

安全监测

X 射线荧光光谱法快速测定防风中的金属元素含量^{*}方萍, 邹雯, 史先肖, 戚雪勇^{**}

(江苏大学药学院, 镇江 212000)

摘要 目的: 采用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定防风样品中 Mg、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ba、Pb 和 Bi 等金属元素含量, 实现大量中药材中多元素同时快速测定。方法: 1) 标样制备: ICP-AES 测定多种样品中元素含量, 选择其中元素含量较低的防风样品作为空白样品; 在空白样品中精密加入计量的多元素标准溶液, 冷冻干燥法制备中药模拟标样。2) 样品检测: 在 XRF 最佳测定条件下, 以硼酸镶边压片, 利用中药模拟标样建立标准曲线, 并采用经验系数法进行基体校正; XRF 测定不同产地的防风中金属元素含量。3) 方法验证: XRF 测定结果与 ICP-AES 结果进行 *t* 检验, 评价 2 种方法测定结果是否存在显著性差异。结果: XRF 的检出限在 0.17~243 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间; 对同一批次防风样品, 在相同的实验条件下重复测定 7 次, 所有元素的相对标准偏差(RSD%)均小于 4.0%; *t* 检验结果表明 XRF 测定结果与 ICP-AES 测定结果均值无显著性差异。结论: XRF 法无需对样品进行复杂的前处理, 操作简单, 测定迅速, 结果准确, 适用于中药中多元素同时快速测定。

关键词: X 射线荧光光谱法; 防风; 金属元素; 快速检测; 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2017)07-1280-06

doi: 10.16155/j.0254-1793.2017.07.18

Rapid determination of metal elements in Fangfeng by X-ray fluorescence spectrometry^{*}FANG Ping, ZOU Wen, SHI Xian-xiao, QI Xue-yong^{**}

(School of Pharmacy, Jiangsu University, Zhenjiang 212000, China)

Abstract Objective: To determine the content of Mg, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba, Pb and Bi rapidly in Fangfeng, a kind of Traditional Chinese Medicine by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) so as to establish an XRF method for the rapid determination of multi-element in large amount of Traditional Chinese Medicine. **Method:** The samples with low concentration of metal elements were selected as blank samples. Metric multi-element standard solution was added in the blank samples and freeze-dried to make TCM analog standard samples. The samples were edged with boric acid. Under the optimal conditions, the standard curves were established with TCM analog standard samples.

^{*} 国家自然科学基金资助项目(31271874), 镇江市社会发展项目(SH2014010)^{**} 通信作者 Tel: 13861391655; E-mail: qixyemail@163.com

第一作者 18252586851; E-mail: 1490515575@qq.com

Besides, the experience coefficient method (EC) was used for matrix adjustment. Finally, the new established standard curves were used to determine metal elements in Fangfeng from different origins. The data was compared with the results from ICP-AES by *t* test to assess whether there was significant difference between XRF and ICP-AES. **Result:** The detection limit of XRF was $0.17\text{--}243\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and its RSD ($n=7$) was found to be less than 4.0%. The accuracy of XRF was not significantly different comparable to that of the ICP-AES by *t* test.

Conclusion: Compared with other methods, XRF is simple, rapid, high efficient and is without preparation. So rapid content determination of metal elements in Traditional Chinese Medicine can be achieved by XRF.

Keywords: X-ray fluorescence (XRF); Fangfeng; metal elements; rapid determination; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES)

防风主产于黑龙江、四川、内蒙古等地。有研究表明,防风具有一定的抗炎、解热镇痛^[1]、降低血浆黏度、延长凝血酶原时间和抗血小板聚集作用^[2]。目前,已经报道测定防风中金属元素含量方法有 ICP-AES、ICP-MS、AAS、FAAS。李俊玲等^[3]采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定不同生长季节防风中 K、P、Ca、Mg、Na、Al、Fe、Zn、Mn 和 Cu 含量,旨在探明防风生长过程中矿质元素的变化规律。王建华^[4]运用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了 8 个不同地区防风中 45 种无机元素(Zn、Ni、Cr、Sr 等)的含量,结果准确可靠。单静颖等^[5]用原子吸收分光光度法(AAS)对防风中的 5 种微量元素(Ca、Mg、Mn、Pb、Zn)进行了含量测定,探讨野生防风与栽培防风中微量元素含量的差异。于喆英等^[6]采用 HNO₃ 和 HClO₄ 消解防风样品,利用火焰原子吸收光谱法(FAAS)测定其中 Cu、Mn、Zn、Fe 含量,并探讨微量元素与防风药理作用的关系,结果表明:中药防风药效与这 4 种元素有密切关系。但是,ICP 必须是液体进样,所以样品需要消解等复杂的前处理,特别是难溶性样品,处理更为繁琐,而且消解会导致挥发性元素的丢失,测量结果出现偏差;AAS 是目前测定痕量元素最为常用的技术^[7],但对于待测样品中的多元素同时测量存在困难,而且由于原子化器的工作原理,AAS 对难溶元素的检测也存在一定的困难。

X 射线荧光光谱技术是一种利用样品对 X 射线的吸收随样品中的金属元素及其含量而变化来定性或定量测定样品中金属元素的方法,它集成了现代电子技术、光谱分析技术、计算机技术和化学计量学技术于一体,为应用广泛、发展迅速的现代化仪器分析技术。目前,X 射线荧光光谱技术因测定快速、测量范围广、操作简单、检测效率高、样品预处理简单、非

破坏性以及谱线简单等优点,广泛应用于土壤^[8-9]、茶叶^[10]、中药^[11-12]、材料^[13-14]等方面。

X 射线荧光光谱法(X-ray fluorescence, XRF)法快速测定防风中金属元素含量的最大困难在于目前缺少合适的中药标准品用于建立标准曲线。为了解决这个问题,本实验通过 ICP-AES 初步测定后,选择元素含量较低的防风作为空白基础样品,通过精密加入计量的多元素标准溶液,冷冻干燥法制备中药模拟标样,建立标准曲线,用于测定不同产地防风样品中 Mg、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ba、Pb 和 Bi 等金属元素含量。该方法具有操作简单、无需对样品进行复杂前处理、快捷、无损测定、成本低等优点,能够满足中药市场元素含量快速测定的要求。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

EDX3600H(江苏昆山天瑞仪器有限公司), ZHY-401 压样机(北京众合创业科技发展有限公司), VISTA-MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国瓦里安公司), LGJ-12 冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司), Haier 超低温保存箱(海尔集团)。

优级纯硝酸,分析纯硝酸、高氯酸和硼酸,超纯水,含 Al、As、Ba、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Mg、Mn、Mo、K、Pb、Ni、Se、Ti、V、Zn 的混合多元素标准溶液(国家标准物质中心, ICP-HR-195, $100\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), Pb 单元素标准溶液(国家标准物质中心, N9303748)。

防风由淮安市食品药品检验所提供,产地分别为山西、河北、安徽和内蒙古。将干燥后的防风样品粉碎过筛,做好标记,放入干燥器,备用。

1.2 仪器工作条件

本实验选择具有明确毒性的有害元素(Pb、As)、易发生外来引入污染的元素(Ba)、与中药材药效有

关的元素 (Mn、Zn、Cu) 以及其他毒性较大的潜在有害元素为测定对象。

仪器测定条件经过正交法优化, 选定最佳工作条件 (见表 1)。

表 1 仪器工作参数

Tab. 1 The instrument parameters

元素 (element)	分析线 (analytical line)	准直器 (collimator)/ mm	滤光片 (filter)	管压 (tube voltage)/kV	管流 (pipe flow)/ μA	测量时间 (time)/s	计数率 (count rate), cps × 10 ⁴	抽真空 (vacuum)/s
Mg	K _α	8	1	10	400	100	2~3	30
Ti	K _α	8	3	40	130	100	2~3	0
V	K _α	8	3	40	130	100	2~3	0
Cr	K _α	8	3	40	130	100	2~3	0
Mn	K _α	8	3	40	130	100	2~3	0
Co	K _α	8	3	40	130	100	2~3	0
Ni	K _α	8	3	40	130	100	2~3	0
Cu	K _α	8	3	40	130	100	2~3	0
Zn	K _α	8	3	40	130	100	2~3	0
As	K _α	8	3	40	130	100	2~3	0
Ba	L _α	8	3	40	130	100	2~3	0
Pb	L _β	8	3	40	130	100	2~3	0
Bi	L _α	8	3	40	130	100	2~3	0

1.3 样品制备

精密称取过 200 目筛后的干燥防风样品粉末 4.00 g 置压样模具中, 铺平表面, 再精密称取干燥硼酸粉末 10.0 g, 均匀充填样品四周和上表面, 在 30 MPa 压力下压片 30 s。样品编号、装袋、放入干燥器中, 待测。

2 结果与讨论

2.1 模拟标准品的制备

中药样品成分复杂, 元素含量差异大, XRF 测定的主要困难在于缺少合适的中药标准品用于建立

标准曲线。本实验首先通过 ICP-AES 测定待测防风中元素含量, 然后综合考虑, 选择各元素含量较低的山西防风样品作为基础样品, 制备模拟标准品。具体做法为: 以山西防风为基础, 分别精密加入计量的多元素标准溶液, 冷冻干燥法制备 13 个模拟标准品^[14], 用于建立标准曲线。冷冻干燥制样法是在 50 mL 塑料试管中精密加入计量的多元素标准溶液、Pb 元素标准溶液和 4.00 g 防风样品, 加入适量的超纯水, 混合均匀, 冷冻干燥 48 h, 取出, 玛瑙研钵再次研磨均匀, 硼酸镶边压片。中药模拟标准品中各元素含量见表 2。

表 2 中药模拟标准品各元素含量 (μg · g⁻¹)

Tab. 2 The content of each element in TCM analog standard

编号 (No.)	Mg	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ba	Pb	Bi
0	1 510.7	12.4	1.3	5.6	42.0	0.06	3.1	12.0	46.3	0.9	72.3	1.1	0.0
1	1 511.2	12.9	1.8	6.1	42.5	0.56	3.6	12.5	46.8	1.4	72.8	1.6	0.5
2	1 511.7	13.4	2.3	6.6	43.0	1.06	4.1	13.0	47.3	1.9	73.3	2.1	1.0
3	1 512.7	14.4	3.3	7.6	44.0	2.06	5.1	14.0	48.3	2.9	74.3	3.1	2.0
4	1 513.7	15.4	4.3	8.6	45.0	3.06	6.1	15.0	49.3	3.9	75.3	4.1	3.0
5	1 514.7	16.4	5.3	9.6	46.0	4.06	7.1	16.0	50.3	4.9	76.3	5.1	4.0
6	1 515.7	17.4	6.3	10.6	47.0	5.06	8.1	17.0	51.3	5.9	77.3	6.1	5.0
7	1 520.7	22.4	11.3	15.6	52.0	10.06	13.1	22.0	56.3	10.9	82.3	11.1	10.0
8	1 525.7	27.4	16.3	20.6	57.0	15.06	18.1	27.0	61.3	15.9	87.3	16.1	15.0
9	1 530.7	32.4	21.3	25.6	62.0	20.06	23.1	32.0	66.3	20.9	92.3	21.1	20.0
10	1 535.7	37.4	26.3	30.6	67.0	25.06	28.1	37.0	71.3	25.9	97.3	26.1	25.0
11	1 550.7	52.4	41.3	45.6	82.0	40.06	43.1	52.0	86.3	40.9	112.3	41.1	40.0
12	1 560.7	62.4	51.3	55.6	92.0	50.06	53.1	62.0	96.3	50.9	122.3	51.1	50.0

2.2 基体校正

因为参与工作曲线回归的样品和待测样品间的基体依然可能存在一定的差异,因此测定时必须进行基体校正。

本试验采用经验系数法(empirical coefficient method, EC)进行基体校正^[15]。经验影响系数法是一种使用与待测样品相似的多元素标样并通过数学方法求得元素间吸收增强效应的经验影响系数后,在对待测样品进行检测时使用求得的系数对待测元素含量进行求解的方法^[16]。该方法通常分为浓度校正模式和强度(计数率)校正模式两种。

经验系数法公式: $W_k = D_k - \sum W_{im} Z_{im} + E_k I_k (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} I_j)$ ^[18]

式中, W_k 为待测元素含量; D_k 为校准曲线的截距; W_{im} 为干扰元素的计数率; E_k 为待测元素校准曲线斜率; I_k 为分析元素计数率; I_j 为干扰元素的计数率; α_{ij} 为校正基体效应的因子; n 为共存元素的数目; i 和 j 分别为待测元素和共存元素。

2.3 标准曲线

采用在防风样品中精密加入计量的多元素标准溶液和 Pb 元素标准溶液制备中药模拟标样,以元素含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 为横坐标,荧光强度为纵坐标建立标准曲线,进行测定。各元素的标准曲线公式见表 3。

表 3 各元素标准曲线公式

Tab. 3 The standard curves of elements

元素 (element)	回归方程 (curve equation)	R^2
Mg	$Y=7.119X+1\ 285$	0.995 4
Ti	$Y=62.751X-1\ 003$	0.926 1
V	$Y=18.178X-198.6$	0.991 8
Cr	$Y=16.878X-19.14$	0.990 1
Mn	$Y=17.765X-353.8$	0.964 3
Co	$Y=5.235X-172.8$	0.991 7
Ni	$Y=2.393X-66.64$	0.995 9
Cu	$Y=1.937X-100.9$	0.994 9
Zn	$Y=5.980X-289.4$	0.990 6
As	$Y=1.266\ 1X+0.34$	0.998 9
Ba	$Y=3.871X+10.36$	0.993 2
Pb	$Y=0.462X-5.85$	0.999 1
Bi	$Y=1.241X-20.05$	0.998 9

加入元素标准溶液可以扩大测定对象的线性范围。从上表可以看出:加入元素标准溶液后的标准曲线的 R^2 均在 0.99 以上 (Ti 和 Mn 除外),表明样品中元素含量与 X 射线荧光强度线性关系良好,标准曲线可以确保测定结果的准确、可靠。

2.4 方法的检出限

X 射线荧光光谱法检出限的测定方法有多种^[17-20], 本论文根据具体试验情况,采用以下 2 种方法测定方法检出限。

2.4.1 标准偏差法 选用各元素含量较低的国家生物标准物质 GBW10012 进行 12 次测定,计算元素分析线谱峰强度的标准偏差 (S),以 $3S$ 所对应的含量为各元素方法的检出限^[21]。

2.4.2 空白样品法 取空白样品压片,本实验选择 GBW10012,按中药标准曲线测样,按下式计算各元素的检出限 (C_L)^[22]:

$$C_L = \frac{3\sqrt{I_B}}{m\sqrt{t}}$$

式中: C_L 为元素检出限, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; I_B 为空白基质的计数; m 为工作曲线的斜率; t 为测量时间, s。

2 种方法测得的检出限见表 4。结果分析:从上表可以看出,不同元素的检出限范围在 0.17~274 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,2 种检出限计算方法的结果基本一致。

表 4 方法的检出限 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Tab. 4 The detection limit

元素 (element)	标准偏差法 (standard deviation method)	空白样品法 (blank sample method)
Mg	243	274
Ti	7.41	7.68
V	1.77	1.95
Cr	1.23	1.53
Mn	2.81	3.21
Co	0.68	0.76
Ni	0.58	0.70
Cu	0.84	0.95
Zn	1.92	2.15
As	0.71	1.38
Ba	8.84	8.62
Pb	1.61	1.93
Bi	0.17	0.45

2.5 方法的精密度

按试验方法对防风样品平行测定 7 次,计算元素的 RSD,评价方法的精密度,结果见表 5。从上表可以看出:所有元素的相对标准偏差 (RSD%) 均小于 4.0%,表明该方法的精密度良好,测定结果稳定、可靠。

2.6 样品分析

按试验方法对不同产地的防风样品进行元素含量测定,结果与 ICP-AES 结果对照,结果见表 6。从上表可以看出,ICP-AES 和 EDXRF 的测定结果基本一致, t 检验进一步清楚直观的表明了两种方法测定

表 5 精密度测试结果 ($n=7$)

Tab. 5 Results of precision

元素 (element)	平均值 (average value)/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%
Mg	1 507.28	0.32
Ti	35.64	3.7
V	6.95	2.3
Cr	13.93	3.5
Mn	36.04	2.1
Co	1.31	3.5
Ni	4.29	3.6
Cu	12.06	3.5
Zn	44.84	3.8
As	1.99	3.1
Ba	79.52	3.9
Pb	1.03	3.7
Bi	0.40	2.4

结果的差异性。由于待测样品中 Co 元素含量太低, 低于 EDXRF 的检出限 $0.68 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 所以 EDXRF 无法检测出, 本文采用低检出限的 ICP-AES 法进行测定, 得出含量结果, 作为参考。

表 6 防风样品元素含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Tab. 6 The element content of Fangfeng samples

元素 (element)	河北 (Hebei)		安徽 (Anhui)		内蒙古 (Inner Mongolia)	
	ICP-AES	EDXRF	ICP-AES	EDXRF	ICP-AES	EDXRF
Mg	1 408	1 492	1 493	1 503	1 495	1 500
Cr	5.96	5.76	7.78	7.86	5.76	5.67
Mn	21.64	22.13	30.84	31.59	42.10	40.38
Co	0.27	0.00	0.28	0.00	0.07	0.00
Ni	1.20	1.51	2.71	2.80	2.62	2.71
Cu	18.04	18.86	23.42	23.61	13.32	13.04
Zn	39.23	38.81	28.18	27.68	47.15	46.46
As	1.98	2.04	1.21	1.14	2.09	2.15
Ba	39.73	39.20	65.13	65.71	80.12	80.66
Pb	1.23	1.15	0.98	0.92	1.28	1.21
Bi	0.22	0.28	0.32	0.00	0.45	0.40

为了判断 ICP-AES 和 EDXRF 测定结果是否存在显著性差异, 对测定结果进行 t 检验。首先, 分别计算两种方法各种元素含量测量结果的方差 S_1^2 和 S_2^2 , 然后按下式计算合并标准偏差 S_R :

$$S_R = \sqrt{\frac{(n_1-1) S_1^2 + (n_2-1) S_2^2}{n_1+n_2-2}}$$

式中, n_1, n_2 分别为 2 种测定方法的测定次数。

最后, 计算统计量 t , 公式如下:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_R} \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}}$$

式中, $\bar{x}_1, \bar{x}_2$ 为 2 个样本平均值。

本实验中, S_1 的自由度 $f_1=7-1=6$, S_2 的自由度 $f_2=7-1=6$, 3 种防风样品的 t 检验结果见表 7。

表 7 不同产地防风样品 t 检验结果

Tab. 7 The results of t -test

元素 (element)	河北 (Hebei)	安徽 (Anhui)	内蒙古 (Inner Mongolia)
Mg	1.79	2.18	2.37
Cr	1.94	2.15	0.80
Mn	0.22	2.21	0.59
Co	2.33	1.61	2.38
Ni	1.28	2.34	0.04
Cu	1.13	0.19	2.39
Zn	2.38	0.32	0.76
As	0.99	2.37	2.03
Ba	1.76	2.27	1.95
Pb	2.33	0.17	1.28
Bi	1.64	1.28	0.82

查 t 检验临界值表得, $f_1=6, f_2=6$ 时的 $t_{0.025, 6}=2.447$, 从上表可以看出, 所有元素的统计量 t 值均小于 2.447, 即 $t < t_{0.025, 6}$, 因此, 样本 S_1 与 S_2 的均值无显著性差异, 可以认为 ICP-AES 和 EDXRF 两种方法的测定结果一致。

以上结果表明: 对于待测的防风样品, X 射线荧光光谱法 (XRF) 测定结果与电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定结果一致, 表明 XRF 测定结果准确, 可靠。结论: XRF 可以实现中药样品中多元素同时快速测定。

3 结语

本实验通过制备模拟中药标准品建立标准曲线, 并进行基体校正, 得线性关系良好的校准曲线, 用于快速测定中药 (防风) 中的金属元素含量。此外, 还对 XRF 进行了方法学验证。 t 检验表明 XRF 与 ICP-AES 测定结果均值无显著性差异, 说明 XRF 测定结果准确, 可靠。XRF 无需对待测样品进行复杂的前处理, 操作简单, 测定快捷方便, 样品可以重复利用, 无损测定, 成本低, 对操作人员要求低, 适用于大量中药的多元素同时快速测定, 满足市场要求。

参考文献

- [1] 王长林, 王秀君, 浦仕飞. 荆芥与防风的药理作用试验研究[J].

- 郑州牧业工程高等专科学校学报, 2009, 29(01): 6
- WANG CL, WANG XJ, PU SF. Pharmacologic action research of fineleaf schizonepeta herb and divaricate saposhnikovia root [J]. J Zhengzhou Coll Anim Husbandry Eng, 2009, 29(01): 6
- [2] 李文, 李丽, 是元艳, 等. 防风有效部位的药理作用研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2006, 12(06): 29
- LI W, LI L, LIU YY, *et al.* Experimental study of pharmacological action of active composition of radix saposhnikoviae [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2006, 12(06): 29
- [3] 李俊玲, 路正营, 韩永亮, 等. 防风药材矿质元素含量分析 [J]. 河北农业科学, 2013, 17(04): 74
- LI JL, LU ZY, HAN YL, *et al.* Analysis on mineral elements contents of saposhnikovia divaricata [J]. J Hebei Agricul Sci, 2013, 17(04): 74
- [4] 王建华. 不同地区防风的无机元素分析 [J]. 中国中医药信息杂志, 2000, 07(03): 32
- WANG JH. The elemental analysis of divaricate saposhnikovia root from different areas of inorganic [J]. Chin J Inf Tradit Chin Med, 2000, 07(03): 32
- [5] 单静颖, 刘娟. 野生防风与栽培防风的鉴别及微量元素测定 [J]. 黑龙江医药科学, 2008, 31(03): 36
- SHAN JY, LIU J. Identification and determination of trace elements in windproof and cultivated windproof [J]. Heilongjiang Med Pharm, 2008, 31(03): 36
- [6] 于喆英, 辛柏福, 李洪峰. 火焰原子吸收光谱法测定中药防风中的微量元素 [J]. 现代仪器, 2008, 02: 73
- YU ZY, XIN BF, LI HF. Determination of trace elements in traditional Chinese medicine windproof flame atomic absorption spectrometry [J]. Mod Instrum, 2008, 02: 73
- [7] MARIA R G, SOLEDAD C, LORENA L. S, *et al.* Determination of heavy metals for the quality control in argentinian herbal medicines by ETAAS and ICP-OES [J]. Food Chem Toxicol, 2007, 45(6): 1060
- [8] WEINDORF DC, BAKR N, ZHU Y, *et al.* Influence of ice on soil elemental characterization via portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. Pedosphere, 2014, 24(01): 1
- [9] SHAND C A, WENDLER R. Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter [J]. J Geochem Exploration, 2014, 143: 31
- [10] MBAYE, TRAORE M, NDAO A, *et al.* Multivariate statistical techniques to determine essential and toxic elements in biological samples by X-ray fluorescence [J]. Instrum Sci Technol, 2015, 43(03): 369
- [11] LIAO L L, LABAVITCH X C, YANG J, *et al.* Speciation and localization of Zn in the hyperaccumulator sedum alfredii by extended X-ray absorption fine structure and micro-X-ray fluorescence [J]. Plant Physiol Biochem, 2014, 84: 224
- [12] FILIPIAK-SZOK, ANNA, KURZAWA, *et al.* Elemental analysis of medicinal herbs and dietary supplements [J]. Anal Letts, 2015, 48(16): 2626
- [13] LAI MS, XIANG LW, LIN JM, *et al.* Quantitative analysis of elements (C, N, O, Al, Si and Fe) in polyamide with wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Sci China (Chem), 2013, 56(08): 1164
- [14] CALLE I. D, CABALEIRO N, ROMERO V, *et al.* Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review [J]. Spectrochim Acta Part B, 2013, 90: 23
- [15] 吕善胜, 徐金龙, 曲强. 理论 α 系数和经验系数法相结合校正 X 射线荧光光谱法测定铁矿石中 14 种组分 [J]. 冶金分析, 2016, 36(04): 46
- LU SS, XU JL, QU Q. Determination of iron ore of 14 component theory and empirical coefficients α coefficient combination correction X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurg Anal, 2016, 36(04): 46
- [16] 张帮. 微束微区 X 射线探针分析仪的基本参数法定量分析研究 [D]. 成都理工大学, 2009
- ZHANG B. Research for the Fundamental Parameters Method Quantitation of the Microbeam and Microdomains X-ray Probe Analyzer [D]. Chengdu University of Technology, 2009.
- [17] 陈霄龙. X 射线荧光光谱法检测土壤中重金属的研究 [D]. 长春理工大学, 2014.
- CHEN XL. Research of X-ray Fluorescence Spectroscopy to Detect Heavy Metal in Soil [D]. Changchun University of Science and Technology, 2014
- [18] 李清彩, 赵庆令. 粉末压片制样波色散 X 射线荧光光谱法测定钨矿石中 9 种元素 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(06): 839
- LI QC, ZHAO QL. Determination of nine elements molybdenum ore powder pellet sample preparation wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock Min Anal, 2014, 33(06): 839
- [19] 朱俐, 刘明理, 尹利辉, 等. X-射线荧光元素分析技术快速筛查化妆品中铅、汞、砷、镉 [J]. 药物分析杂志, 2014, 34(10): 1842
- ZHU L, LIU ML, YIN LH, *et al.* Rapid detection of Pb, Hg, As, Sb in cosmetics by X-ray fluorescence elemental technology [J]. Chin J Pharm Anal, 2014, 34(10): 1842.
- [20] 李俊卿, 尹利辉, 王瑾, 等. X 射线荧光元素分析技术对化妆品中铅和砷快速检测的初步探讨 [J]. 药物分析杂志, 2012, 32(07): 1129
- LI JQ, YIN LH, WANG J, *et al.* Preliminary discussion on X-ray fluorescence elemental analysis technology the rapid determination of Pb and As elements in cosmetics [J]. Chin J Pharm Anal, 2012, 32(07): 1129
- [21] 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
- LI G, ZHENG RF. XRFs determination of 12 elements in plant samples [J]. Pact (Part B: C Hem Anal), 2012, 48(12): 1433
- [22] 刘少玉. X 射线荧光快速分析土壤中镉砷等重金属含量 [J]. 环境与可持续发展, 2014, (5): 201
- LIU SY. X-ray fluorescence analysis of fast heavy metal content in soil antimony and thallium [J]. Envir Sustain Devel, 2014, (5): 201

(本文于 2016 年 8 月 12 日收到)