实验技术与方法

基于便携式高灵敏 X 射线荧光光谱技术快速检测小麦粉中砷、镉、铅 含量的研究

钟海林^{1,2},张润何²,赵超敏²,钮冰¹,樊祥²,蔡文萱²,吴池莹²,许晓薇²,邓晓军²
 (1.上海大学生命科学学院,上海 200444;

2. 上海海关动植物与食品检验检疫技术中心,上海 200135)

摘 要:目的 建立便携式高灵敏 X 射线荧光光谱法直接快速测定小麦粉中砷、镉、铅含量的分析方法。方法 取部分样品至进样杯中,然后直接将进样杯放入便携式高灵敏 X 射线荧光光谱仪进行检测,并对仪器检测时间、样品紧实度、检测厚度等条件进行优化,将最优条件应用于小麦粉的检测。结果 各元素的精密度的相对标准偏差 (RSD, n=6)在 0.6%~4.8% 之间,基质中加标回收率为 78.3%~120.4%,铅、镉、砷的检出限分别为 0.06、0.06、0.05 mg/kg、定量限分别为 0.19、0.17 mg/kg。对便携式高灵敏 X 射线荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱 法检测结果进行比较,相关系数大于 0.98。结论 该方法精密度比较高,检出限与定量限良好,基本上能够满足小麦粉中多种重金属元素同时快速检测的要求。

关键词:X射线荧光;快检;小麦粉;重金属

中图分类号:R155 文献标识码:A

DOI:10. 13590/j. cjfh. 2022. 04. 017

文章编号:1004-8456(2022)04-0744-06

Rapid detection of arsenic, cadmium and lead content in wheat flour by portable high-sensitivity X-ray fluorescence spectroscopy technology

ZHONG Hailin^{1,2}, ZHANG Runhe², ZHAO Chaomin², NIU Bing¹, FAN Xiang², CAI Wenxuan², WU Chiying², XU Xiaowei², DENG Xiaojun²

(1. School of Life Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Technical Center for Animal Plant and Food Inspection and Quarantine, Shanghai Customs, Shanghai 200135, China)

Abstract: Objective A portable high-sensitivity X-ray fluorescence spectrometry method was established to directly and quickly determine the content of arsenic, cadmium and lead in wheat flour. **Methods** Part of the sample was put into the sample cup, and then directly put the sample cup into the portable high-sensitivity X-ray fluorescence spectrometer for testing. The testing time, sample compactness, and testing thickness of the instrument were optimized and applied to the detection of different types of wheat flour. **Results** The relative standard deviation (RSD, n=6) of the precision was between 0.6% and 4.8%, and the recovery rate was 78.3%-120.4%. The detection limits of lead, cadmium and arsenic were 0.06 mg/kg, 0.06 mg/kg, 0.05 mg/kg, the quantification limits were 0.19 mg/kg, 0.19 mg/kg and 0.17 mg/kg, respectively. The correlation coefficient of portable highly sensitive X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry was greater than 0.98. **Conclusion** The method has relatively high precision, good detection limit and quantification limit, and can meet the requirements of simultaneous rapid detection of multiple heavy metal elements in wheat flour.

Key words: X-ray fluorescence; rapid detection; wheat flour; heavy metals

收稿日期:2022-01-05

民以食为天,食以安为先。随着食品的种类越 来越丰富,食品的质量安全逐渐成为备受关注的焦 点,关乎到人们的身体健康,生命安全。影响食品 安全的重要因素之一便是重金属污染,重金属对生 物体具有一定的毒副作用,过量的重金属被摄入人 体后会对机体产生各种危害,如对人体的各类脏器 产生损伤,影响胚胎正常发育,导致生殖障碍等^[1]。

基金项目:上海市委科研项目(20392001700);上海海关科研项目 (SHK006-2020);上海市科委项目(20DZ2291900)

作者简介:钟海林 男 在读研究生 研究方向为食品工程 E-mail: 2505990462@qq.com

通信作者:赵超敏 女 高级工程师 研究方向为食品掺假溯源 E-mail: chaomin829@163.com

重金属镉被国际癌症研究组织列为I类致癌物^[2]。 长期低剂量地接触砷,将腐蚀人体的消化道,甚至 导致癌症的产生^[34]。经常接触铅元素将会引起不 可逆转的智力损伤,影响神经功能,形成血铅破坏 造血功能^[5]。

对食品中重金属进行检测的常用方法有原子 吸收光谱法^[6]、电化学分析法^[7]、光寻址电位传感 器[8]、电感耦合等离子体质谱法[9-10]、原子荧光光谱 法^[11]、紫外分光光度法^[12]等,其中电感耦合等离子 体质谱法^[13]是我国食品中多元素同时检测常用的 国标方法。然而,常规方法样品前处理过程比较复 杂,需要消耗大量时间,且无法实现样本量大时的 现场快速筛查,因此需要找到一种高效的现场快速 筛查方法用于检测食品中的重金属。X 射线荧光光 谱分析能对物质中重金属含量进行定量分析,具有 制样简单、无损分析、同时分析多种元素、分析速度 快[14-15]等优点。本文探讨了使用 X 射线荧光光谱技 术对食品中的重金属进行检测,构建了一种食品中 重金属的现场快速分析检测方法,可为企业在生产 过程中的自我检测以及加快口岸通关检测提供新 的技术参考。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与材料

PHECDA-PRO 高灵敏度 X 射线荧光光谱仪 (北京安科慧生科技有限公司),769YP-15A 粉末压 片机(天津市科器高新技术有限公司),电子天平 (Mettler 公司),Milli-Q Integral 10 纯水/超纯水一体 化系统(默克密理博公司),SCP DigiPREP MS 中温 石墨消解仪(SCP 科学有限公司),7900 电感耦合等 离子体质谱仪(安捷伦科技公司)

市售小麦粉;铅标准溶液(1000 μg/mL,介质 1 mol/L HNO₃,国家有色金属及电子材料分析测试 中心坛墨质检科技股份有限公司);镉标准溶液 (1000 μg/mL,介质 1mol/L HNO₃,国家有色金属及 电子材料分析测试中心坛墨质检科技股份有限公 司);砷标准溶液(1000 mg/L,介质 2% HCl,nsi lab solutions);硝酸(分析纯,国药集团化学试剂有限 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

称取固体试样的样品(如果蔬、水产品等),取 可食用部分 500g 混匀,取部分样品于覆好膜的样 品杯中,压上样品环备用。

 1.2.2 X射线荧光光谱仪器工作参数 激发电压 70 kV;工作电流 300 μA;工作温度 16°C;激发光斑 84.4 mm2。

1.2.3 X射线荧光光谱最佳检测条件的选择

除 1.2.2 的基本工作参数外,其他因素也会影响实验结果,例如检测时间、样品紧实度、检测厚度等。通过多次测定结果的相对标准差(Relative standard deviation, RSD)值以确定最佳检测条件。

1.2.3.1 检测时间的选择

根据相关文献^[16]初步设置仪器检测时间分别 为150、300、450、600、750、900、1200s,将1.2.1中 制备好的样品进行上机检测,每个样品平行测定3次, 取平均值后计算其RSD值以确定最优条件。

1.2.3.2 样品紧实度的选择

称取 4 份选定的小麦粉末样品,每份 2.5 g,根据相关文献^[16]在压片时间 30 s 的条件下分别为压制 0、5、10、15、20、25 MPa 后将制成的样品上机检测,每个样品平行测定 3 次,取平均值后计算其RSD 值以确定最优条件。

1.2.3.3 检测厚度的选择

以样品的质量作为检测厚度的指标,将变量定 为待测样品质量,保持其他检测条件不变。根据查 阅相关文献^[16],将选定的样品用电子天平分别称取 1.0、2.0、3.0、5.0、8.0g后在检测时间为 600 s条 件下进行上机检测,记录不同质量下的测试值,每 个样品平行测定 3次,取平均值,确定最优条件。

1.2.4 XRF检测方法的建立与评价

1.2.4.1 检测方法的建立

进行简单的样品前处理后,在1.2.3步骤得出的优化条件下上机检测,取小麦粉样品检测 Pb、Cd、Hg、As的含量,求平均值。

1.2.4.2 建立标准曲线

在 1.2.3 步骤优化的条件下,小麦粉样品中分 别添加 Pb、As、Cd 标准中间液,配置含浓度分别为 0、0.1、0.2、0.5、1.0 mg/kg 四种重金属元素的标准 曲线,以X 射线荧光光谱仪检测到的 FP 定量值为 横坐标与其对应的浓度为纵坐标绘制标准曲线绘 制线性方程。

1.2.4.3 方法学评价

测定 X 射线荧光光谱检测方法精密度、稳定性 及加标回收率,取同一样品重复检测 6 次,评价方法 精密度;取小麦粉样品每间隔 30 min 进行一次检测, 测定 6 次以评价方法稳定性;分别对小麦粉加标 Pb (0.2、0.4、1.0 mg/kg)、Cd(0.05、0.1、0.25 mg/kg)、 As(0.1、0.2、0.5 mg/kg)进行检测,计算加标回 收率。

1.2.5 XRF与国标法的比较

以电感耦合等离子体质谱法测定结果为横坐

标,X射线荧光光谱法测定结果为纵坐标作图,分析 两种方法检测结果之间的相关性。

2 结果

- 2.1 XRF条件的优化
- 2.1.1 检测时间的优化

根据图 1 可知,检测时间为 150~600 s 时 RSD 之间的差异较大,600~1 200 s 时 RSD 值趋于平稳。 可能是因为检测时间较短时,光源没有将样品完全 激发或者探测器没有完全吸收由样品散射出的 X 射线荧光,由此检测结果的 RSD 值偏差较大。可以 增加检测次数或延长检测时间的方式提高仪器测 定结果的准确度,但检测时间过长会影响仪器的检 测效率和使用寿命。故选择检测时间为 600 s。



2.1.2 样品紧实度的优化

由图 2 可知,在压片时间为 30 s 时,随着压片 压力的增加,RSD 值逐渐减小,压片时间达到 10 MPa 时趋于相对平稳。由于采用粉末压片制样,相对于 液体或半固体样品,粉末压片中会有空气存在缝隙 中能够吸收 X 射线以及发生一定程度的散射,对检 测结果产生影响。故对于粉末压片样品选择 10 MPa 制样。

2.1.3 检测厚度的优化

以样品质量为指标来表示检测厚度,由图 3 可 以看出,质量不同的样品会对测试值用一定的影 响,当样品质量 3.0g以上时开始趋于平稳。在 X 射 线荧光光谱仪工作工程中 X 射线荧光本身具有一 定的能量,样品对 X 射线也会有一定程度上的吸收 和散射作用。当样品厚度过大时,X 射线荧光无法 完全穿透样品导致不能发射出去;当样品厚度过小 时,探测器将无法检测到直接穿透样品的 X 射线荧 光。综合考虑检测精度及不需要过多样品等因素, 选择样品检测质量 4 g(约为样品杯深度的 1/2)比 较合适。



2.2 XRF方法的建立与评价

2.2.1 标准曲线的建立

基体效应中的吸收和增强作用是 X 射线荧光 光谱分析误差的重要来源,对于小麦粉中重金属元 素,基体效应可以通过基本参数法予以校正。样品 的自身基体情况会对仪器方法产生影响;不同样品的组分及含有的重金属量有差异,会致使仪器散射的背景强度不同,对检出限及定量限会产生一定影响。按1.2.2 仪器工作条件,以铅、镉、砷的 FP 定

量值 X 与其对应的浓度 Y 得出标准工作曲线,由表 1 可见其线性回归方程、定量限等,3 种重金属质量浓度的线性范围为 0~1 mg/kg,方法检出限为 0.05~0.06 mg/kg,定量限为 0.17~0.19 mg/kg。

表1 标准工作曲线方程、相关系数、检出限和定量限

Fable 1	Linear equations,	, correlation	coefficients,	limits of	detection a	nd limits o	of quantitation
---------	-------------------	---------------	---------------	-----------	-------------	-------------	-----------------

元素	线性范围/(mg/kg)	线性方程	决定系数(R ²)	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
Pb	0~1	y=1.240 750X-0.154 8	0.999	0.06	0.19
Cd	0~1	y=0.723 135X-0.016 1	0.996	0.06	0.19
As	0~1	y=1.049 268X+0.027 8	0.996	0.05	0.17

2.2.2 XRF方法学评价

X 射线荧光光谱法测定小麦粉中重金属镉、砷、 铅的含量,同一样品连续检测 6 次得到的 RSD 值分 别为 1.1%~2.8%、1.1%~4.8%、0.6%~2.2%,表明 3 种金属均有良好的准确度;对同一样品测定 6 次, 每隔 30 min 测定一次,RSD 值分别为 3.4%~4.8%、 4.4%~9.9%、2.6%~6.3%,表明稳定性较好。对样 品加标后的结果如表 2 所示,Cd 的加标回收率为 82.3%~110.3%,As 的加标回收率为 84.4%~120.4%, Pb 的加标回收率为 78.3%~100.3%。

表2 X射线荧光光谱法的加标回收率

Table 2 Recovery rate of the X-ray fluorescence spectroscopy method

样品名称	添加元素	添加水平/(mg/kg)	回收率范围/%
		0.05	96.8~107.8
	Cd	0.10	82.3~110.3
		0.25	91.8~108.7
	As	0.1	84.4~98.2
小麦粉		0.2	92.3~120.4
		0.5	93.1~103.4
		0.2	85.2~98.7
	Pb	0.4	80.8~92.9
		1.0	78.3~100.3

2.3 国标法与XRF法比较

2.3.1 国标法标准曲线的建立

铅、镉、砷浓度测定的标准曲线线性回归方程 如表 3,结果表明铅、镉、砷浓度在 0~50 μg/mL 之 间与荷质比之间具有较好的线性关系。

表 3 电感耦合等离子体质谱法标准曲线

Table 3 Inductively coupled plasma mass spectrometry standard curve

元素	线性范围/(µg/mL)	线性方程	决定系数(R ²)
Pb	0~50	y=0.047X+0.007 9	0.999
Cd	0~50	y=0.004X+0.000 1	0.999
As	0~50	y=1.049X+0.006 8	1.000

2.3.2 方法学评价

国标方法的精密度、稳定性的 RSD 值分别为 0.03%~4.4%、0.8%~3.8%,回收率为 77.0%~ 118.2%,表明该方法精密度良好,重现性、稳定性都较 好,加标回收率也较高(表 4)。

表4 XRF法与电感耦合等离子体质谱法的比较

 Table 4
 Comparison between XRF method and inductively coupled plasma mass spectrometry

<u> </u>	元素	精密度/%	稳定性/%	加标
力法				回收率/%
	Cd	1.1~2.8	1.7~2.9	82.3~110.3
X射线荧光光谱法	As	1.1~4.8	1.2~2.3	84.4~120.4
	$^{\rm Pb}$	0.6~2.2	1.5~2.0	78.3~100.3
	Cd	0.3~2.4	0.8~2.9	77.0~97.4
电感耦合等离子体质谱法	As	0.5~4.4	1.0~3.4	79.0~109
	$^{\rm Pb}$	0.03~1.2	0.9~3.8	85.7~118.2

电感耦合等离子体质谱法和 X 射线荧光光谱 法关于重金属镉、铅、砷的相关性见图 4。结果表 明,X 射线荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法 测量结果的相关性非常好,各元素检测结果的决定 系数均大于 0.98,说明 X 射线荧光光谱法测量结果 准确可信。X 射线荧光光谱法与国标法的结果比较 如表 4 所示,相较于电感耦合等离子体质谱法,X 射









线荧光光谱方法的回收率良好、稳定性更高,电感 耦合等离子体质谱法精密度更好,但基本能够实现 快速检测的需求。

3 结论

本文建立了便携式高灵敏 X 射线荧光光谱快 速检测分析小麦粉样品中多种重金属元素的方法。 通过优化试验,确定 X 射线荧光光谱仪检测最优 条件为:检测时间 600 s,压制时间 30 s 时压力为 10 MPa,样品质量 4.00 g。结果表明,X 射线荧光 光谱法具有不需要进行繁琐的样品前处理,无需使 用强酸强碱等危害性试剂,且操作简单便捷等优 点。相较于电感耦合等离子体质谱法分析检测结 果,两种方法的检测结果无显著性差异。

参考文献

- [1] 杨雅茹,钟瑶,李帅东,等.水产品中重金属对人体的危害研究进展[J].农业技术与装备,2020(10):55-56.
 YANG Y R, ZHONG Y, LI S D, et al. Research progress on the harm of heavy metals to human body in aquatic products [J].
 Agricultural Technology & Equipment, 2020(10):55-56.
- [2] FILIPPINI T, TORRES D, LOPES C, et al. Cadmium exposure and risk of breast cancer: a dose-response meta-analysis of cohort studies[J]. Environment International, 2020, 142: 105879.
- [3] LLORENTE-MIRANDES T, RUBIO R, LÓPEZ-SÁNCHEZ J F. Inorganic arsenic determination in food: A review of analytical proposals and quality assessment over the last six years[J]. Applied Spectroscopy, 2017, 71(1): 25-69.
- [4] 陈绍占,刘丽萍,杜振霞.食品中砷化合物的形态及分析技术[J].中国食品卫生杂志,2014,26(3):296-303.
 CHEN S Z, LIU L P, DU Z X. The presence form and analytic technology of arsenic in food [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2014, 26(3):296-303.
- [5] 王丽娟.粮食中重金属铅污染的现状及对人体的危害[J].河 南科技,2020(10):148-149.

WANG L J. Current situation of heavy metal lead pollution in grain and its harm to human body [J]. Henan Science and Technology, 2020(10): 148-149.

- [6] 梁曼,黄增,莫凤萍.石墨炉原子吸收光谱法测定2种植物 叶中重金属含量[J].广东化工,2018,45(23):83-84.
 LIANG M, HUANG Z, MO F P. Determination of Pb, Cd and Cr content in 2 plant-leaves by using graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(23):83-84.
- [7] 赵东江,马松艳.电化学分析法在食品安全检测中的应用[J].绥化学院学报,2016,36(2):141-144.
 ZHAO D J, MA S Y. Application of electrochemical analysis in food safety detection [J]. Journal of Suihua University, 2016, 36 (2):141-144.
- [8] ZHANG W, XU Y W, TAHIR H E, et al. Rapid and wide-range determination of Cd (II), Pb (II), Cu (II) and Hg (II) in fish tissues using light addressable potentiometric sensor [J]. Food Chemistry, 2017, 221: 541-547.
- [9] GRIBOFF J, WUNDERLIN D A, MONFERRAN M V. Metals, As and Se determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) in edible fish collected from three eutrophic reservoirs. Their consumption represents a risk for human health? [J]. Microchemical Journal, 2017, 130: 236-244.
- [10] 李爱阳,伍素云,刘宁,等.电感耦合等离子体串联质谱测定水产品中的痕量重金属元素[J].食品与发酵工业,2020,46(9):260-264.
 LI A Y, WU S Y, LIU N, et al. Determination of trace heavy metal elements in aquatic product by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries,2020,46(9):260-264.
- [11] ZU W C, WANG Z H. Ultra-trace determination of methylmercuy in seafood by atomic fluorescence spectrometry coupled with electrochemical cold vapor generation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 304: 467-473.
- [12] 柳觐,张怀刚.紫外分光光度法和FAAS法测定青稞中九种矿质元素含量[J].光谱学与光谱分析,2010,30(4):1126-1129.
 LIU J, ZHANG H G. Determination of nine mineral elements in hulless barley by ultraviolet spectrophotometry and flame atomic absorption spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(4): 1126-1129.
- [13] 国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准食品中多元素的测定:GB 5009.268—2016[S].北京:中国标准出版社,2017.
 National Health and Family Planning Commission, National Food and Drug Administration. National food safety standard-Determination of multiple elements: GB 5009.268—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [14] 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 Chemistry, 2014, 147: 318-326.
- [15] MANTLER M. The electronic age: energy-dispersive X-ray analysis and other modern techniques to the present and beyond [J]. Powder Diffraction, 2014, 29(2): 127-132.

[16] 马江媛,桑晓霞,李叶丽,等.基于能量色散X射线荧光光谱 分析技术对茶叶检测条件的优化[J].食品与发酵工业, 2020,46(4):282-286. MA J Y, SANG X X, LI Y L, et al. Optimization of tea detection conditions based on EDXRF technology[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(4): 282-286.

《中国食品卫生杂志》顾问及第五届编委会名单

顾 问:陈君石、黄璐琦、江桂斌、李林、沈建忠、吴清平、Jianghong Meng(美国)、Patrick Wall(爱尔兰)、Samuel Godefroy(加拿大)、Gerald Moy(美国)、Paul Brent(澳大利亚)、Marta Hugas(比利时)、Yukikko Yamada(日本)、Tom Heilandt(德国)、Andreas Hensel(德国)、Christopher Elliott(英国)、Christine Nelleman(丹麦) 主任委员:卢江 **副主任委员:**王竹天、李宁、孙长颢、王涛、谢剑炜、应浩、丁钢强、张峰、张永慧 ŧ 编:吴永宁 编 委(按姓氏笔画排序) 丁钢强(中国疾病预防控制中心营养与健康所) 应 浩(中国科学院上海营养与健康所) 于 洲(国家食品安全风险评估中心) 张 丁(河南省疾病预防控制中心) 于维森(青岛市疾病预防控制中心) 张 峰(中国检验检疫科学研究院) 马 宁(国家食品安全风险评估中心) 张卫兵(南通市疾病预防控制中心) 马会来(中国疾病预防控制中心) 张立实(四川大学华西公共卫生学院) 马群飞(福建省疾病预防控制中心) 张永慧(广东省疾病预防控制中心) 王 君(国家食品安全风险评估中心) 张旭东(国家卫生健康委员会医院管理研究所) 王 茵(浙江省医学科学院) 张剑峰(黑龙江省疾病预防控制中心) 王 涛(浙江清华长三角研究院) 张朝晖(中国海关科学技术研究中心) 王 硕(南开大学医学院) 张惠媛(中国海关科学技术研究中心) 王 慧(上海交通大学公共卫生学院) 张遵真(四川大学华西公共卫生学院) 王永芳(国家卫生健康委员会卫生健康监督中心) 陈 波(湖南师范大学化学化工学院) 王竹天(国家食品安全风险评估中心) 陈 颖(中国检验检疫科学研究院) 王松雪(国家粮食和物资储备局科学研究院) 陈卫东(广东省市场监督管理局) 王晓英(中国动物疫病预防控制中心) 邵 兵(北京市疾病预防控制中心) 武爱波(中国科学院上海营养与健康所) 计 融(国家食品安全风险评估中心) 邓小玲(广东省疾病预防控制中心) 赵 舰(重庆市疾病预防控制中心) 卢 江(国家食品安全风险评估中心) 赵云峰(国家食品安全风险评估中心) 匡 华(江南大学食品学院) 赵贵明(中国检验检疫科学研究院) 朱心强(浙江大学医学院) 钟 凯(科信食品与营养信息交流中心) 刘 弘(上海市疾病预防控制中心) 姜毓君(东北农业大学食品学院) 刘长青(河北省疾病预防控制中心) 聂俊雄(常德市疾病预防控制中心) 刘成伟(江西省疾病预防控制中心) 贾旭东(国家食品安全风险评估中心) 刘兆平(国家食品安全风险评估中心) 徐 娇(国家卫生健康委员会食品标准与监测评估司) 徐海滨(国家食品安全风险评估中心) 刘守钦(济南市疾病预防控制中心) 刘烈刚(华中科技大学公共卫生学院) 高志贤(军事科学院军事医学研究院) 刘爱东(国家食品安全风险评估中心) 郭云昌(国家食品安全风险评估中心)

(下转第790页)