

文章编号: 0254 - 5357(2008)01 - 0041 - 04

X 射线荧光光谱法测定生物样品中氯硫氮磷钾铜锌溴

刘玉纯, 梁述廷, 徐厚玲, 吴永斌
(安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

摘要: 研究了用微晶纤维素垫底镶边粉末压片制样 - X 射线荧光光谱测定生物样品中的 Cl、S、N、P、K、Cu、Zn 和 Br 的分析方法。重点研究了 N 的分析条件和校正方式, K、Cu 和 Zn 的内标选定, 测量次数对测定结果的影响。方法的检出限、精密度和准确度基本满足生物样品的分析要求。方法用于实际生物样品的测定, 结果与化学法相符。

关键词: X 射线荧光光谱法; 多元素分析; 生物样品

中图分类号: O657.34; S5 **文献标识码:** B

Determination of Cl, S, N, P, K, Cu, Zn and Br in Biological Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry

LIU Yu-chun, LIANG Shu-ting, XU Hou-ling, WU Yong-bin
(Anhui Research Institute of Geological Experiment, Hefei 230001, China)

Abstract: A method for the determination of Cl, S, N, P, K, Cu, Zn and Br in biological samples by XRF with pressed-powder pellet sample preparation was proposed in this paper. Measurement condition and calibration model for N, the choice of internal standard for K, Cu and Zn measurements, the effect of measurement times on signal intensities are studied in details. The precision and accuracy of the method can meet the requirements of biological sample analysis. The method has been applied to the determination of these elements in practical biological samples and the results are in agreement with those from chemical analysis method.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; multi-element analysis; biological sample

中国地调局 1999 年着手开展的我国覆盖区土壤 1: 250000 农业生态环境地球化学调查与评价, 已在各个省区展开。在这次调查与评价中, 生物的化学组成是重要的直接指标, 因此需要对生物样品的成分进行准确测试^[1]。目前生物样品中 Cl 和 Br 的测定采用艾斯卡熔矿离子色谱法; S、P、K、Cu 和 Zn 的测定多采用微波消解等离子体光谱(或质谱)法; N 的测定采用凯氏定氮法^[2-3]。以上方法都需要酸或碱分解样品, 存在着样品制备过程中易沾污和试剂空白问题, 而且生物样品含有大量纤维等有机质, 比地质样品更难分解, 测试效率极其低

下, 因而传统的配套分析方案已远远不能满足相关部门对生物样品分析速度的要求。

地质样品中 Cl、S、N 等元素的测定已见用 X 射线荧光光谱法(XRF)的报道^[4-6], 但用 X 射线荧光光谱法测定生物样品中的这些元素报道很少, 尤其是 N 的分析还未见报道。本文采用粉末压片制样, X 射线荧光光谱法测定。用国家一级生物标准物质作为标准物质, 制作标准工作曲线, 选择合适的元素分析条件进行测定。对 N 的工作曲线采用基体校正和重叠校正相结合的校正方式; K 以铯靶康普敦线作内标来校正; Cu 和 Zn 则以各自的背

收稿日期: 2007-07-20; 修订日期: 2007-08-30

作者简介: 刘玉纯(1972 -), 男, 安徽无为县人, 工程师, 主要从事 X 荧光光谱和发射光谱测试分析。

E-mail: hflyc@sohu.com。

景作内标来校正。方法的精密度和准确度能满足生物样品分析质量要求。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

ZSX 100e 型 X 射线荧光光谱仪(日本理学公司),端窗铑靶 X 射线管(4 kW),30 μm 超薄铍窗,工作电压 55 kV,工作电流 60 mA,真空(20 Pa)光路,视野光栏 30 mm,准直器设定标准狭缝。各元素的测量条件见表 1。50 t 液压机(日本理学公司)。

表 1 分析组分的测量条件^①
Table 1 Measurement parameters for elements by XRF

元素	分析线	晶体	2θ/(°)		t/s		PHA	探测器
			谱峰	背景	谱峰	背景		
N	Kα	RX-45	33.92	31 37.2	60	30 30	70~340	FPC
O	Kα	RX-45	25.505	27.6	20	10	60~350	FPC
P	Kα	Ge	141.128	143.3	8	4	70~300	FPC
S	Kα	Ge	110.844	116.7	10	5	120~300	FPC
Cl	Kα	Ge	92.959	94.2	20	10	120~300	FPC
K	Kα	LiF 200	136.52		20		100~300	FPC
Cu	Kα	LiF 200	45.007	46.6	20	20	80~340	SC
Zn	Kα	LiF 200	41.78	42.5	10	10	80~330	SC
Br	Kα	LiF 200	29.954	31	50	25	90~290	SC
Rh	Kαc	LiF 200	18.454		8		100~300	SC

① PHA:脉冲高度分析器;FPC:流气正比计数器;SC:闪烁计数器。

1.2 样品制备

准确称取 3.0 g 样品在 60℃ 烘干,微晶纤维素在 105℃ 烘干。将样品倒入模具内铺平压实后,用微晶纤维素垫底镶边在 35 t 的压力下压制样片,制成样品直径为 32 mm、样片整体直径为 40 mm 的圆片,立即放入干燥器中待测。

1.3 标准样品和工作曲线

以 GBW 10010~GBW 10019(生物成分分析标准物质)和 GBW 07605(植物标准参考样)作为标准样品,按 1.2 节的条件制成样片,按表 1 的分析条件进行测量,制作标准工作曲线。

本法的校正公式如下:

$$w_i = (AI_i^3 + BI_i^2 + CI_i + D)(1 + K_i + \sum A_{ij}F_j + \sum B_{ij}F_j + C_i)$$

式中, w_i —标准样品中分析元素 i 的标准值或未知样品中分析元素 i 校正后的含量; I_i —待测元素荧光净

强度或内标强度比; $A、B、C、D$ —校准曲线系数; $K_i、C_i$ —校正系数; A_{ij} —基体校正系数; B_{ij} —谱线重叠校正系数; F_j —共存元素 j 的分析值或 X 射线强度。

在回归工作曲线时,可采用基体校正和谱线重叠校正相结合方式(对于 N 元素),或采用铑靶康普敦线作内标(对于 K 元素),或采用待测元素的背景作内标(对于 Cu、Zn 和 Br 三元素)进行基体校正。

2 结果与讨论

2.1 氮的测量

有关资料^①表明对于 K 系谱线的荧光产额(ω_K)近似于 $\omega_K = Z^4 / (10^6 + Z^4)$, Z 为原子序数。对氮元素($Z = 7$)来说,荧光产额约为 0.0024,产生的荧光强度很弱,真空度的变化直接影响 X 射线荧光强度,因而必须在很高且稳定的真空度下测量。对于地质样品,文献[3]报道在 13.0 Pa 的真空度下采用粗狭缝可进行氮的测定。作者曾尝试了在此真空度下测定生物样品中的氮,但大多数样品在测量时真空度都不能维持在 13.0 Pa 左右,在 13.0~21.5 Pa 变动,故无法进行氮的准确测定。考虑到生物样品中氮含量远远大于地质样品,产生的荧光强度也相应大大增强,于是把真空度设置在 20.0 Pa 进行测定(理学 ZSX 100e 提供高、中、低三挡真空度,分别为 8.0 Pa、13.0 Pa、20.0 Pa)。实验表明,在此真空度测量时,真空度稳定在 20.0~21.5 Pa,能够满足测定生物样品中氮的分析质量要求。此外,可用标准狭缝取代粗狭缝以获得较高的分辨率。

地质样品中的氮受氧 Kα 线和钛 L 线的谱线重叠干扰^[5]。对于生物样品来说,Ti 的含量很低(基本上都小于 30 μg/g),对氮的干扰可忽略不计;而主要受氧 Kα 线的谱线重叠干扰;此外还受 K 元素基体效应的影响。氮的校正曲线见图 1。

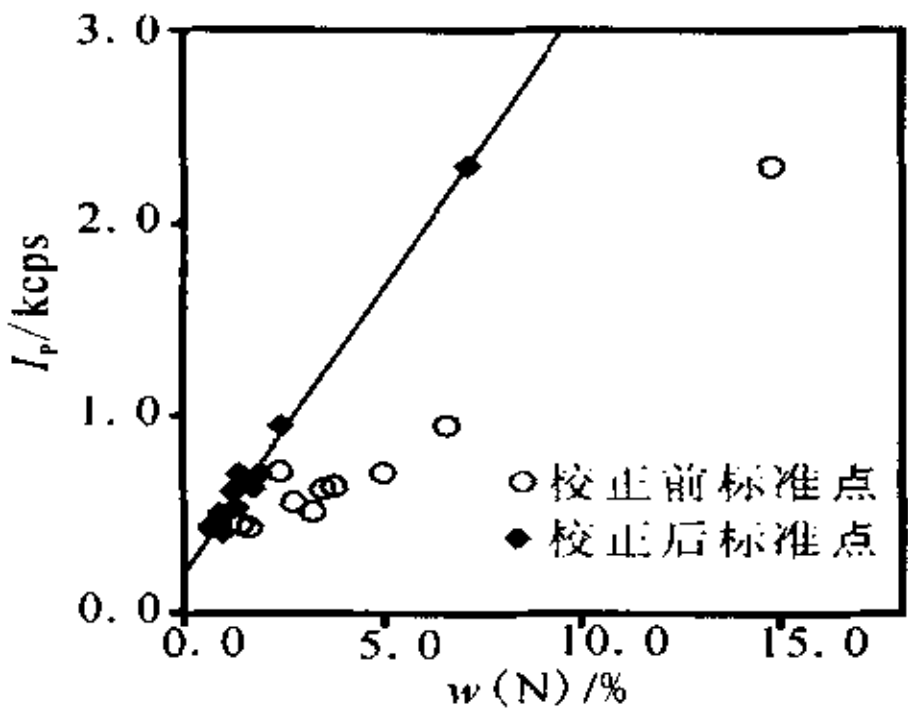


图 1 氮的回归曲线

Fig. 1 Regression curve of nitrogen

① 河野久征. X 射线荧光分析原理与应用(实用教材). 1997:6-7.

2.2 钾的测量

根据生物样品以超轻元素为主体的特点,Rh K α 康普敦线对 K、Ca 有明显的基体补偿作用^[7]。因而以 Rh K α 康普敦线作内标来测定 K 可获得良好的线性校正曲线。用与不用内标的标准工作曲线见图 2。

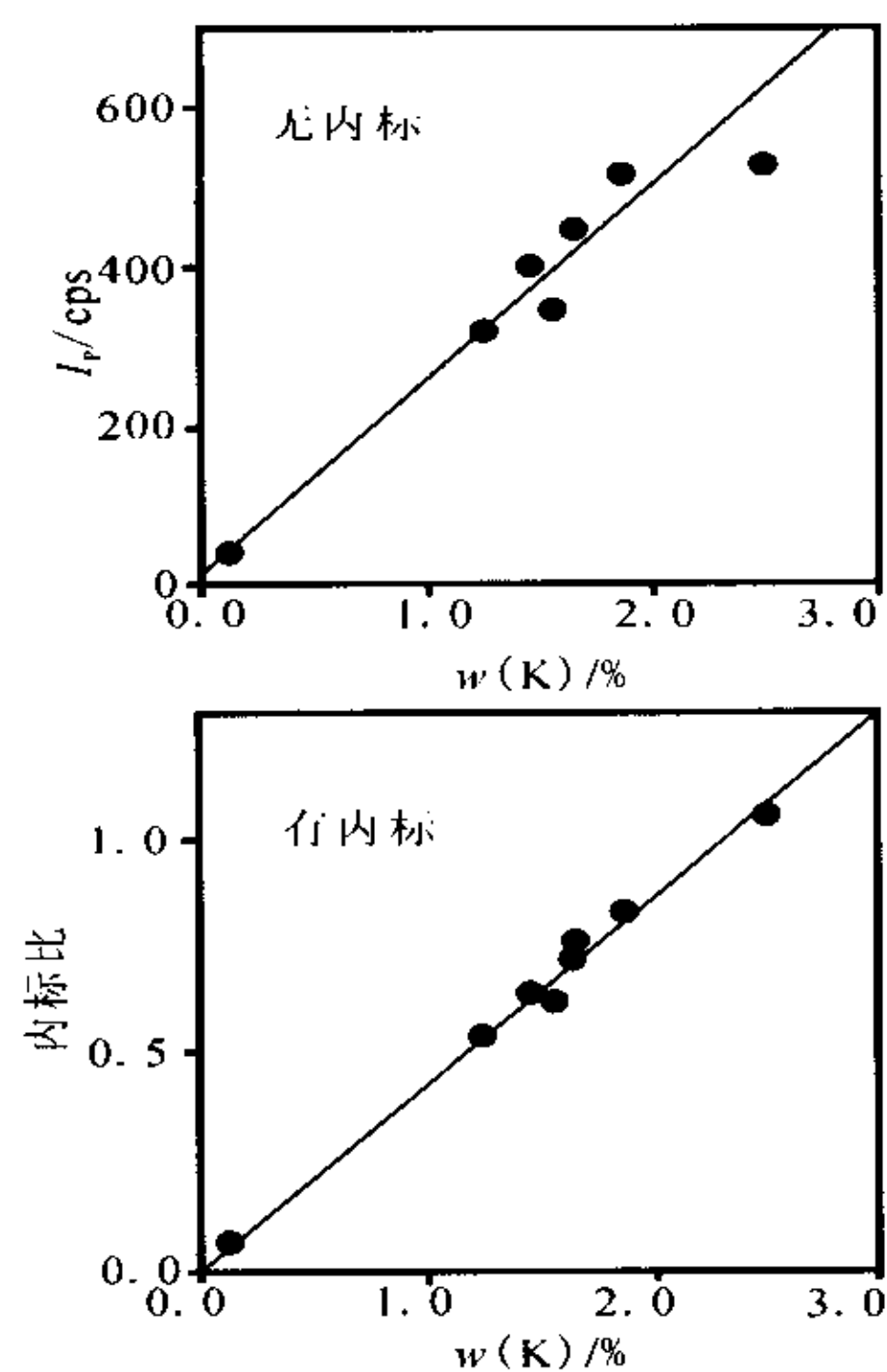


图 2 钾的回归曲线
Fig. 2 Regression curves of potassium

2.3 铜和锌的测量

以 Rh K α 线及其康普敦线作内标来测定地质样品中的 Cu 和 Zn 已取得非常满意的效果,但用此方法来测定生物样品中的 Cu 和 Zn,结果却不太理想。可能是由于生物样品的基体主要由 C、H、O、N 等轻元素构成,与地质样品的基体有很大的区别。本文选择 Cu 和 Zn 各自的背景作内标来测定,结果令人满意。

2.4 测量次数对测定结果的影响

以生物标准物质 GBW 10017(奶粉)制成的一个样片,采用动态测量的方式连续测定 12 次。由表 2 结果可见,随着测量次数的增加,Cl、P、K 的测量强度显著增加,以致最后的测量强度达到原来强度的 1.22~1.34 倍;S 的测量强度略有增加,只有第 2 次增速稍快;N、Cu、Zn 和 Br 的测量强度没有太大的变化。由此可见,同一样片的测量次数对 Cl、P、K 的测定结果影响较大,具体原因有待进一步分析。为了保证分析结果的准确可靠,制好的样片只能被测定一次,报出制样后第一次测量的结果。

表 2 测量强度与测量次数的关系
Table 2 Relationship between signal intensities and measurement times

元素	$I_p/\text{k cps}$					
	1	2	3	4	5	6
Cl	67.22	71.67	74.26	76.28	78.20	79.95
S	47.88	49.95	50.19	50.48	50.63	50.90
N	0.57	0.59	0.58	0.56	0.55	0.56
P	169.5	178.3	184.5	190.0	195.7	201.3
K	314.9	327.5	335.8	342.6	348.7	354.4
Cu	0.70	0.73	0.75	0.75	0.74	0.74
Zn	4.83	4.82	4.90	4.97	4.98	4.98
Br	3.51	3.55	3.55	3.60	3.55	3.57

元素	$I_p/\text{k cps}$					
	7	8	9	10	11	12
Cl	81.63	83.22	84.84	86.13	87.52	88.79
S	50.97	51.13	51.21	51.43	51.62	51.69
N	0.55	0.57	0.57	0.55	0.55	0.55
P	206.4	211.2	215.7	219.5	223.7	227.3
K	359.7	365.5	370.3	375.5	379.7	384.1
Cu	0.76	0.76	0.73	0.74	0.73	0.75
Zn	5.00	5.01	5.01	5.04	4.98	5.08
Br	3.55	3.56	3.60	3.59	3.60	3.58

2.5 检出限、精密度和准确度

X 射线荧光光谱分析检出限的计算方法有两种:由校正曲线计算检出限和用单个试样求检出限^①。本法检出限采用校正曲线法计算。用多个低含量试样作出校正曲线($w = aI + b$, a 为斜率; b 为截距)。按下式计算检出限(L_D):

$$L_D = 3 \cdot a \cdot \sqrt{I + I_B}$$

式中, I 为各元素含量为零($w = 0$)时的 X 射线荧光强度, $I = -b/a$; I_B 为各元素的背景荧光强度。

表 3 结果可见,除了 K 和 Br 的检出限未达到要求外,其余元素均能满足生物样品分析质量要求^[8]。

表 3 方法检出限
Table 3 Detection limits

元素	$L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		元素	$L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	本法计算值	文献 ^[8] 要求		本法计算值	文献 ^[8] 要求
Cl	2	20	K	800	500
S	4	50	Cu	1	1
N	400	20	Zn	2	4
P	1	10	Br	2.5	1.5

① 河野久征. X 射线荧光分析原理与应用(实用教材). 1997:74-75.

对 GBW 10010(大米)用 1.2 节的方法制备 12 个样片,按表 1 的条件进行测量,将所得的结果进行数理统计。由表 4 结果可知,除了 Br 以外(Br 的含量太低),各待测组分的相对标准偏差(RSD)和准确度(STD)均小于 4%,说明制样和测量的重现性好,测定结果与标样定值结果相符。

表 4 精密度和准确度试验
Table 4 Precision and accuracy tests of the method

元素	$w_B/10^{-6}$		RSD/%	STD/%
	C. V.	\bar{x}		
Cl	400 ± 40	406.9	0.34	0.35
S	1470 ± 240	1440.2	0.82	0.80
N	16100 ± 400	15883.3	3.53	3.48
P	1360 ± 60	1499.8	1.21	1.34
K	1380 ± 70	1384.2	1.86	1.87
Cu	4.9 ± 0.3	4.9	2.79	2.81
Zn	23 ± 2	24.4	1.33	1.41
Br	0.56 ± 0.13	0.65	15.38	17.86

2.6 实际样品的对照实验

采用本法对实际生产样品进行测量,并与化学法的结果对比,结果见表 5。

表 5 分析结果对照^①
Table 5 Comparison of analytical results

元素	06C4713		06C4714		06C4715		06C4716		06C4717	
	本法	化学法	本法	化学法	本法	化学法	本法	化学法	本法	化学法
Cl	322.7	340.0	390.6	379.0	260.4	240.0	305.1	308.0	463.3	422.0
S	992.3	974.7	761.0	714.1	1043.3	1037.9	1194.0	1204.6	1147.4	1057.9
N*	1.18	1.12	1.09	1.21	0.97	1.02	1.29	1.37	1.44	1.49
P	1119.6	1032.3	923.5	944.4	913.7	849.1	1045.3	1098.6	1236.8	1295.7
K*	1.05	1.04	1.73	1.79	0.99	1.11	0.95	0.93	0.14	0.14
Cu	3.0	2.9	10.5	10.9	3.0	2.6	17.0	18.6	14.8	16.0
Zn	13.6	12.4	16.5	15.9	18.2	17.6	22.1	22.9	20.1	18.3

① 元素的质量分数 $w_B/10^{-6}$,带“*”的元素为 $w_B/\%$ 。

表 5 结果表明,本法与化学分析值符合较好;且与化学法相比,本法具有制样简单、测试效率高

和重现性好等明显的优势,避免了化学法制样过程中易沾污和试剂空白问题。

3 结语

- (1) N 的测量对真空度有严格要求,压好的样片需立即放入干燥器且尽快测量,以防样片吸收水分。
- (2) K 以 Rh $K\alpha$ 康普敦线作内标,Cu、Zn 以其背景作内标,可制作较好的标准工作曲线。
- (3) Cl、P、K 的分析结果随测量次数的增加而有显著的增高,制好的样片只能被测量一次,不能被重复使用。
- (4) 用 3.0 g 样品制成样品直径为 32 mm 的样片,对于 Zn、Br 等元素属非饱和厚度分析。分析样品量的变化对分析结果会造成影响,因此要尽可能称准样品、铺平样品压实后再加微晶纤维素。

4 参考文献

[1] 鄢明才,史长义,顾铁新,等. 生物成分系列标准物质的研制[J]. 岩矿测试,2006,25(2):159-172.
[2] 牛草原,张海燕,宛新生,等. 微波消解凯氏定氮法快速测定酱油中全氮[J]. 理化检验:化学分册,2006,24(11):906-907.
[3] 戴宏林,吴小骏. 用凯氏定氮法测定植物干样品中的氮含量[J]. 江苏农业研究,1995,16(3):70.
[4] 詹秀春,陈永君,郑妙子,等. 地质样品中痕量氯溴和硫的 X 射线荧光光谱法测定[J]. 岩矿测试,2002,21(1):12-18.
[5] 梁述廷,刘玉纯,胡浩. X 射线荧光光谱法同时测定土壤样品中碳氮等多元素[J]. 岩矿测试,2004,23(2):102-108.
[6] 袁家义,白雪冰,王卿,等. X 射线荧光光谱法测定地质样品中的氯和硫[J]. 岩矿测试,2004,23(3):225-227.
[7] 包生祥,王志红. X 射线荧光光谱测定甜瓜中矿质元素[C]//中国理学 XRF 光谱仪用户论文集. 2000:23-25.
[8] 中国地质调查局. 覆盖区多目标地球化学调查暂行规定[Z]. 2002:8-13.

“实验室建设与管理”培训班即将于 2008 年 3 月举办

仪器信息网培训中心将于 2008 年 3 月 10 日至 14 日在北京举办广受好评的“实验室建设与管理”培训班第三期,培训主要内容:实验室管理基础;实验室认可、计量认证;实验室仪器的采购和管理;实验室仪器的检定和校准规程;分析实验室的建设规范;分析质量控制;实验室能力验证;分析方法的建立流程;参观国家级实验室。培训结束后将颁发结业证书,欢迎您来参加。主讲老师为中国合格评定国家认可委员会(CNAS)主任评审员李正东研究员、国家标准物质研究中心赵敏研究员、有色金属研究总院臧慕文研究员。

培训对象为从事实验室建设和管理的人员。学费为 1500 元/人,可现场付费。若提前付费或网上报名,可优惠 100 元/人。
详细信息请查看网站:
<http://www.instrument.com.cn/training/100177/>
培训中心联系方式:电话 010-51299927-101
传真 010-51299927-108
联系人:齐老师
(仪器信息网供稿)