

## X-射线荧光光谱测定甜瓜中矿质元素

包生祥\* 王志红

(电子科技大学材料分析中心, 成都 610054)

**摘 要** 报道了日本理学 3080E3 型 X-射线荧光光谱仪在测定甜瓜样品常量和微量矿质元素中的应用。以国家植物标准参考物质 (GBW) 为校准标样, 采用真空加热干燥法制备甜瓜样品, 所得分析结果与 ICP-AES 对照相吻合。

**关键词** X-射线荧光光谱, 甜瓜, 矿质元素

### 1 引 言

甜瓜是人们喜爱的夏令果品, 特别是我国西北所产的甜瓜以其汁多、甜度高、香味浓而闻名中外<sup>[1]</sup>。甜瓜中的矿质元素的准确测定对于评价甜瓜的营养价值, 研究甜瓜生长的气候和土壤等环境因素以及进行微肥效应观察和实验<sup>[2]</sup>等提供有价值的信息。甜瓜的多汁和高含糖量特点决定了其不能采用植物常用的干燥方法(自然风干和加热烘干), 因为营养丰富的瓜肉在长时间的风干过程中极易腐烂变质, 而在较高的温度下烘干时甜瓜中的糖容易脱水炭化<sup>[3]</sup>, 造成甜瓜样品的干物质重量随干燥温度改变而改变, 影响干物质分析结果的可靠性。本文经过实验提出真空和低温加热相结合的方法, 使样品快速干燥并获得稳定的干燥重量。方法的检出限, 精密度和准确度令人满意, 能满足甜瓜样品中 15 种矿质元素测定的要求。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂、材料、仪器和工作条件

试剂:  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  (99.9%),  $\text{MgO}$  (S.P.),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (S.P.),  $\text{SiO}_2$  (S.P.) 和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (A.R.)。标样: 以国家植物标准参考物质 GBW07602-07605, GBW08501-08505 为校准标样, 添加适量  $\text{K}_2\text{SO}_4$  以扩展 K 的分析范围。

仪器及工作条件: 日本理学 3080E3 型 X-射线荧光光谱仪, Rh 靶光管, 管压 50 kV, 管流 50 mA, PHA = 7 ~ 35, 计数时间 40 s, 真空光路, 粗狭缝, 其余条件详见表 1。

#### 2.2 样品制备

标准样品: 将植物标准样品在 80℃ 烘干, 称取 2.00 g 于 32 mm 直径钢模中, 以 10 t 压力制备样片, 保存于干燥器内备用。

甜瓜样品: 称取甜瓜鲜样 20.00 g 于蒸发皿中, 移至真空干燥器中, 严格控制加热温度 < 80℃ 进行干燥, 直至呈饴糖状, 进一步干燥 1 h。转入保干器中放置过夜(此时样品变脆), 称重, 差减法求得干燥样品重量。转入玛瑙钵中, 研成粉末。称取 2.00 g, 下同标准样品制备。

标准化样品制备: 称取 0.2000 g  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , 0.1000 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.1000 g  $\text{MgO}$ , 0.1000 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.1000 g  $\text{SiO}_2$  和 2.000 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  于玛瑙钵中, 磨匀, 转移至 35 mm 铝杯中以 20 t 压力制片。

表 1 仪器工作条件  
Table Working condition

分析线 Analyte line	分光晶体 Crystal	探测器 Detector	谱峰 2 $\theta$ 角(°) Peak 2 $\theta$	背景 2 $\theta$ 角(°) Background 2 $\theta$
NaK $\alpha$	TAP	FPC	55.17	58.00
MgK $\alpha$	TAP	FPC	45.18	47.00
AlK $\alpha$	PET	FPC	144.70	146.70
SiK $\alpha$	InSb	FPC	144.66	146.70
PK $\alpha$	Ge	FPC	141.13	144.00
SK $\alpha$	Ge	FPC	110.78	113.00
ClK $\alpha$	Ge	FPC	92.83	95.00
KK $\alpha$	LiF(200)	FPC	136.70	
CaK $\alpha$	LiF(200)	FPC	113.14	115.00
MnK $\alpha$	LiF(200)	FPC	63.00	64.00
FeK $\alpha$	LiF(200)	FPC	57.57	59.00
CuK $\alpha$	LiF(200)	SC	45.00	46.50
ZnK $\alpha$	LiF(200)	SC	41.77	42.70
RbK $\alpha$	LiF(200)	SC	26.60	27.50
SrK $\alpha$	LiF(200)	SC	25.12	26.00
RhK $\alpha$	LiF(200)	SC	18.50	

EPC: 流气正比计数器(flow gas proportional counter); SC: 闪烁计数器(scintillation counter)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 干燥温度的选择

从同一鲜甜瓜样品平行分取 6 份试样, 每份 20.00 g, 在真空干燥器中控制不同温度进行干燥, 结果见表 2。由表 2 可见当温度  $< 80^{\circ}\text{C}$  时, 样品炭化不明显, 干物质重量稳定。

表 2 干燥温度的影响

Table 2 Selection of drying temperature

温度(°C) Temperature	60	80	100	120	150
干燥样品重 Sample weight(g)	2.885	2.877	2.817	2.697	2.552
干燥样品颜色 Color	黄褐 Yellowish-brown	黄褐 Yellowish-brown	褐 Brown	深褐 Dark-brown	褐黑 Brownish-black

#### 3.2 基体效应和仪器漂移校正

试样经干燥后, 有机成份主要为糖类和纤维质等碳水化合物, 矿质元素主要为 K, Na, P, S 和 Cl, 其组成与其它植物样品类似。因而本文采用植物标样为校准标准。在植物标样中, 主要重吸收元素为 K 和 Ca, 其含量一般为 1~3%, 标样数据回归分析表明, K, Ca 以及更重元素用 RhK $\alpha$  康普顿峰为内标可获得良好的线性校正曲线, 其它元素的浓度对强度回归曲线亦为线性, 表明基体效应可忽略。元素 Na, Mg, Al, Si 和 P 用标准化样品, S, Cl 用 RhL $\alpha$  散射强度为内标校正仪器漂移。

值得一提的是, 根据散射内标原理和植物的组成, RhK $\alpha$  康普顿峰对 K, Ca 有明显的基体补偿作用。校正曲线回归结果表明, 用和不用内标的标准偏差 K% 分别为 0.075 和 0.098, Ca% 分别为 0.032 和 0.044。类似这样的部分补偿作用作者在原煤分析中曾经观察到过<sup>[15]</sup>。可能原因是 K 和 Ca 虽然为主要重吸收元素, 但是其含量并不高, 而其它元素 P, S 和 Cl 等的吸收贡献能被内标所补偿。

### 3.3 浓度换算

设元素  $i$  在甜瓜干物质中的含量为  $W_i$ , 则在鲜物质中的含量  $C_i$  可由式  $C_i = mW_i/20$  换算, 式中  $m$  为 20.00 g 甜瓜样品干燥后的干物质重量(g)。

### 3.4 检出限、精密度和分析结果对照

按照背景标准偏差 3 倍估算出各分析元素的检出限见表 3。

表 3 检出限和精密度( $n = 10$ )

Table 3 Detection limit and precision( $n = 10$ )

分析项目 Analyte	检出限 Detection limit ( $\mu\text{g/g}$ )	$\bar{X}$	RSD (%)	分析项目 Analyte	检出限 Detection limit ( $\mu\text{g/g}$ )	$\bar{X}$	RSD (%)
Na%	45	0.483	3.11	Ca	7	950	3.79
Mg	25	910	4.51	Mn	3	12	8.00
Al	15	56	6.07	Fe	2	25	6.67
Si	15	58	5.52	Cu	1	8	12.50
P%	5	0.23	1.04	Zn	1	18	5.56
S%	5	0.32	1.75	Rb	1	25	5.50
Cl%	5	0.41	1.27	Sr	1	19	5.79
K%	10	3.52	0.82				

同一甜瓜样品平行制备 10 个分析样片, 分别进行单次测量, 统计精密度列于表 3。不同方法分析结果对照列于表 4。上述结果表明本法应用于测定甜瓜中 15 种常量和微量矿质元素是成功的。

表 4 分析结果对照(占干物质, 未标%者单位为  $\mu\text{g/g}$ )

Table 4 Results for contrast(dried sample, those unmarked % are  $\mu\text{g/g}$ )

分析项目 Analyte	白兰瓜 <sup>1</sup> Lanzhou melon		白兰瓜 <sup>2</sup> Lanzhou melon		黄河蜜瓜 <sup>3</sup> Huanghe melon		西瓜 <sup>4</sup> Water melon	
	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF	ICP	XRF
Na%	0.25	0.24	0.45	0.48	0.24	0.22	0.05	0.04
Mg	920	910	860	880	590	560	910	930
Al	59	62	61	66	65	63	44	48
Si		330		525		428		166
p%	0.24	0.25	0.24	0.23	0.15	0.16	0.18	0.17
S%		0.18		0.240		0.09		0.11
Cl%		0.35		0.42		0.23		0.11
K%	3.98	4.02	5.27	5.21	3.20	3.31	2.38	2.35
Ca	820	800	440	448	240	252	710	698
Mn	1.8	<3	2.2	<3	12.2	<3	1.1	<3
Fe	17	15	12	13	8	9	26	23
Cu	2.8	2	3.4	3	1.6	2	1.2	2
Zn	11	12	6	5	7	9	9	8
Rb		5		2		3		7
Sr	19	17	16	18	14	13	12	14

<sup>1</sup> 采自甘肃兰州(sampling from Lanzhou Gansu); <sup>2</sup> 采自甘肃民勤(sampling from Minqin Gansu); <sup>3</sup> 采自甘肃皋兰(Sampling from Gaolan Gansu); <sup>4</sup> 采自甘肃靖远(sampling from Jingyuan Gansu)。

### References

- 1 Wei Dazhao(魏大昭), Wu Dakang(吴大康). *Melons in Northwest China*(西北的瓜). 1985
- 2 Lü Zhongshu(吕忠恕). *J. Lanzhou University Natural Science*(兰州大学学报), 1961, (2):94
- 3 Bao Shenxiang(包生祥). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), 1995, 23(5):522

- 4 Sun Yaru(孙雅茹). Liu Chunlan(刘春兰), Zeng Xianjin(曾宪津), Guan Shengli(关胜利), Guan Qiudi(关秋获). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 1992, 20(6): 657
- 5 Bao Shengxiang(包生祥). *Rock and Mineral Analysis* (岩矿测试), 1988, 7(3): 202

## X-ray Fluorescence Spectrometric Determination of Mineral Elements in Muskmelon

Bao Shengxiang\*, Wang Zhihong

(Center of Materials Analysis, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

**Abstract** A Rigaku 3080E3 X-ray spectrometer was applied to the determination of major and trace mineral elements in muskmelon, calibration was made by using national plant standard reference materials. A sample of fresh muskmelon was prepared by heating to dryness at vacuum. The determination results by this method were in good agreement with those obtained by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

**Keywords** X-ray fluorescence spectrometry, muskmelon, mineral elements

(Received 3 August 1998; accepted 22 September 1998)

---

### 请您到邮局订阅 1999 年《光谱实验室》的通知

《光谱实验室》从 1999 年起交邮局发行, 邮发代号: 82 - 863, 欲订阅刊物的订户, 请您到附近邮局订阅。漏订者, 可与本刊联络(投稿)处联系订阅。地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 刘建琳, 邮政编码: 100095。