

薄膜法 X 射线荧光光谱对重金属铬元素检测研究

甘婷婷 张玉钧* 赵南京 殷高方 董欣欣 王亚萍 刘建国 刘文清

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 研究了重金属 Cr 元素薄膜法 X 射线荧光(XRF)光谱分析中的滤膜,结果表明亲水性聚四氟乙烯滤膜对 Cr 元素富集具有较好的均匀性,并且对该滤膜上 Cr 元素进行 XRF 光谱测量具有较好的灵敏度。利用亲水性聚四氟乙烯滤膜对不同浓度的 Cr 元素进行富集,并且利用 XRF 光谱进行测试,结果表明当 Cr 元素的面积浓度在 $3.84 \sim 167 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 范围内时,Cr 元素 XRF 光谱中 $K\alpha$ 特征谱线的积分荧光强度与 Cr 元素的面积浓度之间具有非常好的线性关系,线性相关系数为 0.996,检测限为 $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。对实验室水龙头出来的自来水水样进行加标回收实验,得到回收率在 93.85%~101.95%之间,相对标准偏差小于 2%。因此,以亲水性聚四氟乙烯滤膜为富集滤膜的薄膜法 XRF 光谱分析法,能够很好地应用于水样中重金属 Cr 元素的分析与检测。

关键词 X 射线光学;Cr 检测;X 射线荧光;薄膜法;重金属;富集

中图分类号 O657.34 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0730001

Study of Thin-Film Method X-Ray Fluorescence Spectroscopy for Detecting Heavy Metal Chromium Element

Gan Tingting Zhang Yujun Zhao Nanjing Yin Gaofang Dong Xinxin Wang Yaping
Liu Jianguo Liu Wenqing

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Filter membrane in heavy metal Cr element thin film method X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy analysis is studied. The results show that Cr element preconcentrated on hydrophilic polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes has good uniformity, and XRF spectroscopy detection of Cr element preconcentrated on these membranes has good sensitivity. Different mass concentrations of Cr element are preconcentrated by using hydrophilic PTFE membranes and measured by XRF spectroscopy. The results show that when area concentration of Cr element is in the range of $3.84 \sim 167 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, the fluorescence integrated intensity of Cr $K\alpha$ characteristic spectral line has a very good linear relationship with the area concentration of Cr element. The linear correlation coefficient is 0.996, and the limit of detection is $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. The spiked recovery experiments on tap water samples of laboratory faucet are carried out. The obtained recoveries are between 93.85% and 101.95%, and the relative standard deviation is less than 2%. As a result, the thin film method XRF spectroscopy analysis with hydrophilic PTFE membrane as preconcentrated filter membrane can be well applied to the analysis and detection of heavy metal Cr element in water samples.

Key words X-ray optics; detection of Cr; X-ray fluorescence; thin film method; heavy metal; preconcentration

OCIS codes 300.6560; 300.6170; 120.1880; 310.6845

1 引 言

X 射线荧光(XRF)光谱分析方法是

通过高能 X 射线来辐照被测样品,使其产生特征 X 射线,并根据特征 X 射线的波长或能量对样品进行定性分析,

收稿日期: 2014-01-06; 收到修改稿日期: 2014-02-11

基金项目: 国家 863 计划(2013AA065502)、中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(yg2012071)、安徽省科技计划项目(1206c0805012)、安徽省自然科学基金(11040606M26)、安徽省杰出青年科学基金(1108085J19)

作者简介: 甘婷婷(1986—),女,硕士,研究实习员,主要从事水体荧光检测方面的研究。E-mail: tingtinggan@163.com

* 通信联系人。E-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn

根据特征 X 射线的荧光强度来对样品进行定量分析的一种方法^[1-2]。XRF 具有制样简单、对待测样品无破坏性、多种元素可同时测定、谱线干扰少和分析速度快等优点^[3-4]。XRF 光谱分析中的薄膜法具有基体效应可忽略、样品用量少、试样预处理简单和试样便于保存等优点^[5],已被广泛应用于大气^[6]和水体^[7]等重金属的分析与检测。早期研究大多利用普通亲水性滤纸制成成形滤纸片及四蜡脚滤纸片来对稀土元素进行 XRF 测量^[8-9]。但是成形滤纸片和四蜡脚滤纸片都具有制样复杂、制样过程中样品溶液易损失及样品在普通滤纸上扩散不均匀等缺点。近些年来, XRF 样品分析方法中的薄膜法局限于聚酯薄膜-滤纸片法^[5],这种方法制样更加复杂,并且不能应用于大气中重金属的富集和 XRF 测量分析。近年来关于水样中重金属的薄膜法 XRF 光谱测量时所需滤膜的选择研究较少。

本文以重金属 Cr 元素为分析对象,对薄膜法重金属 XRF 光谱分析中所需选择的滤膜进行了研究,并对滤膜上富集有不同浓度的 Cr 元素进行了 XRF 光谱测量与分析。结果表明,与其他滤膜相比,亲水性聚四氟乙烯(PTFE)滤膜对重金属 Cr 元素的富集具有较好的均匀性,并且对该滤膜上的重金属 Cr 元素进行 XRF 光谱测量时具有较好的灵敏度。因此采用亲水性聚四氟乙烯滤膜对溶液中的 Cr 元素进行富集及 XRF 光谱测量与分析,研究 Cr 元素特征谱线的荧光强度与滤膜上 Cr 元素浓度之间的关系,并对实验室水龙头出来的自来水水样进行加标回收实验研究。

2 实验部分

2.1 实验仪器及测量条件

采用 Amptek 公司的 X 射线荧光光谱分析仪,激发源为 Mini-X 射线管(靶材为 Ag 靶),探测器为硅漂移探测器(SDD)。实验过程中设置 X 射线管的工作电压为 40 kV,工作电流为 20 μA ,探测器的测量时间为 120 s,脉冲成型时间为 6.4 μs ,增益为 47.47。

2.2 实验材料

氯化铬($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯)购于天津市光复精细化工研究所,用去离子水分别配制一定浓度的铬离子标准溶液。亲水性聚四氟乙烯膜(尺寸为 47 mm \times 47 mm,孔径为 0.45 μm ,厚度为 0.11 mm)购于上海兴亚净化材料厂,亲水性混合纤维膜(尺寸为 60 mm \times 60 mm,孔径为 0.45 μm ,厚度为 0.11 mm)购于上海

市新亚净化器件厂,亲水性玻璃纤维膜(尺寸为 50 mm \times 50 mm,孔径为 0.45 μm ,厚度为 0.33 mm)购于上海半岛实业有限公司净化器材厂,疏水性玻璃纤维膜(尺寸为 35 mm \times 35 mm,孔径为 0.45 μm ,厚度为 0.29 mm)购于天津东方长泰环保技术有限公司,快速定量滤纸、中速定量滤纸和慢速定量滤纸(尺寸为 70 mm \times 70 mm,厚度为 0.20 mm)均购于抚顺市民政滤纸厂。

2.3 实验过程

2.3.1 不同滤膜对 Cr 元素富集实验研究

取 17.7476 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铬离子标准溶液 50 μL ,分别滴加于亲水性聚四氟乙烯滤膜、亲水性混合纤维膜、快速定量滤纸、中速定量滤纸和慢速定量滤纸的中心;取 8.6518 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铬离子标准溶液 100 μL ,滴加于亲水性玻璃纤维膜的中心;取 1.4799 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铬离子标准溶液 600 μL ,滴加于疏水性玻璃纤维膜的中心,观察溶液在不同滤膜上的扩散情况。然后将上述富集有 Cr 元素的滤膜置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热烘干。取出滤膜后室温下进行 XRF 光谱测量与分析。

2.3.2 以亲水性聚四氟乙烯滤膜为富集滤膜对 Cr 元素进行 XRF 定量分析

取相同大小的亲水性聚四氟乙烯滤膜置于表面皿上,用移液枪分别移取 30 μL 含不同浓度的铬离子标准溶液,滴加于滤膜的中心。待溶液在滤膜上均匀扩散后,将表面皿置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热烘干,烘干后取出滤膜室温下进行 XRF 光谱测量。根据滤膜上富集区域中 Cr 元素的面积浓度和 XRF 光谱中 Cr 元素的 $\text{K}\alpha$ 特征谱线的荧光强度积分对 Cr 元素进行定量分析。

3 结果与讨论

3.1 不同滤膜对 Cr 元素富集结果对比分析

选择常用的 7 种滤膜(亲水性聚四氟乙烯膜、中速定量滤纸、快速定量滤纸、慢速定量滤纸、亲水性玻璃纤维膜、亲水性混合纤维膜和疏水性玻璃纤维膜)对含有铬离子的溶液进行富集,然后选择富集区域内 6 个不同的位置分别进行 XRF 强度测量。通过 6 个不同位置测得的平均值和相对标准偏差(RSD)反映上述滤膜在样品富集过程中,样品在滤膜上分布的均匀性。滤膜对样品的富集结果和 XRF 测量结果如表 1 所示。

将不同滤膜的富集区域面积由大到小排列,从表 1 中可以看出,对于亲水性滤膜,滴加少量溶液

(50.0 μL 或 100.0 μL) 就会得到较大的扩散面积。亲水性聚四氟乙烯膜和三种定量滤纸富集区域面积较接近, 而亲水性混合纤维膜和亲水性玻璃纤维膜的富集区域面积较小, 溶液扩散时速度也较慢。对于疏水性玻璃纤维滤膜, 由于溶液表面张力和滤膜的疏水性, 滴加较大量的溶液 (600.0 μL) 经过烘干后, 所获得的富集区域面积依然最小。通过对滤膜富集区域内的 6 个不同位置进行 XRF 测量所获得的平均荧光强度和相对标准偏差的分析可知, 亲水

性玻璃纤维滤膜具有最低的相对标准偏差, 为 1.72%, 亲水性聚四氟乙烯膜的相对标准偏差为 1.96%。说明这两种滤膜对含 Cr 元素的溶液进行富集时, 能够获得较好的均匀性。而其他滤膜对 Cr 元素富集的均匀性较差, 尤其是疏水性的玻璃纤维滤膜, 由于溶液不能在滤膜上均匀扩散, 并且溶液在烘干蒸发水分的过程中, 受到液体表面张力的作用, 使得溶液中所含元素不能均匀分散在滤膜的富集区域内。

表 1 不同滤膜对 Cr 元素的富集结果及 XRF 测量结果

Table 1 Results of Cr preconcentrated by different filter membranes and XRF measurement results

Membrane type	Cr solution mass concentration / ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Volume / μL	Enrichment zone area / cm^2	Enrichment zone area concentration / ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	XRF mean intensity	RSD / %
Hydrophilic PTFE	17.7476	50.0	10.12	87.0	688	1.96
Medium quantitative	17.7476	50.0	9.62	92.2	706	3.85
Rapid quantitative	17.7476	50.0	9.29	95.5	694	3.91
Slow quantitative	17.7476	50.0	8.86	100	995	6.37
Hydrophilic glass fiber	8.6518	100.0	6.07	143	574	1.72
Mixed cellulose ester	17.7476	50.0	4.37	203	1306	4.28
Hydrophobic glass fiber	1.4799	600.0	2.76	322	885	8.99

根据表 1 对不同滤膜富集区域 XRF 强度进行对比分析可知, 荧光强度并不是随着不同滤膜富集区域 Cr 元素面积浓度的增加而增大的。尤其对于亲水性玻璃纤维滤膜和疏水性玻璃纤维滤膜, 即使面积浓度较大, 通过 XRF 测得的荧光强度也不是很高。

以荧光强度与面积浓度的比值表示富集有 Cr 元素的滤膜在 XRF 测定中的荧光计数率。荧光计数率越高, 表明用该滤膜富集样品进行 XRF 测量时的灵敏度越高, 而荧光计数率越低, 表明用该滤膜富集样品进行 XRF 测量时的灵敏度越低。图 1 为上述 7 种滤膜对 Cr 元素富集后进行 XRF 测量的荧光计数率柱状图。

从图 1 可以看出, 慢速定量滤纸具有最大的荧光计数率, 表明用慢速定量滤纸对样品进行富集并进行 XRF 测量时, 具有最高的灵敏度。但是从表 1 中可以看出, 慢速定量滤纸富集样品后对富集区域内的 6 个不同位置进行 XRF 测量的相对标准偏差为 6.37%, 说明慢速定量滤纸对样品富集的均匀性较差。亲水性聚四氟乙烯滤膜、中速定量滤纸和快速定量滤纸的荧光计数率也较高。从表 1 可以看出, 亲水性聚四氟乙烯滤膜对样品富集的均匀性较好, 对富集区域内的 6 个不同位置进行 XRF 测量的相对标准偏差为 1.96%, 低于中速定量滤纸 (相对

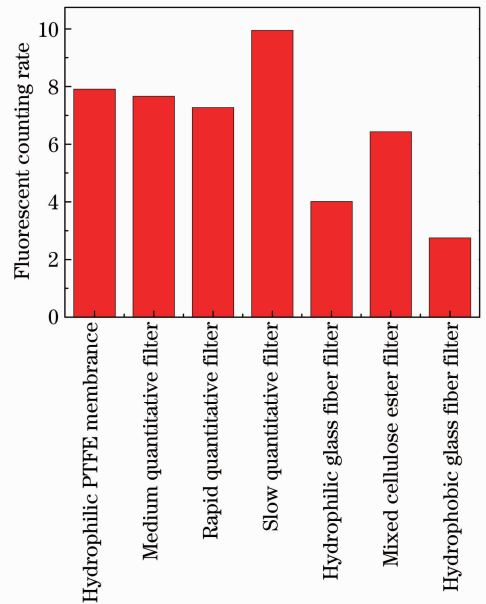


图 1 富集有 Cr 元素的不同滤膜 XRF 测量的荧光计数率柱状图

Fig. 1 Fluorescence counting rate histogram of different filter membranes preconcentrating with Cr element by XRF

标准偏差为 3.85%) 和快速定量滤纸 (相对标准偏差为 3.91%)。其他滤膜 XRF 测量时的荧光计数率都较低, 尤其是亲水性玻璃纤维滤膜和疏水性玻璃纤维滤膜, 其中疏水性玻璃纤维滤膜的荧光计数率最低。由表 1 可知, 尽管亲水性玻璃纤维滤膜对

样品富集的均匀性最好,对富集区域内的 6 个不同位置进行 XRF 测量的相对标准偏差为 1.72%,但是用玻璃纤维滤膜对样品进行富集并进行 XRF 测量时却具有较低的灵敏度,这可能是由于受到玻璃纤维滤膜厚度的影响。由于玻璃纤维滤膜的厚度均大于其他种类滤膜的厚度,铬离子溶液在玻璃纤维滤膜上富集的过程中,渗入深度较大,尤其是亲水性的玻璃纤维滤膜。受溶液在滤膜中渗入深度的影响,测量过程中会存在一定的基体效应,所以玻璃纤维滤膜在 XRF 测量过程中灵敏度较低。经上述分析可知,在重金属 Cr 元素的薄膜法 XRF 光谱分析中,为了减少 XRF 光谱测量误差,提高方法的灵敏度,综合考虑滤膜对待测样品富集的均匀性和 XRF 测量时的荧光计数率的影响,选择亲水性聚四氟乙滤烯膜为重金属 Cr 元素薄膜法 XRF 光谱分析中最佳的富集滤膜。

3.2 以亲水性聚四氟乙滤烯膜为富集滤膜对 Cr 元素进行 XRF 定量分析研究

薄膜法是对水体及大气中重金属 XRF 测量与分析的主要方法。亲水性聚四氟乙滤烯膜对样品的富集具有较好的均匀性,并且在重金属 Cr 元素 XRF 测量中具有较好的灵敏度,因此实验中选择亲水性聚四氟乙滤烯膜对 Cr 元素进行富集及 XRF 光谱定量分析。图 2 为对富集有不同面积浓度 Cr 元素的亲水性聚四氟乙滤烯膜进行 XRF 光谱测量后 Cr 元素的特征谱线。理论上,Cr 元素的 $K\alpha$ (5.41 keV) 和 $K\beta$ (5.95 keV) 特征谱线均可用作作为 Cr 元素 XRF 光谱的定量分析谱线。但是 Cr 原子中的 L 层电子向 K 层跃迁的几率比其他电子层中的电子向 K 层跃迁的概率大,单位时间内辐射出的 $K\alpha$ 谱线强度较 $K\beta$ 谱线强度要大, $K\alpha$ 谱线的特征峰值相对稳定并且更有利于提高元素定量分析的灵敏度^[10],如图 2 所示,因此选择 Cr 元素的 $K\alpha$ (5.41 keV) 特征谱线作为分析线对 Cr 元素进行定量分析。此外,从图 2 还可以看出,Cr 元素的 $K\alpha$ 特征峰值(5.49 keV)与 $K\beta$ 特征峰值(6.03 keV)与理论值 5.41 keV 和 5.95 keV 相比,都有 0.08 keV 的谱峰移动。谱峰漂移一般是被分析物质的化学形态不同所导致的^[11],实验中所用的 Cr 元素为 Cr^{3+} ,并且随着滤膜上富集 Cr 元素面积浓度的增加,谱峰位置却不发生改变,由此证明被分析物的化学形态导致实验中 Cr 元素的特征谱峰与理论值有稍许不同。分析化学形态导致的谱峰漂移并不影响后续实验中对 Cr 元素 XRF 光谱的定量分析。

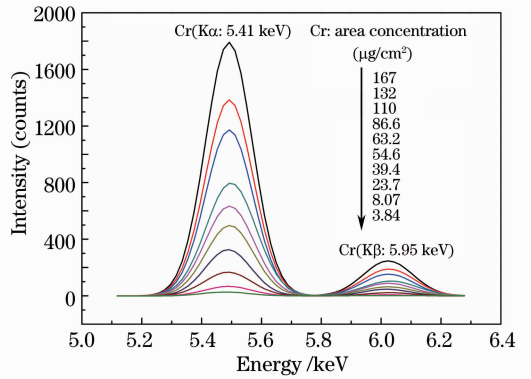


图 2 不同面积浓度 Cr 元素在亲水性聚四氟乙滤烯膜上富集后的特征 XRF 光谱
Fig. 2 Characteristic XRF spectra of different area concentrations of Cr element pre-concentrated on the hydrophilic PTFE membrane

X 射线荧光光谱定量分析主要通过作图制定校正曲线,通常以浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标,其数学表达式为

$$I_i = E_i C_i + D_i, \quad (1)$$

式中 i 为待测元素, E_i 和 D_i 分别代表校正曲线的斜率和截距, C_i 为待测元素的浓度, I_i 为待测元素的荧光强度。校正曲线法通常适用于塑料等轻基体中的少量和痕量元素的分析、样品经溶解或稀释后试样中的次要成分的分析以及附着在滤纸或聚酯膜上的少量样品的薄样分析。因此实验中采用校正曲线法对亲水性聚四氟乙滤烯膜上富集的 Cr 元素进行定量分析^[11-14]。

将图 2 中不同面积浓度的 Cr 元素所对应的 $K\alpha$ 特征谱线荧光强度扣除空白背景后进行积分,得到亲水性聚四氟乙滤烯膜上富集的 Cr 元素的 XRF 光谱中 $K\alpha$ 特征谱线的积分荧光强度与滤膜上 Cr 元素的面积浓度之间的关系曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出,Cr 元素的面积浓度在 $3.84 \sim 167 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 范围内时,Cr 元素的面积浓度与 $K\alpha$ 特征谱线的荧光积分强度之间具有非常好的线性关系,线性方程为 $I_F = 2.15732C - 12.11504$,其中 I_F 为荧光积分强度, C 为元素的面积浓度,线性相关系数 R^2 为 0.996。以亲水性聚四氟乙滤烯膜为富集滤膜对重金属 Cr 元素进行薄膜法 XRF 光谱分析的检测限如下^[15]:

$$C_{\text{LLD}} = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{R_b}{t}}, \quad (2)$$

式中 S 为标准曲线的灵敏度, R_b 为背景强度, t 为测定时间(单位:s)。经过计算,得到以亲水性聚四氟乙滤烯膜为富集滤膜对重金属 Cr 元素进行薄膜法 XRF 光谱分析测量的检测限为 $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

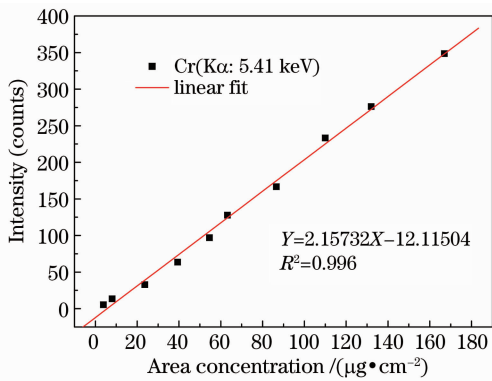


图3 Cr 的 $K\alpha$ 特征谱线积分荧光强度随 Cr 元素面积浓度变化的校正曲线

Fig.3 Calibration curve of the fluorescence integral intensity of Cr $K\alpha$ characteristic spectral line with Cr element area concentration

3.3 加标回收实验研究

对实验室水龙头出来的自来水水样按上述实验方法进行加标回收实验研究,图4为加标回收实验过程中自来水水样 XRF 光谱的变化情况。从图4可以看出,与空白自来水水样的 XRF 光谱相比,当自来水水样中分别加入不同质量浓度的 Cr 元素标准溶液后,测得的 XRF 光谱中,只有 Cr 元素的 $K\alpha$ 谱线和 $K\beta$ 谱线的荧光强度有所变化,而自来水水样中其他谱线的荧光强度都保持不变,说明自来水水样中所含的其他元素对 Cr 元素 XRF 光谱的测量没有干扰和影响。将实验室水龙头出来的自来水水样中 Cr 元素的加标回收实验结果列于表2中,从表2可以看出,加标回收实验的回收率在 93.85%~101.95%之间,相对标准偏差小于 2%。说明本方法具有非常好的准确性和精密度,可用于实际水样中重金属 Cr 元素的分析与检测。

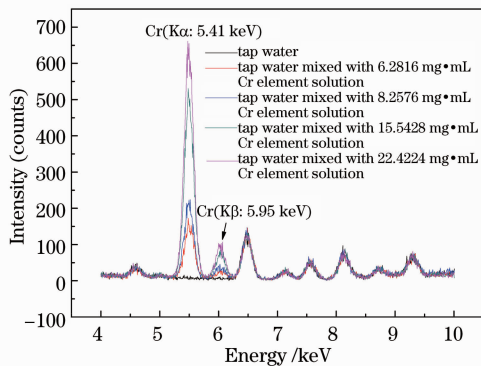


图4 实验室水龙头出来的自来水水样加标回收实验中 XRF 光谱的变化情况

Fig.4 Changes of XRF spectra in the spiked recovery experiments on laboratory faucet tap water samples

表2 实验室水龙头出来的自来水水样加标回收实验结果

Table 2 Laboratory faucet tap water samples spiked recovery experimental results

Sample	Added / ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Found / ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Recovery / %	RSD / %
1	6.2816	6.1742	98.29	1.9
2	8.2576	7.7496	93.85	1.62
3	15.5428	15.0562	96.87	1.54
4	22.4224	22.8586	101.95	1.6

4 结 论

针对重金属 Cr 元素薄膜法 XRF 光谱分析中所需的滤膜进行了选择研究,结果表明重金属 Cr 元素在亲水性聚四氟乙烯滤膜上富集具有较好的均匀性,并且进行 XRF 光谱测量时具有较好的灵敏度。因此采用亲水性聚四氟乙烯滤膜对不同质量浓度的 Cr 元素进行富集并进行 XRF 测量,所获得的 Cr 元素 $K\alpha$ 特征谱线荧光积分强度与 Cr 元素的面积浓度之间具有非常好的线性关系。对实验室水龙头出来的自来水水样进行加标回收实验,较好的回收率及精密度表明以亲水性聚四氟乙烯滤膜为富集滤膜的薄膜法 XRF 光谱分析法能够非常好地应用于实际水样中重金属 Cr 元素的定量分析与检测。

参 考 文 献

- Frederick J Antosz, Yanqiao Xiang, Angel R Diaz, *et al.*. The use of total reflectance X-ray fluorescence (TXRF) for the determination of metals in the pharmaceutical industry [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2012, 62: 17-22.
- Peng Yuanzhen, Huang Yongming, Yuan Dongxing, *et al.*. Rapid analysis of heavy metals in coastal seawater using preconcentration with precipitation/co-precipitation on membrane and detection with X-ray fluorescence [J]. *Chinese J Analytical Chemistry*, 2012, 40(6): 877-882.
- Ye HuaJun, Liao Xinfeng, Guo Shengliang, *et al.*. Development and application of continuous atmospheric heavy metals monitoring system based on X-ray fluorescence [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 518-523: 1510-1515.
- Maria Jesus Gutierrez-Gines, Jesus Pastor, Ana Jesus Hernandez. Assessment of field portable X-ray fluorescence spectrometry for the in situ determination of heavy metals in soils and plants [J]. *Environ Sci; Processes Impacts*, 2013, 15(8): 1545-1552.
- Yang Mingtai, Wu Lunqiang, Yang Guangwen, *et al.*. The sample preparation by mylar-filter paper for XRFA [J]. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2010, 30(7): 964-966. 杨明太, 吴伦强, 杨光文, 等. XRFA 聚脂薄膜-滤纸试样制备 [J]. *核电子学与探测技术*, 2010, 30(7): 964-966.
- Ji Ang, Zheng Nan, Wang Hejin, *et al.*. Determination of composition in PM10 aerosols by high-energy polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(5): 528-535. 吉昂, 郑南, 王河锦, 等. 高能偏振能量色散-X射线荧光

- 光谱法测定 PM₁₀ 大气颗粒物的组成[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 528-535.
- 7 Pedro R Aranda, Leandro Colombo, Ernesto Perino, *et al.*. Solid-phase preconcentration and determination of mercury(II) using activated carbon in drinking water by X-ray fluorescence spectrometry [J]. X-Ray Spectrom, 2013, 42(2): 100-104.
- 8 Chang Jianping, Yang Shuzhen, Tie Liyun. Analysing the rare earth elements Dy, Tb & Fe by XRFs with the polyester film filterpaper[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1995, 17(3): 33-35.
常建平, 杨淑珍, 铁丽云. X射线荧光光谱滤纸片法分析稀土元素 Dy, Tb 及 Fe [J]. 武汉工业大学学报, 1995, 17(3): 33-35.
- 9 Jing Zhaozheng, Zhang Boyi, Liu Xuezhen. Determination of W and Sn by paper substrate-XRFA [J]. Rock and Mineral Analysis, 1990, 9(4): 272-273.
荆照政, 张博仪, 刘雪珍. 滤纸薄片-X射线荧光光谱法测定钨和锡[J]. 岩矿测试, 1990, 9(4): 272-273.
- 10 Zhang Wei, Zhang Yujun, Chen Dong, *et al.*. Application of internal standard to analysis of the metal Ni element in soils by X-ray fluorescence spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(4): 1123-1126.
章 炜, 张玉钧, 陈 东, 等. 内标法在土壤重金属镍元素 X 荧光分析中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(4): 1123-1126.
- 11 Ji Ang, Tao Guangyi, Zhuo Shangjun, *et al.*. XRF Spectral Analysis [M]. Beijing: Science Press, 2003. 111. 135.
吉 昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 111. 135.
- 12 Zhang Rong, Zhang Yujun, Zhang Wei, *et al.*. Measurement and analysis of lead in soil using X-ray fluorescence spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(2): 554-557.
张 荣, 张玉钧, 章 炜, 等. 土壤重金属铅元素的 X 射线荧光光谱测量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(2): 554-557.
- 13 Zhang Wei, Zhang Yujun, Chen Dong. Quantitative analysis of nichel in soil samples using X-ray fluorescence spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(1): 013002.
章 炜, 张玉钧, 陈 东. 土壤重金属镍元素的 X 射线荧光定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(1): 013002.
- 14 Teng Yuepeng, Sun Tianxi, Liu Zhiguo, *et al.*. Application of slightly focusing X-ray lens in source apportionment of aerosol particles [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(5): 1527-1530.
滕玥鹏, 孙天希, 刘志国, 等. X 射线微会聚透镜在大气颗粒物源解析中的应用[J]. 光学学报, 2010, 30(5): 1527-1530.
- 15 Zhou Henggang, Deng Sijuan. Simultaneous determination of Pb, Cr, Cd and Hg in paints by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(5): 29-31.
周衡刚, 邓思娟. 能量色散 X 射线荧光光谱法同时测定涂料中的铅、铬、镉、汞[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(5): 29-31.

栏目编辑: 史 敏