doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2020.03.041

# 含磷饲料中磷元素含量的 EDXRF 法测定

邓玉福<sup>1,2</sup> 刘伊初<sup>1,2</sup> 赵婷伟<sup>1,2</sup> 孟德川<sup>1,2</sup> 于桂英<sup>3</sup>

(1. 沈阳师范大学物理科学与技术学院,沈阳 110034; 2. 辽宁省射线仪器仪表工程技术研究中心,沈阳 110034;3. 沈阳师范大学实验教学中心,沈阳 110034)

**摘要:**提出了一种应用能量色散 X 射线荧光光谱分析(EDXRF)法测定饲料中轻元素磷的方法。采用间接测量的 方式,通过一系列化学反应将目标元素磷转换为磷钼酸喹啉沉淀,并对沉淀进行洗涤、过滤与干燥,应用 EDXRF 测 定样品中的钼元素含量,最后根据生成物化学式中的磷元素与钼元素的化学关系计算得到磷元素的含量。对钼元 素的最佳激发条件进行了探究,通过计算钼元素特征谱线峰背比,绘制其与激发条件的关系曲线,得到钼元素的最 佳管电压为 27 kV、最佳管电流为 9 μA、最佳测量时间为 120 s。测量得出,含磷饲料中磷元素的质量分数为 22.36%,相对标准偏差为 0.46%,相对极差为 0.24%,与熔片法(X 射线荧光光谱分析)检测分析结果相一致。

关键词:含磷饲料;磷元素;EDXRF法

中图分类号: 0657.34 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)03-0358-05 OSID: 前

# Determination of Phosphorus Content in Phosphorus-containing Feed by EDXRF Method

DENG Yufu<sup>1,2</sup> LIU Yichu<sup>1,2</sup> ZHAO Tingwei<sup>1,2</sup> MENG Dechuan<sup>1,2</sup> YU Guiying<sup>3</sup>

(1. College of Physical Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

2. Ray Instrumentation Engineering Technology Research Center of Liaoning Province, Shenyang 110034, China

3. Experimental Teaching Center, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: A new method for the determination of light element phosphorus in feed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analysis was proposed. An indirect measurement was applied, and the target elemental phosphorus was converted into quinoline phosphomolybdate by a series of chemical reactions. After washing, filtration and drying, the content of molybdenum element in the sample was measured by EDXRF. And according to the relationship between the phosphorus element and the molybdenum element in the chemical products, the content of phosphorus can be calculated. The optimum determining conditions of molybdenum element were also investigated. By calculating the peakto-back ratio of character line of molybdenum element, the relation curve was drawn. The optimal tube voltage of molybdenum element was 27 kV, the optimal tube current was 9  $\mu$ A, and the best measuring time was 120 s. In this experiment, the content of phosphorus in phosphorus-containing feed was 22.36%, the relative standard deviation was 0.46%, and the relative range was 0.24%. The consequence was in accord with the result of the melting method (X-ray fluorescence analysis). The analytical method of combination of physics and chemistry was put forward, some problems such as low detection efficiency and poor measurement accuracy were conquered, and the results showed that the experiment had good accuracy, stability and repeatability. The method provided a new way for measurement of phosphorus in feed, and showed good reference and directive significance for the determination of other light element content by EDXRF as well.

Key words: phosphorus-containing feed; phosphorus; energy dispersive X-ray fluorescence method

基金项目:国家自然科学基金项目(11972177)

作者简介:邓玉福(1966-),男,教授,博士,主要从事 X 射线荧光光谱分析研究, E-mail: yfdeng668@ sina. com

# 0 引言

作为动物必需的矿物元素之一,饲料中的磷元 素影响着畜禽发育、生长及生产能力。然而,饲料中 的磷元素过量也会导致土壤中的磷过剩,过剩的磷 元素会通过径流、渗透等方式流入水体。20世纪70 年代初,SCHINDLER DW小组<sup>[1-2]</sup>在加拿大实验 湖区研究证明,过量的磷会造成水体溶氧率降低、富 营养化以及水生生物死亡等一系列严重的生态问 题,并且通过控制磷元素的排放改善了水体水质和 生态环境。因此,准确检测分析畜禽饲料中磷元素 的含量对于提高食品质量安全、改善生态环境具有 重要意义。

目前,饲料中总磷含量的测量方法主要分为化 学法和仪器法两大类。化学方法主要包括磷钼酸喹 啉重量法和光电比色法,化学方法精度较高,但分析 周期长,操作较为繁琐<sup>[3-4]</sup>。仪器法主要有波长色 散 X 射线荧光光谱法(WDXRF)和能量色散 X 射线 荧光光谱法(EDXRF)。波长色散 X 射线荧光光谱 法探测效率较高<sup>[5-6]</sup>,但仪器本身较为精密、庞大, 且价格昂贵。能量色散 X 射线荧光光谱法是一种 对物质中的元素成分和含量进行定性及定量分析的 仪器方法,具有操作简单、测定快速、结果精准的特 点,得到了广泛的应用。但在测定轻元素(原子序 数 $Z = 11 \sim 20$ )时,由于荧光产额与 EDXRF 探测效 率较低,同时存在谱线间吸收-增强效应和能量相近 谱线重叠等问题<sup>[7-10]</sup>,测量效果并不理想。

为获得准确、方便、快捷的饲料磷含量检测分析 方法,基于 EDXRF 原理,本文采用间接测量的方 式,通过化学反应将样品中低原子序数的目标磷元 素转换为中等原子序数的钼元素,通过对钼元素的 EDXRF 测量及化学转化过程中钼元素与磷元素的 定量关系,计算出磷元素的含量,从而得到含磷饲料 中的总磷量。

# 1 实验与方法

#### 1.1 实验原理

含磷饲料主要成分为 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,其中 还含有少量的氟及重金属元素杂质。将饲料溶于浓 盐酸和少量水,当 pH 值小于等于1 时,磷元素以正 磷酸根离子存在于溶液中,反应方程式为

 $\operatorname{Ca}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{PO}_{4})_{2} \cdot \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} + 2\operatorname{HCl} = \operatorname{CaCl}_{2} + 2\operatorname{H}_{3}\operatorname{PO}_{4} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$ 

此时,溶液中含有微量酸不溶物(称为杂质沉 淀)。取部分溶液向其中滴加自配喹钼柠酮沉淀 剂,在水浴加热锅中((75±5)℃条件下)保持 30 s, 使磷元素转换为钼元素,反应方程式为

$$H_{3}PO_{4} + 3C_{9}H_{7}N + 12Na_{2}MoO_{4} + 24HCl =$$

$$(C_{9}H_{7}N)_{3} \cdot H_{3}PO_{4} \cdot 12M_{0}O_{3} \cdot H_{2}O \downarrow$$

$$+ 24NaCl + 11H_{2}O$$

待反应完全后将沉淀过滤,在180℃的干燥箱 内进行干燥。反应方程式为

$$(C_9H_7N)_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 12M_0O_3 \cdot H_2O \xrightarrow{107 \ C \ UL \ L}$$

 $(C_9H_7N)_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \downarrow + H_2O$ 

取部分沉淀物压片,并应用能量色散 X 射线荧 光光谱仪分析测量,得到沉淀物中钼元素的含量,通 过生成化合物中磷元素与钼元素的化学数量关系, 计算出沉淀物中磷元素的含量,再通过压片沉淀量 与实际总沉淀量的关系,得到饲料样品中磷元素的 总含量。

#### 1.2 仪器设备

仪器设备主要有:X 射线源,包括 50 kV,1 mA 的国产低功率、小口径侧窗钼靶 X 射线管及自主研 制的高频高压配电系统;美国 AMPTEK 公司生产的 X-123-CdTe<sup>[11]</sup>型探测器(在 5.9 KeV 能量处半高 全宽为 145~230 eV);德国赛多利斯万分之一电子 天平;天津科器高新技术公司生产的 769YP-40C 型手动粉末压片机;恒温水浴加热锅;干燥箱。

1.3 试剂

试剂主要有:饲料级磷酸二氢钙(四川川恒化 工股份有限公司);硝酸,分析纯;盐酸,分析纯;二 水合钼酸钠,分析纯;一水合柠檬酸,分析纯;丙酮, 分析纯;喹啉,分析纯;磷钼酸,分析纯。

#### 1.4 样品制备

#### 1.4.1 喹钼柠酮沉淀剂制备

称取70g二水合钼酸钠粉末,溶解于100mL蒸 馏水中;称取60g一水合柠檬酸,用100mL蒸馏水 溶解,并于溶液中加入80mL硝酸。将两种溶液混 匀。将35mL硝酸与100mL蒸馏水混匀后加入 5mL喹啉,将此溶液加入到混合溶液中,混合均匀。 静置12h后用滤纸将其过滤,于滤液中加入280mL 丙酮,并用水稀释至1000mL。该沉淀剂为喹钼柠 酮沉淀剂,将此沉淀剂置于喑处,避光避热保存 待用。

# 1.4.2 待测样品制备

称取 0.8 g 含磷饲料样品置于 100 mL 烧杯中, 加入 10 mL 盐酸和少量水,盖上表面皿,煮沸 10 min,取出烧杯待溶液冷却后移入 250 mL 容量瓶 中,稀释至刻度,摇匀后待用。取 20 mL 该试液在烧 杯中加水至总体积为 100 mL 后,缓慢加入 50 mL 自 配喹钼柠酮溶液<sup>[12]</sup>,盖上表面皿,于水浴加热锅中 加热(至杯内物温度达到(75 ± 5)℃),保持 30 s 后 取出。冷却至室温(20℃)后将沉淀过滤洗涤干燥 (干燥温度为180℃,时间约45min)。沉淀冷却后 用电子天平称量,得质量 $W_{(z)}$ ,取其中0.3g放置于 手动压片机中,在压力为5MPa、压片时间为5min 条件下,将沉淀制成直径为10mm的圆片样品,装 入密封袋编号待测。

# 1.4.3 标准样品制备

为保证实验结果的准确性,自制一组实验室标 准样品。将含磷饲料在室温下溶解于蒸馏水中,过 滤干燥后得到杂质沉淀。将杂质沉淀与磷钼酸分析 纯粉末按照不同的梯度比例均匀混合(见表1),再 对每组混合粉末进行压片,压片时间与压力均与待 测样品的制备条件相同。压片后将圆片样品装入密 封袋,编号待测。

表 1 标准样品含量配制比例 Tab.1 Standard sample content preparation ratio

样品	磷钼酸	杂质沉淀	总质量/	磷钼酸质	钼元素质
编号	质量/g	质量/g	g	量分数/%	量分数/%
1	0.15	0.15	0.3	50	31.23
2	0.18	0.12	0.3	60	37.45
3	0.21	0.09	0.3	70	43.69
4	0.24	0.06	0.3	80	49.94
5	0.27	0.03	0.3	90	56.18

# 1.5 最佳激发条件的确定

光管电压、电流和测量时间等测量条件影响 X 射线谱峰的特征峰净面积和实验数据的精确度。通 过待测元素的 K<sub>α</sub>特征峰净面积与本底强度的比值 (即峰背比)评估最佳激发条件<sup>[13-15]</sup>。

1.5.1 最佳电压

根据实验经验,确定管电流为 10 μA,测定时间 为 120 s,改变管电压 21~30 kV,对每个钼元素的特 征峰进行测量,每个工作点测定 10 次,计算其峰背 比并取平均值,由图 1 可见钼元素的最佳光管电压 为 27 kV。





## 1.5.2 最佳电流

在最佳激发电压 27 kV 和测量时间 120 s 条件 下,管电流由 4~13 μA 逐渐增加,结果表明最佳管 电流为 9 μA,如图 2 所示。





# 1.5.3 最佳测量时间

样品的测量时间影响实验结果的准确性。若测 量时间过短,样品中待测元素的特征峰无法识别;若 时间过长则会导致背景计数率较大,影响实验结果。 确定最佳电压 27 kV,电流 9 μA,测量时间从 60~140 s 逐次增加 20 s,得到钼元素的最佳测量时 间为 120 s,如图 3 所示。



of Mo element and measurement time

# 1.6 曲线拟合

将表 1 中不同含量比例的实验室标准样品放置 在能量色散 X 射线荧光光谱仪上,以最佳激发条件 依次对 Mo 元素的 K<sub>a</sub>谱峰进行寻峰<sup>[14]</sup>,得到其荧光 谱峰(图 4)的净面积。对每个实验室标样测量 10 次,取其净面积的平均值。标准样品中的钼元素质 量分数记为  $X_{Mo}$ ,钼元素的特征峰净面积的平均值 记为  $Y_{Mo}$ ,数据拟合钼元素质量分数  $X_{Mo}$ 与特征峰净 面积  $Y_{Mo}$ 之间的曲线,得  $Y_{Mo}$  = 99.274 $X_{Mo}$  + 408.113,  $R^2$  = 0.999 3,如图 5 所示。

# 2 结果与讨论

# 2.1 样品结果分析

从待测样品中称取 0.3 g 沉淀粉末进行压片,



利用能量色散 X 射线荧光光谱仪对钼元素的 K<sub>a</sub> 谱 线进行寻峰<sup>[14]</sup>,得到特征峰的净面积,每个待测样 品测量 10 次,取其平均值。将得到的净面积平均值 代入到工作曲线中,计算出待测样品片中钼元素的 质量分数  $C_{Mo}$ 及相应的质量  $W_{Mo}$ ,根据生成化合物的 化学式中钼元素与磷元素的数量关系,得出磷元素 的质量  $W_{P(Mo)}$ 。再根据压片沉淀量与实际生成的总 沉淀量  $W_{(Z)}$ 的关系,求出待测样品中磷元素的总质 量  $W_{P(Z)}$ 及其质量分数  $C_{P(Z)}$ ,测量结果见表 2,得出 含磷饲料中磷元素的质量分数为 22.36%,相对标 准偏差为 0.46%,相对极差为 0.24%。

表 2 实验数据及结果 Tab.2 Experimental data and results

全粉	实验序号				
参数	1 2		3	4	
C <sub>Mo</sub> /%	47.63	47.71	47.66	47.70	
$W_{Mo}/g$	0.1428	0. 143 1	0.1430	0.1431	
$W_{P(Mo)}$ /g	0.003 844	0.003 805	0.003 847	0.003 849	
$W_{(Z)}/g$	1.1152	1.1174	1.1195	1.1210	
$W_{P(Z)}/\mathrm{g}$	0. 014 29	0.014 34	0.014 23	0.014 38	
$C_{P(Z)}/\%$	22.33	22.41	22.23	22.47	

# 2.2 定标曲线的验证

取空白沉淀与磷钼酸粉末制成4份不同钼含量 的验证样品。在相同的激发条件下对每个验证样品 测量10次,得到钼元素的特征峰净面积,并代入定 标曲线中,求得钼元素的质量分数、平均值及相对标 准偏差,将其与真实配比值进行比较(表3)。结果 表明,相对标准偏差均小于1.5%,相对误差均小于 1%,说明定标曲线的准确性较好。

表 3 验证样品中钼元素质量分数测量结果 Tab. 3 Measured results of validated samples of

	%			
应日				
<b>卢</b>	1	2	3	4
1	34.18	40.10	46.39	53.03
2	34.41	39.83	46.58	53.06
3	34.38	40.73	47.00	53.12
4	34.15	39.93	46.81	53.11
5	33.57	39.11	46.22	52.21
6	33.56	39.73	46.47	53.61
7	33.68	40.24	46.12	53.13
8	33.49	39.98	46.18	53.00
9	33.98	39.35	46.14	52.93
10	33.16	40.04	46.49	52.38
最大值	34.41	40.73	47.00	53.61
最小值	33.15	39.11	46.12	52.21
平均值	33.86	39.90	46.44	52.96
标准偏差	0.42	0.45	0.30	0.39
相对标准偏差	1.24	1.13	0.65	0.74
真实值	33.54	40.07	46.27	53.04
相对误差	0.95	0.42	0.37	0.15
相对极差	3.72	4.06	1.89	2.64

#### 2.3 回收率实验

为了进一步验证本方法的准确性,进行了加标回收率实验。制作4份加标样品,用上述方法进行测定,其回收率分别为100.95%、99.58%、100.37%、99.85%。其回收率均与标准值100%相近,可以证明本方法的准确性。

#### 2.4 比对实验

应用熔片法(X射线荧光光谱分析)对待测样 品进行检测,分析得到待测样品中磷元素质量分数 为 21.9%,与本方法测得的磷元素质量分数 22.36%相比较,绝对差值为0.46%。本实验的相 对标准偏差为0.46%,相对极差为0.24%,说明本 实验具有较好的精密度和准确度。

#### 2.5 重复性检验

为检验本实验的重复性,将4个待测样品在一 个月内进行4次重复测量,并计算其平均值与相对 标准偏差。结果如表4所示,相对标准偏差均小于 0.12%,表明本实验的重复性较好。

# 2.6 化学前处理方法的稳定性检验

化学前处理阶段采用磷钼酸喹啉重量法,为检验其稳定性与可重复性,在一个月内用同种方法制备了5份磷钼酸喹啉沉淀,并对其进行称量,生成的

表 4 磷元素质量分数重复性检验结果 Tab. 4 Results of repetitive test of mass fraction

of phosphorus %						%
序号	第1次	第2次	第3次	第4次	平均值	相对标准
						偏差
1	22.33	22.35	22.37	22.36	22.35	0.077
2	22.38	22.39	22.39	22.39	22.39	0.024
3	22.26	22.24	22.20	22.23	22.23	0.113
4	22.40	22.40	22.39	22.43	22.41	0.081

沉淀质量在 1.115 2~1.121 0g之间,其相对标准偏 差为 0.20%,说明该化学处理方法具有较好的重复 性与稳定性。

#### 2.7 误差分析

能量色散 X 射线荧光光谱定量分析是一种相 对分析方法,影响谱线强度与测量结果的因素有 很多<sup>[16-18]</sup>。在化学前处理阶段,磷钼酸喹啉重量 法具有很好的精密性与准确性,在正确操作的情 况下,平行误差一般不超过 0.09%<sup>[19]</sup>。在制样过 程中,试剂的纯度、样品的颗粒度、污染度与称量 的准确性会导致结果具有一定偏差;此外,在测量 过程中,温度、湿度、仪器的短期稳定性以及长期 漂移也是不确定度的影响因素<sup>[20]</sup>。本文通过对样 品进行稳定性检验、重复性实验、标准曲线验证以 及回收率、相对标准偏差、相对极差等计算,表明 各个评价值与不确定度均在误差允许的范围内, 具有较好的精密度和准确度。

# 3 结束语

通过化学反应将目标元素磷转换为钼元素,采 用间接测量的方法,应用 EDXRF 法测定钼元素,从 而推算出含磷饲料样品中磷元素质量分数为 22.36%。该方法克服了能量色散 X 射线荧光光谱 仪在测量轻元素时出现的探测效率和荧光产额低等 问题,具有操作简单、测量快捷、结果精确等特点,为 测定含磷饲料中磷元素提供了一种实用的解决 方案。

#### 参考文献

- [1] CONLEY D J, PAERL H W, HOWARTH R W, et al. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus [J]. Science, 2009, 323(5917): 1014 1015.
- [2] BAI Z H, MA L, OENEMA O, et al. Nitrogen and phosphorus use efficiencies in dairy production in China [J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 42(4): 990 - 1001.
- [3] 刘娜,魏正英,李胜,等.光电比色法速测水肥溶液中磷元素的方法及试验[J].中国农机化学报,2018,39(5):74-76.
   LIU Na, WEI Zhengying, LI Sheng, et al. Method and experiment of quick measure of element phosphorus in the water-fertilizer solution bu photoelectric colorimetry [J]. Journal of Chinese Agricultural Mechanization, 2018, 39(5):74-76. (in Chinese)
- [4] 姜训鹏,雷恒,李海波,等. 不同饲料原料日粮纤维水平的近红外测定方法[J/OL]. 农业机械学报,2016,47(增刊):353-358.
   JIANG Xunpeng, LEI Heng, LI Haibo, et al. Measurement of fiber content in different feed ingredients using near-infrared spectroscopy method[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2016,47(Supp.):353-358. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\_abstract.aspx? flag = 1&file\_no = 2016s054&journal\_id = jcsam. DOI:10.6041/j. issn. 1000-1298.2016. S0.054. (in Chinese)
- [5] 沈亚婷,李迎春,孙梦荷,等.波长与能量复合式 X 射线荧光光谱仪特性研究及矿区土壤分析[J].光谱学与光谱分析, 2017,37(7):2216-2224.
   SHEN Yating, LI Yingchun, SUN Menghe, et al. Studies on chaeacteristics on a combined wavelength and energy dispersion X-ray

fluorescence spectrometer and determinations of major, minor and trace elements in solis around a mining area[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(7):2216 - 2224. (in Chinese)

 [6] 张颖,朱爱美,张迎秋,等.波长与能量色散复合式 X 射线荧光光谱技术测定海洋沉积物元素[J].分析化学,2019, 47(7):1090-1106.

ZHANG Ying, ZHU Aimei, ZHANG Yingqiu, et al. Fast analysis of major and minor elements in marine sediments by wavelength and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(7):1090 - 1106. (in Chinese)

- [7] UGUR C, SONGUL A, YARASLOVA M, et al. Polarized-beam high-energy EDXRF in geological samples [J]. Spectroscopy Letters, 2013, 46(1): 36-46.
- [8] 简虎,吴松坪,姚高尚,等. 能量色散 X 射线荧光光谱分析及其应用[J]. 电子质量(测试技术卷),2016(1):13-15. JIAN Hu, WU Songping, YAO Gaoshang, et al. The method of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer and its application[J]. Electronic Quality,2016(1):13-15. (in Chinese)
- [9] YONG L L, QING X Z, JIAN Z, et al. Quantitative energy-dispersive X-ray fluorescence analysis for unknown samples using fullspectrum least-squares regression [J]. Nual. Sci. Tech., 2019, 30(3):43 - 53.
- [10] LOIC P, AURELIEN C, SARAH A S, et al. Rapid analysis of Na, Mg, Ca, Fe, and Zn in breakfast cereals (granola type) by energy dispersive-X-ray fluorescence[J]. X-Ray Spectrometry, 2018, 48(5):395-400.

(下转第222页)

HU Chunhua, LI Pingping, JIN Chenglei, et al. Measurement of tree diameter at breast height based on adaptive differential evolution algorithm for circle fitting [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018,49(9): 183 - 188. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\_abstract.aspx? flag = 1&file\_no = 20180922&journal\_id = jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.09.022. (in Chinese)

[17] 余文利,邓小雷,姚鑫骅,等. 基于改进的自适应渐消 UKF 机床主轴热平衡试验 [J/OL]. 农业机械学报,2019,50(4): 363-373.

YU Wenli, DENG Xiaolei, YAO Xinhua, et al. Thermal equilibrium test of machine tool spindle based on modified adaptive fading unscented Kalman filter[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(4):363 – 373. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\_abstract.aspx? flag = 1&file\_no = 20190442&journal\_id = jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2019.04.042. (in Chinese)

 [18] 姚建峰,卢军,郑一力,等. 基于变论域模糊控制算法的树木年轮测量仪直流电机转速控制[J]. 农业工程学报,2019, 35(14):57-63.
 YAO Jianfeng, LU Jun, ZHENG Yili, et al. DC motor speed control of annual-ring measuring instrument based on variable

and finding, LU jun, ZHENG Thi, et al. DC motor speed control of annual-ring measuring instrument based on variable universe fuzzy control algorithm [J]. Transactions of the CSAE, 2019, 35(14): 57-63. (in Chinese)

- [19] 牛余朋,成曙. 单片机数字滤波算法研究[J]. 中国测试技术,2005,31(6):97-99.
   NIU Yupeng, CHENG Shu. Research on algorithm of digtal filter[J]. China Measurement Technology, 2005,31(6):97-99.
   (in Chinese)
- [20] NÚNEZ-DURÁN H. A fast 80X86 assembly language module to low-pass filter digital data[J]. International Journal of Biomedical Computing, 1991, 29(1): 67 - 74.
- [21] 王勇,孙冬野,漆正刚. 基于一阶惯性滤波的电喷发动机氧传感器老化模拟方法[J]. 吉林大学学报(工学版),2017, 47(4):1040-1047.
   WANG Yong, SUN Dongye, QI Zhenggang. Aging simulation method for EFI engine oxygen sensor based on first order inertial

wANG long, SUN Dongye, QI Zhenggang. Aging simulation method for EFI engine oxygen sensor based on first order inertial filter algorithm [J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2017, 47 (4): 1040 - 1047. (in Chinese)

[22] 赵阳,娄小平,刘锋,等. 自适应 MEMS 加速度计滤波算法[J]. 传感器与微系统, 2016, 35(11): 120-122.
 ZHAO Yang, LOU Xiaoping, LIU Feng, et al. Adaptive filtering algorithm of MEMS accelerometer[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2016, 35(11): 120-122. (in Chinese)

#### (上接第 362 页)

[11] 胡传皓,曾国强,葛良全,等.Si-PIN与CdTe 探测器应用于X射线荧光能谱测量的研究[J].光谱学与光谱分析,2017, 37(1):262-266.

HU Chuanhao, ZENG Guoqiang, GE Lianquan, et al. Study on Si – PIN and CdTe detectors used inenergy dispersive X-ray fluorecence measurements [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(1):262 – 266. (in Chinese)

- [12] 刘会强.磷钼酸喹啉重量法测定磷含量原理剖析及不确定度评价[J].煤炭与化工,2017,40(6):71-76. LIU Huiqiang. Analysis of the principle of determination of phosphorus content by acid quinoline weight method and uncertainty evaluation[J]. Coal and Chemical Industry,2017,40(6):71-76. (in Chinese)
- [13] 赵奉奎,王爱民. 能量色散 X 射线荧光光谱仪现状[J]. 核技术,2013,36(10):100402.
   ZHAO Fenkui, WANG Aimin. Research status of energy dispersive X-ray fluorscence spectrometer[J]. Nuclear Techniques, 2013,36(10):100402. (in Chinese)
- [14] 庞海榕,邓玉福,孟德川,等. EDXRF 法测定石灰岩矿中 Ca 含量[J]. 核电子学与探测技术,2017,37(2):167-170.
   PANG Hairong, DENG Yufu, MENG Dechuan, et al. Indirect determination of calcuim in limestone using EDXRF analysis[J].
   Nuclear Electronics & Detection Technology,2017,37(2):167-170. (in Chinese)
- [15] 郭成,赖万昌,胡媛,等.X射线管激发X荧光光谱连续本底扣除方法研究[J].光谱学与光谱分析,2016,36(4):1235-1239.

GUO Cheng, LAI Wanchang, HU Yuan, et al. Research on the background subtraction method for X-ray fluorescence spectrum with X-ray tube excitation [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(4):1235-1239. (in Chinese)

[16] 刘江斌,党亮,殷桃刚.粉末压片—X 射线荧光光谱分析中区域地球化学样品制备和标准曲线建立的几点认识[J].甘 肃地质,2015,24(4):84-87.

LIU Jiangbin, DANG Liang, YIN Taogang. Geochemical sample preparation and establishment of standard curve for X-ray fluorescence spectrometery analysis with pressend powder pellet[J]. Gansu Geology, 2015, 24(4):84 - 87. (in Chinese)

- [17] 李德林,李志得. 能量色散 X 射线校准及不确定度评定[J]. 中国测试,2017,43(1):33-36.
   LI Delin, LI Zhide. Calibration of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer and evaluation of measurement uncertainty
   [J]. China Measurement & Test,2017,43(1):33-36. (in Chinese)
- [18] ZHAO F, WANG A. A background subtraction approach based on complex wavelet transforms in EDXRF [J]. X-Ray Spectrometry, 2015, 44(2):6-7.
- [19] 范宁,易婵娟.采用磷钼酸喹啉重量法测定磷[J].磷肥与复肥,2002,17(6):66.
- [20] 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,2011:326-335.