

# TXRF 分析样品前处理方法研究进展及其在环境监测领域的应用



张艾蕊<sup>1</sup>, 王海<sup>1</sup>, 任丹华<sup>1</sup>, 王梅玲<sup>1</sup>, 王向楠<sup>2</sup>

1. 中国计量科学研究院, 北京 100029

2. 北京化工大学, 北京 100029

**【摘要】** 全反射 X 射线荧光光谱(TXRF)是一种不同于传统 X 射线荧光光谱(XRF)的 X 射线分析技术, 主要用于微量样品和痕量元素的化学分析, 在环境科学领域得到了广泛应用。样品前处理是分析测量过程中非常重要的一步, 需要根据被测样品的性质选择合适的前处理方法, 样品前处理过程的好坏对测量结果起决定性作用。综述了 TXRF 分析技术的发展历程, 简单介绍了其原理及特点, 重点总结了目前常用的 TXRF 分析技术的样品前处理方法及其在环境科学领域的应用, 并对 TXRF 分析技术在环境科学领域的应用进行了展望。

**【关键词】** 全反射 X 射线荧光光谱; 样品前处理; 元素分析; 环境监测

DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2022.0128

**【引用本文】** 张艾蕊, 王海, 任丹华, 等. TXRF 分析样品前处理方法研究进展及其在环境监测领域的应用 [J]. 计量科学与技术, 2022, 66(10): 57-64.

## Research Progress of Sample Pre-Treatment Methods for TXRF Analysis and its Application in Environmental Monitoring Field

ZHANG Airui<sup>1</sup>, WANG Hai<sup>1</sup>, REN Danhua<sup>1</sup>, WANG Meiling<sup>1</sup>, WANG Xiangnan<sup>2</sup>

1. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China

2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

**【Abstract】** Total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy is an X-ray analytical technique different from conventional X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), mainly used for chemical analysis of trace samples and trace elements, and has been widely used in the field of environmental science. Sample pretreatment is an essential step in the analysis and measurement process. It is necessary to select an appropriate pretreatment method according to the nature of the sample to be tested. The quality of the sample pretreatment process plays a decisive role in the measurement results. In this paper, the development history of TXRF analysis technology is reviewed, its principles and characteristics are briefly introduced, and the sample pretreatment methods of TXRF analysis technology and their applications in environmental science are summarized in focus.

**【Key words】** total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy, sample pretreatment, elemental analysis, environmental monitoring

## 0 引言

1895 年 11 月, 德国物理学家伦琴发现 X 射线, 于 1901 年被授予诺贝尔物理学奖。1912 年 11 月, 劳伦斯·布拉格发布了《晶体对短波长电磁波衍射》, 亨利·布拉格于 1913 年 1 月设计出第一台 X 射线光谱仪, 并利用这台仪器发现了特征 X 射线, 他们在

1915 年被授予诺贝尔物理学奖。1913 年, 英国物理学家 Moseley 证实, 特征 X 射线的波长随发射元素原子量的增大而均匀地减小, 他将其归因于原子量增大时原子中电子数的增加和原子核中正电荷的增加<sup>[1]</sup>, 该定律奠定了 X 射线荧光分析的基础。随着第一台 X 射线光谱仪的诞生, X 射线荧光分析技术

基金项目: 入境重要战略物质质量保障体系研究及应用示范(2021YFF0602604); 环境计量中心自主科研项目“油品中硅锰铁铅单元素高浓度标准物质研制”(SZ2106)。

作者简介: 张艾蕊(1988-), 中国计量科学研究院副研究员, 研究方向: 化学计量、元素分析、光谱分析等, 邮箱: zhangairui@nim.ac.cn。

发展成为一种强有力的光谱化学分析方法。

1923年,美国物理学家康普顿和哈格诺共同发现X射线的全反射现象,即在约 $0.1^\circ$ 的临界角以下,平面靶的反射率骤然增大<sup>[2]</sup>。1971年,日本科学家Yoneda和Horiuchi首先将这一效应用于能量色散X射线荧光光谱(EDXRF)分析技术上<sup>[3]</sup>,随着该技术的不断发展,后被称为全反射X射线荧光光谱(TXRF)分析。虽然TXRF与XRF都属于X射线荧光光谱,并且在仪器硬件组成上有相似之处,但由于两者内部结构的差异使得在应用上有很大差别。在样品制备和元素分析方面, TXRF更像电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和原子吸收光谱(AAS)等。八十年代后期,越来越多的科研团队致力于研究该技术的发

展,如今TXRF主要用于微量(样品)和痕量(元素)的化学分析。

## 1 TXRF分析技术的原理及特点

TXRF分析需将被测样品制备成均匀且光滑平整的薄膜,入射X射线以近乎平行的光束(小于 $0.1^\circ$ )掠入射样品表面,此时入射角小于临界角,因而在样品表面发生全反射。由于X射线几乎不穿过基底,因此来自基底的初级辐射散射的贡献就非常小。样品同时被原级辐射和反射光束激发,产生的荧光信号强度就约为普通EDXRF产生信号强度的两倍,对比如图1所示。根据样品中元素的特征谱线可以定性分析元素种类,采用外标法或内标法(常用内标法)测量元素含量。

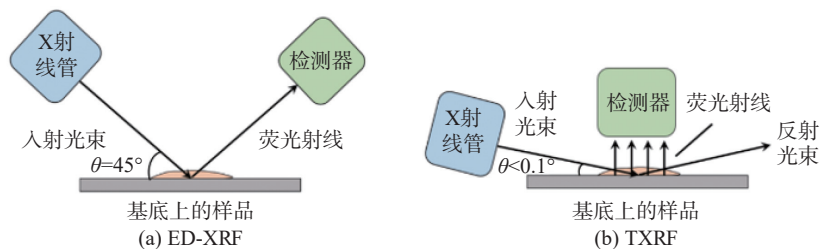


图1 常规ED-XRF和TXRF的原理图

Fig.1 Comparison of normal EDXRF and TXRF

TXRF分析技术主要有以下几个特点:1)极小的人射角降低了基底上由原级辐射散射产生的背景;2)样品受到原级光束和反射光束的激发,加倍了荧光强度,提高了激发效率;3)基底上的样品与检测器的距离非常近,因此检测的立体角比较大;4)TXRF较普通EDXRF有更好的检测限<sup>[4]</sup>;5)样品前处理简单,常用内标法测量。SHAO等<sup>[5]</sup>提出的Ar归一化法可与内标法等效一致,该类测试方法较传统测试方法耗时短、成本低。

## 2 TXRF分析技术样品前处理方法

样品前处理是分析测试过程中非常重要的一步,前处理效果不好或不完全会直接导致测量结果偏离真值。为了更好的完成样品前处理过程,需要注意以下几个方面:1)待测样品需要在基底表面形成平坦的薄膜,且薄膜制备过程可重复性好;2)待测元素和内标元素要均匀分布在样品溶液和薄膜中;3)避免有机溶剂或其他试剂的扩散,有时可能需要对基底材料表面进行改性处理;4)分析物的富集;5)干扰元素的分离等。

适用于TXRF分析技术的样品前处理方法也有很多,常见的主要分为:不需要处理或只需要少量处理、悬浊液制备、矿化作用、络合作用和萃取作用等。

### 2.1 基底材料的选择

TXRF样品制备时可用的基底材料一般有石英玻璃<sup>[6]</sup>、蓝宝石<sup>[4]</sup>、氮化硼<sup>[7]</sup>、丙烯酸玻璃(通常为有机玻璃或耐热有机玻璃)<sup>[8]</sup>等,有时也会用一些单质元素材料(如硅或锆)<sup>[9]</sup>。价格方面,蓝宝石是价格较贵的基底材料;基底材料引入的背景来说,高纯且表面非常平整的石英玻璃和蓝宝石是背景最低的两种材料。此外,石英玻璃对除氢氟酸以外的大多数酸都具有化学惰性,应用范围广。丙烯酸玻璃由于对X射线有很强的散射作用,是基底材料中背景最高的,一般只用于水溶液或悬浮液的分析,但是其价格低廉,无需清洗和再利用,对于样品量较大时比较适用<sup>[10]</sup>。因此,石英玻璃是目前TXRF适用最广泛的基底材料,其他材料的好处是没有Si元素峰,当待测元素中含有Si时则不应选用石英玻璃作为基底材料。在非Si材料中氮化硼是最稳定的材料,

甚至可以用来分析强酸样品。

为了使其有更好的疏水作用,常用硅酮溶液处理基底,使基底更容易将样品汇聚成一个小点,得到点型残留物。Kouichi 等<sup>[11]</sup>从另一个角度出发,采用 He 大气压等离子体射流(APPJ)处理玻璃基底得到亲水表面,有利于样品薄膜的铺展和减小基体效应,实验表明该方法对于低原子序数元素的测量效果更好。

## 2.2 不需要处理或只需要少量处理

在很多情况下,样品制备并不需要或者只需要很少的样品前处理。

一些液体样品可以不经处理直接滴在基底上,也有些样品需要稀释、溶解后再滴在基底上。对于低盐度和硬度的水样,只需要加入内标便可以直接进行样品制备。对于盐度过高的样品,直接测试时的检测限比低盐度样品差很多,也可以除去盐分后再进行测试。可以直接测量的样品有雨水<sup>[12]</sup>、排放水<sup>[13]</sup>、河水<sup>[14]</sup>、生物液体样品(如唾液和龈缝液<sup>[15]</sup>、血清<sup>[16]</sup>、尿液<sup>[17]</sup>等)以及一些其他的液体(如石油化工产品<sup>[18]</sup>、葡萄酒<sup>[19]</sup>、核废水<sup>[20]</sup>等)。Cepo 等<sup>[19]</sup>通过对葡萄酒中关键元素的分析来对克罗地亚葡萄酒的产地和类型进行分类。Zambianchi 等<sup>[21]</sup>采用蒙特卡洛模拟(MCNP code)方法对金纳米颗粒进行分析,用于循环肿瘤细胞(CTC)检测研究。Rodríguez-Saldaa 等<sup>[22]</sup>采用干血滴分析法制备样品,利用 TXRF 分析,与目前血铅测量的“金标准”ICP-MS 取得了等效一致。对于像 Hg 这类易挥发元素,可以采用薄膜先吸附浓缩后测试的方法<sup>[23]</sup>。

### 2.2.1 稀释、溶解和离心

一些液体样品,如生物样品<sup>[24]</sup>、废水<sup>[25]</sup>、城市垃圾填埋场渗滤液<sup>[26]</sup>等,需要稀释或吸附后再测试。也有研究表明,对于一些医学样品(如血液、血清、羊水和尿液等)、含高浓度氯的样品<sup>[23]</sup>以及高浓度有机基体的样品<sup>[27]</sup>,非常有必要稀释后再测试。对于一些药物成分<sup>[28-29]</sup>和金属有机化合物<sup>[30]</sup>等固体样品,可以将其溶解在不同的试剂中,如可以使用四氢呋喃或二甲基亚砜、水或甲醇等试剂溶解药物成分;可以使用氢氟酸和二甲基亚砜等试剂溶解金属有机化合物。若样品的溶解性较差,可采用超声加速溶解。对于血浆和血清的分析,可通过离心将血浆与红细胞分开后再分别进行测试<sup>[31]</sup>。对于一些润滑油样品,也可以先用有机溶剂(如甲苯)稀释后再用 TXRF 进行分析<sup>[32]</sup>。

### 2.2.2 直接在基底上涂覆固体粉末

固体粉末可以直接被沉积在基底上进行定量分析。为了使样品更好的固定在基底上,可以先在基底上涂覆一层真空脂、凡士林或硅酮,再用棉签将样品转移到基底上面。对于一些文化遗址中的绘画作品,可以使用棉签将刮下来的微量固体样品转移到基底上<sup>[33]</sup>。棉签也可以用来转移粉末状标准物质到基底上,进行定量分析和方法验证。但是该方法也存在一些问题,比如样品粉末转移的困难,以及样品量太少造成的不均匀性,这些原因都会造成元素回收率变化较大。

唇膏<sup>[8]</sup>、染料<sup>[33]</sup>以及大气颗粒物<sup>[34-36]</sup>等样品可以采用直接将样品涂覆在基底上的制样方法。

### 2.2.3 直接在基底上沉积滤膜

为了更好的分析大气颗粒物样品,一般都将样品收集在滤膜上,可以直接将滤膜置于基底上,这时需要考虑滤膜的收集效率和反射率<sup>[37]</sup>。常用的滤膜有聚碳酸酯、聚砜、尼龙、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯和纤维素混合酯。也有研究人员先将大气颗粒物沉积在聚四氟乙烯滤膜上,然后上下分别放入聚丙烯薄片形成三明治结构,这种新方法对于低浓度的材料有助于增加灵敏度<sup>[38-39]</sup>。

这种直接在滤膜上沉积颗粒物并直接测试的方法,快速且不需要复杂的样品前处理,进而避免了样品的稀释、大量酸的使用、样品的污染以及元素的挥发。此外,由于 TXRF 是一种几乎无损的分析技术,因而测试前后样品几乎不发生变化。

## 2.3 悬浊液制备

对于固体样品以及细胞样品,可以采用悬浊液制备的方法进行样品前处理,这种方法在 TXRF 技术发展的早期就开始使用了,是目前应用最多的方法之一。该方法常用来分析生物样品<sup>[40]</sup>、化妆品<sup>[8]</sup>、食品<sup>[41-42]</sup>、药物原材料、土壤、岩石、玻璃<sup>[43]</sup>、考古样品、合成化合物、碳化物及氮化物等。

粉末状样品一般被分散在含有内标元素和稳定剂的水或稀硝酸中。通过搅拌来保证悬浊液的均匀性和稳定性。在样品均匀后,移取少量的悬浊液滴在基底上并干燥。为了使取样具有代表性,在悬浊液制备过程中,最重要的一点就是尽量减少沉积作用产生的误差。常用的样品均匀混合的方法有手摇匀、漩涡搅拌、磁力搅拌、水浴型超声波、探针型超声波等。常用的表面活性剂和稳定剂有曲拉通 X-100<sup>[44-45]</sup>、曲拉通 X-114<sup>[46]</sup>、聚乙烯醇<sup>[47]</sup>、聚乙

烯亚胺<sup>[48]</sup>等。卓尚军等<sup>[49]</sup>先将待测样品制备成悬浊液,再采用旋涂法制备均匀的薄膜用于 TXRF 分析。李南艳等<sup>[50]</sup>将非离子型小分子和非离子型的大分子表面活性剂的复配体系作为制备悬浊液分散剂,能够有效提高悬浊液 TXRF 检测结果的准确性与重复性,并且该复配体系悬浊液显示出更高的沉降稳定性。

有时候悬浊液的制备并不分散在水相中,而是分散在聚合物中,对于一些难消解的样品如氮化硅,日本科学家先将氮化硅粉末分散在聚合物溶液中,采用旋涂的方法制备聚合物薄膜,最后采用 TXRF 方法对薄膜进行测试<sup>[51]</sup>。

TXRF 的检测器位于被测样品的正上方且距离样品很近,一般为 1~2 mm。为了防止样品高度过高而损坏检测器,同时保证检测器能检测到荧光辐射,一般样品薄膜的厚度需小于 500  $\mu\text{m}$ 。此外,粉末样品颗粒的大小对测量结果的准确度和精确度都有影响。高捷等<sup>[41]</sup>研究了悬浮液颗粒粒径大小与测量结果准确度的关系,结果表明颗粒物粒径越小测量准确度越高、测量重复性越好。因此一般均采用尺寸较小的颗粒物样品。

## 2.4 矿化作用

对于生物和有机样品,在 TXRF 测试前需要减小有机物的基质。前文提到对于固体粉末,可以采用悬浊液制备的方法制样,但是该方法制备的样品薄膜比较厚,对于原子序数较低的元素容易造成自吸现象。一般来说,基体比较复杂的样品都容易发生基体效应,容易产生荧光的散射和自吸现象。所以对于有机相含量较高的样品,分离有机相会降低背景,从而优化检测限。

### 2.4.1 干法灰化

干法灰化是通过将有机质氧化,除去其中的 C、H、O 和 N 等元素,从而减小基体的影响<sup>[52]</sup>。干法灰化后,用无机稀酸溶解残留物,从而除去有机质。这种方法对有机物除去的比较彻底,但容易引入污染和造成元素损失<sup>[53]</sup>。常用的灰化系统为马弗炉,将称量好的样品置于 500°C~700°C 灰化 2 小时以上,也可以将样品置于微波炉中湿法灰化,该方法相比于传统的干法灰化元素损失大大降低<sup>[54]</sup>。灰化结束后,将残留物溶于  $\text{HNO}_3$ ,或  $\text{HCl}:\text{HNO}_3(3:1)$  中。对于一些样品,灰化后的残留物还需要用  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HClO}_4$  或者他们的混酸再进行酸消解。由于灰化过程会造成大量元素的损失,因此一

般较少将干法灰化作为 TXRF 的样品前处理方法。

### 2.4.2 常压酸消解

酸消解仍然是目前来说应用最广的前处理方法之一,通过将浓的无机酸与样品基体反应,从而使元素以离子状态溶解在溶液中。酸消解的一大优点是无论对无机样品还是有机样品,消解效率都比较高。所用的酸的种类和用量取决于样品的种类和用量,常用的氧化性酸有  $\text{HNO}_3$ 、热的浓  $\text{HClO}_4$ 、热的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等;常用的非氧化性酸有  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、稀  $\text{HClO}_4$  等,同时加入氧化剂如  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。 $\text{HNO}_3$  由于其消解效率高、干扰少、易提纯,是消解有机物质使用最广泛的无机酸, $\text{HNO}_3$  与  $\text{HCl}$  的混酸体系常用来消解无机物, $\text{HNO}_3$  与  $\text{HF}$  的混酸体系常用来消解硅酸盐。一般不建议将  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为 TXRF 前处理中使用的消解酸,因为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  需要非常高的干燥温度, $\text{HNO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的混酸体系引入的杂质元素较少、氧化性强,因此是较常用的消解体系之一。Tsugufumi 等<sup>[55]</sup>提出了一种直接样品消解法,将头发样品直接在基底上酸消解,该方法大大缩短了样品制备时间,可用于对身体健康和环境污染的评估。Blanca 等<sup>[56]</sup>采用  $\text{HNO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}_2$  混酸体系处理膳食补充剂,采用中心组合设计和期望函数,通过多变量分析验证了方法的有效性,用于测量重金属元素。Gruber 等<sup>[57]</sup>采用部分消解的方法处理生物样品,可以快速准确测量肝、肝细胞、骨髓源性巨噬细胞等生物样品中的铁及其他痕量金属含量。Cinosi 等<sup>[58]</sup>采用常压气相分解(AP-VPD)方法对轻质燃油进行处理,过程简单且原位富集,使元素检测限低至 1 ng/g。

### 2.4.3 微波消解

微波消解是一种更高效、快速的酸消解方法,采用微波从内到外加热,该方法已经被应用在包括 TXRF 在内的多种光谱分析技术的前处理中。ZHANG 等<sup>[6]</sup>采用微波消解作为汽、柴油的前处理方法,研究了 TXRF 准确测量油品中痕量元素的方法。该方法操作简单、用酸量少、反应快速高效、密闭系统引入的污染少、空白低、几乎无元素损失。需要注意的是,由于是密闭系统,样品量和酸量的选择需要慎重,防止罐内压力太大造成危险,同时样品量太大也容易造成消解不完全。混酸体系的选择及用量既要考虑样品的种类和用量,也要考虑消解仪的最大允许用酸量。此外,混酸体系中如果有  $\text{HF}$ ,需要用 PTFE 消解罐代替石英消解罐。

#### 2.4.4 微波氧燃烧

微波氧燃烧是近些年发展的一种微波辅助样品前处理方法<sup>[59]</sup>,是在引燃剂存在的条件下,样品在微波辐射下与氧气迅速发生燃烧反应,反应完全后吸收液在样品罐内回流,将待测元素完全吸收的过程。该方法可以作为各种元素分析类仪器的前处理手段,具有反应迅速、用酸量少、消解效率高、密闭体系污染少、残碳量少等优点,在一些特殊难处理的样品上具有更广泛的应用前景。纳米碳材料(如石墨烯)由于其独特的原子排列方式使其结构非常稳定,常规的消解方法很难将其消解干净。基于此,ZHANG 等<sup>[60]</sup>采用四种不同的前处理方法用于石墨烯样品中进行对比,并采用 TXRF 和 ICP-OES 对元素含量进行分析。结果表明,微波氧燃烧方法是这四种常规方法中最适合石墨烯材料的前处理方法。

#### 2.4.5 激光烧蚀

激光烧蚀的方法被用作 TXRF 的前处理方法相对较少,是一种针对合金和耐火材料等难溶和难消解样品的处理方法。该方法是在氩气氛围中,样品被脉冲激光烧蚀,烧蚀的样品被收集在基底上进行 TXRF 测试。近些年有研究者将其用在钢铁、陶瓷、胆结石及矿物岩石样品上<sup>[61-62]</sup>,优点包括不需要样品制备、样品输出量大、样品污染小、可以进行局部和微区分析等。

#### 2.5 络合作用

液体待测样品中如果含有易挥发的金属元素或化合物,那么在干燥基片的过程中就容易造成待测元素的损失。因此,在样品中加入络合试剂,则可以防止元素在制样后的干燥过程中损失。例如 Hg 元素在 TXRF 分析过程中容易损失,元素回收率较低。因此,研究工作就基于如何寻找合适的络合物,如何降低 Hg 元素的回收率等问题展开,其中 EDTA 和 APDC 为较常用的两种络合试剂<sup>[63-64]</sup>。此外,可以通过在土壤样品中加入多金属提取剂,建立土壤中多元素活动态的分析方法,研究地球化学信息<sup>[65]</sup>。

#### 2.6 萃取作用

对于基体比较复杂的样品,光的吸收、散射等作用比较明显,基体效应比较严重。萃取也是常用的分离和预浓缩的方法之一。根据分析物的不同,萃取一般分为固液萃取、液液萃取、固相萃取以及气相萃取等。如对于土壤等固体样品,常用固液萃取-超声辅助萃取(UAE)的方法,采用酸溶液作为萃

取剂,在超声的作用下,土壤中的金属离子被萃取到液相中<sup>[66]</sup>。如对于海水样品,可先用二乙基醚选择性萃取 U 元素,挥发掉溶剂后用稀硝酸溶解后再测试<sup>[67]</sup>。Musielak 等<sup>[68]</sup>通过基质分散固相萃取(DM-SPE)的方法,使用 CNT-TSC 选择性吸附 Hg(II) 离子,克服了汞元素易于挥发的问题,同时也大大降低高盐基体样品的基体效应,该方法(DMSPE/TXRF)可以广泛应用于海水及生物样品等,也可用于未来水溶液中 Hg(II) 离子的高效分离。对于不同的样品和不同的目标元素,需要探索不同的萃取条件,从而实现最高的元素回收率。

### 3 TXRF 分析技术在环境监测领域的应用与展望

TXRF 分析技术由于其独特的分析特点使其在环境领域得以应用,其快速便捷的分析方式使其具有更广泛的应用前景,可进行环境污染的控制<sup>[50]</sup>。对于雨水和饮用水等纯水,可以直接分析,也可以酸化后再分析。对于河水、海水以及废水,则需要先分离悬浮物并去除盐分后再进行分析。对于土壤和沉积物等样品,可以直接制备成悬浊液进行测试,也可以先进行酸消解/微波消解后再分析测试。对于植物样品,可以先依次冷冻、干燥、研磨、酸消解,也可以直接微波消解后分析测试。对于大气颗粒物样品的前处理,一般先将颗粒物收集在滤膜上再处理,目前研究的前处理方法有六种:1)将滤膜置于基底上直接分析;2)滤膜上下分别包覆一层聚合物制备成“三明治”模型;3)滤膜直接干法灰化,包括马弗炉灰化和等离子体低温灰化;4)微波消解;5)先将滤膜置于基底上后进行原位冷等离子体灰化<sup>[69]</sup>;6)将滤膜置于溶剂中,萃取元素<sup>[70]</sup>。

TXRF 分析技术的应用与传统的 XRF 有较大区别,是一种微量样品(ng 级)的高灵敏度快速检测技术,可以测量除轻元素外,原子序数大于 11 的所有元素。对元素周期表中的 70 多种元素的检测限可达 pg ~ fg 量级。目前国内外对该方法在环境科学领域的应用研究逐年增多,同时也在不断研制具有特定应用和优异性能的新设备。国内环境监测部门也研制了专门针对大气颗粒物检测的 TXRF 仪器,致力于对环境污染进行监测。随着国家对环境污染和保护的重视, TXRF 分析技术由于其独特的分析优势将会在环境科学领域发挥越来越大的作用。

## 4 结论

作为一种不同于传统 XRF 的 X 射线荧光分析技术, TXRF 具有多元素同时分析、线性范围广、固体液体均可分析、检测下限低、测量速度快等优势, 在国内外得到了广泛的研究。样品前处理是 TXRF 分析技术的核心, 较好的样品前处理过程是保证测量结果准确性、重复性和再现性的前提条件。因此, 需要掌握不同的样品前处理方法, 针对不同样品选择合适的制样方法, 并制定标准操作方法, 快速准确的测量目标元素的含量, 这对今后 TXRF 方法的研究和应用具有非常重要的意义。

### 参考文献

- [1] Moseley H G J. The high-frequency spectra of the elements[J]. *Philosophical Magazine*, 1913, 26(156): 1024-1034.
- [2] Sasaki Y, Hirokawa K. Refraction effect of scattered X-ray fluorescence at surface[J]. *Applied Physics A*, 1990, 50: 397-404.
- [3] Yoneda Y, Horiuchi T. Optical Flats for Use in X-ray Spectrochemical Microanalysis[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1971, 42: 1069-1070.
- [4] Calle I D L, Cabaleiro N, Romero V, *et al.* Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 90: 23-54.
- [5] Shao J, Jia W, Zhang X, *et al.* Analysis of plant samples by Low power total reflection X-ray fluorescence spectrometry applying Argon peak normalized[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(4): 746-753.
- [6] Zhang A R, Jin A X, Wang H, *et al.* Total reflection X-ray fluorescence as a convenient tool for determination of trace elements in microscale gasoline and diesel[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 141: 7-14.
- [7] Prange A, Kramer K, Reus U. Boron nitride sample carriers for total-reflection X-ray fluorescence[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1993, 48(2): 153-161.
- [8] Marguí E, Dalipi R, Borgese L, *et al.* Possibilities and drawbacks of total reflection X-ray fluorescence spectrometry as a fast, simple and cost-effective technique for multielement analyses of cosmetics[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1075: 27-37.
- [9] Pianetta P, Singh A, Luening K, *et al.* Characterization of silicon wafer surfaces with SR-TXRF[J]. *The Rigaku Journal*, 2003, 19(2): 36-44.
- [10] Abraham J A, H. J. Sánchez, Valentinuzzi M C, *et al.* Influence of smoking on the elemental composition of oral fluids: a TXRF approach[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2011, 39(6): 372-375.
- [11] Tsuji K, Matsuyama T, Fukuda T, *et al.* Total reflection X-ray fluorescence analysis with a glass substrate treated with a He atmospheric pressure plasma jet[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36: 1873-1878.
- [12] ML López, Ceppi S A, Asar M L, *et al.* Rainwater analysis by Synchrotron Radiation-Total reflection X-ray Fluorescence[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2015, 113: 100-105.
- [13] Tsugufumi, Matsuyama, Yukie, *et al.* Development of Methods to Evaluate Several Levels of Uranium Concentrations in Drainage Water Using Total Reflection X-ray Fluorescence Technique[J]. *Frontiers in chemistry*, 2019, 7: 152.
- [14] Espinoza-Quinones F R, SM Palácio, AN Módenes, *et al.* Water quality assessment of Toledo River and determination of metal concentrations by using SR-TXRF technique[J]. *Journal of radioanalytical & nuclear chemistry*, 2010, 283(2): 465-470.
- [15] Sánchez H J, Valentinuzzi M C, Grenón M, *et al.* Total reflection X-ray fluorescence analysis of oral fluids of women affected by osteoporosis and osteopenia[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(12): 1485-1488.
- [16] Hegde R, Hegde S, Kulkarni S, *et al.* Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis of Plasma Elements in Autistic Children from India[J]. *Biological Trace Element Research*. doi:https://doi.org/10.1007/s12011-022-03199-2.
- [17] Majewska U, Lyżwa P, Kubala-Kukuś A, *et al.* Total reflection X-ray fluorescence medical applications: Elemental analysis of human urine[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 147: 121-131.
- [18] Cinosi A, Andriollo N, Pepponi G, *et al.* A novel total reflection X-ray fluorescence procedure for the direct determination of trace elements in petrochemical products[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2011, 399(2): 927-933.
- [19] Cepo V, Karoglan M, Borgese L, *et al.* Application of benchtop total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and chemometrics in classification of origin and type of Croatian wines[J]. *Food Chemistry: X*, 2022, 13: 100209.
- [20] 袁建, 刘香英, 冯硕, 等. 全反射 X 射线荧光光谱法测定核废水中的铀和钍 [J]. *核化学与放射化学*, 2021, 43(1): 87-90.
- [21] Zambianchi P, G Hermógenes, Zambianchi J K. Quantification of gold nanoparticles using total reflection X-ray fluorescence by Monte Carlo simulation (MCNP code) applied to cancer cell research[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, 193: 109937.
- [22] V Rodríguez-Saldaa, Fobil J, Basu N. Lead (Pb) exposure assessment in dried blood spots using Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF)[J]. *Environmental Research*, 2020, 198(23): 110444.
- [23] Marguí E, Queralt I, Guerra M, *et al.* Mercury determination at trace levels using membrane preconcentration and benchtop total reflection X-ray fluorescence analysis[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 149: 84-90.
- [24] E Marguí, Jablan J, Queralt I, *et al.* Potential of total-reflection X-ray spectrometry for multielement analysis of biological samples using dilution or suspension sample preparation techniques[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2021, 51(3): 230-240.
- [25] E Marguí, J C Tapias, A Casas, *et al.* Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of benchtop total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(3): 263-270.
- [26] Cataldo F. Multielement analysis of a municipal landfill leachate with total reflection X-ray fluorescence (TXRF). A comparison with ICP-OES analytical results[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2012, 293(1): 119-126.

- [27] Stosnach H, Mages M. Analysis of nutrition-relevant trace elements in human blood and serum by means of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(4): 354-356.
- [28] Borgese L, Zacco A, Bontempi E, *et al.* Use of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) for the evaluation of heavy metal poisoning due to the improper use of a traditional ayurvedic drug[J]. *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, 2010, 52(5): 787-790.
- [29] Andreas M, Sandra G, Armin G, *et al.* Total reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the quantification of gold and platinum metallodrugs: Determination of recovery rates and precision in the ppb concentration range[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2012, 70(1): 713-717.
- [30] R Fernández-Ruiz, J C Rodríguez-Ubis, Álvaro Salvador, *et al.* Eu and Tb quantitation in luminescent  $\gamma$ -ZrP-organometallics compounds by TXRF direct solid procedure[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25: 1882-1887.
- [31] Telgmann L, Holtkamp M, J Künnemeyer, *et al.* Simple and rapid quantification of gadolinium in urine and blood plasma samples by means of total reflection X-ray fluorescence (TXRF)[J]. *Metallomics*, 2011, 3(10): 1035-1040.
- [32] 田旻洁, 周海明, 闵红, 等. 全反射 X 射线荧光光谱法直接测定润滑油中的 10 种微量金属元素 [J]. *分析试验室*, 2013, 32(12): 16-21.
- [33] Vazquez C, Custo G, Barrio N, *et al.* Inorganic pigment study of the San Pedro Gonzalez Telmo Sibyls using total reflection X-ray fluorescence[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(9): 852-858.
- [34] Fittschen U E, Meirer F, Strelci C, *et al.* Characterization of atmospheric aerosols using Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence and Fe K-edge total reflection X-ray fluorescence-X-ray absorption near-edge structure[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2008, 63: 1489-1495.
- [35] Prost J, Zinkl A, Ingerle D, *et al.* Evaluation of a sample preparation procedure for total-reflection X-ray fluorescence analysis of directly collected airborne particulate matter samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2018, 147: 13-20.
- [36] Fomba K W, Deabji N, Barcha S, *et al.* Application of TXRF in monitoring trace metals in particulate matter and cloud water[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2020, 13(9): 4773-4790.
- [37] Motellier S, Lhaute K, Guiot A, *et al.* Direct quantification of airborne nanoparticles composition by TXRF after collection on filters[J]. *Journal of Physics:Conference Series*, 2011, 304: 1-8.
- [38] Borgese L, Salmistraro M, Gianoncelli A, *et al.* Airborne particulate matter (PM) filter analysis and modeling by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) and X-ray standing wave (XSW)[J]. *Talanta*, 2012, 89(2): 99-104.
- [39] Borgese L, Zacco A, Pal S, *et al.* A new non-destructive method for chemical analysis of particulate matter filters: the case of manganese air pollution in Vallecmonica (Italy)[J]. *Talanta*, 2011, 84(1): 192-198.
- [40] 贾文宝, 唐馨如, 张新磊, 等. 全反射 X 射线荧光分析植物粉末样品的制样方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(12): 3815-3821.
- [41] 高捷, 盛成, 朱月琴, 等. 悬浮液进样-全反射 X 射线荧光光谱法测定食品中的多无机元素 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(3): 945-949.
- [42] Margui E, Queralt I, Andrey D, *et al.* Analytical potential of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) instrumentation for simple determination of major and trace elements in milk powder samples[J]. *Food Chemistry*, 2022, 383: 132590.
- [43] Cassiano L S, Claudia T, Clesia C, *et al.* A simple method for glass analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Talanta*, 2022, 243(1): 123354.
- [44] 靳阿祥, 张艾蕊, 王晓康, 等. 全反射 X 射线荧光光谱法测定水沉积物中常量和微量元素 [J]. *分析试验室*, 2017, 36(11): 1294-1297.
- [45] Shao J, Jia W, Zhang X, *et al.* Study of hexavalent chromium induced physiological alterations in *Eichhornia crassipes* by LP-TXRF[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 147: 564-570.
- [46] Detcheva A K, Mitsiev S E, Vassileva P S, *et al.* Total reflection X-ray fluorescence analysis of fly ash from Bulgarian coal-fired power plants[J]. *Chemical Papers*, 2015, 69(5): 650-654.
- [47] 赵瑞, 吴金杰, 王玉琴, 等. 60 ~ 250 kV 治疗水平 X 射线空气比释动能值国内比对 [J]. *计量科学与技术*, 2022, 66(5): 55-60.
- [48] Amberger M A, Broekaert J A C. Direct multielement determination of trace elements in boron carbide powders by total reflection X-ray fluorescence spectrometry and analysis of the powders by ICP atomic emission spectrometry subsequent to sample digestion[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(11): 1517-1523.
- [49] 卓尚军, 李南艳, 钱荣, 等. 一种用于全反射 X 射线荧光分析的旋涂制样方法: CN111272791A[P]. 2020-06-12.
- [50] 李南艳, 卓尚军, 潘裕柏, 等. 分散剂在全反射 X 射线荧光测量悬浊液样品中的影响研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(10): 211-212.
- [51] Hikari T, Atsushi O, Kensuke M. Method development for the analysis of poorly soluble solids by total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2018, 149: 276-280.
- [52] Stasio G D, Capozzi M, Droubay T C, *et al.* The effect of ashing on cells: Spectromicroscopy of physiological elements[J]. *Analytical Biochemistry*, 1997, 252(1): 106-109.
- [53] Alvarez J, Marcó LM, Arroyo J, *et al.* Determination of calcium, potassium, manganese, iron, copper and zinc levels in representative samples of two onion cultivars using total reflection X-ray fluorescence and ultrasound extraction procedure[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(12): 2183-2189.
- [54] Aysola P, Anderson P, Langford C H. Wet ashing in biological samples in a microwave oven under pressure using poly(tetrafluoroethylene) vessels[J]. *Analytical Chemistry*, 1987, 59(11): 1582-1583.
- [55] Matsuyama T, Hayakawa T, Inoue F, *et al.* Direct digestion of human scalp hair on the substrate used for total reflection X-ray fluorescence analysis[J]. *Analytical Sciences*, 2022, 38: 821-824.
- [56] Beltrán BG, Ramos-Sanchez V, Chávez-Flores D, *et al.* Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy (TXRF) Method Validation: Determination of Heavy Metals in Dietary Supplements[J]. *Journal of Chemistry*, 2020, 2020: 1-9.

- [57] Gruber A, R Müller, Wagner A, *et al.* Total reflection X-ray fluorescence spectrometry for trace determination of iron and some additional elements in biological samples[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412(24): 6419-6429.
- [58] Cinosi A, Siviero G, Monticelli D, *et al.* Trace element quantification in light fuels by total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2020, 164: 105749.
- [59] 张艾蕊, 王海, 王海峰, 等. 微波氧燃烧样品前处理法在元素分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(12): 1654-1660.
- [60] Zhang A, Wang H, Zha P, *et al.* Microwave-induced combustion of graphene for further determination of elemental impurities using ICP-OES and TXRF[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33: 1910-1916.
- [61] Bredendiek-Kämpfer S, Von Bohlen A, Klockenkämpfer R, *et al.* Microanalysis of solid samples by laser ablation and total reflection X-ray fluorescence[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11(8): 537-541.
- [62] Spanke J, Von Bohlen A, Klockenkämpfer R, *et al.* Total reflection X-ray fluorescence analysis of laser-deposited solid sample material[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15(6): 673-679.
- [63] Margui E, Kregsamer P, Hidalgo M, *et al.* Analytical approaches for Hg determination in wastewater samples by means of total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Talanta*, 2010, 82(2): 821-827.
- [64] Custo G, Litter M I, D Rodríguez, *et al.* Total reflection X-ray fluorescence trace mercury determination by trapping complexation: Application in advanced oxidation technologies[J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2006, 61: 1119-1123.
- [65] 储彬彬, 王冀艳, 詹秀春, 等. 土壤中元素活动态的全反射 X 射线荧光光谱分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(7): 2278-2282.
- [66] Bendicho C, Calle I, Pena F, *et al.* Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 31: 50-60.
- [67] Misra N L. Total reflection X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray fluorescence characterizations of nuclear materials[J]. *Pramana: Journal of physics*, 2011, 76: 201-212.
- [68] Musielak M, Serda M, Talik E, *et al.* Highly selective and sensitive determination of mercury ions by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36: 1533-1543.
- [69] Misra N L, Varga I, Dhara S, *et al.* A novel approach for chlorine determination in acidic medium by total reflection X-ray fluorescence[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2010, 38(3): 182-185.
- [70] Samek L, Ostachowicz B, Worobiec A, *et al.* Speciation of selected metals in aerosol samples by TXRF after sequential leaching[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2006, 35(4): 226-231.

本文编辑: 霍炜炜

(上接第 19 页)

### 参考文献

- [1] JUHÁSZ E, MARSH K N. Recommended reference materials for realization of physicochemical properties. Section: electrolytic conductivity[J]. *Pure & Appl Chem*, 1981, 53: 1841-1845.
- [2] 全国物理化学计量技术委员会. 电导率仪检定规程: JJG 376-2007 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2008.
- [3] 全国化学标准化技术委员会. 分析实验室用水规格和试验方法: GB/T 6682-2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [4] 中国电子技术标准化研究院. 电子级水: GB/T 11446.1-2013 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 91-92.
- [6] 环境保护部. 地表水自动监测技术规范: HJ 915-2017 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [7] 环境保护部. 土壤电导率的测定 电极法: HJ 802-2016 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [8] 宋小平, 王海, 侯美英. 无电极电导率仪电子单元校准技术 [J]. *计量技术*, 2009, 53(10): 42-45.
- [9] 宋小平, 王海, 侯美英. 无电极电导率仪电导池常数的校准 [J]. *计量技术*, 2010, 54(9): 44-46.
- [10] 侯美英, 王海, 宋小平. 在线电导率仪现场校准方法的探讨 [J]. *计量技术*, 2017, 61(7): 53-55.
- [11] 宋小平, 王海, 侯美英. 电导率标准溶液配置环节对量值不确定度的影响 [J]. *计量技术*, 2009, 53(10): 72-74.
- [12] International Organization of Legal Metrology. Standard solutions reproducing the conductivity of electrolytes: OIML R 56-1981 [S]. Paris: OIML, 1981.
- [13] PRATT K W, KOCH W F, WU Y C, *et al.* Molality-based primary standards of electrolytic conductivity[J]. *Pure & Appl Chem*, 2001, 73(11): 1783-1793.
- [14] Jensen H D. Final report on CCQM-K36.1 with erratum[J]. *Metrologia*, 2009, 46(1A): 8004.
- [15] SEITZ S, SANDER B, SNEDDEN A, *et al.* CCQM-K36.2016 Electrolytic Conductivity at 0.5S/m and 5mS/m[J]. *Metrologia*, 2017, 54(1A): 8032.
- [16] VYSKOČIL L, MÁRIÁSSY M, REYES A, *et al.* Report of key comparison CCQM-K92 Electrolytic conductivity at 0.05S/m and 20 S/m[J]. *Metrologia*, 2013, 50(1A): 8013.
- [17] 全国物理化学计量技术委员会. 化学量测量比对: JJF 1117.1-2012 [S]. 北京: 中国质检出版社, 2013.

本文编辑: 霍炜炜