

全反射 X 射线荧光分析植物粉末样品的制样方法研究

贾文宝¹, 唐馨如¹, 张新磊¹, 邵金发², 熊根超¹, 凌永生¹, 黑大千³, 单卿^{1*}

1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 核科学与技术系, 江苏 南京 211106
2. 北京师范大学核科学与技术学院, 射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875
3. 兰州大学核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000

摘要 全反射 X 射线荧光光谱(TXRF)分析是一种应用广泛、经济快捷的多元素显微与痕量分析方法。随着现代科技机器自动化的快速发展, 样品制备成为 TXRF 分析定量的关键问题。本实验以茶叶粉末为分析对象, 探讨了在 TXRF 分析过程中分散剂、样品量及粒径对粉末悬浮样品的制样效果、制样过程重复性及测量准确性的影响。结果表明: (1)通过分析粒径范围大于 180 目的茶叶粉末样品的五个独立重复试样, 测试了 TXRF 法的整体精密度, 分析了仪器的稳定性与样品制备过程中的不确定度, 结果表明不论在何种元素与浓度范围内, 与样品制备步骤相关的不确定度对获得的结果的全局精度都有显著贡献(>60%), 样品的制备是分析误差的主要来源; (2)通过将粒径范围大于 180 目的茶叶粉末样品分散于 1% Triton X-100 与去离子水两种分散剂中, 对分散剂的影响进行了研究, 相较于非离子型表面活性剂, 去离子水重复性更好, RSD 在 2.45%~11.64%之间, 更适合作为粒径大于 180 目的茶叶粉末样品的分散剂, 使得中、高 Z 元素的定量更为准确; (3)通过添加不同质量的粉末样品于 5 mL 去离子水中对样品量进行分析。样品量过低会导致制样重复性较差, 而过高的进样量会导致样品薄膜厚度超过射线的测量厚度, 有可能不再处于全反射条件下。对于植物粉末样品 20 mg/5 mL 是一个较为合适的样品量; (4)通过对 7 种粒径范围的粉末样品进行测量分析, 研究了粒径对测量结果的影响。在粒径小于 180 目的范围内净计数随粒径的减小而增大; 在粒径小于 200 目的范围内精密度随粒径的减小而提升; 除 Mn 之外的元素粒径对准确性未有显著影响; 在 80~200 目的范围内, 不确定度迅速降低, 大于 200 目后不确定度低于 10%。综合考虑净计数、精密性与准确性, 在制样过程中粒径范围建议研磨至 200~300 目之间, 该研究结果可为植物粉末样品制样方法提供有效借鉴。

关键词 全反射 X 射线荧光光谱分析; 粉末样品; 制样方法; 分散剂; 粒径

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3815-07

引言

全反射 X 射线荧光(TXRF)是能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)的一种变体, 由于其区别于 XRF 的几何结构, 当入射射线以小于全反射临界角的角度入射时, 入射射线被全部反射, 使得在 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水平下具有更高的灵敏度和更高的检测限^[1]。全反射 X 射线荧光光谱分析技术是一种功能强大的分析工具, 可直接分析固体、液体、粉末等各种各样的样品, 测量时间短且所需的样品量很少(几 μL 或

ng 样品), 操作流程简便快捷、有较好的准确性, 经济环保。由于 TXRF 的优秀检测能力, 其越来越多的被运用于不同的科学领域去检测各种各样的样品, 在国内外各个领域都有着广泛应用, 以解决常规或是更为复杂的分析问题, 例如环境领域^[2]、地质土壤研究领域^[3]、食品安全^[4-5]、生物研究^[6]等方面。

近年来, TXRF 可作为一种分析植物性食品元素组成技术引起了人们的兴趣^[1, 5], 而对样品进行准确定量的前提则是一种能够保证样品均匀性与重复性的制样方法。与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS), 原子发射光谱法(AES), 火焰原

收稿日期: 2020-10-26, 修订日期: 2021-01-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(11975121), 国家重大科学仪器设备开发项目(2013YQ040861), 江苏省研究生培养创新工程(KYCX18_0274), 江苏高校优势学科建设工程项目资助

作者简介: 贾文宝, 1969 年生, 南京航空航天大学材料科学与技术学院核科学与技术系教授 e-mail: jiawb@nuaa.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: shanqing@nuaa.edu.cn

子吸收光谱法 (FAAS) 等的光谱技术一样, 待测原样很少能够直接进行分析, 在应用 TXRF 分析样品之前也需要将样品进行预处理, 在针对植物样品常规元素测定的过程中, 有两种常用的制样方法——消解法与悬浮法。消解是最常用的技术, 在 2008 年至 2012 年与 TXRF 分析相关的出版物中, 其中有 31% 使用消解法来处理原始样品, 对于消解法, 干灰化和湿消化方法是最广泛使用的两种程序^[7], 消解通过化学处理完全破坏有机基质, 但这两种程序都很耗时, 而且挥发会使得分析物的流失。而悬浮制样法则不存在这些问题, 只需将样品研磨处理后分散于分散剂中即可, 基于少量必要的样品, 经过充分的样品研磨, 悬浮制样和内标定量, 仅需要最少的样品制备工作。悬浮制备样品的方法大大简化了制样的程序、缩短了制样时间, 简化了程序同时也会减少样品的污染。但同时如何保证悬浮制样法中悬浮于分散剂中粉末样品的均匀性, 从而获得制样重复性与回收率都满足测量要求的测量样品是悬浮制样法的关键问题, 由于全反射的入射 X 射线束和反射 X 射线束之间相互作用产生了 X 射线驻波场, 沉积在 TXRF 样品载体 (反射器) 表面上的位于 X 射线驻波场中的固体颗粒的物理性质——沉积颗粒的大小即样品粒径则在 TXRF 测量的分析质量中起着重要作用, 粒径与分散剂就是影响测量结果误差的重要因素。

随着现代科技的飞速发展, 现代仪器自动化程度越来越高, 软件愈发智能化, 与其他痕量分析技术一样, 样品的制备已成为分析误差的主要来源。本实验对粉末样品制备成悬浊液的前处理方法进行研究, 以茶叶样品为分析对象, 对茶叶粉末样品的粒径以及制备成悬浊液时的表面活性剂进行分析, 量化标准探索优化全反射 X 射线荧光分析植物粉末样品的制样方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

本实验使用的全反射 X 射线荧光光谱仪为实验室内自行设计的低功率全反射 X 射线荧光 (LP-TXRF) 光谱仪, 使用 X 射线的连续谱作为激发源, 该 LP-TXRF 光谱仪主要由 X 射线激发源、探测器、波导狭缝和样品载体等组成, 其中 X 射线激发源为一个微型低功率透射靶 X 射线管 (Rh 靶, 12 W, MagPro, Moxtek 公司, 美国), 探测器单元相较于先前研究工作^[2], 升级采用了探测器面积为 30mm² 的高计数率硅漂移探测器 (AXAS-D-H30-CUBE, 8 μm Be 窗, FWHM = 129 eV @ 5.9 keV, KETEK GmbH, 德国); 波导狭缝尺寸为 10 mm × 10 mm × 0.03 mm; 样品载体采用正方形石英光学反射体 (30 mm × 30 mm × 3 mm, 表面平整度为 λ/20, λ@ 632.8 nm)。除此之外还用到了数显加热板 (德国 IKA HP-4, 50~500 °C), 量程分别为 0.5~10, 10~100 和 100~1 000 μL 的移液器 (Brand 公司, 德国) 以及超声振荡器 (300 W, KQ-300DE, 昆山超声仪器有限公司), 整个实验测试在一个面积约 10 m² 的万级洁净工作间内进行。

使用 S, P, K, Ca, Fe, Mn 和 Ga 的单元标准溶液 (1 000 μg · mL⁻¹, ICP 标准, NIST, AccuStandard 公司, 美

国) 和超纯水 (光谱纯, Fisher 公司, CAS 7732-18-5, 美国) 制备元素浓度均为 10 mg · L⁻¹ 的多元素混合标准溶液, 用于仪器刻度与校准。使用硅醇溶液 (德国 Serva 公司) 对石英反射体进行表面疏水化处理。利用非离子型表面活性剂 Triton X-100 (山东西亚化学工业有限公司) 和去离子水制备稀释剂, 用于植物粉末样品悬浮液的制备。

1.2 方法

用于实验分析的茶叶样品为收集自云南省临沧市勐库镇品种为“糯伍”的普洱茶, 取 1 g 茶叶样品在研钵中进行研磨后分次过筛, 分别得到粒径在 80~120, 120~160, 160~180, 180~200, 200~250, 250~300, 300~500 目以及大于 180 目这八种粒径范围内的样品粉末。称取 2 份质量为 20 mg 粒径范围大于 180 目的样品分装于试管中, 分别添加 5 mL 含有 10 μg Ga 的 1% Triton X-100 与去离子水作为分散剂, 其中 Ga 作为内标元素^[5]。其他 7 种样品各称取一份质量为 20 mg 的样品装于试管中, 而后加入 5 mL 含有 10 μg Ga 的去离子水作为分散剂, 其中 Ga 作为内标元素。

对于 TXRF 分析, 震荡样品后取 10 μL 样品沉积在石英玻璃反射器上, 并在温度为 60 °C 的数字加热板上蒸干 5 min。冷却后, 反射镜表面留下一层薄膜状残留物。测量在光管电压为 20 kV 和电流为 400 μA 的条件下进行, 测量时间为 600 s。为了消除影响测量结果的阴影效应, 每个样品从 0°, 90°, 180° 和 270° 四个方向测量^[8]。对于 TXRF 而言, 元素定量可通过内标法进行量化, 计算方法如式 (1)^[2, 8]

$$c_i = \frac{c_{IS} \times N_i \times S_{IS}}{N_{IS} \times S_i} \quad (1)$$

式 (1) 中, c_i 为分析物浓度, c_{IS} 为内标物浓度, N_i 为分析物的净峰面积, S_{IS} 为内标物相对灵敏度, N_{IS} 为内标物的净峰面积, S_i 为分析物的相对灵敏度。

2 结果与讨论

2.1 仪器性能评价

通过对经过认证的参考材料黄芪 (GBW 10028 (GSB-19), 中国地球物理与地球化学勘查研究所) 进行测量评估了 TXRF 测量方法的准确性和检测限。在 LP-TXRF 测量过程中, 在确保测量精度的条件下, 选择了较短的测量时间 (600 s) 和常用的进样量 (10 μL)。制备样品时, 将 20 mg 的黄芪和 5 mL 含有 10 μg Ga 的去离子水置于试管中, 其中 Ga 作为内标元素。使用内标法作为定量方法, 同时应用下列公式来计算 TXRF 测量中的检出限^[5]

$$LOD = \frac{3c_i \sqrt{N_{i-net}}}{N_{i-net}} \quad (2)$$

式 (2) 中, LOD 是元素的检出限, c_i 是元素 i 的浓度, N_{i-net} 是元素 i 荧光峰的净峰面积, N_{i-bg} 是 i 元素在其荧光峰附近的背景面积。表 1 为 TXRF 对黄芪标准物质的测量结果, 数据显示 P, S, K, Ca 和 Fe 元素的测量精度均处于 80%~100% 之间, 这表明该仪器对该植物粉末样品中多元素的测量具有良好的准确性^[2, 5]。

表 1 标准样品的认证和测量值以及在测量条件下的元素检出限与相对标准偏差

Table 1 The certified and measured values of standard samples, detection limits of elements and relative standard deviations under the measurement condition

元素	认证结果/ (mg · kg ⁻¹)	测量值/ (mg · kg ⁻¹)	检出限/ (mg · kg ⁻¹)	RSD/ %	回收 率/%
P	2 250±120	2 518±326	0.240	11.60	119.93
S	1 930±120	2 212±249	0.150	11.10	114.66
K	7 000±400	8 296±79	0.211	8.62	118.53
Ca	4 560±180	4 859±1 117	0.144	12.43	106.56
Fe	1 130±70	1 026±195	0.055	6.23	90.79

2.2 悬浮制样方法的不确定度分析

通过实验量化了仪器与制样方法分别对 TXRF 测量结果整体精度所产生的影响。整体不确定度由仪器不确定度与样品不确定度构成，通过对粒径范围大于 180 目的茶叶粉末样品的五个独立重复试样进行分析，测试了以去离子水作分散剂的悬浮制样方法的 TXRF 测量整体精密度。此外，对其中一个试样重复进行了 5 次测量，由于这种不确定度与仪器的稳定性和计数统计有关，结果的相对标准偏差(RSD)则代表了仪器不确定度。因此，通过误差传播公式可以估计样品制备引起的不确定度

$$u_{dep}(\%) = \sqrt{u_{emp}^2(\%) - u_{inst}^2(\%)} \quad (3)$$

式(3)中， u_{dep} 为样品制备不确定度， u_{emp} 为整体不确定度， u_{inst} 为仪器不确定度。

图 1 显示了仪器和样品制备分别对 TXRF 整体精度所产生的影响。如图 1 所示，各元素的相对标准偏差在 6.7% 和 16.74% 之间，整体精度满足检测标准的要求。对于 P, S

代表的轻元素，其 RSD 值更高，均匀性相对较差，轻元素的荧光产率相对较低，并且较低的能量更易发生衰减，制样引起的不确定度占比更大。对于 Mn(~3 mg · L⁻¹)与 Fe(~1 mg · L⁻¹)所代表的低浓度的元素，由仪器所引起的不确定度均超过 10%，随着浓度越低、越发接近元素的检出限，其由仪器所引起的不确定度在整体不确定度中所占的比例越高。特别对于 Ca 的 RSD 是最高的，这是由于制样与测量过程中容易受到粉尘污染所引起的。不论在何种元素与浓度范围内下，与样品制备步骤相关的不确定度对获得的结果的全局精度都有显著贡献(>60%)。现代仪器的自动化程度非常高，仪器的漂移与波动小，软件也十分智能，由其造成的不确定度占比小，样品制备已成为影响测量结果准确性、产生误差的主要原因。

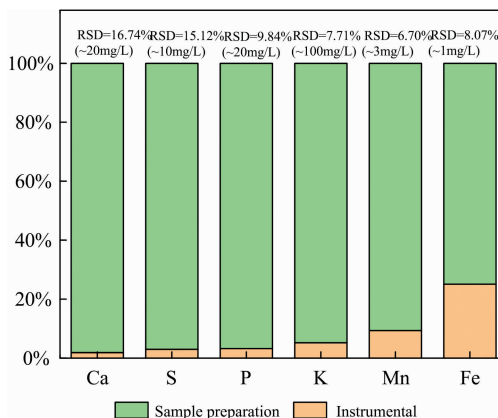


图 1 仪器和样品制备不确定度对 TXRF 结果整体精度的影响

Fig. 1 Contribution of instrument and sample preparation uncertainties to the global precision of the TXRF results

表 2 去离子水和 1% Triton X-100 作为分散剂的定量结果与 ICP 元素测定结果对比

Table 2 De-ionized water, and Triton X-100 (1%) as disperser agents compared with ICP

元素	ICP 认证结果 (mg · kg ⁻¹)	TXRF(1% Triton X-100)			TXRF(H ₂ O)		
		测量值/(mg · kg ⁻¹)	RSD/%	回收率/%	测量值/(mg · kg ⁻¹)	RSD/%	回收率/%
P	3 733±14	3 040±512	16.84	81.43	2 699±246	9.12	72.29
S	2 633±11	2 453±459	18.73	93.17	2 186±254	11.64	83.01
K	22 440±102	22 717±2 047	9.01	101.23	19 148±760	3.97	85.33
Ca	4 576±23	3 740±808	21.60	81.74	3 841±94	2.45	83.95
Mn	575.5±18	492.6±43	8.75	85.68	501.5±18	3.65	87.22

2.3 分散剂分析

一些研究表明，如果使用表面活性剂溶液来制备悬浮液，可以有效改善悬浮液的均匀性^[9]。常用的表面活性剂溶液有 Triton X-100，通常将 Triton X-100 稀释至 1% 使用，同时也有研究表明，在使用去离子水制备悬浮液时，样品斑点的直径更小，均匀性更好^[10]。对此进行了实验测试，对分散于两种分散剂中粒径范围大于 180 目的茶叶粉末样品进行测量计算，测量结果与经过验证的 ICP 检验结果进行比较，结果列于表 2 中。轻元素(P, S, K)通过外部校准进行校正，从表 2 可以看出，两种分散剂的定量结果均吻合良好，但轻元素定量结果与 1% Triton X-100 作分散剂的更接近，而原子

序数较大的元素则相反。同时以独立重复 4 次实验对样品进行 TXRF 分析结果的相对标准偏差数据来描述精密度，计算了两种分散剂下各元素的 RSD 列于表中，结果表面以去离子水作为分散剂的样品中各元素的相对标准偏差均小于 1% Triton X-100 作分散剂的样品，从中可以看出以去离子水作为分散剂的样品的重复性是明显优于 1% Triton X-100 作分散剂的样品。由此证明了以去离子水作为分散剂制备悬浊液样品是一种行之有效的办法，其制样重复性更好，且使得中、高 Z 元素的定量结果更为准确。

2.4 样品量分析

用于制备悬浮液的样品量也会显著影响 TXRF 分析。为

了在全反射条件下进行分析, 必须将样品作为薄层置于反射载体上, 因此沉积样品的厚度(例如植物悬浮液)被视为是与基体效应相关的关键参数并且会影响元素测定。本实验通过添加不同重量的粉末样品于 5 mL 去离子水中制备了 6 种浓度悬浊液, 从而对添加的样品量进行分析。图 2 显示了净计数随样品量的变化关系, 悬浊液中各元素的净计数会随进样量的增加而增加, 但明显能看出 P, S, Ca 这三种元素在样品量大于 $6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 后趋于饱和, 这是由于进样量过高会导致元素达到饱和状态, 样品薄膜厚度超过了射线的测量厚度, 有可能不再处于全反射条件下, 样品中元素不能全部被 X 射线激发。图 3 则显示了进样量对相对标准偏差的影响, 样品量在 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时重复性较差, 大于 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的样品量重复性没有显著差异, 但当样品量增加至 $8 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 重复性也略微降低。同时计算了各进样量下的检出限, 结果如图 4 所示, 结果显示随着样品量的增加, 检出限也略微改善, 但影响并不显著。鉴于过高的样品量会导致在玻片上形成的样斑不再适用于全反射的测量, 并考虑到结果的可重复性与检出限, 在进一步的实验中使用 $4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的样品量。

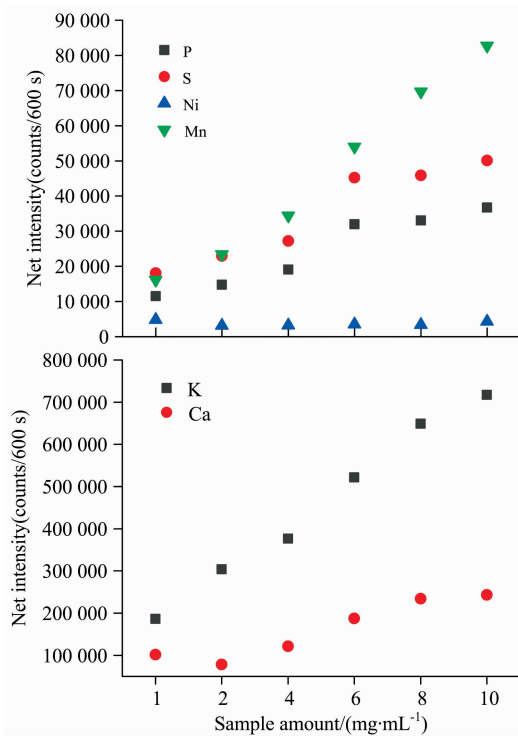


图 2 进样量对净计数的影响

Fig. 2 Effect of sample amount on net counts

2.5 粒径分析

经过 2.1 对悬浮制样方法的不确定度的分析可知样品的制备是分析误差的主要来源, 我们针对粉末样品悬浮制样过程中一个重要的影响因素——粒径进行了深入的研究, 每种样品均独立重复测量 4 次取其平均值作为最终结果。首先对净计数随粒径范围的变化关系进行了研究, 图 5 显示了粒径范围对净计数的影响, 对于净计数, 在粒径小于 180 目的范

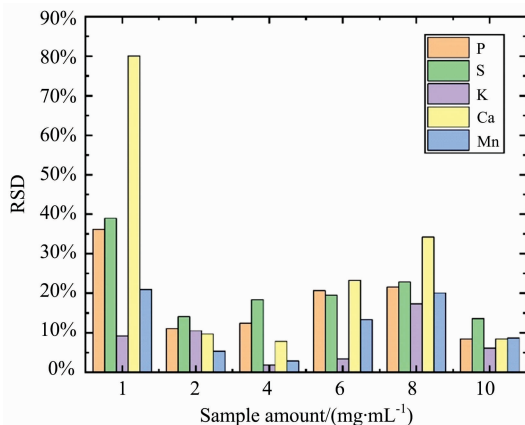


图 3 进样量对相对标准偏差的影响

Fig. 3 Influence of sample amount on relative standard deviation

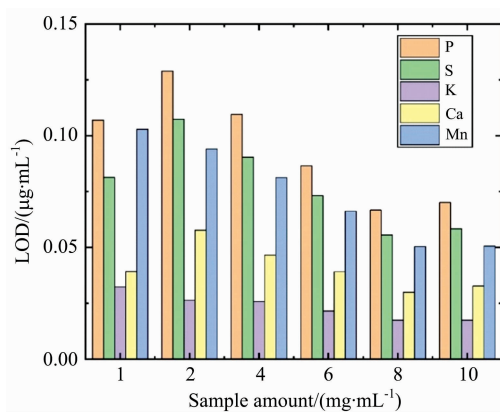


图 4 进样量对检出限的影响

Fig. 4 Influence of sample amount on limits of detection

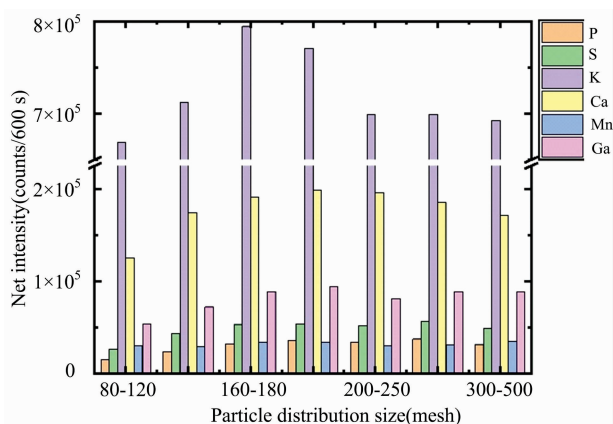


图 5 粒径分布对净计数的影响

Fig. 5 Effect of particle distribution size on net counts

围内净计数随粒径的减小而增大, 而当粒径大于一定目数(180 目)后, 净计数则处于相对稳定。这是因为样品粒会对荧光强度产生影响, 荧光强度随样品粒径的减小而增强, 达一定粒径后荧光强度也保持稳定的强度。随后对精密性和

准确性随粒径范围的变化关系进行了探究,图 6 展示了不同的粒径范围对结果的精密性和准确性的影响,每种粒径下的 3 个样品点 9 次重复测量的数据从最小到最大分别显示在箱形图中。我们以结果的分布表示精密性,准确性则以重复测量的中位数与经过验证的 ICP-OES/ICP-MS 分析结果的一致性来评估,并于图中右上角给出了经过验证的 ICP-OES/ICP-MS 分析数据。

样品的粒径大也代表着样品颗粒间的间隙大,由于颗粒之间间隙过大,样品不能被 X 射线有效激发,因此检测结果的精密性与重复性较差,但随着粒径的减小,颗粒间隙小且密实,更容易被 X 射线激发。同时已有研究证明在玻片上沉积样品时出现的微观山体团聚效应会导致 TXRF 测量结果

值出现较大偏差,而 TXRF 分析固体样品中的团聚效应与固体颗粒大小有关^[11]。正如图 6 中结果显示的,总体而言随着粒径范围的减小,结果的分布范围逐渐减小,表明随着粒径范围的减小精密性提升,由于制样与测量过程中的粉尘污染,Ca 的精密性会受到一定的影响。对于测量结果的准确性,对于浓度较低的 Mn 准确性随粒径的减小而提升,对其他元素产生的影响差异并不大,粒径大于 200 目后各元素的回收率均处于 80%~120%之间。分析实验结果可以明显看出 P 和 S 所代表的轻元素的回收率随粒径的变化是一致的,精密性随粒径的减小而提高但准确性降低;K 和 Ca 两种元素的测量精密性均随粒径范围的减小而提升但对准确性的影响并不显著;Mn 代表着低浓度元素,在粒径小于 200 目的范

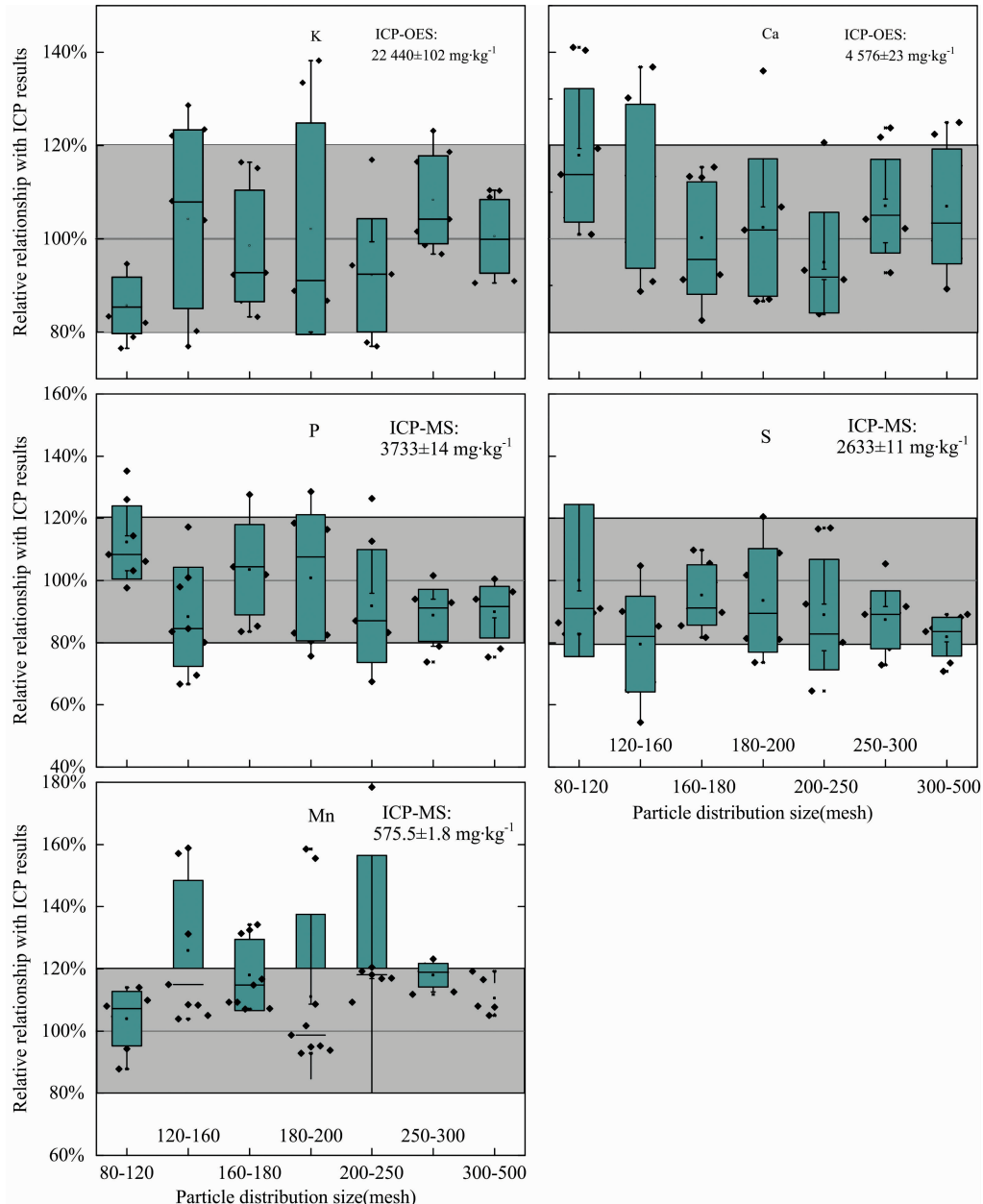


图 6 粒径分布对 TXRF 测量结果的影响

Fig. 6 Influence of particle size distribution on TXRF measurement result

围内其精密性与准确性随粒径范围的减小而优化,但在粒径大于 200 目后没有明显变化。

最后我们对不同粒径下 TXRF 测量的不确定度进行了评估,通过式(4)量化每一个元素测量的不确定度,对于每种评估元素,应用 $k=2$ 进行不确定性扩展^[12]

$$u_c = k \frac{\sigma_y}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{4}{n(n-1)} \sum_{j=1}^n (c_j^i - \bar{c}_i)^2} \quad (4)$$

式(4)中, n 为样本数量, \bar{c}_i 及 c_j^i 分别是在统计研究中的第 i 个元素的平均浓度和第 j 次测量的浓度值。最终结果以平均不确定度的形式展现于图 7 中,由此评估了平均不确定度与粒径之间的关系。显然,不确定度随粒径的减小而降低,在 80~200 目的范围内,不确定度迅速降低,粒径范围大于 200 目后,不确定度的优化程度减缓。若要获得低于 10% 的合理分析不确定性,样品粒径范围应大于 200 目。综合考虑净计数、精密性、准确性与不确定度,在制样过程中样品的粒径范围建议研磨至 200~300 目之间。

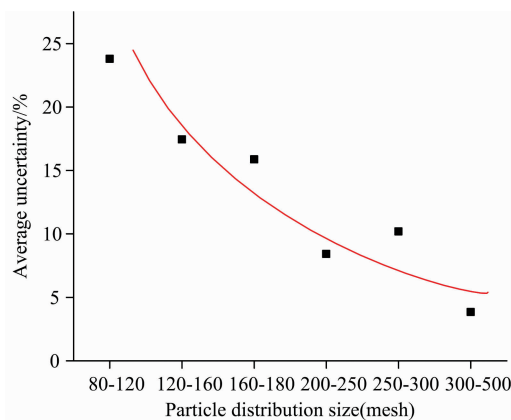


图 7 粒径分布对平均不确定度的影响

Fig. 7 Influence of particle size distribution on average uncertainty

3 结 论

以茶叶样品为分析对象,对适用于全反射 X 射线荧光光谱法测量分析的植物粉末样品制备成悬浊液的前处理方法进行研究,通过研磨将茶叶样品制备成粉末样品,对制备成悬浊液时的表面活性剂,样品量与粉末样品的粒径进行分析,

探讨了分散剂,样品量及粒径对测量准确性的影响。研究结果为 TXRF 分析技术对粉末样品定量分析提供了参考。获得的主要结果:

(1)通过分析粒径范围大于 180 目的茶叶粉末样品的五个独立重复试样,测试了 TXRF 法的整体精密性,分析了仪器的稳定性与样品制备过程中的不确定度。各元素的相对标准偏差在 6.7% 和 16.74% 之间,整体精度满足检测标准的要求。对于轻元素,其 RSD 值更高,均匀性相对较差,制样引起的不确定度占比更大。对于浓度较低 ($\sim 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的元素,仪器引起的不确定度更高。不论在何种元素与浓度范围下,与样品制备步骤相关的不确定度对获得的结果的全局精度都有显著贡献 ($> 60\%$),由此样品制备是分析误差的主要来源。

(2)通过将粒径范围大于 180 目的茶叶粉末样品分散于 1% Triton X-100 与去离子水两种分散剂中,对分散剂所产生的影响进行研究,结果与 ICP 进行比较后表明原子序数较大的元素定量结果与去离子水作分散剂的更为接近,同时以去离子水作为分散剂的样品中各元素的相对标准偏差更小,样品的重复性更好。证明了以去离子水作为分散剂是一种行之有效的方法。

(3)通过添加不同质量的粉末样品于 5 mL 去离子水中对样品量进行分析。结果显示样品量过低会导致制样重复性较差,而过高的进样量会导致元素达到饱和状态,样品薄膜厚度超过射线的测量厚度,有可能不再处于全反射条件下。对于植物粉末样品 20 mg/5 mL 是一个较为合适的样品量。

(4)通过对 7 种粒径范围的粉末样品进行测量分析,研究了粒径对测量结果的影响。在粒径小于 180 目的范围内净计数随粒径的减小而增大;在粒径小于 200 目的范围内精密性随粒径的减小而提升;对于浓度较低的 Mn 准确性随粒径的减小而提升,对其他的元素没有明显提升;在 80~200 目的范围内,不确定度迅速降低,粒径范围大于 200 目后,不确定度低于 10%,同时优化程度减缓。综合考虑净计数、精密性与准确性,在制样过程中样品的粒径范围建议研磨至 200~300 目之间。

全反射 X 射线荧光技术是一种功能强大的分析工具,但在分析前需要将样品进行预处理,原样很少能直接分析,一种合适的制样方法是准确分析样品的重要前提,针对植物样品利用悬浊法制样时,粒径是影响测量的重要因素,针对制样方法及影响因素进行研究是定量结果准确性的重要保障。

References

- [1] Klockenkämper R, Bohlen A V. John Wiley & Sons Ltd., 2015, (2ed): 8.
- [2] Shao J, Jia W, Zhang X, et al. Microchemical Journal, 2019, 147: 564.
- [3] CHU Bin-bin, WANG Ji-yan, ZHAN Xiu-chun, et al(储彬彬, 王冀艳, 詹秀春, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(7): 2278.
- [4] Borgese L, Bilo F, Dalipi R, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 113: 1.
- [5] Dalipi R, Margui E, Borgese L, et al. Food Chemistry, 2017, 218: 348.
- [6] Ramón Fernández Ruiz. Development in Analytical Chemistry, 2014, 1.
- [7] Akinyele I O, Shokunbi O S. Food Chemistry, 2015, 173: 682.
- [8] Fittschen U E A, Menzel M, Scharf O, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 99: 179.

- [9] Calle I De La, Cabaleiro N, Romero V, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 90: 23.
- [10] Stosnach H. *Analytical Sciences*, 2005, 21(7): 873.
- [11] Fernández-Ruiz R. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(7): 672.
- [12] Fernández-Ruiz R. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(22): 8372.

Study on Sample Preparation Method of Plant Powder Samples for Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis

JIA Wen-bao¹, TANG Xin-ru¹, ZHANG Xin-lei¹, SHAO Jin-fa², XIONG Gen-chao¹, LING Yong-sheng¹, HEI Dai-qian³, SHAN Qing^{1*}

1. Department of Nuclear Science and Technology, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China
2. Key Laboratory of Ray Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
3. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

Abstract Total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) is a widely used, economical and rapid method for analysing trace elements. With the rapid development of machine automation in modern science and technology, sample preparation has become a key issue in TXRF quantitative analysis. In this paper, tea powder was used as the analysis object, the influence of dispersant, sample quantity and particle size on the sample preparation, repeatability and measurement accuracy of powder suspension samples in the process of TXRF analysis was discussed. The results showed that: (1) Global precision of the TXRF method was tested by analyzing five independent replicates of tea powder samples with particle size larger than 180 mesh. The stability of the instrument and the uncertainty in the sample preparation process were analyzed by error propagation. The results show that the uncertainty associated with the sample preparation step has a significant contribution ($> 60\%$) to the global precision of the obtained results regardless of the element and concentration range. Therefore sample preparation is the main source of analysis error; (2) By dispersing tea powder samples with a particle size range larger than 180 mesh into 1% Triton X-100 and deionized water, the effect on the dispersant was studied. Compared with the 1% Triton X-100 nonionic surfactant, deionized water has better repeatability. Its RSD was between 2.45% ~ 11.64%, which is more suitable for dispersing tea powder samples with a particle size larger than 180 mesh, and could make the quantitative determination of medium and high atomic number elements more accurate; (3) The influence of the sample quantity was evaluated by adding powder samples of different masses in 5 mL deionized water. If the sample quantity is too low, the sample preparation repeatability will be poor, and if the sample quantity is too high, the sample film thickness will exceed the measured thickness of the X-ray, which may no longer be in the total reflection condition. 20 mg/5 mL is a suitable sample quantity for plant powder samples; (4) Through the measurement and analysis of powder samples in 7 types of particle size ranges, the influence of particle size on the measurement results was studied. The counts increased with the decrease of particle size when the particle size is less than 180 mesh; the precision increase with the decrease of particle size when the particle size is less than 200 mesh; the particle size has no significant effect on the accuracy except Mn; the uncertainty decreased rapidly in the range of 80~200 mesh, and less than 10% when the particle size more than 200 mesh. It is suggested that the particle size range should be between 200 and 300 mesh in the sample preparation process. The research results can provide an effective reference for the sample preparation method of plant powder samples.

Keywords Total reflection X-ray fluorescence spectrometry; Powder sample; Sample preparation method; Dispersant; Particle size

(Received Oct. 26, 2020; accepted Jan. 13, 2021)

* Corresponding author