrrih et al, X—ray spectrom 1977 Jan 6 (1) 6—11
- 37、L Beigt et al, Z Anal chem 1981 306 (4) 310
- 38、L Beigt et al, Z Anal chem 1980 304 (4) 234
- 39、T Florkowski et al, J Appl Radiation A Isotops 1977, 28, 679—686
- 40、H Menke Z Analyt chem 1977 Aug 286 (4) 31—35 (in German)
- 41、K I strausz et al, Anal chem 47 2032 (1975)
- 42、J. V. Gifrich et al, Anal chem 45 (1973) 9—2002
- 43、H. chessin et al, Advan X—ray Anal 17 (1974) 35—225
- 44、F. C. Adams et al, Anal chem Vol 47 No 11 1767—
- 45、Y Matsuda et al, J. Radioanal chem (1977) 36 209—219
- 46、I. Paradellis et al, J. Radioanal chem (1978) 42 (1) 153—158
- 47、P Van Espen et al, Bull Soc chim Belg (1981) Apr 90 (4) 305—315
- 48、H. K. Bothe et al, Fresenius Z Anal chem 1981 Mar 306 (1) 15—19 (in German)
- 49、A N Smagunova et al, Zh Anal Khim 1979 34 388—397 (in Russian)
- 50、袁汉章
国外X—射线光谱分析近况 (内部资料)
- 51、D Hocking et al, J Air pollut control Assoc (in Canada) 1978 28 (2) 133—137

X射线分析气溶胶所用标准样品的制备

野上 祐作 等

据认为对大气溶胶中的重金属元素进行X射线荧光分析,其标准样品以制备成被测元素的络合物滤饼为宜。本文探讨了制作条件与过滤材料。微量的铁、锰、锌、铅、铜及镍与DDTC形成络合物以钴作载体富集于一滤膜上进行X射线荧光测量,结果各金属的回收率均在95%以上,标准曲线的线性良好。用本法对气溶胶样品分析的结果与原子吸收法比较表明,在 $\varnothing 47\text{mm}$ 滤膜上以薄膜形式收集几个毫克样品(每平方厘米约含几百微克样品),即使不进行基体校正也能获得十分精确的结果。

一、绪 言

气溶胶中的重金属元素一般是采用原子吸收法分析,但是近年来对用X射线荧光法进行环境样品中多元素的同时测定正在展开活跃的研究工作^①。

通常采用抽滤的办法将气溶胶样品均匀地收集于一薄膜上。气溶胶中的主要成份有氢、碳、氮、氧、硅、硫等元素,而各种金属元素是以分散状态存在于由这些轻元素组成的基体中。因此,虽然人们普遍认为气溶胶样品是采用X射线荧光分析法做非破坏性多元素分析的极其适宜的样品之一,但是到目前为止,这一仪器用于气溶胶方面的分析与它的普及程度相比却显得很不相称,其原因在于做为气溶胶分析用的标准试样的制备方法至今尚未统一(市场上也没有出售的标准样品可买)。之所以不统一,又是因为随着试样不同,基体效应也不相同,因而需要进行的校正计算是十分复杂的缘故。

分析气溶胶所用标准样品的制备方法虽然有许多种,比如,将试样溶液滴集到滤纸上的富集法,减压蒸发法^②,压片法等等,但是著者等人采用一种不需要什么特殊设备而制得的标准样品与实际试样形状相似的滤饼法^③。本文对用该法制备样品的条件做了探讨。同时使用两级碰撞式采样器将实际试样抽集到 $\varnothing 47\text{mm}$ 的滤膜上进行X射线荧光测量,并将测量结果与原子吸收法做了比较。

实验结果表明,采用本法制备的气溶胶标准样品用于X射线荧光仪分析,快速、简单且精度良好。

二、试 剂 与 仪 器

2.1 试剂:

金属标准溶液:铁、锰、锌、铅、铜、镍及钴诸元素的标准溶液使用原子吸收分析用的标准贮备液(1000ppm)经稀释配成。

DDTC, 氨水及盐酸, 均采用特级纯品。

2.2 装置:

X射线荧光仪使用理学电机公司制造的SX型, X射线管用飞利浦公司生产的钨管, 工作电压50KV, 电流40mA, 强度测量使用闪烁计数器, 计数时间40秒, (铅用100秒计数)。本工作中铅用 $L\beta_1$ 线, 其他金属均用 $K\alpha$ 线。标准溶液 pH用 pH 计测量 (所用电极东亚电波HM₅B)。

三、实 验

3.1 标准样品制备:

待测金属定为环境气溶胶中普遍存在的铁、锰、锌、铅、铜及镍。为了能使这些元素在标准样品中的含量尽可能与实际试样相符合, 配制时参照了川崎地区大气中重金属元素的含量 (如表1所示)。同时, 对于金属含量较低的几个标准样品 (表1中No 1—5), 以不属于该测定目标的钴作为共沉淀剂添加到各标准样品中, 以保证各样品中金属元素总量基本相同。

表1 供X射线荧光分析的气溶胶标准滤饼上各元素含量 (单位 μg)

	1	2	3	4	5	6	空 白
Fe	30	50	100	150	200	300	0
Mn	1	2	5	10	15	20	0
Zn	5	10	20	40	60	80	0
Pb	2	4	10	20	30	40	0
Cu	2	4	10	20	30	40	0
Ni	1	2	5	10	15	20	0
Co (载体)	400	400	300	200	100	0	400
金属总量	441	472	450	450	450	500	400

下面介绍标准样品滤饼的制作程序: 首先将含有已知量待测元素的溶液pH调至7—8, 加入0.2%的DDTC溶液使其生成络合物沉淀, 用超声波洗净器搅动30秒钟^①, 于室温中静置使沉淀陈化, 随后用硬质玻璃制的过滤器夹具 ($\varnothing 35\text{mm}$) 将沉淀收集于 $\varnothing 47\text{mm}$ 的滤膜上。过滤时, 如果采用阻力较大的薄膜滤器, 应进行抽滤。但如果使用象石英纤维这类阻力小的滤料时, 为了防止络合物沉淀浸入滤器内部或透过去, 需要先将抽滤瓶的吸气口堵住,

以控制开始的过滤速度,让沉淀自然下沉数分钟待形成一薄层屏障后再行抽滤。

按上法制备的滤饼放在干燥器中干燥一昼夜,即可供测量。

3.2 标准样品制作条件的探讨:

为了研究标准样品滤饼的最佳制备条件,以表中No 6号标样(它的被测金属含量最大)为代表进行了试验。

pH对沉淀生成的影响是将试样pH变动在2—10之间然后测量每一种情况下形成的滤饼。此外,对0.2%DDTC溶液添加量与沉淀陈化时间长短的影响也进行了探讨。

需要指出的是,这些实验均是用薄膜滤器(Millipore, HAWP)进行的。

3.3 过滤材料的探讨:

上述标准样品制作条件的研究中使用的滤膜在实际用于抽集大气溶胶样品时阻力通常是很大的,并且往往由于滤膜网眼堵塞,压损增加等因素致使在许多情况下流量调节很困难。为此,一般在收集气溶胶试样时多采用通气阻力小,流量容易调节的玻璃纤维滤料或石英纤维滤料。而玻璃纤维中含有相当量的待测金属元素,批量之间变化也比较大,加之由于吸附二氧化硫,往往导致表观重量浓度增高^⑧,因此一般不宜于做微量分析用。与此相反,石英纤维滤料的机械强度虽然稍差一点,但它的收集效率、吸湿性,压损及杂质含量等均较优良,因而本实验中选择了薄膜滤料(Millipore HAWP)和石英纤维滤料(Palleflex 2500QAST,石英形)两种制作成相同的滤饼,比较测定了各元素的X—射线强度。

3.4 实际样品分析检验:

为了了解实际试样分析的精确度,收集了两种试样。一种是将大气中的浮游尘粒全部收集于石英滤膜上;另一种是根据两级碰撞原理^⑨只收集 $2\mu\text{m}$ 以上的微粒,对这种试样进行X射线测量,然后再将测定过的试样用盐酸和过氧化氢分解,萃取后进行原子吸收测量。

四、结 果 与 讨 论

4.1 标准试样的制备条件:

研究了pH对络合物生成的影响,结果示于图1。从图中可见,虽然铁、铜、铅及镍在pH 2—10范围内其X射线荧光强度一直是恒定的,但锌和锰在 $\text{pH} < 4$ 和 > 9 的情况下,X射线荧光强度却有所降低。因此,各元素与DDTC成络时的pH看来以选在5—8之间比较适当,这时X射线荧光强度最大而且比较稳定。另外考虑到DDTC在酸性溶液中会慢慢分解($\text{pH} 6.84$ 时半衰期为10小时^⑩),因此,我们认为将pH选在7—8更为适宜一些。

根据以上的实验结果,我们决定标准样品滤饼的制作条件选用 $\text{pH} 7 \sim 8$, 0.2%DDTC溶液20ml,陈化时间不少于40分钟。

此外将按照上述条件制作的一批标准样品滤饼经盐酸和过氧化氢分解后用原子吸收法测定了各元素的回收率,所得结果如下(单位%)。铁: 97 ± 5 , 锰: 98 ± 6 , 锌: 97 ± 4 , 铜: 95 ± 3 , 铅: 97 ± 4 , 镍: 101 ± 5 。

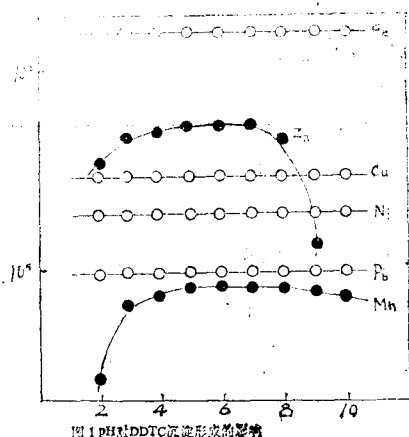


图1 pH对DDTC沉淀形成的影响

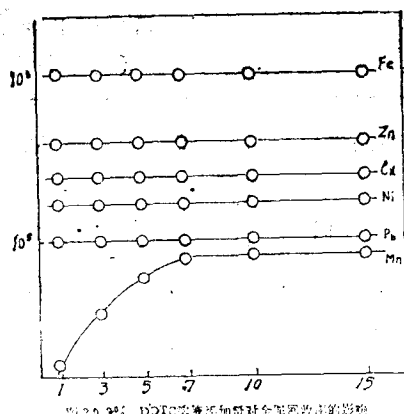


图2 DDT浓度对沉淀形成的影响

由此可见，不管是那种元素结果都是非常满意的。

4.2 标准曲线：

通过测量标准样品中各元素的X射线强度绘制出各自的标准曲线，结果示于图3。从图

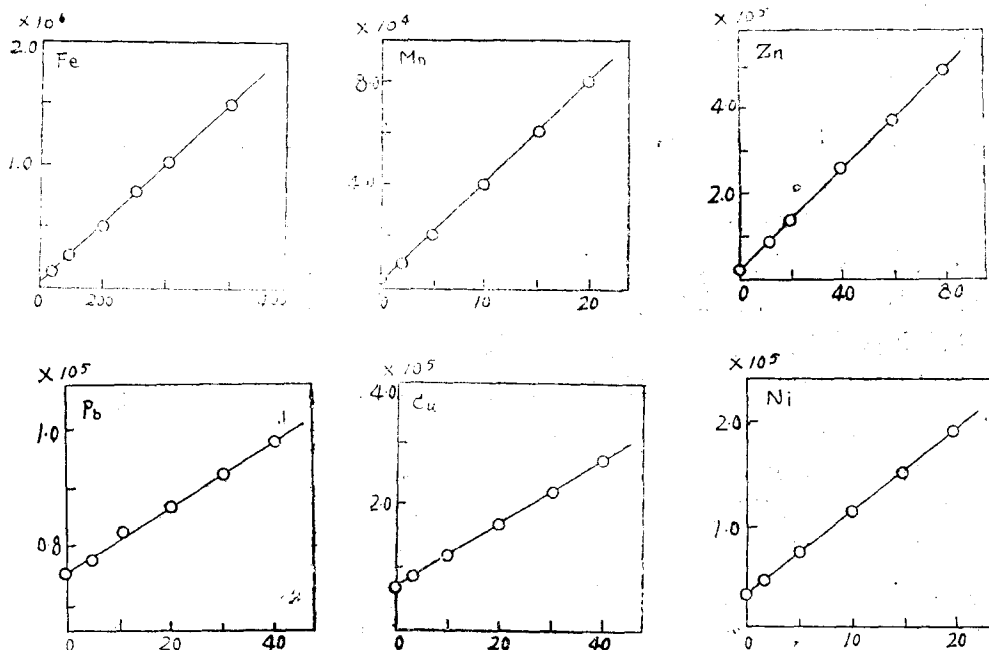


图3 各元素的校正曲线

中可见，不管那种元素，在气溶胶分析用的浓度范围内均呈良好的线性关系。检出限是按照相当于背景计数统计误差 6σ 的峰值X射线荧光强度计算，即将表1中空白试样的计数值（与图3的各部分相对应）作为 N_B 求出试样中与 $(N_B + 3\sqrt{N_B})$ 相当的计数值，即是该元素的检出限。经计算铅的检出限为 1.4×10^{-6} 克，其它元素则在 $(0.6 \sim 1.4) \times 10^{-7}$ 克之间。

为了检验标准曲线的重显性，对同一试样按不同日数进行测定，比较其X—射线强度，结果示于表2。

表 2

每个标准样品X射线强度的重显性
(10个月内8次测量的CV%)

标准样品号*	Fe	Mn	Zn	Pb	Cu	Ni
空 白	1.4	2.0	1.5	1.9	1.2	1.5
1	1.2	1.5	1.3	1.1	0.9	1.0
2	0.9	1.1	1.0	1.3	0.9	1.1
3	1.1	1.2	0.8	0.9	1.0	0.9
4	0.7	0.9	0.9	0.9	1.1	0.8
5	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	1.2
6	0.8	0.9	1.0	0.8	1.0	0.9

*参看表 1

在10个月内经8次测定表明, 不管那种元素的X射线强度变动系数均在2%以内, 这表明标准曲线是稳定的。

4.3 过滤材料的影响:

以薄膜滤料和石英纤维滤料作滤材制成的标准试样滤饼通过比较各元素的X射线强度研究了二者的适用性。图4表示出使用两种滤料时测得的铁的标准曲线。

虽然已有报告指出^⑥, 像玻璃纤维这样的内部过滤型的滤器, 与以薄膜滤器为代表的表面过滤型滤器相比往往由于试样颗粒易浸入到滤材内部引起X射线强度明显降低, 但是, 根据本工作结果, 这种原因引起的X射线强度降低并不大, 因而得到的标准曲线也具有良好的线性关系。同样, 对其他元素使用石英纤维时, 其X射线强度减低量也只在10%以内, 因此可以肯定, 制作标准曲线使用石英纤维滤料是可以的。

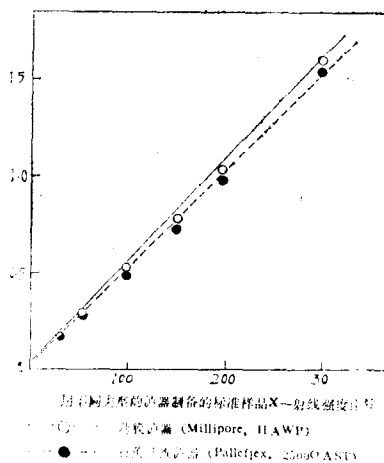


图 4

4.4 实际试样的分析结果:

用本法测定大气溶胶试样并与原子吸收法进行比较的结果示于表3。标准试样中重金属元素含量与气溶胶中的总浮游尘埃组成相近, 因此, 虽然微小颗粒的组成之间相差很大, 但分析结果, 二者之间元素组成看不出有明显差异。此外, 如果以原子吸收法的结果为准, 则本法对原子吸收法的偏差为5—10%, 这表明用本法对气溶胶中的重金属元素进行精确定量是可能的。

表 3

大气溶胶样品的X射线荧光分析与原子吸收分析结果对比

样 品		Fe		Mn		Zn		Cu		Pb	
		XF	AAS	XF	AAS	XF	AAS	XF	AAS	XF	AAS
颗粒总体*	1	3.35	3.68	0.079	0.084	0.50	0.52	0.034	0.039	0.39	0.44
	2	3.34	3.51	0.062	0.069	0.50	0.52	0.039	0.041	0.37	0.42
	3	2.61	2.69	0.042	0.045	0.26	0.27	0.031	0.030	0.25	0.30
	4	4.32	4.82	0.074	0.088	0.73	0.79	0.049	0.055	0.56	0.58
	5	2.33	2.49	0.071	0.079	0.55	0.57	0.040	0.045	0.43	0.49
比率 (XF/AAS)		0.93		0.90		0.95		0.93		0.89	
细颗粒**	1	0.23	0.20	0.029	0.031	0.32	0.30	0.022	0.027	0.28	0.33
	2	0.34	0.33	0.036	0.034	0.35	0.34	0.028	0.029	0.27	0.32
	3	0.13	0.15	0.021	0.023	0.17	0.16	0.022	0.021	0.17	0.20
	4	0.46	0.41	0.043	0.043	0.51	0.49	0.033	0.035	0.49	0.54
	5	0.46	0.41	0.022	0.025	0.39	0.42	0.030	0.032	0.32	0.37
比率 (XF/AAS)		1.06		0.96		1.02		0.94		0.86	

*指在石英纤维过滤器上收集的气溶胶样品。

** 指直径小于 $2\mu\text{m}$ 的细粒。

五、结 语

用过滤DDTC络合沉淀的办法能够很容易地制得预定组成的标准样品, 且其标准曲线线性良好。当在直径47mm的石英纤维滤器上以薄膜状态收集数毫克(数百微克/平方厘米)的大气溶胶时, 可以不考虑基体效应校正, 因而能够简单快速地测定出重金属元素含量。本法所得结果对原子吸收法的偏差在5—10%以内。由于伴随着每一步操作带进的误差及污染都较少, 因而适宜于以监测大气中重金属元素含量为目的的日常例行分析。

在进行本研究时, 承蒙日本环境卫生中心的铃木保美及奥岭清志二位提供X射线荧光装置使用之便, 敬致志谢。

(参考文献11篇从略)

刘 鹤译自“分析化学”29卷11号(1980)

刘 彬校

用X射线荧光测定活性碳吸附 的空气中的烷基铅

水野孝一 等

一、绪 言

活性碳具有很强的吸附能力和选择吸附性,作为吸附分离剂已被广泛应用,但是,用于分析的实例却很少。活性碳的成分大部分是无定型碳,在纯度高的活性碳中,碳占99%以上,有时也含有硅、铝、钾的氧化物及微量的锌、镍等杂质。

烷基铅的毒性很大,甚至比无机铅的毒性还大,但是烷基铅却作为抗爆剂加在汽油里。汽车发动机、炼油厂等往往产生烷基铅蒸气。

关于大气中烷基铅的分析,Snyder和Moss等人曾报道用碘化物作为捕集剂的定量方法。本文研究的分析方法是活性碳吸附烷基铅后,用X射线荧光分析测定铅量,从而求出烷基铅。

二、实 验 及 结 果

1. 活性碳与试剂:

粉末状活性碳与破碎碳:牌号白鸢A,武田药品工业社制造。

粒状活性碳:米山药品工业及片山化学工业社制造。

金属标准溶液:将金属铅、铁、镍、钾、镉优级纯盐类分别溶于水,并配制成1mg/ml和0.1mg/ml的溶液备用。

普通(车用)汽油(含铅0.18mg/ml)与高辛烷值汽油(含铅0.51mg/ml):不需处理,直接使用。汽油中含铅量是用JISK2260测定的。

固型剂:羧甲基纤维素(C.M.C)和聚乙烯醇(P.V.A)各为10%水溶液,脂肪酸、石蜡、鲸脂醇、聚乙二醇

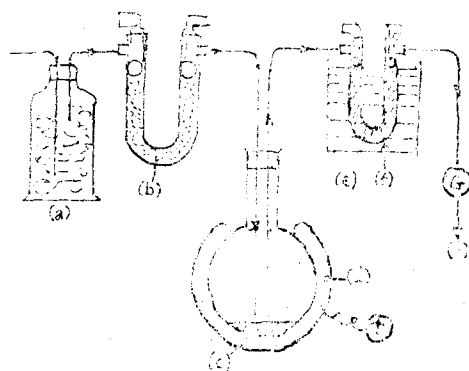


图1. 吸收装置 (a) 玻璃棉空气过滤器; (b) 硅胶; (c) 汽油样品; (d) 环流加热器; (e) 活性炭; (f) 冷却器; (g) 流量计; (h) 泵。

等使用化学试剂, 经 X 射线荧光测定这些试剂均未检出铅。

2. 装置与使用条件:

在粉碎活性碳和混合固型剂时, 使用石川工厂制造的带有玛瑙研钵的粉碎机与富利休公司制造的万能实验粉碎机。

X 射线荧光分析装置使用理学电机公司制造 KG—3 型, 装有非利浦公司制造的钨钼管, 使用氟化锂分光晶体和闪烁计数器。X 射线管电压为 40KV, 电流 20mA。测定用 80 秒 $\times$ 1 的定时法, 取 2θ 角 PbL_{β} 线 (28.30°) 与背景 (27.50°) 的计数差。

3. 固型剂及共存元素的影响:

制作固型剂使用羧甲基纤维素和聚乙烯醇的 10% 水溶液及脂肪酸、石蜡等。制做试样时, 取粉末状活性碳 14 克, 加入铅标准溶液 (含铅 1 mg/ml) 7 ml, 充分混匀后于 $105^{\circ}C$ 干燥并加固型剂加压成型。羧甲基纤维素等的使用量少, 因稀释所引起的 X 射线强度的下降也少, 但是干燥后的表面状态不佳。石蜡对活性碳的亲合力强, 容易渗入活性碳的细孔, 经过加压成型变成更致密的状态, 因而 X 射线强度也变大了; 但是, 在成型操作中石蜡常常粘在金属模具上不易处理。当脂肪酸的添加量超过 50% 时 X 射线强度急剧下降 (图 2)。据推断, 这是由于活性碳的表面积非常之大, 1 克活性碳的表面积有 $400-800m^2$ 。活性碳的表面上有许多极细小的孔隙, 所以, 当加入的脂肪酸量少时, 几乎全被吸进细孔内, X 射线强度下降尚不明显, 但是当大量加入脂肪酸时, 其主要作用是增大活性碳的体积, 这就使得试样中铅的浓度小了, 因此 X 射线强度急剧下降。鲸脂醇的成型性稍差。聚乙二醇的强度

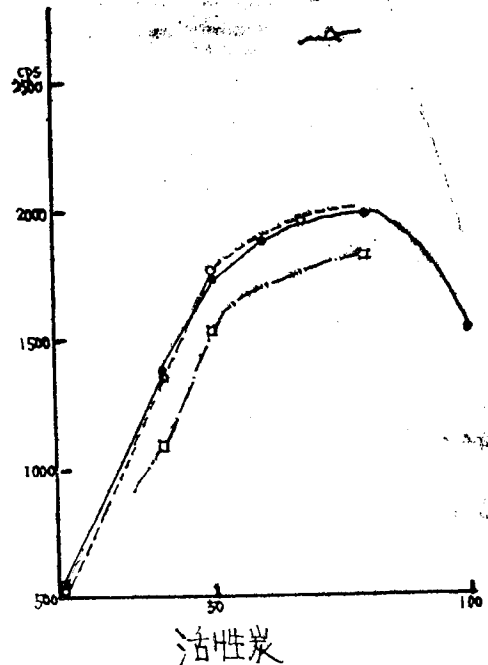


图2. 成型剂的影响

—△—石蜡; —●—脂肪酸;
---○---鲸脂醇; ---□---聚乙二醇

及成型性均比脂肪酸差。根据以上的实验结果, 在以后的试验中取活性碳 3 克, 加入 2 克脂肪酸充分混匀, 在 20 吨/50mm ϕ 的压力下加压成片, 作为 X 射线荧光分析的试样。

粉末状活性碳的灰分在 1% 以下, 粒状活性碳的灰分为 2.5—3.0%, 其中含有硅、镉、钾、铁等成分。采用与铅标准溶液同样的方法将上述元素的标准溶液加入到活性碳中, 研究这些共存元素对测定的影响。实验的结果表明, 铁和镍对引起 X 射线强度下降的影响是很大的, 当其存在为 1% 时, X 射线强度约下降 15%; 而镉、钾、锌等元素对 X 射线强度的影响较少, 当存在 1% 时, X 射线强度的降低在 1% 以下。粒状活性碳的灰分含量高, 与粉末状