

# WD-XRF 测试牛肝粉中无机元素



王茜<sup>1</sup>, 冯流星<sup>1</sup>, 王军<sup>1</sup>, 刘亚轩<sup>2</sup>

1. 中国计量科学研究院, 北京 100029

2. 天津农学院, 天津 300384

**【摘要】** 以牛肝粉样品为载体, 评估了样品的粒径和样品取样量对使用波长色散-X 射线荧光光谱(WD-XRF)测量牛肝粉样品中元素含量结果的影响。在此基础上, 通过比较三种不同的样品制备添加方式, 建立了一种可行的、准确的、可计量溯源的 WD-XRF 测定生物基质样品中无机元素的方法。此外, 对 NIST 标准物质 SRM1577c(牛肝粉)中的 K、Na、Ca、Mg、Cu 和 Zn 元素进行方法验证, 所测元素均具有良好的线性, 测试结果均在不确定度范围内, 证明该方法准确、可靠, 可以在无基体匹配标准物质的情况下, 采用 WD-XRF 测定生物样品中无机元素含量。

**【关键词】** 波长色散-X 射线荧光光谱; 生物样品; 元素含量; 溯源; 准确测量

**DOI:** 10.12338/j.issn.2096-9015.2021.0662

**【引用本文】** 王茜, 冯流星, 王军, 等. WD-XRF 测试牛肝粉中无机元素 [J]. 计量科学与技术, 2022, 66(4): 63-66, 33.

## WD-XRF Test for Inorganic Elements in Bovine Liver Powder

WANG Qian<sup>1</sup>, FENG Liuxing<sup>1</sup>, WANG Jun<sup>1</sup>, LIU Yaxuan<sup>2</sup>

1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China

2. Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China

**【Abstract】** In this paper, the effects of sample particle size and sample volume on the results of WD-XRF measurement of elemental content in bovine liver powder samples were evaluated. A feasible, accurate, and measurably traceable method for the determination of inorganic elements in biological matrix samples by WD-XRF was established by comparing three different sample preparation additions. In addition, the method was validated for the K, Na, Ca, Mg, Cu, and Zn elements in the NIST standard reference materials 1577c, all elements showed good linearity, and the test results are within the uncertainty range, which proved that the method is accurate and reliable for the determination of inorganic elements in biological samples by the rapid WD-XRF method without matrix-matched standards.

**【Key words】** WD-XRF, biological matrix samples, elements content, traceable, accurate measurement

## 0 引言

波长色散-X 射线荧光光谱 (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WD-XRF) 在环境、地质、材料、冶金、铁矿等领域有着广泛的应用<sup>[1-8]</sup>, 可以对样品中的常量、微量元素实现快速分析。目前一般用标准曲线计算元素精确含量, 检出限可达  $10^{-6}$ , 具有快速、无损、多元素同时分析、分析范围广、结果稳定可靠以及操作简便等优点。

在 WD-XRF 测试中, 试样的颗粒度、组成、结构差异等均会对分析结果产生影响, 大大增加了定量分析的难度。多年来, 根据方法特点, 实验人员通

过采用不同样品前处理方法, 结合经验系数法、理论系数法、内标法等, 校正减小基体效应的影响<sup>[6]</sup>。玻璃熔融法和粉末压片法是通用的样品制备方法, 其操作简单、成本低, 但需要样品可高温灼烧或者有相同/相似的基体标准物质, 例如对于岩石、土壤等无机样品, 可以通过熔融法制样进样, 能较好的消除基体效应的影响<sup>[9-10]</sup>; 通过添加高纯试剂的方法自制标准, 采用粉末压片法制样, 也能得到较好的精密度和准确度<sup>[11]</sup>。还有一些前处理方法比较复杂, 如通过酸溶解样品, 加载于滤纸片上, 制成滤纸式样片进行测试<sup>[12]</sup>。以上制备方法中, 玻璃熔融法仅适

基金项目: 国家重点研发计划重点专项项目 (2017YFF0205801); 中国计量科学研究院重点领域基本科研业务费项目 (21-AKYZD2006-2)。

作者简介: 王茜 (1980-), 中国计量科学研究院副研究员, 研究方向: 化学计量、标准物质研究等, 邮箱: wangq@nim.ac.cn。

合可高温加热的样品测试;直接压片法的制样环节缺少溯源性控制;酸溶解样品由于采用加热酸解的方法,不能直接用于易挥发及有机生物样品的分析。根据 WD-XRF 的测试特点,最常用的校准方法是采用相同或者相近基体的国家有证标准物质制作标准曲线,可以极大程度的消除不同基体之间的测试效应,同时能够简单、快速的获得多元素的准确量值<sup>[11,13-14]</sup>。

对于因高温变性,不能采用熔融法制样以消除基体效应的生物样品,可采用相似基体的有证标准物质完成标准曲线的绘制,但是不同生物样品间常存在显著基质差异导致无法消除的基体效应。对于动物肝脏中无机元素的测定,目前普遍采用酸溶解等预处理方法,然后再进行仪器测定,这些方法准确度高,但费时且具有较高成本。

对于无匹配标准物质,且高温易挥发、变性的生物样品,需要通过其他方式获得可靠的 WD-XRF 测量结果。标准加入法是一种有效的、被广泛接受的基体校正的方法,本文以牛肝样品为载体,对标准加入法的制样方法进行评估,建立一种可溯源、可准确定量的 WD-XRF 测试生物样品中元素含量的方法。

## 1 实验仪器及样品

### 1.1 仪器

帕纳科 Axios max 波长色散 X 射线荧光光谱仪;北京众合创业科技发展有限公司 ZHY-601 型粉末压片机;美国 SPEX SamplePrep 公司液氮冷冻研磨机。

### 1.2 标准物质及样品

本文方法验证的是美国 NIST 的牛肝粉标准物质 SRM1577c;方法测试样品为中国计量科学研究院自制牛肝粉样品。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 称样量对测量结果的影响

压片法测试样品,样品取样量一般为 4 g 左右。本文比较了取样量分别为 3 g、3.5 g、4.5 g、5.5 g 时(10 g 硼酸固定剂),样品中 Mg、Cu、Zn、K 和 Fe 的 X 荧光信号。不同取样量样品对 X 荧光响应的差异见图 1。

通过比较不同称样量时待测元素对 XRF 的响应,发现称样量在 3~5.5 g 范围内,牛肝粉样品中

的 Mg、Cu、Zn、K、Fe 元素,对 XRF 的响应是一致的,差异可以忽略。以下实验中,称样均选择 4 g。

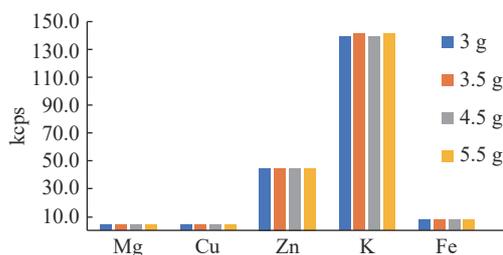


图 1 不同称样量对 X 荧光的响应  
Fig.1 Response to X-fluorescence at different weighing volumes

### 2.2 粒径对测量结果的影响

针对粉末状样品,粒径的大小有可能增强或降低某些元素的影响效应。考虑到 80 目以下样品对压片有影响,同时容易掉渣,污染样品池,本方法研究了 80~200 目和 200 目以上,具有不同响应灵敏度元素样品之间的响应,如表 1 所示,其中差异比为 80~200 目与 200 目以上响应之差,与 200 目以上响应的比值。

表 1 不同粒径样品的响应值  
Tab.1 Response value of samples with different particle sizes

	Mg	Cu	Zn	K	Fe
80~200目	4.755	3.515	45.34	137.17	7.836
200目以上	4.337	3.332	44.57	139.58	7.385
差异比	9.63%	5.50%	1.73%	-1.72%	6.11%

通过考察 80~200 目和 200 目以上样品中不同元素在 XRF 上的不同响应,可以看出样品中响应比较小的元素,例如 Mg、Cu 和 Fe 元素,粒径影响比较大;同时,响应比较大的元素,粒径影响在 2% 以下。实验中选择样品粒径大于 200 目,减少粒径对测量结果带来的影响。

### 2.3 样品中水分的控制

绝大部分样品或多或少含有水分,水分太高会影响设备。针对牛肝粉样品,根据 NIST 标准物质 SRM1577c 中水分的干燥方法,样品中的水分含量在 3% 左右。实验中,样品均采用统一干燥模式至相同水平,再上机测试。

### 2.4 标准加入法样品制备方法的选择

本研究根据待测元素有证标准物质的形态,拟采用三种添加方式对待测样品中添加不同含量的待

测元素,从而获得不同浓度的标准样品。添加方式如表 2 所示,评估结果如表 3 所示。

表 2 三种添加方式  
Tab.2 Three types of additions

方式	添加物	来源	流程
粉末添加			粉末(颗粒)研磨-称重添加-研磨混匀-待测
溶液滴加	国家有证标准物质	中国计量科学研究院	称重添加-烘干-研磨混匀-待测
溶液浸泡			浸泡-去掉上清液-烘干-研磨混匀-待测

表 3 三种添加方式的评价结果  
Tab.3 Evaluation results of three types of additions

方式	样品均匀性评价	均匀性评价方式	添加回收率
粉末添加	1.2%~1.6%	样品混合均匀后,随机独立取样6次,通过全消解-电感耦合等离子体质谱法测试,评估测试结果的相对标准偏差	98.9%~99.5%
溶液滴加	1.2%~2.7%		98.3%~99.8%
溶液浸泡	0.5%~1.6%		66.3%~92.5%

在固体粉末的添加方式中,为了获取到均匀样品,添加前会将标准物质颗粒先用玛瑙研磨至粉末,再进行称重添加;在溶液滴加的添加方式中,为了避免造成添加损失,滴加液需要注意不能粘壁,以免造成添加损失;在溶液浸泡的添加方式中,为了获取科学合理的回收率,浸泡过程中要保证所有样品粉末浸泡完全。所有样品在最后的研磨混匀过程中,采用冷冻研磨的方式确保样品混合均匀。

通过考察三种不同的制备方式,可以看出,采用固体粉末添加和溶液滴加方式,样品的均匀性和回收率均能满足测试需求;但是采用溶液浸泡法制样,由于在浸泡时间相同的情况下,不同元素的吸收率会不同,导致样品的回收率不一致,无法作为一个通用的制备方法获取标准样品,故最终选取了固体粉末添加法和标准溶液滴加法制样。

2.5 方法验证

以 NIST SRM1577c 为待测样品,采用添加有证标准物质的方式制备标准加入法中各标准点,测试样品中的 K、Na、Ca、Mg、Cu、Zn 元素。具体添加物质见表 4。添加浓度为样品浓度的 0%、50% 和 100%,对三个样品点进行测量,通过曲线拟合后获得测试结果。标准加入法验证各元素线性和最终测

试结果见图 2~图 7 和表 5。

表 4 添加有证标准物质表  
Tab.4 List of added certified reference materials

元素	标物编号	名称	添加方式
K	GBW(E)060019	邻苯二甲酸氢钾纯度标准物质	粉末添加
Na	GBW(E)060025	乙二胺四乙酸(EDTA)二钠纯度标准物质	粉末添加
Ca	GBW(E)080118	钙单元素溶液标准物质	溶液滴加
Mg	GBW(E)080126	镁单元素溶液标准物质	溶液滴加
Cu	GBW08615	铜单元素溶液标准物质	溶液滴加
Zn	GBW08620	锌单元素溶液标准物质	溶液滴加

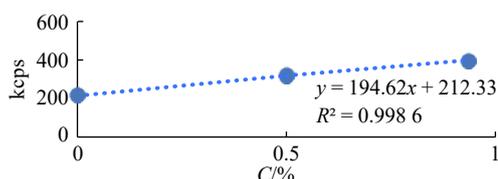


图 2 标准加入法测试 1577c 中钾的线性  
Fig.2 Test for linearity of potassium in 1577c by standard addition method

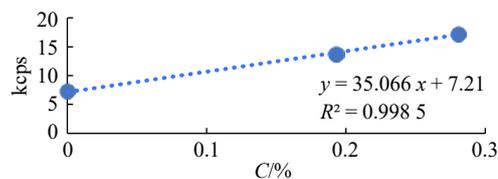


图 3 标准加入法测试 1577c 中钠的线性  
Fig.3 Test for linearity of sodium in 1577c by standard addition method

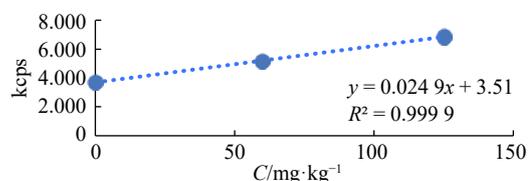


图 4 标准加入法测试 1577c 中钙的线性  
Fig.4 Test for linearity of calcium in 1577c by standard addition method

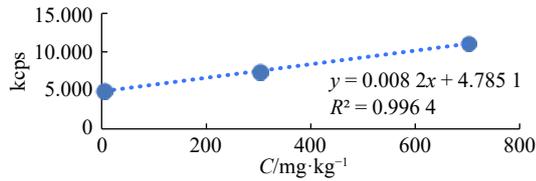


图 5 标准加入法测试 1577c 中镁的线性  
Fig.5 Test for linearity of magnesium in 1577c by standard addition method

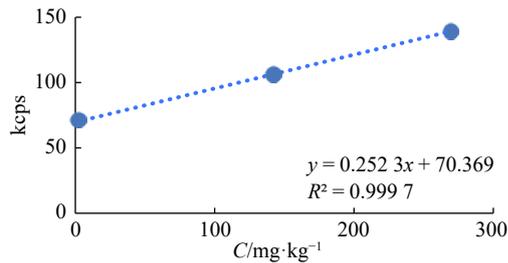


图 6 标准加入法测试 1577c 中铜的线性  
Fig.6 Test for linearity of copper in 1577c by standard addition method

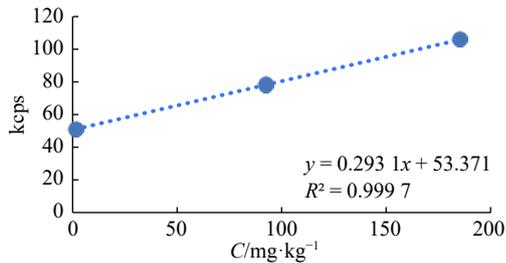


图 7 标准加入法测试 1577c 中锌的线性  
Fig.7 Test for linearity of zinc in 1577c by standard addition method

表 5 验证结果  
Tab.5 Validation results

元素	线性	测试结果	标准值	单位
K	0.9986	1.089	1.023±0.064	%
Na	0.9985	0.2051	0.2033±0.0064	%
Ca	0.9999	141	131±10	mg/kg
Mg	0.9964	579	620±42	mg/kg
Cu	0.9997	278.8	275.2±4.6	mg/kg
Zn	0.9997	182.0	181.1±1.0	mg/kg

从表 5 可以看出,采用该方法测试 NIST SRM1577c 样品中的 6 个元素,线性范围为 0.9964 ~ 0.9999,测量结果在该标物的不确定度范围内,证明方法准确、可靠。

### 3 结论

WD-XRF 是一种快捷、可靠的测试固体样品中多元素的分析方法,使用过程中,对于一些高温会产生变性的样品,且无基体匹配的标准物质,可采用添加有证标准物质的标准加入法进行样品前处理,以消除基体干扰,主要建议如下:

- 1) 粉末样品要保证样品的粒径足够小,减少粒径对测量结果带来的影响。牛肝粉类的生物样品,建议不高于 200 目。
- 2) 选择合适的水分控制条件,控制样品中的水分含量,保护仪器设备。
- 3) 根据元素含量,选择适合添加的单元素有证标准物质,保证溯源性。根据待测样品形态和元素含量,选择添加粉末或滴加溶液标准物质的方式,获得各标准样品,不推荐溶液浸泡法。
- 4) 样品制备环节,要采用严格制备方式减少样品的损失,保证加入法标准点的准确。
- 5) 标准加入法测量过程中,各标准样品取样量要一致,消除取样带来的影响。

### 参考文献

- [1] Rai V, Tripathi A, Singh S. Application of Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry to Biological Samples[J]. Spectroscopy, 2017, 32(7): 41-47.
- [2] 张俊婧,郭洪玲,燕卫田,等. 波长色散 X 射线荧光光谱法检验纸张中的常量和微量元素 [J]. 刑事技术, 2006(3): 3-7.
- [3] Singh R, Kainth H S, Prasher P, et al. Trace elemental analysis of human breast cancerous blood by advanced PC-WDXRF technique[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2018, 419: 44-48.
- [4] 沈亚婷,李迎春,孙梦荷,等. 波长与能量色散复合式 X 射线荧光光谱仪特性研究及矿区土壤分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017(7): 2216-2224.
- [5] 章连香,符斌. X 射线荧光光谱分析技术的发展 [J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(3): 1-7.
- [6] 邓赛文,王毅民,孙晓飞,等. X 射线荧光光谱技术在铁矿石的分析中的应用文献评介 [J]. 冶金分析, 2019, 39(11): 30-49.
- [7] 吉昂. X 射线荧光光谱三十年 [J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 383-398.
- [8] Babos D V, Costa V C, Speran M A, et al. Direct determination of calcium and phosphorus in mineral supplements for cattle by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF)[J]. Microchemical Journal, 2017, 137: 272-276.
- [9] 徐国栋,葛建华,金斌,等. X 射线荧光光谱法与电感耦合等离子体-原子发射光谱法联用测定土壤、水系沉积物、岩石中 21 种主、次和痕量元素 [J]. 光谱实验室, 2011, 28(1): 1-6.