

大米中矿质元素含量测定及分析

王广西 胡燕 罗琼 蔡荣智 李丹 陈诚 翟娟

(成都理工大学 核技术与自动化工程学院 成都 610059)

摘要 采用粉末压片制样,用波长色散 X 射线荧光光谱法对湖北、四川和黑龙江产地大米中 Mn、Fe、Cu、Zn、Mg、P、S、K、Ca 9 种元素含量进行测定,并用主成分和聚类分析对结果进行分析。讨论了各目标元素测量条件,运用经验系数法和散射射线作内标对基体效应进行校正,通过测量国家生物标准物质建立了工作曲线。分析结果表明,该方法检出限较低、精密度较好、准确度较高,不同产地大米样品中目标元素含量差异显著。前 4 个主成分的累计方差贡献率为 89.3%,30 份大米样品分布在三个区域,分别来自三个产地。聚类分析在阈值为 9 时,将大米样品分成三类,与主成分分析结果一致。因此矿质元素可作为大米产地溯源的指标。

关键词 波长色散 X 射线荧光光谱法,大米,矿质元素,基体效应,主成分分析,聚类分析

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.080501

Determination and analysis of mineral elements content in rice samples

WANG Guangxi HU Yan LUO Qiong CAI Rongzhi LI Dan CHEN Cheng ZHAI Juan

(College of Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract Background: Mineral elements play an important role in the human body and mainly derive from food. The rice is staple food of most people in our country. Therefore, it is important to determine accurately the content of mineral elements in rice. **Purpose:** This study aims to establish an accurate analysis method for the rice measurement and distinguish the rice from different places. **Methods:** Wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) spectrometry was applied to the measurement of Mn, Fe, Cu, Zn, Mg, P, S, K, Ca 9 elements in rice (produced in Hubei, Sichuan and Heilongjiang) with pressed powder pellets. Principal component and cluster analysis analyzed determination results. The measuring conditions of target elements were investigated. The matrix effect was corrected by empirical coefficient method and scattered radiation as internal standard and working curve was established with national biological standard reference materials. **Results:** The detection limit of this method was low, and its precision and accuracy were high. There were diverse contents of target elements from different places. Four principal components could account for 89.3% of total variance. 30 samples could be divided to three regions which came from three different places. Cluster analysis showed the samples could be clustered into three groups at the threshold of 9 levels. The results were consistent with the result of principal component analysis. **Conclusion:** This method can accurately determine the content of mineral elements in rice and the mineral elements can be used as a traceability of producing area.

Key words WDXRF spectrometry, Rice, Mineral elements, Matrix effect, Principal component analysis, Cluster analysis

国家自然科学基金(No.41574128)、四川省科技计划项目(No.2016JY0208)、四川省教育厅自然科学重点项目(No.15ZA0070)、四川省教育厅自然科学项目(No.15ZB0075)资助

第一作者:王广西,男,1979年出生,2012年于成都理工大学获博士学位,副教授,从事核技术应用研究

收稿日期:2017-03-09,修回日期:2017-04-07

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.41574128), Sichuan Province Science and Technology Plan Projects (No.2016JY0208), Sichuan Province Department of Education Natural Science Key Project (No.15ZA0070), Sichuan Province Department of Education Natural Science Project (No.15ZB0075)

First author: WANG Guangxi, male, born in 1979, graduated from Chengdu University of Technology with a doctoral degree in 2012, associate professor, focusing on nuclear technology and application

Received date: 2017-03-09, accepted date: 2017-04-07

大米是世界上最重要的粮食之一,我国 2/3 的人口把大米作为主食^[1]。大米中不仅含有人体必需的能量和营养物质,还含有丰富的矿质元素^[2-3]。矿质元素在人体中参与新陈代谢及各项生理作用,但必须保持一定浓度范围,过高或过低均会产生副作用^[4]。人体中矿质元素主要来源于食物,因此大米矿质元素含量与人体健康息息相关。研究表明,大米中矿质元素主要从环境(土壤和水)中摄取,其自身无法合成,因此不同产地大米中矿质元素含量不同^[5]。由于矿质元素含量受温度影响较小,检测方法相比于其它溯源指标更加成熟简便,所以可以根据矿质元素含量特征对大米产地进行溯源^[6]。波长色散 X 射线荧光(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence, WDXRF)光谱法有样品预处理简单、多元素快速准确测定等优点而广泛应用于元素含量分析^[7-8]。本文采用 WDXRF 光谱法快速测定大米中矿质元素含量,并用主成分分析和聚类分析对大米产地进行初步判别。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

实验采用的分析仪器是荷兰帕纳科公司 Axios X 射线荧光光谱仪,配有超薄铍窗 Rh 靶 X 光管、SuperQ 分析软件。样品处理仪器是 ZHM-1A 振动磨、ZHY-401A 压样机(北京众合创业科技发展有限公司)。大米样品分别是来自湖北、四川和黑龙江产地。

1.2 标样选择

选用国家生物标准物质 GSB-1-GBS-19 (GBW10010-GBW10028)共 19 个标样建立工作曲

线, Mn、Fe、Cu、Zn、Mg、P、S、K、Ca 元素的含量范围分别为 $0.51\text{--}500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $7.6\text{--}1\,450\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.51\text{--}18.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2.1\text{--}75\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $180\text{--}5\,520\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $610\text{--}11\,700\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $630\text{--}22\,600\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1\,290\text{--}33\,600\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $55\text{--}42\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。选择的生物标准物质能够满足建立用于大米元素分析的工作曲线的要求。

1.3 样品预处理

将大米样品用去离子水清洗自然风干后,置于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,冷却后用振动磨粉碎成 $74\text{ }\mu\text{m}$ 左右粉末,准确称取 4.00 g 。将称取的大米样品倒入模具中铺平压实后加入硼酸镶边垫底,在 30 t 的压力下压制直径 40 mm 的圆片。将压好的样品放入样品袋内,放进干燥瓶中待测。国家生物标准物质与待测样品采用相同方法制备。

1.4 数据处理

实验采用 SPSS19.0 统计软件对测定结果进行主成分分析和聚类分析。分析数据由于数量级不一样,若直接进行分析,则数量级大的对综合指标的影响较大。为了使结果具有可比性,在分析前需对数据进行标准化处理^[9]。

2 结果与讨论

2.1 工作曲线建立

2.1.1 测量条件

为使测量结果更加准确,对目标元素的分析线(K_{α})、激发条件等测量条件进行考虑,结果列于表 1。

表 1 测量条件
Table 1 Measurement conditions.

元素 Element	晶体 Crystal	准直器 Collimator / μm	探测器 Detector	滤光片 Tube filter	电压 Voltage /kV	电流 Current /mA	角度 Angle $2\theta / (^{\circ})$	背景 Offset Bg1 / ($^{\circ}$)	脉冲高度分布 Pulse height distribution	
									下限 Low limit	上限 Up limit
Mn	PX10	150	Duplex	None	60	60	62.964 2	0.922 2	15	72
Fe	LiF220	150	Duplex	None	60	60	85.741 6	-0.852 6	15	72
Cu	PX10	150	Duplex	Al (200 μm)	60	60	44.992 0	0.816 8	20	69
Zn	PX10	150	Scint	Al (200 μm)	60	60	41.780 0	0.890 6	15	78
Mg	PX1	300	Flow	None	30	120	23.740 2	2.285 2	19	78
P	Ge111	300	Flow	None	30	120	140.984 6	-1.380 0	25	78
S	Ge111	300	Flow	None	30	120	110.713 2	1.886 8	27	78
K	PX10	300	Flow	None	30	120	136.677 8	2.896 0	31	74
Ca	PX10	300	Flow	None	30	120	113.096 6	1.725 0	32	73

由于每种元素有多条特征谱线与之对应, 包括 K_{α} 、 K_{β} 、 L_{α} 、 L_{β} 等, 基于元素谱线选择原则及实验设备的特点, 需选择不同分析谱线。谱线选择时应尽量避免基体中共存元素的干扰并选择强线, 同时要考虑光管靶线等干扰因素, 本文目标元素的分析谱线均选择 K_{α} 线, 激发条件选取如表 1 所示。Mg、P 等轻元素, 电压、电流选择 30 kV、120 mA; 而 Fe、Zn 等中等元素, 电压、电流选择 60 kV、60 mA。

2.1.2 校正方法

待测样品采用粉末压样法制备, WDXRF 法测量大米样品需对基体效应进行校正, 本文采用的数学校正公式如式(1)所示:

$$C_i = D_i - \sum L_{im} Z_m + E_i R_i (1 + \sum_{j \neq i}^N \alpha_{ij} Z_j + \sum_{j=1}^N \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{ij} C_i} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \gamma_{ijk} Z_j Z_k) \quad (1)$$

式中: C_i 是目标元素 i 的含量; Z_m 是干扰元素的含量 (或计数率); Z_j 、 Z_k 是共存元素 j 、 k 的含量 (或计数率); R_i 是目标元素的计数率 (或与内标线的强度比); N 是共存元素数目; D_i 、 E_i 是校正曲线的截距和斜率; L_{im} 是干扰元素 m 对目标元素的谱线重叠校正系数; α 、 β 、 δ 、 γ 是基体校正因子。

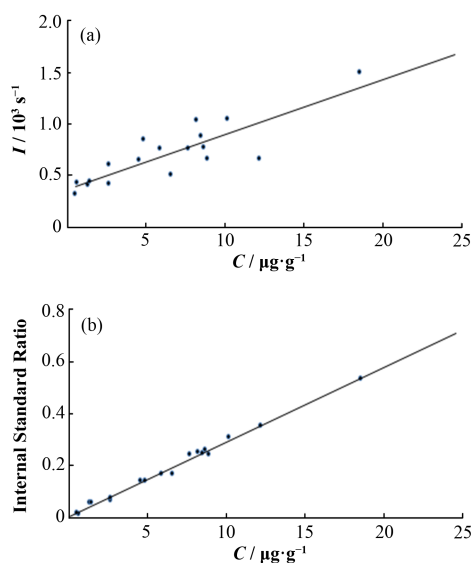


图 1 不加内标(a)和加内标(b) Cu 的回归曲线
Fig.1 Regression curve of Cu without internal standard (a) and with internal standard (b).

大米样品属于轻基体, 在进行基体效应校正时, 除考虑用经验系数法校正外, 还可采用散射射线作内标进行校正。其中, 可利用 Rh- L_{α} 线的瑞利散射作内标校正元素 Mg 和 P, 利用 0.1876 nm 处的散射射线作内标校正元素 K、Mn、Fe、Cu 和 Zn。图 1

是 Cu 不加内标和加内标校正的曲线, 由图 1 可知, 校正后曲线质量较好。

2.2 检出限、精密度、准确度

2.2.1 检出限

通过测量国家生物标准物质建立工作曲线, 并用经验系数法和散射射线作内标对其进行校正。用建立的工作曲线测定大米中目标元素含量, 各目标元素的检出限可根据式(2)计算。

$$L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}} \quad (2)$$

式中: L_D 是目标元素的检出限; m 是灵敏度; I_b 是背景强度; t 是总测量时间。各目标元素的检出限如表 2 所示, 可见, 该方法测定大米中目标元素的检出限较低。

表 2 目标元素的检出限
Table 2 Detection limits of elements.

元素 Element	检出限 L_D / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	元素 Element	检出限 L_D / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Mn	0.6	P	2.6
Fe	1.8	S	2.8
Cu	0.3	K	1.9
Zn	0.4	Ca	3.2
Mg	4.9		

2.2.2 精密度

选取 7 号大米样品, 在上述测量条件下进行 12 次重复测定。其相对标准偏差均小于 5.8%, 可见, 该方法精密度较高。

2.2.3 准确度

选取国家生物标准物质大米(GSB-1)进行准确度测量, 测量结果如表 3 所示。除轻元素 S 相对误差较大外, 其余元素相对误差均较小, 可见, 该方法准确度较高。

2.3 样品测定结果及分析

2.3.1 样品测定结果

用建立的工作曲线对湖北、四川和黑龙江的大米中矿质元素含量进行测定, 结果列于表 4。从表 4 可知, 大米中矿质元素 Mg、P、S、K、Ca 含量相对较高, Mn、Fe、Cu、Zn 含量相对较低。不同产地大米中矿质元素含量变幅较大, 说明不同产地大米矿质元素含量差异显著, 究其原因可能与产地土壤、水分、气候等条件有关。

表 3 方法准确度
Table 3 Accuracy of the method.

元素 Element	标准值 Standard value / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测量值 Measured value / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差 Relative error /%	元素 Element	标准值 Standard value / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测量值 Measured value / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对误差 Relative error /%
Mn	17	16.1	-5.3	P	1 360	1 278.7	-6.0
Fe	7.6	7.0	-7.9	S	1 470	1 203.8	-18.1
Cu	4.9	4.6	-6.1	K	1 380	1 448.2	4.9
Zn	23	21.9	-4.8	Ca	110	118.6	7.8
Mg	410	389.8	-4.9				

表 4 不同产地大米中矿质元素含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 4 Contents of mineral elements from different places ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

取样地 Sample plot	编号 No.	Mn	Fe	Cu	Zn	Mg	P	S	K	Ca
湖北仙桃 Hubei Xiantao	1	9.5	25.3	3.1	10.5	205.6	896.5	1 085.6	1 034.3	91.0
	2	8.7	28.2	3.5	11.2	223.2	912.3	1 018.7	996.9	94.4
	3	9.3	27.3	3.6	10.3	214.8	906.4	1 123.9	1 000.8	96.3
	4	7.9	23.5	3.1	10.7	248.6	987.6	1 018.3	1 093.7	95.6
	5	9.5	27.4	3.4	15.1	227.0	902.1	1 180.6	920.6	90.0
四川成都 Sichuan Chengdu	6	8.2	6.8	2.8	14.0	225.8	926.8	1 182.8	947.1	48.6
	7	8.6	7.9	2.9	14.3	282.8	1 010.9	1 178.9	938.1	60.2
	8	7.9	15.6	2.8	15.3	200.6	886.8	1 200.1	929.2	88.7
	9	9.0	12.0	2.4	13.1	248.0	940.2	1 148.9	955.6	54.3
	10	5.9	5.4	2.8	12.9	238.0	843.1	1 103.7	979.8	54.1
四川巴中 Sichuan Bazhong	11	8.3	8.1	2.3	16.5	245.4	982.9	1 211.5	952.4	67.2
	12	8.0	5.7	2.3	15.3	239.7	952.8	1 180.5	904.1	59.3
	13	10.8	5.6	2.4	13.7	245.5	961.2	1 165.2	907.1	32.5
	14	10.3	5.1	2.4	15.5	237.3	952.8	1 133.1	966.7	40.0
	15	10.9	4.5	2.5	15.3	286.0	1 004.1	1 203.7	1 014.4	54.6
四川德阳 Sichuan Deyang	16	11.6	11.2	2.6	14.9	239.8	1 001.2	1 176.8	1 000.0	93.5
	17	9.8	7.1	2.6	15.2	208.9	916.6	1 202.6	967.1	102.7
	18	9.1	6.9	2.6	14.6	242.1	925.3	1 059.9	1 013.6	54.9
	19	8.7	7.4	2.7	15.8	274.0	1 007.8	1 297.8	931.2	102.2
黑龙江哈尔滨 Heilongjiang Harbin	20	9.8	6.2	3.0	17.2	383.9	1 220.5	1 152.0	1 136.7	48.9
	21	8.4	7.8	2.5	14.6	429.7	1 326.1	972.0	1 060.1	85.9
	22	8.0	5.0	2.5	18.1	417.6	1 326.9	1 060.5	1 021.6	38.8
	23	10.0	6.2	2.3	18.0	322.8	1 190.3	1 007.3	1 092.1	11.6
	24	8.7	5.8	2.1	16.4	413.6	1 334.5	1 079.8	1 133.2	73.9
黑龙江尚志 Heilongjiang Shangzhi	25	12.0	29.3	2.4	18.2	374.1	1 285.4	1 046.6	1 110.0	37.6
	26	12.2	29.2	2.4	19.8	378.3	1 298.7	1 095.3	1 128.6	37.5
	27	13.1	28.5	2.5	20.5	385.9	1 179.0	1 085.6	1 198.4	40.2
黑龙江五常 Heilongjiang Wuchang	28	13.8	6.0	3.0	14.4	294.2	1 127.4	1 013.1	1 283.2	10.7
	29	14.2	6.5	3.0	14.9	298.6	1 042.8	1 058.0	1 205.6	10.5
	30	12.7	6.8	3.1	13.8	285.9	1 156.3	988.2	1 221.8	12.2
最小值 Min		5.9	4.5	2.1	10.3	200.6	843.1	972.0	904.1	10.5
最大值 Max		14.2	29.3	3.6	20.5	429.7	1 334.5	1 297.8	1 283.2	102.7

2.3.2 主成分分析

根据大米中矿质元素含量进行主成分分析，结果列于表 5。通过分析，选取前 4 个主成分。从表 5 中可知，前 4 个主成分的累计方差贡献率为 89.3%，可充分反映原始数据的主要信息。第 1 主成分在 Mg、P、K 含量上有较大载荷系数，第 2 主成分在 Cu 含量上有较大载荷系数。

表 5 前 4 个主成分及方差贡献率
Table 5 Four principal component and variance contribution rate.

元素 Element	主成分因子 Component factor			
	1	2	3	4
Mn	0.605	0.361	-0.354	0.545
Fe	-0.080	0.597	0.598	0.423
Cu	-0.413	0.792	-0.005	0.004
Zn	0.696	-0.491	0.194	0.390
Mg	0.861	-0.148	0.380	-0.178
P	0.897	-0.088	0.338	-0.152
S	-0.550	-0.587	-0.016	0.491
K	0.788	0.500	-0.124	-0.025
Ca	-0.698	0.015	0.596	-0.020
方差贡献率	44.260	22.000	12.781	10.281
Proportion / %				
累计贡献率	44.260	66.260	79.041	89.321
Cumulative / %				

将原始数据标准化后代入下列线性组合，计算主成分得分：

$$F1=0.303Mn-0.040Fe-0.207Cu+0.349Zn+0.431Mg+0.449P-0.276S+0.395K-0.350Ca$$
$$F2=0.257Mn+0.424Fe+0.563Cu-0.349Zn-0.105Mg-0.063P-0.417S+0.355K+0.011Ca$$

利用第 1、2 主成分得分作图，如图 2 所示。

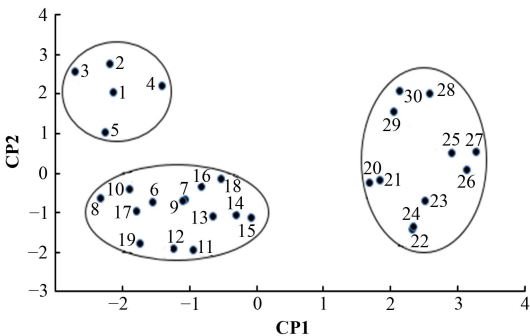


图 2 不同产地大米主成分分布
Fig.2 Scatter plots of principal component analysis of rice from different places.

从图 2 中看出，30 个大米样品被区分成三个区域，产地分别是湖北、四川和黑龙江。湖北 5 个样

品分布在 PC1: -3 - -1.5、PC2: 1-3，四川 14 个样品（6-10 号：成都；11-15 号：巴中；16-19 号：德阳）分布在 -2.5<PC1<0、-2<PC2<0，黑龙江 11 个样品（20-24 号：哈尔滨；25-27 号：尚志；28-30 号：五常）分布在 1.5<PC1<3.5、-2<PC2<2.5。其中四川两个样品没有正确区分，这可能是成都和德阳距离相隔较近，两地气候、土壤等条件相差不大。

2.3.3 聚类分析

本文对不同产地 30 个大米样品进行聚类分析，方法采用 Ward 法，距离采用平方欧式距离，聚类树状图如图 3 所示。从图 3 中可知，当临界值为 9 时，样品聚为三类：分别是 1-5 湖北样品；20-30 黑龙江样品，这一类样品是 5 个哈尔滨样品，三个尚志样品和三个五常样品；其余样品聚为一类，产地均为四川，这一类是 5 个巴中样品，5 个成都样品，4 个德阳样品。其中四川两个样品没有聚类正确，可见聚类分析与主成分分析结果基本一致。因此，根据大米中矿质元素对其产地进行分类，基本上可以实现大米产地的初步鉴别。

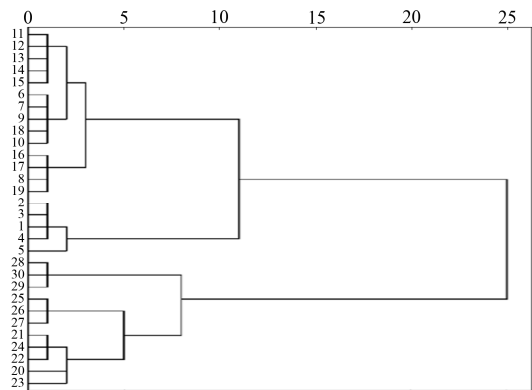


图 3 不同产地大米聚类分析
Fig.3 Cluster analysis of rice from different places.

3 结语

基于硼酸镶边垫底粉末压样，应用 WDXRF 法对不同产地大米样品中 Mn、Fe、Cu、Zn、Mg、P、S、K、Ca 矿质元素含量进行了测定。对各目标元素测量条件进行了讨论，运用经验系数法和散射射线作内标对基体效应进行了校正，校正后曲线质量较好。分析结果可知，大米样品中矿质元素含量变幅较大，说明不同产地间矿质元素含量差异显著。前 4 个主成分解释了原始变量的主要信息，利用 1、2 主成分得分作图，除了成都和德阳两个样品没有正确区分，其余均正确区分。根据矿质元素含量为指标对大米样品进行聚类分析，在临界值为 9 时，样品聚为三类，分别是来自湖北、四川和黑龙江产

地, 聚类结果与主成分分析结果大体一致。因此, 以矿质元素含量为指标基本上可以实现对大米产地的初步鉴别。

参考文献

- 1 牛猛, 王莉, 杨冰, 等. 大米淀粉老化特性的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2011, **26**(11): 124–128.
NIU Meng, WANG Li, YANG Bing, *et al.* Advance in research of retrogradation of rice starch[J]. Journal of Chinese Cereals and Oils Association, 2011, **26**(11): 124–128.
- 2 王君玲, 黎龙辉, 段泽明, 等. X 射线荧光分析测定不同品牌大米中的微量元素[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2016, **52**(2): 156–160. DOI: 10.16360/j.cnki.jbnuns.2016.02.008.
WANG Junling, LI Longhui, DUAN Zeming, *et al.* Trace elements analysis in Chinese rice of different brands as studied by X-ray fluorescence[J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2016, **52**(2): 156–160. DOI: 10.16360/j.cnki.jbnuns.2016.02.008.
- 3 丁宝君, 赖亚辉, 卢钢. ICP-OES 法测定吉林省部分地区大米中常量元素和微量元素的含量[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2009, **10**(6): 539–541.
DING Baojun, LAI Yahui, LU Gang. Content of major element and mineral elements in the rice detected with ICP-OES in Jilin province[J]. Journal of Beihua University (Natural Science), 2009, **10**(6): 539–541.
- 4 王小平, 李柏. ICP-OES 和 ICP-MS 测定中日两国大米中 27 种矿质元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, **30**(8): 2260–2264. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)08-2260-05.
WANG Xiaoping, LI Bai. Analysis of 27 mineral elements in the rice samples collected from China and Japan by using ICP-OES and ICP-MS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, **30**(8): 2260–2264. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)08-2260-05.
- 5 李平惠, 钱丽丽, 杨义杰, 等. 基于矿物元素指纹图谱技术的芸豆产地溯源研究[J]. 中国粮油学报, 2016, **31**(6): 134–139.
LI Pinghui, QIAN Lili, YANG Yijie, *et al.* Trace research on the origin of kidney bean based on mineral element fingerprints technique[J]. Journal of Chinese Cereals and Oils Association, 2016, **31**(6): 134–139.
- 6 黎永乐, 郑彦婕, 汤璐, 等. 基于无机元素分析对地理标志五常大米鉴别技术的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, **36**(3): 834–837. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2016)03-0834-04.
LI Yongle, ZHENG Yanjie, TANG Lu, *et al.* Study on the identification of geographical indication Wuchang rice based on the content of inorganic elements[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, **36**(3): 834–837. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2016)03-0834-04.
- 7 张勤, 于兆水, 李小莉, 等. X 射线荧光光谱高压制样方法和技术研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, **33**(12): 3402–3407. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2013)12-3402-06.
ZHANG Qin, YU Zhaoshui, LI Xiaoli, *et al.* Study on high pressure sample preparation method for pressed powder pellets and its application in X-ray fluorescence spectrum analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, **33**(12): 3402–3407. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2013)12-3402-06.
- 8 王广西, 葛良全, 罗良红, 等. 波长色散 X 射线荧光光谱法快速测定铂铑合金中铂和铑的含量[J]. 核技术, 2016, **39**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.010201.
WANG Guangxi, GE Liangquan, LUO Lianghong, *et al.* Rapid determination of platinum and rhodium in Pt-Rh alloy by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Nuclear Techniques, 2016, **39**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.010201.
- 9 刘小芳, 薛长湖, 王玉明, 等. 刺参中无机元素的聚类分析和主成分分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(11): 3119–3122. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-3119-04.
LIU Xiaofang, XUE Changhu, WANG Yuming, *et al.* Principal component analysis and cluster analysis of inorganic elements in sea cucumber apostichopus japonicus[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, **31**(11): 3119–3122. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-3119-04.