

检测分析

不同大豆品种中6种矿物质元素的波长色散型X射线荧光光谱法测定

陈有才^{1,2}, 蒙泓宇^{1,2}, 孙亚庆^{1,2}, 吴时敏^{1,2,3}, 蒋晓菲^{1,2}, 王强^{4,5}, 张志恒^{4,5}

(1. 上海交通大学 农业与生物学院, 上海 200240; 2. 农业部都市农业(南方)重点实验室, 上海 200240; 3. 上海交通大学 陆伯勋食品安全研究中心, 上海 200240; 4. 农业部农产品质量安全风险评估实验室(杭州), 杭州 310021; 5. 浙江省农业科学院 农产品质量与标准研究所, 杭州 310021)

摘要:主要研究了波长色散型X射线荧光光谱法(WDXRF)在测定大豆中矿物质元素的应用。实验采用硼酸垫底压片制样, 利用基本参数法(FP)建立标准曲线, 测定样品中的矿物质元素含量。同时利用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)进行验证。结果表明:WDXRF对大豆中的Mg、K、Ca、Mn、Cu、Zn 6种矿物质元素含量的检测是快速有效的。建立了大豆中这6种矿物质元素ICP-AES测量值与WDXRF测量值的经验线性模型 $y = ax + b$, 且Ca、Mn、Cu、Zn元素模型的相关度较好。

关键词:波长色散型X射线荧光光谱分析法(WDXRF); 大豆; 矿物质元素; 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)

中图分类号: TS222; TQ646

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2018)05-0135-05

Determination of six mineral elements in different kinds of soybeans by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

CHEN Youcai^{1,2}, MENG Hongyu^{1,2}, SUN Yaqing^{1,2}, WU Shimin^{1,2,3},
JIANG Xiaofei^{1,2}, WANG Qiang^{4,5}, ZHANG Zhiheng^{4,5}

(1. School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Key Laboratory of Urban Agriculture(South), Ministry of Agriculture, Shanghai 200240, China; 3. Bor S. Luh Food Safety Research Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 4. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products (Hangzhou), Ministry of Agriculture, Hangzhou 310021, China; 5. Institute of Quality and Standard for Agro-products, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: The application of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF) in the determination of mineral elements in soybean was mainly studied. With standard curve established via FP method, WDXRF method was used to determine the mineral content in soybean samples by boric acid bottom press. At the same time, the results were validated by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) method. The results showed that the WDXRF method was fast and effective in determining the contents of six kinds of mineral elements in soybean such as Mg, K, Ca, Mn, Cu and

Zn. Therefore, linear model $y = ax + b$ was established about the values obtained by ICP-AES and WDXRF, and the correlations of models in Ca, Mn, Cu and Zn were better.

Key words: wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF); soybean; mineral element; inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)

收稿日期: 2017-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(31471668); 农业部农产品质量安全风险评估实验室(杭州)基金(2015FXPG03); 上海交通大学“Agri-X”基金(Agri-X2015007)

作者简介: 陈有才(1987), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品安全检测(E-mail) youcaichan@163.com。

通信作者: 吴时敏, 教授(E-mail) wushimin@sjtu.edu.cn。

大豆中矿物质含量较为丰富,所占比例为4.0%~4.5%^[1]。目前检测食品中矿物质元素比较权威的方法是电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES),应用在咖啡^[2]、玉米^[3]、番茄^[4]等食品中。此外,常用的矿物质元素测定方法还有原子吸收光谱法(AAS)。但是以上方法都需要对样品进行消解,消耗有机试剂,而且前处理时间较长。因此,开发一种快速、绿色的检测大豆中矿物质元素的方法具有十分重要的意义。

相比之下,X射线荧光光谱法(XRF)是简单、快速,不需任何化学前处理的无损检测方法。较传统的元素检测方法,XRF对样品的分析具有选择性,如有必要可重复对样品进行半定量甚至定量检测^[5]。XRF多用于无机材料的元素检测,但是近些年XRF在食品中的应用也较多,Hondrogiannis等^[6]利用XRF检测孜然中元素含量,Otaka等^[7]利用XRF测定大豆中金属元素含量,也有文献^[8]报道XRF在谷物中的应用。

本文采用波长色散型X射线荧光光谱法(WDXRF)检测15个大豆样品中矿物质元素含量,并利用ICP-AES方法进行验证。结果表明WDXRF可用于检测大豆中Mg、K、Ca、Mn、Cu、Zn 6种元素的含量,其中Ca、Zn、Mn、Cu 4种元素符合ICP-AES与WDXRF测量值的经验线性模型 $y = ax + b$ 。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆标准样品GBW1003,由地球物理地球化学勘查研究所提供。大豆样品(见表1),主要由中国储备粮管理总公司北方分公司以及中国储备粮管理总公司浙江分公司提供。

表1 大豆样品信息

编号	品种	产地
1	未知品种	阿根廷
2	未知品种	乌拉圭
3	未知品种	内蒙古
4	未知品种	吉林
5	未知品种	巴西
6	黑河43	黑龙江
7	黑河53	黑龙江
8	克山01	黑龙江
9	汇丰0810	黑龙江
10	黑河33	黑龙江
11	垦鉴27	黑龙江
12	垦鉴28	黑龙江
13	北豆14	黑龙江
14	双青大豆	黑龙江
15	繁殖15	黑龙江

硝酸,过氧化氢,硼酸均为分析纯;锌标准液GBW(E)080626、铜标准液GBW(E)080625、钙标准液GBW(E)080503、钾标准液GBW(E)080275、锰标准液GNM-M02008-2013,均为上海市计量测试技术研究院提供;镁标准液CAS7439-95-4,由美国国家标准技术研究所提供。

XRF-1800波长色散型X射线荧光光谱(日本岛津株式会社),PS3520UVDD电感耦合等离子体发射光谱(日本日立有限公司),FYD-30型台式自动压片机,MDS-10微波消解器,SH220F石墨消解仪,FW135中药粉碎机,1810a摩尔元素型超纯水机。

1.2 实验方法

1.2.1 WDXRF样品前处理^[9]

四分法取大豆样品20g于粉碎机中粉碎。粉碎机的工作条件如下:转数24000r/min,粉碎细度60~180目,5个循环,每个循环2min。将大豆粉置于烘箱中100℃干燥3h至恒重,后过100目筛网。由于WDXRF分析检测时需要真空环境,干燥后的样品也应该尽快置于压片机压片,避免样品受潮。若遇到不能立刻压片操作的情况,应当将样品置于干燥器中保存。

利用硼酸定型压片法压片样品。选取直径30mm的塑料环模具,在模具中先使用硼酸填充剂,制成硼酸厚度1~2mm的镶边垫底的样片,再添加大豆样品,样品厚度为3~4mm,进行压片。设置压片机的工作条件:压力10t,保压时间5s^[10]。

1.2.2 WDXRF分析

将上述压片样品逐个通过WDXRF仪器进行分析,仪器检测条件详见表2,其中K、Ca、Zn、Mn、Cu使用LIF分析晶体,Mg使用TAP晶体;检测器采用FPC和SC两种检测器^[11]。

表2 WDXRF检测工作条件

仪器测量条件	参数
空气条件	真空状态
X-射线管	4 kW 薄窗、Rh 靶
电压	40 kV
电流	95 mA
检测器	FPC 检测器和 SC 检测器
孔径	30 mm
转动	开
分析晶体	PET, LIF, TAP
PHA-LL	26
PHA-UL	100
2θ	144.52°
检测时间	3 min

注:PHA为脉冲分析器;LL为分析下限;UL为分析上限;PET, LIF, TAP为一种晶体材料;FPC为流动正比计数器。

为了说明此方法的特异性,定性扫描标准样品,根据光谱图形判断是否有其他元素的同级或者高级衍射谱线造成的谱线重叠干扰。由于标准样品的限制,本实验通过基本参数法(FP)建立标准曲线,通过检测强度和标准曲线得到大豆样品中矿物质元素的含量。

1.2.3 ICP-AES 前处理

参考 GB/T 23374—2009 利用微波消解处理样品。

1.2.4 ICP-AES 分析

参考大豆标准品的矿物质元素含量,将质量浓度为 0.100 g/L 的 Zn、Mn、Cu 标准溶液及 1.000 g/L 的 K、Ca、Mg 标准溶液进行梯度稀释,由此得到一系列不同质量浓度的标准溶液,根据不同元素的不同质量浓度与仪器相应强度绘制标准曲线。ICP-AES 仪器的操作条件如下:分光器 L,射频功率 1 200 W,载气流量 0.8 L/min,雾气室流量 0.7 L/min,辅助气体流量 0.2 L/min,等离子气体流量 18 L/min,透镜电压 7.9 V,冲洗泵速 50 r/min,分析泵速 50 r/min,垂直观测高度 15.0 mm,积分时间 1 s。

2 结果与讨论

2.1 WDXRF 方法的特异性

为了验证 WDXRF 检测元素的特异性,利用 WDXRF 对标准样品的 Mg、K、Ca、Mn、Cu、Zn 元素进行定性扫描并得到其荧光特征谱线。实验发现,6 种元素谱线均未受其他干扰元素影响,特征峰明显,未出现与扫描元素重叠的峰,可以判定 WDXRF 对 Mg、K、Ca、Mn、Cu、Zn 元素的检测具有特异性^[12]。Margui 等^[13]指出当样品粒径低于 710 μm 时,不会影响样品的强度,Jastrzebska 等^[14]指出颗粒细度在 400 μm 以下时,粒度效应便不会产生影响。在本实验中,大豆粉末样品的颗粒度为 200 μm,远低于文献中报道的 400 μm,因此认为颗粒度对样品的强度不会产生影响。

2.2 ICP-AES 标准曲线的建立(见表 3)

表 3 ICP-AES 测定各元素的标准曲线和相关系数

元素	标准曲线方程	相关系数
Mg	$y = 66\ 771\ 523x + 5\ 608\ 551$	0.999 5
K	$y = 971\ 877x + 350\ 695$	0.998 0
Ca	$y = 8\ 246\ 151x - 68\ 673$	0.999 7
Mn	$y = 72\ 993\ 123x + 661\ 661$	0.999 8
Cu	$y = 42\ 501\ 664x + 6\ 199\ 677$	0.999 9
Zn	$y = 60\ 393\ 357x + 822\ 037$	0.999 7

ICP-AES 方法是实验室已验证的可靠的方法。由表 3 可知,Mg、K、Ca、Mn、Cu、Zn 的标准曲线相关系数均在 0.998 以上,准确度较高,也为样品检测提供稳定可靠的保障。

2.3 ICP-AES 及 WDXRF 方法对比

使用 ICP-AES 和 WDXRF 两种方法分别检测 15 个大豆样品中 6 种矿物质元素的含量,并做相对误差分析^[15]。结果分别见表 4、表 5 和表 6。

表 4 ICP-AES 测定大豆中矿物质元素含量

mg/kg						
编号	Mg	K	Ca	Mn	Cu	Zn
1	2 431.2	16 188.3	3 382.7	31.6	10.6	32.4
2	2 265.6	15 215.2	2 913.2	24.8	11.9	37.2
3	2 309.2	16 209.7	2 296.7	26.1	6.9	35.1
4	2 581.5	16 350.9	2 336.6	26.9	9.4	42.9
5	2 430.0	16 291.1	3 191.6	29.2	10.7	43.2
6	2 235.2	16 801.6	2 403.4	27.5	11.4	39.2
7	1 868.8	14 692.3	2 059.9	30.2	7.3	43.0
8	2 097.9	16 386.9	2 038.0	24.2	8.7	34.1
9	2 233.2	16 155.3	2 329.1	23.0	7.8	32.0
10	2 269.8	16 514.1	2 455.9	26.4	8.5	38.2
11	1 920.2	15 235.4	2 277.7	21.2	9.1	35.3
12	1 603.0	12 220.9	1 788.0	16.5	7.9	26.8
13	2 058.8	15 005.8	2 520.2	21.0	9.5	32.1
14	1 938.5	17 285.0	1 877.2	22.5	11.3	35.8
15	1 938.9	14 106.9	2 670.8	20.0	8.3	34.2

表 5 WDXRF 测定大豆中矿物质元素含量

mg/kg						
编号	Mg	K	Ca	Mn	Cu	Zn
1	1 843.0	16 282.5	2 535.0	34.2	11.6	29.9
2	1 740.0	15 944.0	2 510.1	25.3	12.7	34.3
3	1 678.0	15 876.3	1 676.0	24.4	8.3	31.1
4	1 789.0	15 876.0	1 757.3	27.1	10.0	33.9
5	2 028.0	16 021.9	2 712.2	29.7	11.2	37.5
6	2 508.0	17 160.1	1 995.5	26.9	9.1	36.8
7	2 097.0	16 407.7	2 101.0	29.3	10.7	45.7
8	2 249.0	16 877.3	2 030.2	26.1	9.9	33.8
9	2 634.0	19 629.0	2 359.3	24.5	9.4	32.6
10	2 508.0	18 712.6	2 372.0	27.0	9.2	36.4
11	1 840.0	16 466.0	2 032.6	22.4	10.4	35.1
12	1 863.0	16 194.1	1 842.5	21.1	10.0	27.5
13	2 213.0	15 484.3	2 150.9	21.2	9.8	31.9
14	1 799.0	17 944.0	1 824.3	21.2	11.3	34.3
15	2 178.0	16 986.0	2 265.1	20.7	8.2	34.2

由表 4 可知,大豆中镁元素含量在 1 603.0 ~ 2 581.5 mg/kg,锰元素含量在 16.5 ~ 31.6 mg/kg,铜元素含量在 6.9 ~ 11.9 mg/kg,锌元素含量在

26.8 ~ 43.2 mg/kg, 钙元素含量在 1 788.0 ~ 3 382.7 mg/kg, 钾元素含量在 12 220.9 ~ 17 285.0 mg/kg。夏剑秋等^[1]报道大豆中镁元素含量为 1 716 mg/kg, 锰元素含量为 22.5 mg/kg, 铜元素含量为 15.8 mg/kg, 锌元素含量为 14.9 mg/kg, 钙元素含量为 3 727 mg/kg, 钾元素含量为 18 094 mg/kg, 数据较为接近。Otaka 等^[7]利用 XRF 测定大豆中元素 Mg、Mn、Cu、K 含量, 结果在本文数据范围内。董慕新^[16]报道大豆中各元素含量依次为 K > Ca > Mg > Zn > Mn > Cu, 而在本实验中 K、Ca、Mg 3 种元素含量分列前三, Zn、Mn、Cu 含量之间差别不大。

表 6 ICP - AES 与 WDXRF 检测结果的相对误差

编号	Mg	K	Ca	Mn	Cu	Zn	%
1	-24.19	0.58	-25.06	8.32	8.72	-7.95	
2	-23.20	4.79	-13.84	1.77	7.21	-7.81	
3	-27.33	-2.06	-27.02	-6.48	21.40	-11.38	
4	-30.70	-2.90	-36.97	0.71	5.96	-21.05	
5	-25.10	-1.65	-15.03	1.56	4.29	-13.15	
6	12.20	2.13	-16.99	-2.29	-19.71	-5.98	
7	12.21	11.67	2.00	-3.16	46.52	6.14	
8	7.20	2.99	-0.3	7.82	13.99	-0.91	
9	17.95	21.50	1.28	6.66	20.37	2.13	
10	10.50	13.31	-3.42	2.05	9.19	-4.73	
11	-4.18	8.08	-10.79	5.55	13.69	-0.69	
12	16.22	32.51	3.02	27.54	26.43	2.47	
13	7.49	3.19	-14.69	0.72	2.86	-0.44	
14	-7.20	3.81	-2.83	-6.09	0.12	-4.35	
15	12.33	20.41	-15.20	3.62	-0.72	0.11	

由表 6 可知, 利用两种方法检测的元素含量存在着一定的误差, 除了个别元素的含量相对误差较大外, 一般相对误差范围在 25% 以内。

将表 4、表 5 数据以 ICP - AES 的检测值为 x 轴, WDXRF 检测值为 y 轴计算其模型公式 $y = ax + b$, 并计算该模型相关系数^[17], 结果见表 7。

表 7 ICP - AES 检测值与 WDXRF 检测值的相关模型方程与相关系数

元素	模型方程	相关系数
Mg	$y = -0.1651x + 2220.3$	0.0985
K	$y = 0.3134x + 11472$	0.0809
Ca	$y = 0.5055x + 968.97$	0.7937
Mn	$y = 0.8435x + 4582.4$	0.8298
Cu	$y = 0.6579x + 4295.4$	0.7181
Zn	$y = 0.5912x + 12684$	0.8067

经数理统计计算, 得到关于大豆中 Mg、K、Ca、Mn、Cu、Zn 元素的 ICP - AES 测定值和 WDXRF 测

定值的模型为线性模型。该模型中 Zn、Cu、Mn 和 Ca 的相关系数均在 0.70 以上, Mn 相关系数达到了 0.8298, 证明两种方法的相关性较好, 未来 WDXRF 有潜力代替 ICP - AES 方法测量大豆中 Zn、Cu、Mn 和 Ca 4 种元素。但是 Mg、K 两元素的相关系数较低, 不适用于该经验模型。

3 结论

本文以 ICP - AES 方法为标准, 验证 WDXRF 方法的可行性, 认为 WDXRF 对大豆中的 Mg、K、Ca、Mn、Cu、Zn 元素含量的检测是快速有效的, 尤其是大豆标准样品丰富后, 定量后更加准确。WDXRF 具有操作简便快速、不需要消解破坏样品及分离预富集等优点, 是实用性较强的元素检测方法, 对大豆样品中矿物质元素检测具有重要意义, 未来可能会用到大豆地域分析中。

参考文献:

- [1] 夏剑秋, 张毅方. 大豆中主要营养成分和微量元素的功能作用[J]. 中国油脂, 2007, 32(1): 71 - 73.
- [2] SZYMCZYCHA - MADEJA A, WELNA M, POHL P. Fast method of elements determination in slim coffees by ICP OES[J]. Food Chem, 2014, 146: 220 - 225.
- [3] DUZ M Z, CELIK K S, AYDIN I, et al. Microwave digestion followed by ICP - OES for the determination of Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Sn in maize[J]. Atom Spectrosc, 2012, 33(3): 78 - 82.
- [4] BRESSY F C, BRITO G B, BARBOSA I S, et al. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP - MS following microwave - assisted digestion[J]. Micr Chem J, 2013, 109: 145 - 149.
- [5] MARGUI E, FONTAS C, BUENDIA A, et al. Determination of metal residues in active pharmaceutical ingredients according to European current legislation by using X - ray fluorescence spectrometry [J]. J Anal Atom Spectrom, 2009, 24(9): 1253 - 1257.
- [6] HONDROGIANNIS E, PETERSON K, ZAPF C M, et al. The use of wavelength dispersive X - ray fluorescence and discriminant analysis in the identification of the elemental composition of cumin samples and the determination of the country of origin[J]. Food Chem, 2012, 135(4): 2825 - 2831.
- [7] OTAKA A, HOKURA A, NAKAI I. Determination of trace elements in soybean by X - ray fluorescence analysis and its application to identification of their production areas[J]. Food Chem, 2014, 147: 318 - 326.
- [8] PALTRIDGE N G, MILHAM P J, ORTIZ - MONASTERIO J I, et al. Energy - dispersive X - ray fluorescence spectrometry (下转第 148 页)

胚芽油各生育酚单体含量与红值进行相关性分析(见表5),结果表明 α -生育酚和 γ -生育酚含量变化与玉米胚芽油红值具有良好的相关性,相关系数分别达0.997 8和0.997 7,说明 α -生育酚和 γ -生育酚的含量变化对玉米胚芽油的色泽影响显著。

表5 生育酚含量与玉米胚芽油红值的相关性

生育酚	拟合公式	相关系数
α -生育酚	$y = 2 \times 10^{-5}x^2 - 0.0201x + 10.323$	0.997 8
β -生育酚	$y = 0.0007x^2 - 0.0929x + 10.212$	0.808 8
γ -生育酚	$y = 2 \times 10^{-5}x^2 - 0.039x + 22.806$	0.997 7
δ -生育酚	$y = -0.0026x^2 + 0.1225x + 6.938$	0.204 9

3 结论

玉米胚芽水分变化对油脂脂肪酸组成和甾醇含量基本没有影响,但对其油脂中容易发生水解和氧化的物质有一定的影响,玉米胚芽中水分含量提高,其油脂的酸值、过氧化值、色泽都会升高,生育酚含量下降,并且 α -生育酚和 γ -生育酚含量变化与玉米胚芽油红值具有良好的相关性。通过本实验的研究发现,在玉米胚芽制取工序干燥工段,后续储运过程中,在工艺及成本允许范围内尽可能减少玉米胚芽水分,保证在压榨前水分含量不升高,有助于保证玉米胚芽油的品质。

参考文献:

[1] 罗质. 玉米提胚制油工艺及生产技术[J]. 中国油脂, 1999, 24(5): 22-24.
 [2] 张秋琴, 叶义杰, 张敏, 等. 玉米胚芽油的生产现状与发展前景[J]. 农产品加工, 2008(8): 54-56.
 [3] KOMODA M, ONUKI N, HARADA I. Studies on cause of

color reversion of edible soybean oil and its prevention [J]. Agric Biol Chem, 1966, 30(9): 906-912.

[4] 周坤元. 在大豆预处理过程中水蒸汽加热操作对降低油脂色泽的影响[J]. 郑州粮食学院学报, 1991, 12(3): 82-85.
 [5] 张志强, 张根亮, 赵相军. 玉米胚芽油的制取工艺[J]. 中国油脂, 2003, 28(6): 60-62.
 [6] 谢丹. 精炼及储藏对茶籽油品质的影响[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2012.
 [7] 陈祎清, 莫文莲. 高效液相色谱测定玉米油生育酚含量研究[J]. 粮食与油脂, 2010(9): 32-34.
 [8] 高桂林. 大豆油制取中酸值升高的原因及降低措施[J]. 中国油脂, 2008, 33(10): 68-69.
 [9] 张余权. 植物油储存过程中回色机理研究[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2015.
 [10] KOMODA M, ONUKI N, HARADA I. Studies on cause of color reversion of edible soybean oil and its prevention: part II tocored as a precursor of color reversion of soybean oil [J]. Agric Biol Chem, 1967, 31(4): 461-469.
 [11] KLIBANOV A. Enzymes that work in organic solvents [J]. Chem Tech, 1986(6): 354-359.
 [12] YAMAUCHI R. Vitamin E: mechanism of its antioxidant activity [J]. Food Sci Technol Int, 1997, 3(4): 301-309.
 [13] KAMALELDIN A, APPELQVIST L A. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols [J]. Lipids, 1996, 31(7): 671-701.
 [14] CHU Y H, LIN W M. Effect of soybean pretreatment on the color quality of soybean oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 1990, 67(6): 368-372.
 [15] LAI M T, LIN W M, CHU Y H, et al. The mechanism of color reversion in soybean salad oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 1989, 66(4): 565-571.

(上接第138页)

rometry as a tool for zinc, iron and selenium analysis in whole grain wheat [J]. Plant Soil, 2012, 361(1/2): 261-269.
 [9] HUA H, JIANG X, WU S. Validation and comparable analysis of aluminum in the popular Chinese fried bread youtiao by wavelength dispersive XRF [J]. Food Chem, 2016, 207: 1-5.
 [10] MIR - MARQUÉS A, MARTÍNEZ - GARCÍA M, GARRIGUES S, et al. Green direct determination of mineral elements in artichokes by infrared spectroscopy and X-ray fluorescence [J]. Food Chem, 2016, 196: 1023-1030.
 [11] 王志宙, 井西利, 郭西华, 等. XRF法对航天育种黄芩的分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(4): 1130-1132.

[12] 陈远盘. X射线荧光光谱分析的现状和进展[J]. 光谱学与光谱分析, 1995, 15(2): 103-111.
 [13] MARGUÍ E, QUERALT I, HIDALGO M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material [J]. TRAC - Trend Anal Chem, 2009, 28(3): 362-372.
 [14] JASTRZEBSKA A, CICHOSZ M, SZLYK E. Simple and rapid determination of phosphorus in meat samples by WD-XRF method [J]. J Anal Chem, 2010, 65(4): 376-381.
 [15] 黄元. XRF-ICP-AES法测定土壤中的主次元素[J]. 化学分析计量, 2015, 24(6): 73-76.
 [16] 董慕新. 我国大豆主要矿质元素含量及其地区差异[J]. 生态农业研究, 1998(1): 30-33.
 [17] 成艾颖, 余俊清, 高春亮, 等. 湖泊沉积物微量元素ICP-AES与XRF分析方法和相关性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013(7): 1949-1952.