

火花源质谱法分析大气飘尘

吴明嘉 王子树 董万堂

飘尘是大气中粒径在 $1 \times 10^{-2} \sim 10$ 微米的悬浮粒子。其来源有自然源和人工源两种。自然源产生的飘尘中的金属元素含量接近地表成分^[1]；人工源产生的飘尘中金属元素含量远高于地表中的含量，种类变化大，地区差值大。通过对飘尘中痕量元素的分析既可以研究自然界这些物质的迁移规律，也可以研究污染物的迁移并估计空气污染程度，确定污染源。

国外飘尘中元素成分分析一直是监测大气的重要项目之一。多种分析技术应用于飘尘的成分分析。SSMS法也有少量报道。^[2、3、4]

本文提出了用火花源质谱法分析飘尘中29种痕量元素的定量测定方法。

火花源质谱法灵敏度高，消耗样品少，对绝大多数元素有相近的灵敏度，样品前处理简单，分析速度快，又是多元素分析技术。飘尘中的元素含量在 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 克/米³。样品灰化后的灰分在 1~4 毫克左右，火花源质谱法对于解决飘尘这类少量样品多元素分析是很有力的工具。缺点是精确度不够好。

本方法采用T形电极技术，用铝粉做增量剂，可对 1 毫克的灰分进行分析。在分析方法上仔细研究了各种干扰及其消除方法并且由于采用单曝光法，离子束切割技术，分段曝光和扣除背景等处理，与文献相比，分析精度改善10~25%。

实 验 部 分

采样 分析样品由吉林市环保局监测站大气室提供，用 KB-120 型空气采样泵（崂山电子仪器实验所）采样。薄膜滤纸直径 9 厘米，取样流量120升/分，取样时间30分钟，取样体积 3.6米³，飘尘量在5.4~13毫克左右。

样品灰化 采集在薄膜滤纸上的飘尘样品放在一玻璃载片上，放入自己组装的低温灰化装置中，灰化30~60分钟。^[5]

测定方法

1. 电极制备

灰化后样品量为 1~9 毫克，平均 4 毫克。用300目 99.999% 高纯铝粉作增量剂。在正压（大约 5 毫米水柱）手套箱中把样品与铝粉按重量比1:5混合加入内标溶液V、Lu100ppm（对样品），在红外灯下烘干，研磨30分钟，装入T形电极^[6]，在 4100 公斤/厘米²压力下压制成分析用电极。

2. 仪器和操作条件

表1 仪器和 操作 条件

仪器	AEI MS702	
操作条件	磁流 300mA	加速电压 18.2kV
	分析器真空 10^{-7} 托	源真空 10^{-6} 托
	火花电源电压 240V的40%	火花重复频率 300, 100
	火花脉冲宽度 200, 100	曝光范围 $500 \sim 1 \times 10^{-3}$ nc
	1 cm以下的曝光量用离子束切割器	
检测器	ILFORD Q2干板	

因为进行多元素分析, 希望被测元素都在干板乳剂特性曲线的直线范围内进行测定, 所以每个样品都分段进行曝光。把干板在 $m/z=80$ 处分开, 在较长的一块板上分析高质量端的元素; 在较短的一块板上记录低质量端元素的谱线。这样可以避免大曝光量时主元素离子流产生很强的连续背景和电晕背景干扰高质量端元素的测定。

感光板处理后用东德蔡司测微光度计-GIBI记录器对感光板进行光度测量, 记录所测谱线的透过率。

3. 标准物质的选择

用火花源质谱法进行定量分析需要一个校正因子——相对灵敏度因子。这是用一已知浓度的标准参考物质求出的。要求标准物与分析样品的主要成分相近。

飘尘经过灰化除去有机物以后, 其中大部分元素的组成是接近地壳值的。所以我们采用USGS的标样G-2 (花岗岩) 作标样。同时在分析中要加入五倍于样品的高纯铝粉, 由于铝粉的存在, 进一步减小了G-2与飘尘灰分之间的基体差别。

4. 感光板计算

为从相应的谱线透过率计算相对离子流强度, 必须知道干板的乳剂特性曲线, 其作法如下: 用钡的七个天然同位素的相应谱线的透过率根据 $\Delta = \lg(100/T - 1)$ 求出各条谱线的黑度 Δ 。以黑度和同位素丰度的对数拟合出每块干板的乳剂特性曲线, 即求出下式中a、b值。

$$\Delta = b \lg E + a$$

由于同一元素各同位素丰度与其相对离子流强度成比例。钡的七个同位素丰度从0.1~70%, 所以其相对离子流强度是已知的。在大多数样品中存在足够量的钡, 每次曝光总可以有几条同位素谱线能以合适的透过率进行测量, 所以可以对每块干板进行校正。^[7]

背景和被测元素谱线的强度通过各自的透过率从乳剂特性曲线上求出。以净线的强度代入下式^[6]:

$$C_x = \frac{E_x'}{E_s'} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{r_s}{r_x} \cdot \frac{m_x}{m_s} \cdot \frac{w_s}{w_p}$$

即可求出 C_x 。

式中: 下标X、S分别代表被测元素和內标元素; E、r、m分别为离子流强度, 同位素丰度, 原子量; R为相对灵敏度因子; W_s 为加入內标的重量(微克); W_p 为样品重量(克)

结 果 和 讨 论

1. 空白

将采样用的空白薄膜滤纸低温灰化后,灰分和飘尘样品一样处理,压制或电极,进行半定量分析。所得结果如下:

表2 空白滤纸半定量结果(微克/张)

元 素	1 [#]	2 [#]	元 素	1 [#]	2 [#]
B	7×10^{-3}	4×10^{-2}	Ni	1×10^{-2}	2×10^{-2}
F	3×10^{-1}	5×10^{-2}	Cu	5×10^{-2}	3×10^{-2}
Na	1	7×10^{-1}	Zn	3×10^{-1}	2×10^{-1}
Mg	1	2	Ga	6×10^{-3}	2×10^{-3}
P	5×10^{-3}	3×10^{-2}	Sr	5×10^{-2}	2×10^{-1}
K	7×10^{-1}	2	Rb	—	2×10^{-2}
Ca	8	6	Y	—	4×10^{-3}
Sc	2×10^{-3}	1×10^{-3}	Ag	—	1×10^{-2}
Ti	1×10^{-1}	2×10^{-1}	Sn	—	2×10^{-2}
V	3×10^{-3}	4×10^{-3}	Sb	4×10^{-2}	2×10^{-2}
Cr	4×10^{-2}	5×10^{-2}	Ba	—	6×10^{-1}
Fe	4×10^{-1}	7×10^{-1}	Pb	2×10^{-1}	6×10^{-1}

2. 干扰及干扰的校正

在表3中列出了测定用的谱线及在铝基体中无扰情况。

质谱定量分析中有两类干扰,一是连续背景的干扰(本实验中是通过分段曝光和扣除背景的强度来消除其影响的);二是具有相同质荷比的离子线的叠加干扰。

对于叠加干扰进行校正的基本假定是:(1)实验中测得的谱线强度是由干扰线的强度与被测元素的谱线的强度线性叠加的结果;(2)多同位素干扰元素的氧化物分子线或多电荷离子线之间的离子流强度比等于干扰元素的同位素丰度比^[8]。写成数学表达式为:

$$RI(m/z=x) = RI^xM + RI^xN$$

式中: M是被测元素; N是干扰元素; RI表示相对强度。

$${}^xN^{16}O^+ / {}^{\nu}N^{16}O^+ = {}^xN^+ / {}^{\nu}N^+$$

$${}^xN^{2+} / {}^{\nu}N^{2+} = {}^xN^+ / {}^{\nu}N^+$$

表4中列出了应用这两个假定对某些元素进行校正的例子。

在本工作中对钡、稀土元素的氧化物分子线进行了比较仔细的研究。

按照G-2的主成份,配制了一个合成基体,灼烧后加入各组稀土、钡溶液,烘干、灼烧两次,制成三种不同的样品。见表5。

在相同的操作条件下分析这三个样品,可以看到:

- (1) Ba、La、Ce、Pr、Nd的氧化物分子线有干扰;
- (2) 在250ppm以上时Gd、Tb有氧化物分子干扰; Sm、Eu、Dy无干扰。
- (3) 即使浓度大于250ppm, Ho、Er、Tm、Y、Lu也没检测到氧化物分子线的干扰。

所以在分析天然样品时只要考虑Ba、La、Ce、Pr、Nd的氧化物分子线的干扰即可。

表3 所用的测定线和铝基体中的干扰情况

元 素	质量数	干 扰 线	干 扰 程 度	校 正 方 法	元 素	质 量 数	干 扰 线	干 扰 程 度	校 正 方 法
Sc	45	$^{90}\text{Zr}^{2+}$	++		Sn	118	—	—	
Ti	47	—	—			120	—	—	
	49	—	—		Sb	121	—	—	
V	51	—	—			123	—	—	
Cr	52	$^{25}\text{Mg}^{27}\text{Al}^{+}$	++		Cs	133	—	—	
		$^{29}\text{Si}^{23}\text{Na}^{+}$	++		Ba	130, 132, 134	—	—	
		$^{26}\text{Mg}_2^{+}$	++			136, 137, 138	—	—	
	53	$^{26}\text{Mg}^{27}\text{Al}^{+}$	++			135	$^{27}\text{Al}^{+}$	+	
		$^{30}\text{Si}^{23}\text{Na}^{+}$	++		La	139	—	—	
Mn	55	—	—		Ce	140	—	—	
Fe	57	—	—		Pr	141	—	—	
Co	59	—	—		Nd	142	$^{142}\text{Ce}^{+}$	+	差减
Ni	60	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^{+}$				143	—	—	
Cu	63	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^{+}$	} + 组校正			144	$^{144}\text{Sm}^{+}$	+	差减
	65	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^{+}$				145	—	—	
Zn	66	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^{+}$			Sm	147, 149	—	—	
Ga	71	—	—			152	$^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^{+}$	} ++ 组校正	
As	75	—	—		Eu	151	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^{+}$		
Rb	85	—	—			153	$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^{+}$		
	87	$^{87}\text{Sr}^{+}$	+	差减	Tb	159	$^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^{+}$	++	
Sr	86	—	—		Lu	175	—	—	
Y	89	—	—		W	182	—	—	
Zr	90	—	—		Pb	206	—	—	
	91	—	—			207	—	—	
Nb	93	—	—			208	—	—	
Mo	95	—	—		Bi	209	—	—	
Ag	107	—	—		Th	232	—	—	
	109	—	—						

—无干扰, +干扰弱, ++干扰中等, +++干扰严重

表4 对某些元素进行校正的例子

被干扰谱线	干扰谱线	校正方法
$^{63}\text{Cu}^+$	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	$\text{RI}^{63}\text{Cu}^+ = 2.563\text{RI}(m/z63) - 3.498\text{RI}(m/z65)$
$^{65}\text{Cu}^+$	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	
$^{66}\text{Zn}^+$	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	$\text{RI}^{66}\text{Zn}^+ = \text{RI}(m/z66) - 0.71\text{RI}(^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)$ $\text{RI}(^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+)$ 要在对Cu进行校正后, 由 $\text{RI}(m/z63)$ 减去 $\text{RI}(^{63}\text{Cu}^+)$ 得到
^{87}Rb	$^{87}\text{Sr}^+$	$\text{RI}(^{87}\text{Rb}^+) = \text{RI}(m/z87) - 0.71\text{RI}(^{86}\text{Sr}^+)$

表5 在合成基体中钨、稀土含量

样品号	杂质组成及含量(ppm)
1	Ba (1500), La (85), Ce (170) Pr (23) Nd (130)
2	Sm (290), Eu (260), Gd (380), Tb (280), Dy (300)
3	Ba (1500), Ho (300), Er (260), Tm (290), Yb (330) Lu (260)

3. 相对灵敏度因子

相对灵敏度因子(RSC)是质谱法定量分析中的一个校正因子。用它来校正不同的离子化效能、仪器传输效率, 各种被测元素对感光板的灵敏度等。表6中列出了用USGS标样

表6 相对灵敏度因子

元素	RSC	元素	RSC	元素	RSC
(F)	0.62	Zn	1.13	Nd	1.97
(Mg)	6.61	Ga	2.34	Sm	2.18
(Si)	1.38	*As	1.02	Eu	3.00
(P)	1.32	Rb	8.19	Lu	1.0
(K)	9.22	Sr	6.41	Pb	1.61
(Ca)	2.95	Y	2.50	Th	0.49
Sc	5.11	Zr	1.79	*Mo	1.80
Ti	1.23	Nb	1.85	*Ag	1.93
V	1	Ba	5.10	*Sn	2.45
Mn	1.13	Cs	9.94	*Sb	2.06
Fe	0.67	La	1.87	*W	0.55
Ni	3.28	Ce	2.50	*Bi	1.21
Cu	1.49	Pr	2.04		

注: *—用合成样品测得。

表7 分析精确度

元 素	G-2 相对偏差%	AGV-1 相对偏差%	元 素	G-2 相对偏差%	AGV-1 相对偏差%
(F)	69	44	Sr	6	13
(Mg)	13	29	Y	8	8
(Si)	47	67	Zr	25	4
(P)	59	37	Nb	8	13
(K)	31	19	Cs	9	16
(Ca)	8	32	Ba	7	9
Sc	10	13	La	12	7
Ti	10	8	Ce	8	9
Mn	8	12	Pr	9	19
Fe	25	14	Nd	7	5
Ni	12	15	Sm	6	—
Cu	4	19	Eu	29	—
Zn	25	32	Pb	7	8
Ga	16	11	Th	18	—
Rb	12	19	Sb	—	16

注：— 统计数值少于5

表8 用SEMS测定的AGV-1的含量与推荐值的比较

元 素	含 量 (ppm)		元 素	含 量 (ppm)	
	本 工 作	文 献		本 工 作	文 献
(F)	4.6×10^2	435	Rb	8.8×10	67
(Mg)	2.8×10^3	9.0×10^3	Sr	6.4×10^2	657
(Si)	1.3×10^5	2.76×10^5	Y	1.5×10	1.3
(P)	1.3×10^3	1.8×10^3	Zr	1.6×10^2	225
(K)	2.2×10^4	3.5×10^4	Nb	8.9	15
(Ca)	3.1×10^4	1.1×10^4	Cs	8.0×10^{-1}	1.4
Sc	5.8	13.4	Ba	1.0×10^3	1208
Ti	6.8×10^3	6190	La	3.6×10	35
(Cr)	5.0	12.2	Ce	6.0×10	63
Mn	9.8×10^2	763	Pr	7.6	7
Fe	5.9×10^4	4.4×10^4	Nd	3.0×10	39
Ni	5.9	18.5	Pb	2.7×10	35.1
Cu	28	59.7	Sb	3.4	4.5
Zn	1.2×10^2	84			
Ga	2.4×10	22			

注：AGV-1 推荐值取自1972年COMPILATION OF DATA ON USGS STANDARDS

G-2 和合成样品测定的相对灵敏度因子。

4. 精确度

分析时精确度受到火花条件、感光板检测、样品均匀性多种因素的影响。为减小小曝光时样品不均匀性的影响,在小曝光量时采用了离子束切割器。

表 7 中列出了用 G-2 测定相对灵敏度因子和测定 AGV-1 浓度时的相对偏差。

5. 准确度

方法的准确度取决于有效地减少干扰效应和 RSC 测定的准确度。用 USGS 标样 AGV-1 来考验本方法的准确度。表 8 中列出了本方法测定值和文献值。括号中的元素以半定量结果报出。这些结果是一个样品 6—8 次曝光获得的。

6. 应用实验

用本方法分析了吉林市环境保护局监测站大气室提供的飘尘样品。其中 0* 样品是清洁空气中飘尘样品作为对照。样品情况列于表 9。

表 9 飘尘样品情况

样品编号	0*	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*
取样体积	13.5	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
飘尘浓度 毫克/米 ³	0.24	1.37	3.65	2.73	2.98	1.96	3.42	1.54
灰分 毫克	1.3	4.4	9.7	3.0	5.8	1.7	4.6	1.9
有机物 %	61	38	26	70	46	76	63	66

飘尘分析结果列于表 10。在表 11 中列出了用本方法分析降尘的结果。

结 论

(1) 本方法测定 AGV-1 的浓度与文献值相比有较好的一致性。

(2) 本方法可以对污染空气和清洁空气中的飘尘进行痕量元素的分析。

(3) 用本方法介绍的技术: 单次曝光法, 分段曝光, 对每块干板进行校正, 扣除叠加干扰等, 分析方法精确度为 10~25%。

表10 飘尘样品分析结果 (微克/米³)

	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
Sc	6.5×10^{-4}	5.2×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.8×10^{-2}	5.3×10^{-3}	2.8×10^{-3}	1.3×10^{-2}	3.6×10^{-3}
Ti	3.1×10^{-1}	3.1	4.3	2.5	2.0	9.7×10^{-1}	2.8	8.7×10^{-1}
Mn	5.8×10^{-2}	3.0	5.1	1.1	3.1	1.8	6.8×10^{-1}	1.3×10^{-1}
Fe	3.0	2.8×10	4.0×10	3.8×10	3.6×10	3.0×10	3.9×10	7.1
Ni	1.6×10^{-2}	1.2×10^{-1}	2.4×10^{-1}	1.4×10^{-1}	1.0×10^{-1}	7.3×10^{-2}	7.2×10^{-2}	2.8×10^{-2}
Cu	7.3×10^{-3}	1.1×10^{-1}	1.9×10^{-1}	1.3×10^{-1}	1.7×10^{-1}	1.6×10^{-1}	8.5×10^{-2}	7.2×10^{-2}
Zn	2.6×10^{-2}	6.7×10^{-1}	2.9	3.2×10^{-1}	9.9×10^{-1}	3.5×10^{-1}	8.9×10^{-1}	3.8×10^{-1}
Ga	1.5×10^{-3}	1.8×10^{-2}	2.2×10^{-2}	3.0×10^{-2}	3.6×10^{-2}	1.6×10^{-2}	4.8×10^{-2}	1.6×10^{-2}
As	3.3×10^{-3}	4.1×10^{-2}	4.4×10^{-1}	1.5×10^{-1}	3.3×10^{-1}	5.7×10^{-2}	7.5×10^{-2}	2.0×10^{-2}
Rb	1.4×10^{-2}	1.3×10^{-1}	1.4	6.6×10^{-2}	3.1×10^{-1}	1.1×10^{-1}	6.2×10^{-1}	5.4×10^{-2}
Sr	4.4×10^{-2}	7.4×10^{-1}	3.2	3.2×10^{-1}	9.0×10^{-1}	4.1×10^{-1}	1.1	2.3×10^{-1}
Y	3.8×10^{-3}	4.0×10^{-2}	8.0×10^{-2}	1.3×10^{-2}	4.2×10^{-2}	1.0×10^{-2}	2.6×10^{-2}	2.2×10^{-2}
Zr	1.2×10^{-2}	2.5×10^{-1}	6.1×10^{-1}	1.3×10^{-1}	2.8×10^{-1}	8.7×10^{-2}	1.5×10^{-1}	3.8×10^{-2}
Nb	1.7×10^{-3}	2.4×10^{-2}	1.0×10^{-1}	1.2×10^{-2}	1.9×10^{-2}	1.0×10^{-2}	2.5×10^{-2}	1.4×10^{-3}
Mo	—	7.7×10^{-2}	4.4×10^{-1}	—	—	1.4×10^{-1}	—	—
Cs	7.2×10^{-4}	3.0×10^{-2}	1.2×10^{-1}	6.9×10^{-3}	1.6×10^{-2}	6.0×10^{-3}	1.6×10^{-2}	—
Ba	9.7×10^{-3}	1.5	4.9	7.9×10^{-1}	1.3	7.4×10^{-1}	1.2	1.2×10^{-1}
La	2.7×10^{-3}	4.8×10^{-2}	3.1×10^{-1}	2.4×10^{-2}	4.3×10^{-2}	1.4×10^{-2}	5.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
Ce	5.1×10^{-3}	8.1×10^{-2}	2.2×10^{-1}	5.7×10^{-2}	7.8×10^{-2}	2.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	1.9×10^{-2}
Pr	8.0×10^{-4}	1.2×10^{-2}	2.2×10^{-2}	2.0×10^{-2}	1.5×10^{-2}	—	6.4×10^{-3}	—
Nd	3.3×10^{-3}	3.4×10^{-2}	6.8×10^{-2}	1.0×10^{-2}	8.1×10^{-2}	—	4.2×10^{-2}	—
W	—	4.2×10^{-1}	3.8	—	1.8×10^{-1}	6.0×10^{-1}	—	—
Pb	9.8×10^{-2}	6.9×10^{-1}	8.5	3.7×10^{-1}	1.4	8.1×10^{-1}	1.2	3.0×10^{-1}
Bi	—	9.1×10^{-2}	4.8	2.8×10^{-2}	7.7×10^{-1}	8.7×10^{-2}	—	—
Ag	8.2×10^{-4}	2.6×10^{-2}	4.2×10^{-1}	7.3×10^{-2}	1.6×10^{-1}	2.6×10^{-2}	4.2×10^{-2}	8.9×10^{-3}
Sn	3.8×10^{-3}	1.5×10^{-1}	1.4	1.9×10^{-2}	1.6×10^{-1}	2.7×10^{-2}	3.2×10^{-2}	1.3×10^{-2}
Sb	8.1×10^{-3}	9.5×10^{-2}	1.4×10^{-1}	5.6×10^{-2}	7.0×10^{-2}	2.9×10^{-2}	5.8×10^{-2}	2.5×10^{-2}

表11 降尘样品分析结果

元 素	1 [#]	2 [#]	元 素	1 [#]	2 [#]
(F)	9.4×10^3	1.4×10^3	Y	6.0×10^2	3.5×10
(Mg)	4.5×10^2	5.1×10^3	Zr	3.2×10^2	1.9×10^2
(Si)	1.1×10^4	1.6×10^5	Nb	4.5×10	1.9×10
(P)	—	5.0×10^3	Mo	1.9×10^2	2.7×10^2
(K)	—	1.1×10^4	(Cr)	7.4×10^2	1.6×10^2
(Ca)	1.3×10^5	4.9×10^5	Ag	1.4×10	1.0×10
Sc	—	7.0	Sn	8.6×10	—
Ti	3.2×10^3	4.7×10^3	Sb	1.8×10^2	—
Mn	8.0×10^3	2.1×10^3	Cs	6.0	7.0
Fe	3.4×10^4	6.3×10^4	Ba	7.3×10^2	5.7×10^2
Ni	1.5×10^2	4.3×10	La	4.1×10	2.8×10
Cu	5.0×10	1.4×10^2	Ce	7.0×10	6.9×10
Zn	8.7×10^2	2.6×10^2	Pr	9.0	7.0
Ga	3.6×10	4.0	Nd	4.2×10	—
As	5.2×10	5.1×10	W	5.3×10^2	6.6×10^2
Rb	4.1×10^2	1.3×10^2	Pb	5.9×10^2	2.0×10^2
Sr	9.3×10^2	4.0×10^2	Bi	1.4×10	1.4×10

致谢：感谢吉林市环保局监测站大气室的马永才、李绪峰、朴春植等同志所提供的样品。

参考文献

- (1) K.A.Rahn, Atmospheric Environment, 10,597-601 (1976) .
- (2) 织田昌平ほか, 分析化学, 24(1), 66-68 (1975) .
- (3) 杉前昭好, 分析化学, 27(3), 169 (1978) .
- (4) R.Brown et al., Anal. Chem., 42(14), 1820-22 (1970) .
- (5) 吴明嘉等人, 低温氧等离子体灰化有机物质, 《质谱》1 (1982) .
- (6) 王雪树等人, 火花源质谱法分析岩石样品, 分析化学, 待发表.
- (7) A.M.Ure et. al., Analyst, 103,807-822 (1978) .
- (8) A.M.Ure et. al., Proc.Analyt.Div.Chem.Soc., 13,124 (1976) .