

高压粉末制样波长色散 X 射线荧光光谱法测定生物样品中 23 种元素

于兆水¹, 张勤¹, 李小莉², 樊守忠¹, 潘晏山¹, 李国会¹

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000;

2. 天津地质矿产研究所, 天津 300170)

摘要: 应用 X 射线荧光光谱法(XRF)分析生物样品时,采用传统低压粉末制样方法(压强 220 ~ 440 MPa)难以将样品压制符合测定需要的样片,样片表面粗糙,粉末容易脱落,污染 XRF 仪器样品室,影响仪器的长期稳定性。本文采用高压粉末制样方法在 1760 MPa 下压制则完全克服了低压制样的弊端,制备的样片表面光滑、致密,大幅改善了制样重现性,5 次制样重现性为 0.1% ~ 2.6%,且降低了仪器的维护成本。在此基础上,建立了波长色散 X 射线荧光光谱法直接测定生物样品中 23 种微量元素(Al、Ca、Cl、K、Mg、Na、P、S、Si、Ba、Br、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Rb、Sr、Ti、V、Zn)的分析方法,采用经验系数法、散射线内标法和峰背景作内标校正基体效应,大部分元素的方法精密度提高至 0.4% ~ 11.3%,检出限为 0.08 ~ 140.96 $\mu\text{g/g}$ 。经国家一级生物标准物质验证,表明方法准确可靠,能满足日常分析要求。

关键词: 生物样品; 微量元素; 高压粉末制样; 波长色散 X 射线荧光光谱法; 基体效应

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** A

生物样品中元素含量的分析方法有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)^[1]、电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)^[2-3]、原子吸收光谱法(AAS)^[4]、原子荧光光谱法(AFS)^[5]等。采用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定生物样品中多种元素也时有报道,但均是采用低压粉末制样^[6-11]。本课题组从 20 世纪 90 年代就开展了 XRF 测定植物样品中多元素分析方法的研究^[12-14],开拓性地采用土壤标准物质或高纯试剂和微晶纤维素模拟配制植物标准物质,弥补了植物标准物质数量的不足,建立了 25 种元素的分析方法,并应用于实际样品分析中,适合于元素含量较高的样品测量。但是由于采用低压(压强 220 ~ 440 MPa)粉末制样,难以将生物样品压制符合测定需要的样片,所制样片表面粗糙、疏松,粉末容易脱落,对 XRF 仪器样品室污染严重,影响仪器的长期稳定性,特别是下照射型 XRF 仪器对测定结果影响较大,需要经常清理样品室,加大了分

析成本。

鉴于传统低压制样存在的缺陷,本课题组研制了高压制样新技术(专利申请号:201310125772.5),采用自行研制的高压模具(专利号:ZL201020642764.8)在 1760 MPa 压力下直接压制各种类型的生物样品,所制样片表面光滑、致密,较好地解决了压制样片表面粗糙、疏松,粉末容易脱落的难题,建立了波长色散 X 射线荧光光谱法直接测定生物样品中 23 种微量元素(Al、Ca、Cl、K、Mg、Na、P、S、Si、Ba、Br、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Rb、Sr、Ti、V、Zn)的分析方法,分析结果重现性得以大幅改善,降低了方法检出限,提高了方法精密度和准确度。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Axios Advanced 型波长色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司),超尖锐薄铍窗铑靶 X 光管,功

收稿日期: 2013 - 08 - 11; 修回日期: 2014 - 10 - 28; 接受日期: 2014 - 11 - 12

基金项目: 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所基本科研业务费项目(AS2012J02); 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ05007606)

作者简介: 于兆水,教授级高级工程师,现从事 X 射线荧光光谱、氢化物发生原子荧光光谱、电感耦合等离子体质谱/光谱、原子吸收光谱等分析方法技术研究。E-mail: yzs2006@163.com。

率4.0 kW,最大管压66 kV,最大管流160 mA,分析软件SuperQ5.0A,68个进样位。

YAW-3000D型微机控制电液伺服压力试验机,最高压力3300 MPa。

不同类型的生物样品,元素含量变化范围非常大,例如Fe的含量范围为6.3~14503 $\mu\text{g/g}$,Na为0.001%~2.17%。因此,必须对每种元素的分析条件进行仔细选择,特别是要适当增加微量元素的测量时间来提高分析准确度。被测元素具体的测量条件见表1。

表1 XRF仪器分析条件

Table 1 Working conditions of elements by XRF instrument

元素	分析线	分析晶体	准直器 (μm)	探测器	电压 (kV)	电流 (mA)	2 θ ($^\circ$)	背景 ($^\circ$)	PHA	
									LL	UL
Cl	K α	Ge 111-C	550	Flow	30	120	92.7540	1.8174	27	73
S	K α	Ge 111-C	550	Flow	30	120	110.6194	1.9288	27	73
P	K α	Ge 111-C	550	Flow	30	120	140.9836	1.8828	27	72
Al	K α	PE 002-C	550	Flow	30	120	144.9720	2.2774	26	74
Si	K α	PE 002-C	550	Flow	30	120	109.1146	2.2478	26	75
Mg	K α	PX1	550	Flow	30	120	22.4154	2.1348	26	74
Na	K α	PX1	550	Flow	30	120	27.0702	2.3548	25	74
K	K α	PX10	150	Flow	30	120	136.6580	3.1826	31	69
Ca	K α	PX10	150	Flow	30	120	113.1406	1.7688	32	69
Ti	K α	PX10	150	Flow	40	90	86.1630	1.9130	36	66
Ba	L α	PX10	150	Flow	40	90	87.1962	1.4600	33	64
Cr	K α	PX10	150	Duplex	60	60	69.3442	1.4420	12	67
V	K α	PX10	150	Duplex	60	60	76.9348	1.3334	11	66
Co	K α	PX10	150	Duplex	60	60	52.8008	1.2536	16	66
Cu	K α	PX10	150	Duplex	60	60	45.0272	0.4804	19	66
Fe	K α	PX10	150	Duplex	60	60	57.5218	1.4472	15	68
Mn	K α	PX10	150	Duplex	60	60	62.9972	1.5536	14	68
Ni	K α	PX10	150	Duplex	60	60	48.6372	-0.6842	19	62
Rb	K α	PX10	150	Hiper Scint	60	60	26.5814	0.4576	20	78
Pb	L β 1	PX10	150	Hiper Scint	60	60	28.2408	0.5944	22	75
Zn	K α	PX10	150	Hiper Scint	60	60	41.7896	0.7828	21	78
Br	K α	PX10	150	Hiper Scint	60	60	29.9456	-0.4110	21	75
Sr	K α	PX10	150	Hiper Scint	60	60	25.1414	0.5098	21	78
Rh	K α -C	PX10	150	Hiper Scint	60	60	18.4798	-	26	73

注:PHA为脉冲高度分析器,LL为分析下限,UL为分析上限。

1.2 样品制备

样品制备采用粉末压片法。称取经105 $^\circ\text{C}$ 烘干的生物样品6.0 g,放入模具内拨平,用6.0 g低压聚乙烯镶边垫底。采用专利高压制样技术(专利申请号为201310125722.5)升压至1760 MPa,保压30 s,压制成试样内径为32 mm,外径40 mm的圆片。标记样品编号,置于干燥器内保存待测。

1.3 校准样品

选用国家一级生物成分分析标准物质 GBW

10010~GBW 10028(GSB-1~GSB-30)作为标准样品绘制校准曲线,标准样品中各元素的含量范围见表2。本项目建立的分析方法主要是针对基体和元素含量与标准物质接近的生物样品。

表2 标准物质中元素含量范围

Table 2 Concentration range of elements in standard materials

元素	含量范围 ($\mu\text{g/g}$)	元素	含量范围 (%)
Ba	0.24~98	Al	0.003~2.00
Br	0.27~92	Ca	0.022~4.20
Co	0.01~0.63	Cl	0.018~3.54
Cr	0.13~2.6	K	0.002~3.36
Cu	0.51~52	Mg	0.014~0.552
Fe	7.8~1450	Na	0.0077~2.17
Mn	0.51~1170	S	0.11~4.19
Ni	0.10~5.4	Si	0.013~1.10
Pb	0.07~11.1	P	0.014~1.17
Rb	0.06~89		
Sr	0.51~213		
Ti	3.3~102		
V	0.06~4.2		
Zn	11.1~211		

2 结果与讨论

2.1 高压粉末制样实验

XRF日常分析的主要过程是制样、测量和数据处理。现代XRF仪的测定和数据处理都是在计算机控制下自动进行,不需要操作者过多干预。仪器长期综合稳定性小于0.05%。然而,在实际样品分析中,分析重现性远远超过0.05%,甚至达到10%以上。因此制样是XRF分析的重要环节,更是影响XRF分析准确度和重现性的主要因素。

高压制样技术克服了传统低压制样的缺陷,在1760 MPa压力下所制样片表面光滑、致密,完全消除了粉末脱落现象,并能在一定程度上提高准确度,降低检出限^[15]。采用国家一级生物标准物质GBW 10020(GSB-11,柑橘叶)进行试验,选用GBW 10020是因为其在低压下(440 MPa)也能制备成符合测定要求的样片。由表3可以看出,与低压制样(440 MPa)相比,高压制样(1760 MPa)的重现性得以大幅改善,5次制样重现性为0.1%~2.6%;并且,大多元素的测定灵敏度也比低压时高1%~3%。

2.2 基体效应及谱线重叠干扰校正

生物样品主要是由C、H、O、N等轻元素组成,基体的平均原子序数较小,X射线散射效应明显,采用内标校正法具有一定补偿作用,校正结果见表4。

表 3 高压和低压制样重现性的比较
Table 3 Comparison of reproducibility using high pressure (1760 MPa) and low pressure (440 MPa)

元素	1760 MPa(高压制样)		440 MPa(低压制样)		$\frac{I_{1760\text{ MPa}}}{I_{440\text{ MPa}}}$
	荧光强度平均值 (kcps)	RSD (%)	荧光强度平均值 (cps)	RSD (%)	
Al	7.766	0.6	7.635	1.5	1.02
Ba	0.339	0.8	0.337	0.9	1.01
Br	9.364	0.3	9.260	0.4	1.01
Ca	194.450	0.1	193.085	0.2	1.01
Cl	3.467	0.5	3.464	1.2	1.00
Co	0.288	0.7	0.281	1.4	1.03
Cr	0.556	0.4	0.548	0.9	1.02
Cu	0.837	0.4	0.825	0.7	1.01
Fe	5.597	0.2	5.486	0.2	1.02
K	31.300	0.1	31.140	0.3	1.01
Mg	14.424	0.2	14.167	0.3	1.02
Mn	0.379	0.5	0.374	1.3	1.01
Na	0.559	1.8	0.555	2.8	1.01
Ni	0.327	0.8	0.321	1.0	1.02
P	28.754	0.2	28.251	0.4	1.02
Pb	12.081	0.5	11.910	0.8	1.01
Rb	13.935	2.6	14.164	6.2	0.98
S	76.236	0.2	75.245	0.2	1.01
Si	20.906	0.3	20.765	1.1	1.01
Sr	69.957	0.5	69.433	0.5	1.01
Ti	0.409	0.9	0.404	1.1	1.01
V	0.350	0.5	0.341	0.8	1.03
Zn	3.038	0.5	3.009	0.7	1.01

表 4 内标的影响
Table 4 Effects of internal standard

RMS			RMS			
元 素	无内标	Rh K α 康普顿 作内标	元 素	无内标	Rh K α 康普顿 作内标	
Al	0.01605	0.00741	0.02321	Cr	0.00004	0.00002
Ca	0.09714	0.04875	0.02054	Cu	0.00019	0.00005
Cl	0.02930	0.04319	0.01777	Fe	0.00571	0.00231
K	0.26352	0.04592	0.22314	Mn	0.00072	0.00014
Mg	0.01100	0.02270	0.04761	Ni	0.00002	0.00001
Na	0.03162	0.06373	0.06579	Pb	0.00014	0.00003
P	0.03754	0.02680	0.04040	Rb	0.00019	0.00006
S	0.02710	0.06146	0.22249	Sr	0.00067	0.00016
Si	0.02050	0.01638	0.03431	Ti	0.00029	0.00029
Ba	0.00052	0.00021	0.00023	V	0.00002	0.00001
Br	0.00007	0.00002	0.00002	Zn	0.00047	0.00014
Co	0.00001	0.00001	0.00001			

表 4 中 RMS 是评价回归曲线优劣的指标,RMS 值越小,表明校准回归曲线越好。RMS 计算公式:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n-k} \sum (C_{chem} - C_{calc})^2}$$

式中: n 为标样个数 k 为计算系数的个数, C_{chem} 为标准值, C_{calc} 为计算值。

由表 4 可以看出,Rh K α 康普顿作内标不仅对 Ba、Br、Co、Cr、Mn、Ni、Rb、Zn 等微量元素具有校正作用,而且对 K、Al、P、Si、Fe 等常量元素也具有明显

的补偿作用。Ca、Cl、Cu、Ti、V 等元素则需采用背景作内标才能获得较好的补偿作用。Mg、Na、S 不需内标即可获得比较好的标准曲线。

在用内标校正标准曲线的同时,结合经验 α 系数法校正基体效应,才能获得较好的校正效果,本法是使用帕纳科公司 SuperQ 软件所带的综合数学公式校正基体效应,公式为:

$$C_i = D_i - \sum L_{im} \times Z_m + E_i R_i (1 + \sum_{j \neq i}^N \alpha_{ij} \times Z_j + \sum_{j=1}^N \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{ij} \times C_i} \times Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \gamma_{ijk} \times Z_j \times Z_k)$$

式中: C_i 为校准样品中分析元素 i 的含量(在未知样品分析中为基体校正后分析元素 i 的含量); D_i 为分析元素 i 的标准曲线的截距; L_{im} 为干扰元素 m 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; Z_m 为谱线重叠干扰元素; E_i 为分析元素 i 标准曲线的斜率; R_i 为分析元素 i 的计数率(或与内标的强度比值); Z_j 、 Z_k 为共存元素的含量或计数率; N 为共存元素的数目; α 、 β 、 γ 、 δ 为校正基体效应的因子; i 为分析元素; m 为干扰元素; j 和 k 为共存元素。

2.3 方法检出限

各分析元素的理论检出限(LOD)按下式进行计算(对于 95% 的置信度):

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

式中: m 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率; t 为峰值和背景的总测量时间(s)。

理论检出限的计算没有考虑基体因素,更没有考虑制样过程的影响,因此计算出的元素检出限与实际能报出的结果会有较大差别。为了克服上述缺点,选用含量接近于检出限的标准物质,制备 12 个样片,按表 1 中的测量条件测定,计算出标准物质中含量最低的元素所对应的 12 次测定的相对偏差 σ ,将其乘以 3 即为本方法的检出限,采用此法计算出来的检出限与实际能报出的结果基本相同。

表 5 为高压制样(1760 MPa)和传统低压制样(440 MPa)的检出限的比较,可以看出高压制样的检出限大多优于低压制样的检出限。

2.4 方法精密度

选取生物标准物质重复制备 12 个样片,按表 1 的测量条件分别对 12 个样片进行测量,将所得的结果进行统计。由表 6 的数据可知,元素 Al、Ca、Cl、K、Mg、Na、S、Si、P、Cu、Fe、Mn、Rb、Sr、Ti、Br、Ba、Zn、V 的精密度为 0.4% ~ 11.3%; 而元素 Co、Cr、Ni、Pb 由于含量较低,精密度稍差(2.2% ~ 26.2%),基本上能满足分析要求。

表 5 方法检出限

Table 5 Detection limits of the method

元素	1760 MPa	440 MPa	元素	1760 MPa	440 MPa
	高压制样 检出限(μg/g)	低压制样 检出限(μg/g)		高压制样 检出限(μg/g)	低压制样 检出限(μg/g)
Al	12.99	14.56	Cr	0.26	0.26
Ca	8.29	10.29	Cu	0.21	0.21
Cl	22.78	25.3	Fe	0.53	0.55
K	8.29	11.2	Mn	0.52	0.55
Mg	12.99	15.12	Ni	0.23	0.22
Na	28.28	31.53	Pb	0.14	0.13
P	12.99	15.45	Rb	0.17	0.16
S	14.79	16.15	Sr	0.16	0.18
Si	140.96	145.52	Ti	0.81	0.88
Ba	1.37	1.45	V	0.08	0.08
Br	0.28	0.32	Zn	0.43	0.42
Co	0.10	0.11			

表 6 方法精密度

Table 6 Precision tests of the method

元素	GBW 10015 (菠菜)		GBW 10020 (柑橘叶)		GBW 10021 (豆角)	
	测定值 (%)	RSD (%)	测定值 (%)	RSD (%)	测定值 (%)	RSD (%)
Al	0.061	2.0	0.115	1.3	0.041	2.9
Ca	0.618	0.6	4.443	0.1	0.683	0.5
Cl	1.117	0.4	0.03	1.5	0.142	0.9
K	2.445	0.4	0.727	0.2	2.312	0.5
Mg	0.552	0.4	0.232	0.4	0.336	0.5
Na	1.485	0.7	0.018	6.4	0.067	3.0
P	0.326	0.3	0.146	0.4	0.365	0.4
S	0.473	0.4	0.398	0.3	0.174	0.4
Si	0.216	2.0	0.416	2.4	0.227	3.0
元素	测定值 (μg/g)	RSD (%)	测定值 (μg/g)	RSD (%)	测定值 (μg/g)	RSD (%)
Ba	8.56	11.1	100.82	2.0	10.37	11.3
Br	9.82	0.7	3.11	3.3	0.64	7.0
Co	0.18	14.8	0.26	19.1	0.21	26.0
Cr	1.45	15.3	1.18	22.6	0.69	26.2
Cu	8.22	1.3	6.64	1.1	9.22	1.1
Fe	545.81	2.0	469.31	1.5	325.69	2.4
Mn	40.52	0.8	29.33	1.4	29.6	1.3
Ni	0.92	10.4	1.0	15.3	4.22	2.2
Pb	10.19	5.8	9.17	4.6	0.9	15.5
Rb	28.97	0.3	3.5	4.5	9.45	0.8
Sr	83.55	0.2	170.11	0.2	55.61	0.5
Ti	29.96	2.1	37.3	1.6	16.45	5.7
V	0.8	7.3	1.23	3.2	0.45	10.7
Zn	34.37	0.9	18.45	2.2	31.42	2.8

2.5 方法准确度

选取未参加曲线校准的 2 个生物标准物质重复制备 2 个样片,按表 1 的测量条件分别对 2 个样片进行测量,将所得的结果与标准值进行比较。由表 7 中的数据可知,除 Cr、Pb 的相对误差稍大外,其余元素的相对误差均小于 12%,表明本方法的准确度能满足分析要求。

表 7 方法准确度

Table 7 Accuracy tests of the method

元素	GBW 10023(紫菜)			GBW 10052(绿茶)		
	测定值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)	测定值 (%)	标准值 (%)	相对误差 (%)
Al	0.487	0.49	0.61	0.132	-	-
Ca	0.142	0.153	7.19	1.13	1.21	6.61
Cl	2.709	2.8	3.25	0.053	0.056	5.36
K	3.295	3.36	1.93	1.573	1.55	-1.48
Mg	0.404	0.4	-1.00	0.221	0.22	-0.45
Na	1.485	1.55	4.19	0.01	0.01	0.00
P	0.564	0.585	3.59	0.272	0.28	2.86
S	2.219	2.26	1.81	0.416	0.42	0.95
Si	0.848	0.83	-2.17	0.281	0.26	-8.08
元素	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	相对误差 (%)	测定值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	相对误差 (%)
Ba	11.251	10.4	-8.18	40.368	41	1.54
Br	92.058	92	-0.06	3.169	2.9	-9.28
Co	0.572	0.63	9.21	0.284	0.3	5.33
Cr	2.068	2.4	13.83	1.191	0.92	-29.46
Cu	11.278	12.2	7.56	23.997	24	0.01
Fe	1440.285	1450	0.67	330.146	322	-2.53
Mn	63.514	68	6.60	1167.48	1170	0.22
Ni	2.492	2.25	-10.76	5.528	5.4	-2.37
Pb	1.952	2.05	4.78	2.026	1.6	-26.63
Rb	11.107	10.4	-6.80	89.105	89	-0.12
Sr	22.442	24	6.49	36.552	36	-1.53
Ti	90.812	92	1.29	20.743	21	1.22
V	4.009	4.2	4.55	0.671	0.6	-11.83
Zn	26.388	28	5.76	35.139	35	-0.40

3 结语

采用高压粉末压片制样克服了低压制样的局限,解决了粉末脱落问题,降低了 XRF 仪器维护成本;而且对生物样品能很好压制成型,压制的样片短时间内不会反弹,改善了生物样品的制样重现性,提高了方法精密度。结合经验系数法、散射线内标法和背景内标法校正基体效应,用 XRF 法测定生物样品中 23 种主次量元素,方法简便、灵敏、准确,已应用于实际样品分析中。

高压制样不仅适用于生物样品的制备,而且适用于其他各种类型样品,解决了黏结力较小的样品的制备问题(例如煤、矿石等),发展了固体制样技术,极大地扩展了 XRF 分析领域。

4 参考文献

[1] 于兆水,孙晓玲,张勤. 高压密闭消解-电感耦合等离子体光谱法测定生物样品中 13 种元素[J]. 理化检验(化学分册), 2009, 45(4): 406-409.

[2] 于兆水,张勤. 六极杆碰撞反应池等离子体质谱测定生物样品中痕量铬和钒[J]. 理化检验(化学分册), 2007, 43(1): 11-14.

[3] 陈杭亭,曹淑琴,曾宪津. 电感耦合等离子体质谱方法在生物样品分析中的应用[J]. 分析化学, 2001, 29

- (5): 593 – 600.
- [4] 饶竹, 李梅, 曹亚萍. 铈作基体改进剂石墨炉原子吸收法测定海洋生物样品中的痕量砷[J]. 岩矿测试, 1998, 17(1): 33 – 39.
- [5] 王媛, 袁倬斌. 微波消解 – 氢化物发生原子荧光法测定牡蛎壳中微量砷[J]. 分析测试学报, 2003, 22(1): 81 – 83.
- [6] 张彩霞, 孙忠, 叶建圣. 基于X射线荧光光谱法测定常见生物样品中常量和微量元素[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2): 272 – 276.
- [7] 刘玉纯, 梁述廷, 徐厚玲, 吴永斌. X射线荧光光谱法测定生物样品中氯硫氮磷钾铜锌溴[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 41 – 44.
- [8] Marguía E, Hidalgo M, Queralt I. Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60: 1363 – 1372.
- [9] Queralt I, Ovejero M, Carvalho M L, Marques A F, Llabrés J M. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques [J]. *X-Ray Spectrometry* 2005, 34: 213 – 217.
- [10] Ekinci N, Ekinci R, Polat R, Budak G. Analysis of trace elements in medicinal plants with energy dispersive X-ray fluorescence [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, 260(1): 127 – 131.
- [11] 李刚, 郑若锋. X射线荧光光谱法测定植物样品中12种元素含量[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(12): 1433 – 1440.
- [12] Li G, Fan S. Direct determination of 25 elements in dry powdered plant materials by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, 55(1 – 3): 75 – 80.
- [13] 鄢明才, 王春书编著. 地球化学标准物质的研制——植物光谱金[M]. 北京: 地质出版社, 1991: 87 – 90.
- [14] 李国会, 卜维, 樊守忠. X射线荧光光谱法直接测定动物肝中多种元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1991, 11(6): 49 – 50.
- [15] 张勤, 于兆水, 李小莉, 李国会. X射线荧光光谱高压制样方法和技术研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(12): 3402 – 3407.

Determination of 23 Elements in Biological Samples by Wavelength Dispersion X-ray Fluorescence Spectrometry with High Pressure Powder Pelleting Preparation

YU Zhao-shui¹, ZHANG Qin¹, LI Xiao-li², FAN Shou-zhong¹, PAN Yan-shan¹, LI Guo-hui¹

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;

2. Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, Tianjin 300170, China)

Abstract: In the determination of biological samples by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), sample powder pellets pressed by traditional sample preparation technique at 220 – 440 MPa are not compact and smooth, so the sample room of XRF instrument becomes contaminated by dropped sample powder, which can then influence long-term stability. Biological sample powder can be pressed into smooth and compact pellets using high pressure of 1760 MPa, therefore the sample preparation reproducibility is improved to 0.1% – 2.6% (RSD, $n=5$). A method for direct determination of 23 major and minor elements (Al, Ca, Cl, K, Mg, Na, P, S, Si, Ba, Br, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, V and Zn) in biological samples by Wavelength Dispersion X-ray Fluorescence Spectrometry was established on this sample preparation basis. The matrix effects can be corrected by using Rh-K α (from the X-ray tube target) Compton-scattered radiation and by using the background as the internal standard. The precision of the method is 0.4% – 11.3% (RSD) for most elements and the detection limits is 0.08 – 140.96 $\mu\text{g/g}$. The feasibility of the proposed method was tested by analyzing several national biological standard materials; the results obtained were consistent with the certified values.

Key words: biological sample; major and minor elements; high pressure powder pelleting preparation; Wavelength Dispersion X-ray Fluorescence Spectrometry; matrix effect