

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.05.006

能量色散-X 射线荧光光谱法 测定中草药痕量镉、铅、铜

廖学亮 刘明博 郑琪 王向征 陈羽
王经纬 程大伟 倪子月 沈学静
(钢研纳克检测技术股份有限公司,北京 100094)

摘要 为寻求一种能够直接对中草药中重金属进行快速检测的方法,采用压片法对样品进行前处理,建立了能量色散-X 射线荧光光谱法快速检测中草药中痕量重金属镉、铅、铜元素的方法。在 20 min 即可完成检测,镉、铅、铜检出限分别为 0.072、0.21、0.34 mg/kg,测试结果表明与原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法相比,方法数据稳定性和准确度良好,具有快速、准确、简单的优点,能够满足药典中对重金属元素的限量要求,适用于现场快速检测与质量控制检测。

关键词 中草药;重金属;镉;X 射线荧光光谱;压片;快检

中图分类号:O657.34 TH744.16 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2023)05-0441-07

Determination of Trace Cadmium, Lead, Copper in Chinese Herbal Medicine by X-ray Fluorescence Spectrometry

LIAO Xueliang, LIU Mingbo, ZHENG Qi, WANG Xiangzheng, CHEN Yu,
WANG Jingwei, CHENG Dawei, NI Ziyue, SHEN Xuejing
(NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100094, China)

Abstract In order to find a rapid method for the direct detection of heavy metals in Chinese herbal medicine, an energy dispersion-X-ray fluorescence spectrometry method was established. The method for rapid detection of heavy metals cadmium, lead, copper elements in Chinese herbal medicines by the energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry was established. The results show that the sample can be completed within 20 minutes by tablet pressing method, and the detection limit of the method were cadmium 0.072 mg/kg, lead 0.21 mg/kg, copper 0.34 mg/kg, compared with atomic absorption and ICP-MS, the data stability and accuracy are good, this method has the advantages of fast, accurate and simple, can meet the limit requirements of heavy metal elements in the pharmacopeia, and it is suitable for on-site rapid detection and quality control.

Keywords Chinese herbal medicine; heavy metals; cadmium; X-ray fluorescence; tablet pressing; rapid detection

收稿日期:2022-07-07 修回日期:2023-02-02

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFC2903100)

作者简介:廖学亮,男,工程师,主要从事 X 射线荧光仪器及应用方法研究。E-mail:851661195@qq.com

引用格式:廖学亮,刘明博,郑琪,等. 能量色散-X 射线荧光光谱法测定中草药痕量镉、铅、铜[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(5): 441-447.

LIAO Xueliang, LIU Mingbo, ZHENG Qi, et al. Determination of Trace Cadmium, Lead, Copper in Chinese Herbal Medicine by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 441-447.

植物类中草药是中国传统医学中使用的重要药材类别,使用需求量巨大,由于中草药对于重金属有一定富集能力,朱海兰等^[1]检测黄连对重金属富集能力镉>铜>汞>铅>砷,易桂花等^[2]检测川芎对重金属富集能力镉>汞>铅>砷>铬,很多以种植为主的中草药容易受到重金属超标的土壤、化肥、灌溉水等的影响。近年来,中草药中重金属超标事件时有发生^[3],虽然 2020 版《中国药典》放宽了部分重金属元素限量,但按照 ISO 标准统计,重金属镉、铅、铜超标率仍然较高^[4],费毅琴等^[5]对 37 种 2 427 批次中药检测统计出重金属超标率镉>铅>铜。中草药中重金属的检测以原子吸收光谱(AAS)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法等实验室化学方法为主,虽准确度较高,但操作复杂,检测周期较长,费用较高,多在流通末端环节进行监测,无法适应现场快速检测的需求,本文旨在建立一种能够直接对中草药中重金属进行快速检测的方法——能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)^[6]。

X 射线荧光光谱法(XRF)是美国、欧洲药典^[7]收录的方法,在中国 2020 年新版《中国药典》0461 中被首次收录^[8]。XRF 具有简单快速准确的优势,可直接对样品进行检测,目前已经被我国粮食行业认可并广泛应用于粮食中重金属的现场快速检测^[9-11],也非常适合我国中草药行业各环节小而分散的特点。

新版药典只对 XRF 方法进行了简单介绍,并无明确的指导建议,已有部分学者采用 XRF 方法对中草药或植物成分中的重金属元素铅、砷、铜进行检测^[6,7,12],但由于镉元素所需激发条件较高,常规 XRF 很难达到痕量检测要求,国内检测中草药中重金属污染较多的镉元素文献较少。使用专门针对高激发限镉元素开发检测仪器和方法,选取了西洋参、丹参、地黄、川芎、黄连、沉香、黄精等多种类型中草药样品进行条件实验和方法适用性验证,建立了重金属镉、铅、铜三种元素的快速检测方法,验证了方法的精密度和准确度,提供了中草药中重金属的快速分析检测和质量控制解决方案。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

标准参考物质:中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所:GBW10047(胡萝卜)、GBW10035(小麦)、GBW08503b(小麦);西洋参、丹参、地黄、川芎、黄连等中草药样品均为从正规药店采购,经干燥和水分磨粉碎后,委托第三方检测机构进行检测,检

测方法参照中国药典 2020 版—2321 铅、镉、砷、汞、铜测定法^[8],其中 Cd 和 Pb 使用石墨炉原子吸收光谱法检测,Cu 使用火焰原子吸收法光谱检测,以部分样品化学定值作为参考值绘制校准曲线,其他样品作为本方法准确度验证对比使用,参考样品中各元素含量见表 1。

表 1 参考样品中各元素含量

Table 1 Contents of elements in reference samples

				/(mg · kg ⁻¹)			
样品名称	Cd	Pb	Cu	样品名称	Cd	Pb	Cu
GBW10047	0.034	0.43	4.1	川芎_7	0.26	0.27	7.50
GBW10035	0.074	1.63		川芎_8	0.57	0.43	10.80
GBW08503b	0.15	0.34	3.98	地黄_1		1.10	3.20
西洋参_1	0.12		5.6	地黄_2		0.24	2.80
西洋参_2	0.14		4.7	地黄_3		1.30	3.60
西洋参_3	0.11		5.6	地黄_4		0.73	2.20
西洋参_4	0.1		7.1	地黄_5	0.05	1.10	
西洋参_5	0.16		7.6	地黄_6	0.07	1.86	
西洋参_6	0.19		5.7	地黄_7	0.02	1.16	
丹参_1		0.46	11.2	黄连_1	0.91	4.4	22.9
川芎_1	0.87	1.2	8.4	黄连_2	0.63	2.28	18.9
川芎_2	1	1.1	9.5	黄连_3	0.31	1.44	20.8
川芎_3	0.85	1.1	9.3	黄连_4	0.67	3.03	21.9
川芎_4	0.38		12.5	黄连_5	0.59	5.39	22.6
川芎_5	0.25		7.2	黄连_6	0.31	1.61	18.6
川芎_6	0.57	0.78	12.1				

1.2 仪器与设备

NX-100C 食品重金属检测仪,SL201 型半自动压样机,JSFM 水分磨,BSA124S 电子天平。

1.3 实验方法

1.3.1 测试条件

本实验使用能量色散 X 射线荧光光谱法,需考虑待测元素的特征能量和激发限,如表 2 所示。

表 2 重金属元素能量和激发限能量

Table 2 Characteristic spectral line and limit of excitation

energy about heavy metal elements				/keV
项目	Cu	Pb	Cd	
特征谱线能量	8.046	12.614	23.13	
激发限能量	8.979	15.200	26.711	

根据元素的特征谱线能量来估计最佳激发管电压,通常最有效的激发效果需大于待测元素激发电位的 3 倍以上^[13-14],在一定范围内提高激发管电压对于样品中待测元素的激发是有利的。本实验所使用的 NX-100C 食品重金属检测仪的测试条件为:Cu 和 Pb 使用中段激发模式 40 kV,测试时间 10 min;Cd 元素使用高能量激发模式 65 kV,测试时间 10 min。

测试方案有两种:一种是参考粮食行业标准 LS/T 6115—2016,将样品粉末直接装入样品杯中,手动压实后测试,操作简单快速^[9];另一种是使用 X 射线荧光光谱测试中常用的压片法,使用压力机将样品粉末压成片状后测试^[15-16],保证样品密度厚度的一致性。本文对两种样品的前处理条件下进行评估,确定了合适的测试方案。

1.3.2 样品制备

为保证测试结果的代表性,取 100~400 g 的样品进行粉碎过筛,粒径小于 250 μm (60 目),个别样

品因纤维较软无法粉碎至 250 μm 粒径,也可简单粉碎后备用。

2 结果与分析

2.1 样品测试条件

分别使用粉末样品和压片法对样品进行前处理,验证不同致密度对背景计数率的影响,选取中草药样品(样品量都为 3 g):西洋参、丹参、川芎、地黄、黄连、沉香。测试谱图的背景强度如图 1 所示,图例位置越高,谱图背景越高。

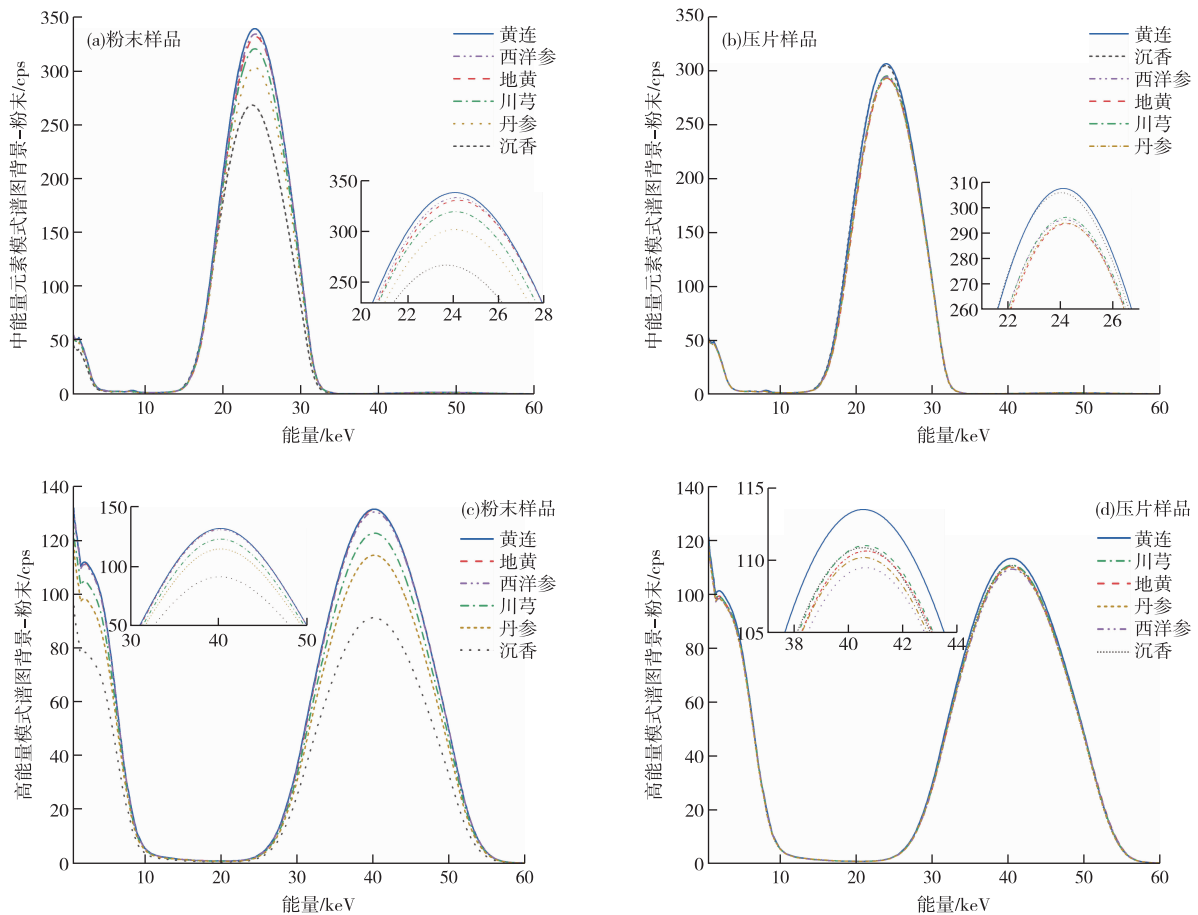


图 1 两种前处理方式下样品测试谱图背景对比

Figure 1 Spectrum comparison with two pretreatment.

从图 1 可知,粉末和压片样品的背景谱图差异性较大,而压片处理的效果则较一致,主要是因为样品致密度会对谱图强度产生影响,原级 X 射线穿透样品过程会产生吸收、增强和散射效应,对痕量元素的测定带来不利影响^[17];对于固定厚度的样品试用线性吸收系数 μ_x ($\mu_x = \mu_m \rho$) 进行解释,其与质量吸收系数 μ_m (与原子序数有关) 和密度 ρ 有关系,因此在原子序数一致的情况下,密度越大线性吸收系数越大,对 X 射线的吸收越强;同时因为试样对 X 射

线的散射是 X 射线荧光光谱背景的主要来源,其散射强度是随基体而变的,散射后 X 射线对待测元素有增强效应,类似于二次增强效应,其散射强度越大产生的增强作用越大^[17],但是散射过大会导致痕量元素信号的峰背比变差甚至湮没有效信号。因此测试过程中,对不同类型的样品处理成较为一致的状态有助于提高测试的准确度和稳定性。

每个样品测试三次,强度取平均值,对比数据如图 2 所示。

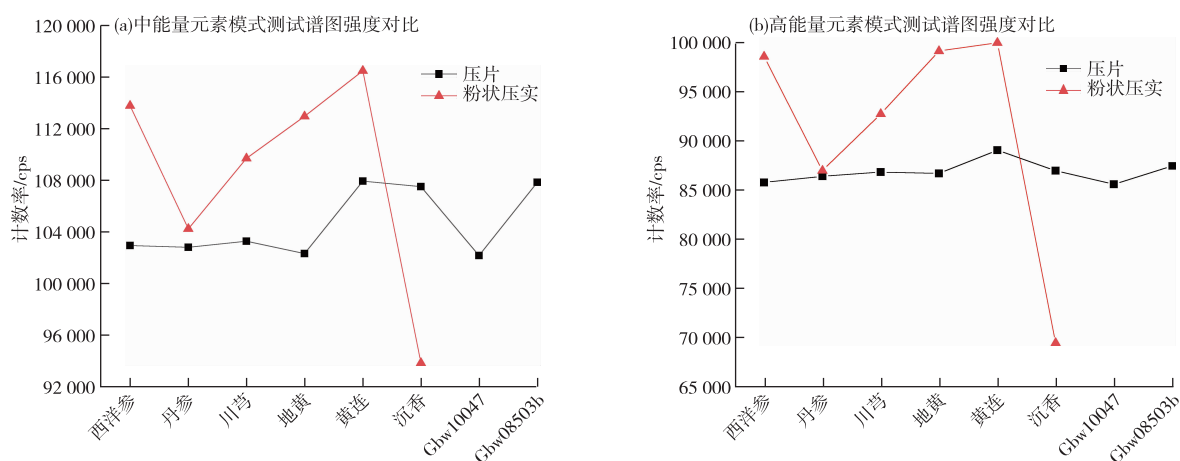


图2 两种前处理方式下样品测试谱图强度对比

Figure 2 Comparison of the intensity of the test spectra under two pretreatment methods.

粉末压实处理样品由于致密度差异较大,无法保证同样质量样品同样厚度,装样量为满杯的18 mm厚度,其密度在0.439~0.731 g/cm³;压片处理样品时,使用20 MPa压力进行压制,压制处理样品厚度都在6.5 mm左右,密度保持在1.214 g/cm³,比较一致。

从图2可以看出,在多种不同类型的样品条件下,使用压片法处理具有一定的适用性,尤其是在中药标准样品较少的情况下,可以使用现有的有机质类的标样GBW10047(胡萝卜)、GBW08503b(小麦)作为绘线或质控样品,工作曲线可以不用局限于同一类型的参考样,减小能量色散X射线荧光方法对单一类型样品的依赖,提高该方法在中草药检测方面的适用性。

2.2 工作曲线绘制

能量色散X射线荧光光谱法需要使用参考物质(有值样品)对仪器进行校正,要求绘制工作曲线的样品与实际测试的样品状态基本一致,包括致密度、厚度、均匀性等。本实验中将使用GBW10047(胡萝卜)、GBW08503b(小麦)、西洋参_3、西洋参_5、丹参_1、川芎_2、川芎_3、地黄_4、黄连_1等共2个标准物质和经过第三方检测的7个中草药样品来绘制工作曲线,采用20 MPa压力压制成片,每个样品重复测试三次。三种元素的工作曲线如表3所示, x 表示强度,cps; y 表示含量,mg/kg。

表3 工作曲线及线性

Table 3 Regression curve and linearity

元素	工作曲线	线性决定系数
Cd	$y=0.0969x-0.0259$	$R^2=0.9960$
Pb	$y=0.3935x-0.1418$	$R^2=0.9949$
Cu	$y=0.5548x-0.9299$	$R^2=0.9924$

从表3可以看出,直接采用强度和含量绘线,线性决定系数 R^2 就能达到0.99以上,已经能够满足基本快速检测方法需求。

2.3 检出限实验

分别选取各元素接近空白的样品做重复测试,对本方法的检出限进行实验,使用X射线荧光光谱法中检出限的方程进行计算^[14]:

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

式中: C_L 为检出限,mg/kg; m 为灵敏度,表示单位浓度的计数率, $(s \cdot \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1}$; I_B 为元素背景强度的计数率, s^{-1} ; t_B 为测试时间,s。

使用标准方法定值未检出含量的样品作为空白样品,计算得到三种元素的检出限数据: Cd 0.072 mg/kg, Pb 0.21 mg/kg, Cu 0.34 mg/kg。对比《中国药典》9302中药材及饮片(植物类)的重金属及有害元素一致性限量指导值,如表4所示,该方法完全能够满足三种元素的限量要求。

表4 药材及饮片(植物类)重金属及有害元素一致性限量指导值^[5]

Table 4 Heavy metals and harmful elements consistent limit guide values of medical materials

	and decoction pieces(plants) /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		
元素	Pb	Cd	Cu
浓度限量值	5.0	1	20

2.4 精密度实验

选取两个中草药样品,对其进行精密度测试,重复测试次数为11次,计算其标准偏差和相对标准偏差,如表5所示。

表 5 精密度实验

Table 5 Precision of the method($n=11$)

项目	沉香			黄精		
	Cd	Pb	Cu	Cd	Pb	Cu
平均值	0.44	4.5	3.21	0.37	0.5	4.17
SD	0.04	0.13	0.11	0.03	0.07	0.11
RSD ¹⁾	8.0	3.0	3.5	7.8	13.0	2.7

注: ¹⁾单位为%,下同。

通过表 5 可以看出,本方法对三种元素的检测结果稳定性较好,数据比较稳定,由于个别样品中元素含量较低,会导致相对标准偏差增大,但结果仍然在预期以内。

2.5 准确度实验

选取多种中草药样品和标准样品共 22 个进行准确度测试,与药典 2321 中提供的测定方法得到的参考值进行对比,每个样品测试 3 次,取平均值,数据如表 6 所示。

通过表 6 数据可以看出,除了西洋参_4 中低含量镉和川芎_8 中低含量铅的误差较大外,其他样品的镉元素误差都保持在 14% 以内,铅和铜元素含量误差保持在 18% 以内,与标准方法测试值比较接近,说明该方法对不同类型的中草药样品具有较好的适用性,可以满足对部分中草药样品中重金属样品的快速检测。

表 6 准确度数据($n=3$)Table 6 Accuracy results($n=3$)/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

样品名称	元素	平均值	参考值	相对误差 ¹⁾	样品名称	元素	平均值	参考值	相对误差 ¹⁾
GBW10035(小麦)	Cd	0.08	0.074	13.27	黄连_2	Cd	0.67	0.63	5.71
	Pb	1.92	1.63	17.58		Pb	2.52	2.28	10.61
	Cu	3.16				Cu	20.70	18.9	9.52
西洋参_1	Cd	0.12	0.12	-3.64	黄连_3	Cd	0.31	0.31	0.32
	Pb	-				Pb	1.64	1.44	13.63
	Cu	6.56	5.6	17.21		Cu	22.35	20.8	7.45
西洋参_2	Cd	0.15	0.14	3.62	黄连_4	Cd	0.72	0.67	7.06
	Pb	-				Pb	3.42	3.03	12.93
	Cu	5.28	4.7	12.34		Cu	23.07	21.9	5.35
西洋参_4	Cd	0.07	0.1	-26.97	黄连_5	Cd	0.57	0.59	-2.94
	Pb	-				Pb	6.11	5.39	13.41
	Cu	7.16	7.1	0.86		Cu	22.45	22.6	-0.65
西洋参_6	Cd	0.2	0.19	2.83	黄连_6	Cd	0.35	0.31	14.30
	Pb	-				Pb	1.89	1.61	17.42
	Cu	6.28	5.7	10.20		Cu	19.66	18.6	5.71
川芎_1	Cd	0.9	0.87	3.75	地黄_1	Cd	-		
	Pb	1.34	1.2	11.48		Pb	1.11	1.1	1.06
	Cu	8.58	8.4	2.09		Cu	3.12	3.2	-2.60
川芎_4	Cd	0.42	0.38	9.56	地黄_2	Cd	-		
	Pb	-				Pb	0.2	0.24	-16.93
	Cu	11.12	12.5	-11.00		Cu	3.09	2.8	10.17
川芎_5	Cd	0.25	0.25	1.20	地黄_3	Cd	-		
	Pb	-				Pb	1.26	1.3	-2.97
	Cu	6.35	7.2	-11.76		Cu	3.63	3.6	0.70
川芎_6	Cd	0.52	0.57	-8.83	地黄_5	Cd	-	0.045	
	Pb	0.64	0.78	-17.90		Pb	1.18	1.1	7.04
	Cu	11.47	12.1	-5.18		Cu	-		
川芎_7	Cd	0.23	0.26	-9.87	地黄_6	Cd	0.07	0.067	-1.49
	Pb	0.27	0.27	-0.20		Pb	2.02	1.86	8.57
	Cu	6.19	7.5	-17.44		Cu	-		
川芎_8	Cd	0.55	0.57	-3.74	地黄_7	Cd	-	0.023	
	Pb	0.34	0.43	-21.63		Pb	1.34	1.16	15.37
	Cu	10.06	10.8	-6.85		Cu			

3 结论

本研究采用能量色散 X 射线荧光光谱法对部分中草药中的镉、铅、铜元素进行快速检测,使用压片法能够降低不同致密度的中草药样品在 X 射线荧光光谱中散射背景的差异性,提高测试方法的一致性和检测数据的稳定性;方法在 20 min 内完成测试,方法检出限较低,稳定性和准确度较好,能够满足药典中对三种重金属的限量要求。与传统化学方法对比,该方法不需要对样品进行消解前处理,具有操作简单、测试快速的优势,为多种中草药的现场快速分析检测与质量控制提供一种解决方案。但是中草药种类繁多,样品间差异较大,本研究中样本量有限,主要是验证了方法可行性,在具体应用中还需根据样品条件进行测试验证,提高方法的适用性。

参考文献

- [1] 朱海兰,侯俊杰,汪波,等. 黄连中重金属和有害元素残留初步风险分析及富集特性的研究[J]. 药物分析杂志, 2021, 41(4): 705-713.
ZHU Hailan, HOU Junjie, WANG Bo, et al. Study on preliminary risk assessment and denrichment characteristics of heavy metal and harmful elements pollution in *Coptidis Rhizoma*[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2021, 41(4): 705-713.
- [2] 易桂花,彭培好. 川产道地中药材川芎根茎对土壤重金属元素的吸收富集特征[J]. 安徽农业科学, 2007, 33(35): 10744-10745.
YI Guihua, PENG Peihao. Absorption and accumulation characteristics of the rhizoma of genuine Chinese Medicinal Material *ligusticum chuanxiong* Hort Produced in Sichuan province to heavy metals in soil[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2007, 35(33): 10744-10745.
- [3] 骆璐. 药用植物多农残重金属的大样本检测及综合风险评估[D]. 北京: 中国中医科学院, 2021.
LUO Lu. Large-scale detection and comprehensive risk assessments of multi-pesticide residues and heavy metals in medicinal plants[D]. Beijing: China Academy of Chinese Medical Sciences, 2021.
- [4] 郭兰萍,周利,王升,等.《中医药-中药材重金属限量中药材重金属限量》ISO 国际标准下中药材重金属污染现状与分析[J]. 科技导报, 2017, 35(11): 91-98.
GUO Lanping, ZHOU Li, WANG Sheng, et al. Statistic analysis of heavy metal residues in Chinese crude drugs with the international standards of Chinese Medicine-Chinese Herbal Medicine Heavy Metal Limit [J]. Science & Technology Review, 2017, 35(11): 91-98.
- [5] 费毅琴,肖凌,汪波,等. 37 种植物类药材中重金属和有害元素残留分析及风险评估[J]. 药物分析杂志, 2021, 41(6): 1000-1008.
FEI Yiqin, XIAO Ling, WANG Bo, et al. Residue analysis and risk assessment of heavy metals and harmful elements in 37 plant medicinal materials[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2021, 41(6): 1000-1008.
- [6] 方萍. X-射线荧光光谱法快速检测防风等中药材中元素含量的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
FANG Ping. Rapid determination of element content in windproof and other traditional Chinese Medicines by X-ray fluorescence[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.
- [7] 徐昕怡,刘贞,洪小栩. X 射线荧光光谱法在药品元素杂质分析中的应用[J]. 药学与临床研究, 2019, 27(5): 368-370.
XU Xinyi, LIU Zhen, HONG Xiaoxu, et al. Application of X-ray fluorescence spectrometry in analysis of drug elemental impurities [J]. Pharmaceutical and Clinical Research, 2019, 27(5): 368-370.
- [8] 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.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Chinese pharmacopoeia [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2020.
- [9] 国家粮食局. 粮油检验 稻谷中镉含量快速测定 X 射线荧光光谱法: LS/T 6115—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National Food and Strategic Reserves Administration. Inspection of grain and oils—rapid determination of cadmium in rice X-ray fluorescence spectrometry: LS/T 6115—2016[S]. Beijing: China Quality and Standards Publishing & Media Co., Ltd., 2020.
- [10] 廖学亮,沈学静,刘明博,等. 台式能量色散 X 射线荧光光谱直接检测大米中的 Cd[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 169-173.
LIAO Xueliang, SHEN Xuejing, LIU Mingbo, et al. Direct determination of cadmium in rice by bench-top energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer[J]. Food Science, 2014, 35(24): 169-173.
- [11] 章连香. 食品中重金属元素检测方法研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(1): 13-18.
ZHANG Lianxiang. Research progress on determination of heavy metal elements in food[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(1): 13-18.
- [12] 方萍,邹雯,史先肖,等. X 射线荧光光谱法快速测定防风中的金属元素含量[J]. 药物分析杂志, 2017, 37(7):

- 1280-1285.
- FANG Ping, ZOU Wen, SHI Xianxiao, et al. Rapid determination of metal elements in Fangfeng by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2017, 37(7): 1280-1285.
- [13] 吉昂, 卓尚军, 李国会. 能量色散 X 射线荧光光谱[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 37, 195.
- JI Ang, ZHUO Shangjun, LI Guohui. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry [M]. Beijing: China Science Publishing, 2011: 37, 195.
- [14] 罗立强, 詹秀春, 李国会. X 射线荧光光谱分析[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2015: 97.
- LUO Liqiang, ZHAN Xiuchun, LI Guohui. X-ray fluorescence spectrometry [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press Co., Ltd., 2015: 97.
- [15] 佴云. 粉末压片-X 射线荧光光谱法与红外吸收光谱法联合测定萤石中各组分[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(1): 50-52.
- NAO Yun. Analysis of component in fluorite using pressed powder pellet X-ray fluorescence spectrometry combined with infrared spectroscopy [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(1): 50-52.
- [16] 梅燕, 马密霞, 聂祚仁. X 射线荧光光谱压片法测定六种花瓣粉末的成分[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(7): 1969-1971.
- MEI Yan, MA Mixia, NIE Zuoren. The element determination of six samples of petal powders by using XRF Spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(7): 1969-1971.
- [17] 卓尚军, 陶光仪, 韩小元. X 射线荧光光谱的基本参数法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2010: 180.
- ZHUO Shangjun, TAO Guangyi, HAN Xiaoyuan. Fundamental parameters of X-ray fluorescence spectrometry [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2010: 180.