

X 射线荧光结合分子式模拟分析 圆白菜主、微量元素

王志刚^① 李凤全 陈勇提

(浙江师范大学旅游与资源管理学院地理系 浙江省金华市 321004)

摘要 采用 X 射线荧光光谱半定量分析软件 IQ+ 对圆白菜样品进行主、微量元素含量分析, 以圆白菜中主要营养成分含量为依据, 模拟其平均分子式。同时考察平衡项分子式的影响。结果表明, 采用模拟的平均分子式作为平衡项处理, 测定结果与给出的参考值较吻合。

关键词 X 射线荧光光谱法, 半定量分析, 圆白菜。

中图分类号: O 657. 34

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)03-0626-03

1 前言

X 射线荧光光谱仪的定性半定量分析可检测绝大部分元素, 而且还具有可测浓度范围大 (ppm—100%) 和对样品非破坏的特点, 对了解未知物和缺乏商用标准样品的物质的组成及大致含量是一种很好的测试手段。20 世纪 80 年代后期, 元素间相互影响的数学校正研究成果开始应用于半定量分析, 结果半定量分析软件陆续问世, 使得无需标样即可对各种未知样进行近似定量。Philips 公司在 semilQ 无标样软件的基础上, 开发出最新的 IQ⁺ 无标样定量分析软件。由于 IQ⁺ 无标样定量分析方法的优越性, 目前已越来越多应用于实际中, 相关的报道也有不少^[1,2], 由于植物样品的机体成分复杂, 目前对植物样采用半定量分析方法未见报道。同时植物的标准样品相对较少, 比较难获得, 因此用与未知样相同类型的标样建立校准曲线亦很困难。采用 IQ⁺ 无标样定量分析软件对圆白菜进行检测分析, 由于不能同时测定 C、H、O、N 等轻元素, 而植物中主要元素含量是以 C、H、O、N 构成, 其只能作为平衡项处理。采用什么样的分子形式作为平衡项, 对测量计算结果的准确性有很大的影响。本文以圆白菜的主要营养成分含量作为依据, 模拟主要营养成分的近似分子式作为平衡项处理, 同时考察了其他分子式作为平衡项对分析结果的影响, 结果表明, 采用模拟的平均分子式作为平衡项处理, 测定结果与给出的参考值较吻合。

2 实验部分

2.1 仪器及软件

Panalytical PW4400X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司);

SL301 半自动压样机(上海盛力仪器有限公司);

标准样品 GSB-5(圆白菜, 地球物理地球化学勘查研究所);

定性半定量分析软件 IQ⁺。

^① 联系人, E-mail: zjnuw_zg@zjnu.cn

作者简介: 王志刚(1977—), 男, 浙江省永康市人, 硕士, 主要从事仪器分析工作。

收稿日期: 2006-02-21; 接受日期: 2006-03-08

2.2 样品制备

取圆白菜标准样品于烘箱中 60℃ 干燥 8h, 准确称取 4.00g 用硼酸压片制样(压力 30t 时间 20s), 待测。

2.3 应用软件的条件设置及分析步骤

- (1) 对圆白菜样进行全程扫描, 表 1 为分析测试条件;
- (2) 对扫描图谱进行峰的搜索和匹配, 并进行人工检查;
- (3) 归一化计算并输入相关信息(平衡项分子式输入、厚度校准) 进行相关校准;
- (4) 进行半定量分析。

表 1 半定量分析测试条件

扫描段	KA 线系	LA 线系	晶体	狭缝 (μm)	检测器	过滤片	2 θ 角度范围 ($^{\circ}$)	步长 (s)	时间 (s)	时间/步 (s)	管压 (kV)	管流 (mA)
1	Te-Ce	-	LiF220	150	Sc	无	14—18.6	0.04	9.2	0.08	60	40
2	Mo-I	-	LiF200	150	Sc	黄铜(300 μm)	12—21	0.03	30	0.1	60	40
3	Kr-Te	Ra-Am	LiF220	150	Sc	铝(750 μm)	26.6—42	0.05	30.8	0.1	60	40
4	Zn-Rb	Re-U	LiF220	150	Sc	铝(200 μm)	37—62	0.05	40	0.08	60	40
5	V-Cu	Pr-W	LiF220	150	FL	无	61—126	0.05	32.5	0.025	50	48
6	K-V	In-Ce	LiF220	150	FL	无	76—146	0.08	43.75	0.05	24	100
7	P-Cl	Zr-Ru	Ge111	550	FL	无	91—146	0.1	22	0.04	24	100
8	Si-Si	Rb-Sr	PE002	550	FL	无	100—115	0.12	10	0.08	24	100
9	Al-Al	Br-Br	PE002	550	FL	无	130—147	0.12	10.65	0.075	24	100
10	O-Mg	V-Se	PX1	550	FL	无	20—60	0.15	53.4	0.20	24	100

注: Sc: 闪烁计数器; FL: 流气正比计数器。

3 结果与讨论

3.1 近似分子式的模拟计算

圆白菜中营养成分复杂, 其主要营养成分见表 2、表 3。

表 2 圆白菜中的主要营养成分^[3]

(%)

食物名称	地区	水分	蛋白质	脂肪	碳水化合物	粗纤维
圆白菜	北京	94.5	1.1	0.2	3.4	0.5

表 3 圆白菜中主要氨基酸^[4]

(mg/100g)

食物名称	缬氨酸	亮氨酸	异亮氨酸	苏氨酸	苯丙氨酸	色氨酸	蛋氨酸	赖氨酸	胱氨酸
圆白菜	69	62	37	44	34	8	12	52	17

以各种氨基酸的含量计算出近似平均氨基酸的分子式, 以计算得到的氨基酸近似平均分子式代表蛋白质, 以 CH_2O 近似代替碳水化合物, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 近似代替粗纤维, 三种主要的营养物质按含量比例进行分子式模拟计算得到总营养物质的近似平均分子式。总营养物质的近似平均分子式作为平衡项处理, 同时以各种分子式作为平衡项作对比, 结果见表 4。

从表 4 中我们可以发现, 采用模拟的总营养物质的近似平均分子式作为平衡项处理, 其检测结果与参考值吻合较好, 同时也可以看出采用碳水化合物和纤维的近似分子式, 其结果也较接近, 其原因可能是由于圆白菜中碳水化合物和纤维的含量占干物质总量的大部分, 碳水化合物中也含有部分淀粉、糖类物质, 采用的碳水化合物和纤维的近似分子式其 C、H、O 的比例接近, 因此碳水化合物和纤维的近似分子式也能代表圆白菜中主要元素近似比例。

表 4 圆白菜的分析结果

元素	Na (%)	Mg (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Cl (ppm)	K (%)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)
标准值	1.07 (0.07)	2410 (150)	166 (27)	240 (50)	4600 (300)	7150 (460)	6400 (700)	1.55 (0.06)	7000 (200)	98 (10)	25.8 (1.5)	19.6 (1.0)	48 (3)
C ₂₀ H ₄₀ O ₁₇ N	1.07	2415	144	159	4768	6973	6090	1.43	6927	94	32	18	43
CH ₂ O	1.10	2491	149	164	4936	7221	6307	1.48	7176	98	33	19	44
C ₆ H ₁₀ O ₅	1.08	2431	145	160	4803	7026	6136	1.44	6979	95	32	18	43
C ₁₄ H ₂₉ O ₅ N ₃	0.93	2075	123	135	4012	5864	5119	1.20	5815	79	27	16	37
C ₁₁ H ₂₀ O ₅ N ₃	0.97	2193	125	143	4253	6218	5428	1.27	6168	84	29	17	39
C ₃ H ₆ O ₂ N	1.03	2329	133	153	4546	6647	5804	1.36	6598	90	31	18	41
C ₅ H ₁₀ ON	0.85	1907	113	123	3650	5334	4655	1.09	5283	72	24	14	34

注: ①标准值项括号中为不确定度。②C₂₀H₄₀O₁₇N(总营养物质的近似平均分子式); CH₂O(碳水化合物); C₆H₁₀O₅(纤维、淀粉、部分碳水化合物); C₁₄H₂₉O₅N₃(蛋白质近似平均分子式)。

3.2 厚度校准

采用总营养物质的近似平均分子式作为平衡项,对样品进行了厚度校准处理,结果见表 5。

表 5 厚度校准

元素	Na (%)	Mg (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Cl (ppm)	K (%)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)
参考	1.07 (0.07)	2410 (150)	166 (27)	240 (50)	4600 (300)	7150 (460)	6400 (700)	1.55 (0.06)	7000 (200)	98 (10)	25.8 (1.5)	19.6 (1.0)	48 (3)
校正前	1.07	2415	144	159	4768	6973	6090	1.43	6927	94	32	18	43
校正后	1.07	2415	144	159	4768	6974	6090	1.43	6928	94	32	20	47

经过厚度校正,发现 Rb、Sr 两种元素的计算结果与参考值更加接近。

4 总结

采用 X 射线荧光光谱半定量分析软件 IQ⁺ 结合分子式模拟分析圆白菜中主、微量元素含量,实验结果表明,采用半定量测植物样品,具有快速、简单无需大量的标准物质和建立标准曲线、实验结果也与标准值较吻合,该法能满足缺乏类似标准样品的情况下对植物样品进行半定量分析,能满足一些科研工作的需要,是一种实用的方法。

参考文献

- [1] 张月平. X 射线荧光光谱法快速半定量分析催化剂中的稀土总量[J]. 分析仪器, 2005, (1): 33—35.
- [2] 张淑英, 卜赛斌. X 射线荧光光谱无标率定量分析稀土元素方法的改进[J]. 岩矿测试, 2003, 22(1): 37—43.
- [3] 中国医学院科学卫生研究所. 食物成分表[M]. (第三版). 北京: 人民卫生出版社, 1983. 50—51.
- [4] 中国医学院科学卫生研究所. 食物成分表[M]. (第三版). 北京: 人民卫生出版社, 1983. 168—169.

Analysis Major and Minor Elements for Cabbage by X-ray Fluorescence Spectrometry and Simulation of Molecular Formula

WANG Zhi-Gang LI Feng-Quan CHEN Yong-Ti

(College of Tourism and Resources and Management, Zhengjiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, P. R. China)

Abstract X-ray fluorescence spectrometric method for semi-quantitative determination of major and minor elements in cabbage is reported. The average molecular formula is simulated base on content of major nourishment in cabbage, at the same time, The influencing factor of molecular formula on balance is studied. The result shows that the measurement results agree well with standard values by choosing simulative molecular formula on balance.

Key words X-Ray Fluorescence Spectrometry, Semi-Quantitative Determination, Cabbage <http://www.c>