

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240123002

X 射线荧光光谱法快速检测谷物碾磨加工品中的 5 种重金属

林芳^{1,2}, 李涛^{1,2*}, 袁磊^{1,2}, 王豆^{1,2}, 贺捷群^{1,2}

(1. 陕西省食品药品检验研究院, 西安 710065; 2. 陕西省食品药品安全监测重点实验室, 西安 710065)

摘要: **目的** 建立 X 射线荧光光谱法快速检测谷物碾磨加工品中铅、总砷、镉、铬、总汞含量的方法。**方法** 选择谷物碾磨加工品中小麦粉典型基质, 制备成含有一定量 5 种重金属标准样品, 利用标准样品建立基质标准曲线, 外标法定量, 实现对实际样品的检测。**结果** 5 种重金属在一定的线性范围内均呈良好的线性关系, 线性相关系数(r^2)均大于 0.99; 方法中铅、总砷、镉定量限为 0.10 mg/kg, 铬定量限为 0.50 mg/kg, 总汞定量限为 0.05 mg/kg; 方法精密度、重复性、稳定性能够满足快检需求; 5 种重金属在 0.2、0.4 与 1.5 mg/kg 3 个浓度水平的加标回收率为 81.4%~95.4%; 对 X 射线荧光光谱法与国家标准检测结果进行比较, 相对误差小于 15%。**结论** 本研究建立的方法简便、快捷、准确性高, 适宜对谷物碾磨加工品中 5 种重金属进行快速检测。**关键词:** X 射线荧光光谱法; 重金属; 谷物碾磨加工品; 快速检测

Rapid determination of 5 kinds of heavy metals in grain milling products by X-ray fluorescence spectroscopy

LIN Fang^{1,2}, LI Tao^{1,2*}, YUAN Lei^{1,2}, WANG Dou^{1,2}, HE Jie-Qun^{1,2}

(1. Shaanxi Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710065, China; 2. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Food and Drug Safety Monitoring, Xi'an 710065, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for determination the content of lead, total arsenic, cadmium, chromium and total mercury in grain milling products by X-ray fluorescence spectrometry. **Methods** The typical matrix of wheat flour in grain milling products was selected to prepare the standard sample containing a certain amount of 5 heavy metals. The standard curve of matrix was established by using the standard sample, and the quantitative method was used to detect the actual sample. **Results** All the 5 kinds of heavy metals showed good linear relationship within a certain linear range, and the linear correlation coefficient (r^2) was greater than 0.99. The limits of quantification for lead, total arsenic and cadmium were 0.10 mg/kg, the limit of quantification for chromium was 0.50 mg/kg, and the limit of quantification for total mercury was 0.05 mg/kg. The precision, repeatability and stability of the method could meet the requirements of fast inspection. The recoveries of 5 kinds of heavy metals at three concentration levels of 0.2, 0.4 and 1.5 mg/kg were 81.4%-95.4%. The relative error of X-ray fluorescence spectrometry

基金项目: 陕西省科学技术厅项目(2019ZDLSF07-08)、2024 年陕西省食品药品检验研究院青苗培育项目

Fund: Supported by the Department of Science and Technology of Shaanxi Province (2019ZDLSF07-08), and the 2024 Green Seedling Cultivation Project of Shaanxi Institute for Food and Drug Control

*通信作者: 李涛, 主任药师, 主要研究方向为食品药品质量安全检测研究。E-mail: westyx@126.com

*Corresponding author: LI Tao, Associate Professor, Shaanxi Institute for Food and Drug Control, No.21, Keji 5th Road, High-tech Zone, Xi'an 710065, China. E-mail: westyx@126.com

was less than 15% compared with that of national standard. **Conclusion** The method established in this study is simple, fast and accurate, and is suitable for the rapid detection of 5 kinds of heavy metals in grain milling products.

KEY WORDS: X-ray fluorescence spectrometry; heavy metals; grain milling products; rapid detection

0 引言

近年来我国工业化、城市化的飞速发展对环境造成各种各样的污染,如无机化合物、有机化合物、重金属、放射性、气态污染物和悬浮颗粒污染等^[1-3],特别是土壤出现了较为严重的污染现象,难以维持原有状态,其中,重金属是耕地土壤的主要污染物。全国耕地土壤污染调查显示,重金属点位超标率为 19.4%,以镉污染程度最重,超标率为 7.0%^[4-5]。重金属污染的主要来源包括肥料和农药的施用、污水灌溉、采矿和冶炼、化石燃料精炼、城市垃圾处置和交通运输等^[6-7]。由于重金属可与土壤中无机离子形成稳定的配合物,且难以通过土壤自净作用降低浓度,导致重金属在土壤中不断积累。土壤受污染后,重金属会在农作物内部积累,据统计,全国约 $2 \times 10^5 \text{ km}^2$ 的耕地被镉和铅污染,每年约 $1.5 \times 10^5 \text{ t}$ 农作物受到镉污染的威胁^[8-9]。谷物是重要的农作物之一,也是粮食的主要来源,人们长期食用重金属超标的谷物时,身体会受到严重损害,如铅会影响幼儿发育,损伤神经系统,长期接触会影响记忆功能,镉会降低机体抗氧化酶活性,抑制机体的修复能力,诱发细胞癌变,铬会危害皮肤、呼吸、肝肾等人体系统和器官等^[10-12]。

近年来,谷物中重金属超标事件时有发生,加强对大米、小麦等谷物中重金属的快速检测能力,能有效防止被重金属污染的粮食流入市场,对保障食品安全具有重大的社会意义。谷物中重金属的检测方法主要采用原子吸收光谱法^[13-14]、原子荧光光谱法^[15-16]与电感耦合等离子体光谱法^[17-18],但是上述方法适用于配备有大型设备的实验室,对人员、技术、环境条件有较高要求,难以应用于现场快速检测,因此,需开发一种快速筛查重金属的方法。

X 射线荧光光谱分析法以快速、无损、分析成本低、可多元素同时分析和可进行现场检测的优点在重金属检测领域得到广泛应用,如可用于土壤、中药材等重金属元素的检测^[19-22],但对谷物碾磨加工品中重金属的检测的应用与报道较少^[23-24]。

本研究采用 X 射线荧光光谱法,建立了谷物碾磨加工品中重金属的快速检测方法,可实现对不同样品基质中的镉、铅、总砷、铬、总汞的同时检测,为谷物碾磨加工品重金属的快速筛查提供新方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小麦、玉米粉、大豆、大米、小麦粉、绿豆、大米粉、

糯米粉,均为市售。

硝酸(优级纯,美国 Merck 公司);铅标准溶液、铬标准溶液、镉标准溶液、砷标准溶液、汞标准溶液(质量浓度 $1000 \mu\text{g/mL}$,中国计量科学研究院);多元标准溶液(Bi、Ge、In、Re、Rh、Sc)(质量浓度 $1000 \mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.2 仪器与设备

ICAPIQ 型电感耦合等离子体光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);XPE105 型电子分析天平(精度 0.01 mg ,德国赛多利斯公司);MULT-MAVE300 型微波消解仪(奥地利安东帕商贸公司);G-400 型智能控温电加热器(上海屹尧仪器科技发展有限公司);B30 型混合机(广东力丰机械制造有限公司);TL-DCII 型均质机(北京同泰联科技发展有限公司);DDG-9245A 型电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);Synergy 型超纯水仪(美国密理博公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 方法研究用基质样品的制备

取市售的小麦、玉米、大豆、大米样品,经研磨、过筛,制成不同目数的基质样品,采用 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》方法对样品中的铅、总砷、镉、铬、总汞含量进行检测,根据检测结果向基质样品中加入一定量上述重金属标准溶液与乙醇,通过混合、均质、干燥等步骤制成含有一定量的 5 种重金属的基质样品,每个样品制备约 200 g ,采用铝箔袋真空包装,每袋约 2 g 。每个样品随机抽取 10 袋,每袋样品检测 3 次,按照 CNAS-GL003:2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》标准采用单因素方差分析方法对标准物质进行均匀性检验,采用 8 家实验室协作方式进行定值。

1.3.2 X 射线荧光光谱仪检测条件的优化

X 射线荧光光谱仪是利用 X 射线照射样品,试样中不同金属元素被激发出各种波长的荧光 X 射线,把 X 射线按波长与能量分开,分别测量不同波长或能量的 X 射线强度,对样品进行定性或定量检测^[19]。影响检测的因素除仪器自身的参数外,样品的检测时间、粒径、样品的质量对检测结果也有较大的影响,通过对其优化,建立最优的检测条件。

(1) 装样压力与装样量的优化

根据方法原理,对样品的装样量与压力进行优化。取小麦粉 1 的 100 目样品 6 份,装入样品检测杯内,选择装样压力分别为 5、10、20、30、40、50 MPa,测量时间为 900 s,检测其计数,每个样品检测 3 次,取平均计数为检

测结果。根据检测结果, 确定最优装样压力。

根据优化的装样压力选择相同的小麦粉样品, 装入样品检测杯内, 装样量分别为 0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g, 测量时间为 900 s, 检测其计数, 每个样品检测 3 次, 取平均计数为检测结果。根据检测结果, 确定最小装样量。

(2) 样品粒度的优化

取粒度分别为 50、80、100、120、150、200 目的小麦粉 2 样品, 装入样品检测杯内, 选择优化后的装样量与装样压力, 测量时间为 900 s, 检测其计数, 每个样品检测 3 次, 取平均计数为检测结果。根据检测结果, 确定样品的最优粒径。

(3) 检测时间的选择

取小麦粉 1 的 100 目样品, 装入样品检测杯内, 选择优化的装样量、装样压力与粒度, 选择测量时间分别为 60、100、200、300、600、900、1200 s, 检测其计数, 每个样品检测 3 次, 取平均计数为检测结果。根据检测结果, 确定最优检测时间。

1.3.3 标准曲线的建立

根据 5 种重金属在谷物碾磨加工品的限量值与 X 射线荧光光谱仪对不同重金属的仪器响应, 测量不同含量(由高到低)的 5 种重金属小麦粉, 分析图谱, 以 10 倍信噪比确定为定量限。以定量限含量的小麦粉为标准曲线的最低点, 测量不同含量的 5 种重金属的小麦粉, 详细浓度见表 1, 每个含量水平的样品检测 3 次, 利用 X 射线荧光光谱仪软件绘制标准曲线。

1.3.4 方法学验证

对建立的方法进行精密性、重复性、稳定性与加标回收验证。取小麦粉 2 水平 3 样品, 测量 5 种重金属含量, 连续测定 6 次, 计算标准偏差评价方法的精密性; 取同一小麦粉样品 6 份, 分别测量 5 种重金属含量, 计算标准偏差评价方法的重复性; 取同一小麦粉样品, 每隔 2 h 测定一次 5 种重金属含量, 计算标准偏差评价方法的稳定性。在 5 种重金属含量低于检出限的小麦粉样品中进行 3 水平 6 平行加标实验, 分别在样品基质中添加 0.2、0.4 和 1.5 mg/kg 3 个水平的 5 种重金属混合标准溶液, 考察加标回收率。

1.3.5 其他谷物碾磨加工品方法的确认

选择表 1 中的玉米、大米、大豆样品, 5 种重金属含量分别为约 1 倍、2 倍、10 倍定量限含量, 使用小麦粉建立的方法对样品进行检测, 与样品的实际含量进行比较, 判断检测结果的准确性。

1.3.6 与 GB 5009.268—2016 检测结果的一致性分析

选取市场上销售的小麦粉、玉米粉、绿豆、大米粉、糯米粉等 50 个样品, 对样品中的 5 种重金属含量进行检测, 对高于限量值的样品与 GB 5009.268—2016 检测结果进行比较, 对结果的一致性进行分析。

1.4 数据处理

实验重复 3 次测定, 样品中 5 种重金属检测结果可直接在 X 射线荧光光谱仪直接读取, 绘图制表软件为 Origin 2019, 数据统计软件为 SPSS Statistics 22 与 Python 3.7。

2 结果与分析

2.1 样品均匀性研究与定值

样品均匀性研究与定值结果见表 2。由表可以看出, 对于均匀性检验, 组内自由度为 20, 组间自由度为 9, 自由度取 0.05, $F_{0.05}(9,20)=2.39$, 统计量 F 值小于临界值, 表明样品组间与组内不存在显著性差异, 所得的样品是均匀的。对定值的实验室检测数据通过柯克伦检验、格拉布斯检验^[25-26]去除离群值后, 取各实验室结果的总平均值作为基质样品的指定值。

2.2 装样量与装样压力的优化结果

对不同装样压力下的小麦粉中 5 种重金属检测的计数进行统计分析, 结果见表 3。由表 3 可见, 随着装样压力的增大, 5 种重金属的计数先增加后减小, 装样压力为 20 MPa 时计数达到最大, 原因可能与 X 射线照射样品时其穿透能力有关, 当样品松散时, X 射线穿透能力较大, 但样品密度较小, 单位体积内激发重金属的荧光强度较少, 随着装样压力增加, 密度变大, 激发重金属的荧光强度逐渐增大^[27-30]。当样品的装样压力达到 30 MPa 以上时, 过大的样品密度使得 X 射线的穿透能力减弱, 激发重金属的荧光强度逐渐减少, 检测到的计数也逐渐减小。最终选择 20 MPa 作为装样压力。

表 1 小麦粉中 5 种重金属含量
Table 1 Content of 5 kinds of heavy metals in wheat flour

检测项目	样品浓度/(mg/kg)					
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6
铅	0.112	0.368	0.698	1.415	1.985	2.378
总砷	0.098	0.254	0.498	1.124	1.754	2.212
铬	0.578	1.070	2.210	4.360	6.850	8.960
镉	0.094	0.287	0.605	1.120	2.070	3.980
总汞	0.049	0.124	0.278	0.587	0.945	1.760

在 20 MPa 装样压力下, 对不同装样量的小麦粉中 5 种重金属检测的计数进行统计分析, 结果见表 4。由表 4 可见, 随着装样量的增大, 5 种重金属的计数不断增加后趋于平稳。原因为装样量较少时, 样品较薄, X 射线穿透了样

品, 导致激发的部分荧光散射掉, 荧光强度较弱, 随着装样量增大, 样品厚度逐渐增大, 样品的厚度大于 X 射线的穿透能力, 激发的荧光强度达到最大并趋于稳定^[27-30]。最终选择的装样量为不少于 1.0 g。

表 2 基质样品均匀性与定值结果
Table 2 Uniformity and calibration results of matrix samples

样品名称	样品目数	浓度水平	均匀性统计量 F 值					定值结果/(mg/kg)					
			铅	总砷	铬	镉	总汞	$F_{0.05}(9, 20)$	铅	总砷	铬	镉	总汞
小麦粉 1	50	/	1.28	1.78	1.55	1.51	0.98		0.501	0.487	0.466	0.528	0.511
	80	/	1.57	1.89	1.24	1.66	1.01		0.495	0.502	0.478	0.507	0.521
	100	/	2.01	2.12	1.88	1.69	1.54		0.511	0.478	0.452	0.511	0.532
	120	/	1.72	1.77	1.77	1.69	1.89		0.521	0.499	0.465	0.536	0.509
	150	/	1.74	2.15	2.08	2.13	1.54		0.495	0.511	0.477	0.511	0.512
	200	/	1.11	1.05	1.75	1.25	1.56		0.517	0.501	0.469	0.527	0.518
小麦粉 2	100	水平 1	1.75	2.04	1.14	1.25	1.69		0.112	0.098	0.578	0.094	0.0487
	100	水平 2	0.87	1.28	1.48	1.69	1.25	2.39	0.368	0.254	1.070	0.287	0.124
	100	水平 3	1.89	1.78	1.69	1.58	1.81		0.698	0.498	2.210	0.605	0.278
	100	水平 4	1.48	1.89	2.11	2.24	2.06		1.415	1.124	4.360	1.120	0.587
	100	水平 5	1.78	1.74	1.75	1.59	1.69		1.985	1.754	6.850	2.070	0.945
	100	水平 6	1.28	1.78	1.87	1.59	1.78		2.378	2.212	8.960	3.980	1.760
玉米	100	/	1.48	1.89	1.54	1.22	1.77		0.135	0.115	0.625	0.125	0.0524
大米	100	/	1.56	1.96	1.84	1.74	1.66		0.398	0.298	1.15	0.312	0.148
大豆	100	/	1.47	1.69	1.52	1.98	2.14		1.670	1.220	4.650	1.210	0.612

注: /表示无浓度水平。

表 3 不同装样压力下重金属计数检测结果
Table 3 Heavy metal detection results under different sample pressures

检测项目	样压力/MPa					
	5	10	20	30	40	50
铅计数	654.2	817.8	915.6	907.8	900.4	880.1
总砷计数	758.6	880.1	937.5	918.9	910.5	891.5
铬计数	37.8	48.9	62.7	60.7	60.1	54.7
镉计数	704.8	754.2	798.6	789.4	768.4	757.3
总汞计数	54.5	79.9	86.4	84.1	80.5	77.2

表 4 不同装样重量下重金属计数检测结果
Table 4 Detection results of heavy metal counting under different sample weights

检测项目	装样量/g					
	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
铅计数	417.3	795.2	925.6	908.9	921.4	911.7
总砷计数	514.2	814.5	917.5	925.5	931.5	923.6
铬计数	33.5	54.2	60.7	63.7	65.1	64.7
镉计数	471.1	879.1	788.6	807.4	800.7	783.9
总汞计数	45.6	77.6	81.4	84.5	87.2	85.1

2.3 样品粒度的优化结果

选择装样压力为 20 MPa, 装样量为 1.0 g, 对不同粒度样品中 5 种重金属的计数进行检测, 每个样品检测 3 次, 取平均计数为检测结果, 检测结果见表 5。由表 5 可见, 随着样品粒度的减少, 5 种重金属的计数不断增加后趋于平稳。原因为样品粒度较大时, X 射线激发重金属的效率较低, 检测到的荧光强度较弱, 当样品目数大于 100 目时, X 射线对样品中的重金属元素激发效率达到最大后趋于稳定^[27-30]。最终选择样品的粒度为不少于 100 目。

2.4 检测时间的优化结构

选择装样压力为 20 MPa, 装样量为 1.0 g, 小麦粉为 100 目的样品, 对不同检测时间的样品 5 种重金属的计数进行检测, 每个样品检测 2 次, 取平均计数为检测结果, 检测结果见表 6。由表 6 可见, 随着检测时间的增加, 5 种

重金属的计数不断增高后趋于平稳。原因为当 X 射线照射到样品时, 样品中的重金属元素吸收能量逐渐被激发, X 射线照射的时间越长, 被激发的重金属元素越多, 检测到的荧光强度越强, 当样品被照射到 600 s 后, 重金属元素全部被激发, 荧光强度达到最大, 后随着时间的增加, 荧光强度趋于稳定^[27-30]。最终选择样品的检测时间不少 600 s。

2.5 标准曲线的建立

测量 5 种重金属不同含量(由高到低)的小麦粉样品。当小麦粉中铅、总砷、铬、镉、总汞的含量分别约为 0.10、0.10、0.50、0.10、0.05 mg/kg 时, 达到 10 倍信噪比, 定为方法定量限。取不同浓度的小麦粉 2 样品, 测定 5 种重金属含量, 利用 X 射线荧光光谱仪的软件绘制标准曲线, 结果见表 7。由表 7 可以看出, 小麦粉中 5 种重金属在一定含量的水平内呈良好的线性, 且线性最低点含量均小于在谷物碾磨加工品中的限量值, 方法可达到限量值的要求。

表 5 不同粒径的小麦粉重金属计数检测结果
Table 5 Detection results of heavy metal counting in wheat flour with different particle sizes

检测项目	样品粒径/目					
	50	80	100	120	150	200
铅计数	789.4	856.3	945.6	935.2	954.1	936.9
总砷计数	717.5	866.3	917.5	911.2	925.7	933.5
铬计数	45.2	55.7	67.7	69.2	68.7	67.1
镉计数	648.5	741.2	778.6	769.8	783.1	775.2
总汞计数	52.7	71.5	81.4	81.7	83.5	80.9

表 6 不同检测时间的小麦粉重金属计数检测结果
Table 6 Detection results of heavy metal counting in wheat flour at different detection times

检测项目	检测时间/s						
	60	100	200	300	600	900	1200
铅计数	815.7	873.8	915.4	932.1	955.6	965.7	958.9
总砷计数	754.5	806.9	838.9	885.8	917.5	925.9	923.1
铬计数	42.1	49.8	59.3	63.5	67.7	68.7	69.1
镉计数	657.5	689.3	724.5	752.1	778.6	789.6	775.1
总汞计数	58.9	65.3	75.2	78.9	81.4	82.1	80.4

表 7 标准曲线建立结果一览表
Table 7 List of standard curve establishment results

检测项目	线性范围/(mg/kg)	线性方程	线性相关性(r^2)	定量限/(mg/kg)
铅	0.112~2.378	$Y=1892.1X-78.023$	0.9952	0.10
总砷	0.098~2.212	$Y=1813.6X-14.696$	0.9950	0.10
铬	0.578~8.960	$Y=138.92X-9.081$	0.9959	0.50
镉	0.094~3.980	$Y=123.86X+12.329$	0.9935	0.10
总汞	0.053~1.758	$Y=138.92X-9.081$	0.9944	0.05

注: X 为样品中重金属含量, Y 为荧光强度计数。

2.6 方法学验证

取建立标准曲线的小麦粉 2 水平 3 样品, 测定 5 种重金属含量, 对同一样品重复测定 6 次, 计算检测结果相对标准偏差。取上述样品 6 份, 每份样品检测 5 种重金属含量, 检测一次, 计算检测结果相对标准偏差, 结果见表 8 与表 9, 小麦粉中 5 种重金属的结果的相对标准偏差均小于 10%, 达到了 GB 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求。

取上述小麦粉样品, 每隔 2 h 测定一次 5 种重金属含量, 计算检测结果相对标准偏差, 结果见表 10。由表 10 可以看出, 不同时间小麦粉中 5 种重金属的结果的相对标准偏差均小于 10%, 表明稳定性较好。

对 3 个浓度水平的加标样品进行检测并计算回收率, 结果见表 11。结果表明, 5 种重金属在 0.2、0.4 与 1.5 mg/kg 3 个浓度水平的加标回收率为 81.4%~95.4%, 相对标准偏差为 5.1%~9.7%, 回收率与精密度均符合 GB/T 27404—2008 标准要求。

表 8 精密度验证结果一览表
Table 8 Summary of precision verification results

检测项目	检测结果/(mg/kg)						精密度/%
	1	2	3	4	5	6	
铅	0.698	0.715	0.714	0.689	0.689	0.699	1.65
总砷	0.512	0.485	0.478	0.511	0.488	0.499	2.85
铬	2.350	2.410	2.270	2.330	2.080	2.140	5.67
镉	0.587	0.615	0.621	0.578	0.604	0.631	3.37
总汞	0.294	0.265	0.277	0.289	0.301	0.278	4.62

表 9 重复性验证结果一览表
Table 9 List of repetitive validation results

检测项目	检测结果/(mg/kg)						精密度/%
	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6	
铅	0.668	0.725	0.741	0.668	0.729	0.714	4.49
总砷	0.533	0.475	0.463	0.489	0.479	0.506	5.14
铬	2.440	2.050	2.170	2.310	2.060	2.240	6.81
镉	0.567	0.617	0.632	0.645	0.632	0.615	4.42
总汞	0.264	0.255	0.294	0.288	0.303	0.284	6.51

表 10 稳定性验证结果一览表
Table 10 List of stability verification results

检测项目	检测结果/(mg/kg)						精密度/%
	0 h	2 h	4 h	6 h	8 h	12 h	
铅	0.752	0.775	0.742	0.738	0.724	0.737	2.33
总砷	0.487	0.489	0.461	0.477	0.493	0.506	3.14
铬	2.240	2.360	2.180	2.040	2.150	2.310	5.22
镉	0.651	0.614	0.637	0.641	0.652	0.621	2.45
总汞	0.278	0.298	0.315	0.311	0.307	0.284	5.03

表 11 5 种重金属添加回收率(n=6)
Table 11 Added recoveries of 5 kinds of heavy metals (n=6)

化合物	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	相对标准偏差/%
铅		85.9; 87.1; 93.2	8.3; 7.5; 6.4
总砷		83.7; 90.1; 94.7	9.2; 7.1; 6.1
铬	0.2; 0.4; 1.5	87.9; 90.8; 92.2	7.4; 6.2; 5.1
镉		84.9; 89.2; 95.4	8.6; 5.2; 6.7
总汞		81.4; 85.4; 89.6	9.7; 7.4; 5.1

2.7 其他谷物碾磨加工品方法的确认

使用小麦粉建立的方法对表 1 中玉米(约 1 倍定量限)、大米(约 2 倍定量限)、大豆(约 10 倍定量限)样品中 5 种重金属含量进行检测, 与 GB 5009.268—2016 的检测结果进行比较, 计算相对标准偏差, 结果见表 12。由表 12 可以看出, X 射线荧光光谱法与 GB 5009.268—2016 检测结果的相对标准偏差均小于 15%, 表明采用小麦粉建立的检测方法

适用于其他谷物碾磨加工品中 5 种重金属含量的检测。

2.8 实际样品检测

选取市场上销售的小麦粉、挂面、绿豆、大米、糯米等 50 个样品, 对样品中的 5 种重金属含量采用 X 射线荧光光谱法进行检测, 对含量高于限量值的结果采用 GB 5009.268—2016 进行检测与比较。结果表明, 两种方法的检测结果基本一致, 详情见表 13。

表 12 X 射线荧光光谱法与 GB 5009.268—2016 检测结果比较
Table 12 Comparison of detection results between x-ray fluorescence spectroscopy and GB 5009.268—2016

样品名称	检验项目	GB 5009.268—2016 检测结果/(mg/kg)	X 射线荧光光谱法检测结果/(mg/kg)	相对误差/%
玉米	铅	0.135	0.144	6.45
	总砷	0.115	0.102	12.00
	铬	0.625	0.657	4.99
	镉	0.125	0.118	5.81
	总汞	0.052	0.049	6.54
大米	铅	0.398	0.374	6.22
	总砷	0.298	0.275	8.03
	铬	1.15	1.070	7.21
	镉	0.312	0.332	6.21
	总汞	0.148	0.166	11.46
大豆	铅	1.67	1.53	8.75
	总砷	1.22	1.11	9.08
	铬	4.65	4.45	4.40
	镉	1.21	1.09	10.43
	总汞	0.612	0.668	8.75

表 13 X 射线荧光光谱法与国标法检测实际样品
Table 13 Actual samples detected by X-ray fluorescence spectrometry and national standard method

样品名称	检验项目	X 射线荧光光谱法检测结果/(mg/kg)	GB 5009.268—2016 检测结果/(mg/kg)
大米	镉	0.224	0.235
挂面	铅	0.325	0.307
红米	镉	0.145	0.162
小麦粉	铅	0.315	0.308
冷面	镉	0.205	0.189

3 结 论

本研究采用 X 射线荧光光谱法建立了一种谷物碾磨加工品中铅、总砷、镉、铬、总汞的快速检测方法, 并对方法的定量限、重复性、稳定性、重复性、准确性等进行了考察, 均符合要求。相较于 GB 5009.268—2016 的检测方法, 前处理简单, 样品仅需简单的粉碎、过筛处理即可进行检测, 无需其他试剂, 对人员操作、环境要求较低, 能够应用于对谷物碾磨加工品中重金属的快速筛查。

本方法建立的标准曲线内置在仪器中, 日常检测不再需要建立标准方程, 但样品的粒度、装样量与装样压力等因素对检测结果有较大影响, 测定的结果会有不同程度的偏差。样品基质的差异性也会导致检测结果的不准确, 如用小麦粉建立的方法仅能检测与小麦粉基质相近的样品如玉米粉、大豆等, 不能用于检测如蔬菜、茶叶等样品, 需应用同类基质重新建立方法。X 射线荧光光谱法采用光学原理, 因生产工艺的因素, 同一型号的仪器因内部光源、光栅等硬件的差异性, 使得方法普遍适用性受到限制,

建立的标准曲线数据在不同仪器间使用时,需对其进行校正。

参考文献

- [1] 张洁. 土壤环境污染及监测技术研究[J]. 山西化工, 2023, 43(6): 233–235.
ZHANG J. Research on soil environmental pollution and monitoring technology [J]. Shanxi Chem Ind, 2023, 43(6): 233–235.
- [2] 胡怀金. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 黑龙江环境通报, 2024, 37(3): 92–94.
HU HJ. Remediation techniques and practices of heavy metal contaminated soil [J]. Heilongjiang Environ J, 2024, 37(3): 92–94.
- [3] 祝传力. 石油污染土壤修复及表面活性剂强化研究进展[J]. 化学工程师, 2024, 38(2): 74–77.
ZHU CL. Research progress in remediation of petroleum contaminated soil and strengthening of surfactants [J]. Chem Eng, 2024, 38(2): 74–77.
- [4] 陈雅丽, 翁莉萍, 马杰, 等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2219–2238.
CHEN YL, WONG LP, MA J, *et al.* Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils [J]. J Agro-Environ Sci, 2019, 38(10): 2219–2238.
- [5] 王文昊, 廖宏杰, 周林, 等. 有机废液对镉污染土壤上白菜生长和镉积累影响[J]. 农业工程学报, 2023, 39(24): 235–244.
WANG WH, LIAO HJ, ZHOU L, *et al.* Effects of organic waste liquids on Chinese cabbage growth and cadmium accumulation in cadmium-contaminated soils [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2023, 39(24): 235–244.
- [6] 李晓艳. 煤矿生产区周边水体环境重金属污染分析与治理技术[J]. 能源与环保, 2024, 46(1): 69–75.
LI XY. Analysis and treatment technology of heavy metal pollution in the water environment around coal mine production areas [J]. China Energy Environ Protect, 2024, 46(1): 69–75.
- [7] LI CF, ZHOU KH, QIN WQ, *et al.* A review on heavy metals contamination in soil: Effects, sources, and remediation techniques [J]. Soil Sed Contam: Int J, 2019, 28(4): 380–394.
- [8] 周铭浩, 李彤, 林学明. 重金属污染土壤绿色可持续修复研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(12): 51–55.
ZHOU MH, LI T, LIN XM. Research progress on green and sustainable remediation of heavy metal contaminated soil [J]. Mod Chem Ind, 2023, 43(12): 51–55.
- [9] 习春红. 粮食中重金属污染的危害与防控[J]. 粮食加工, 2023, 48(3): 140–142.
XI CH. The harm and prevention of heavy metal pollution in grain [J]. Food Process, 2023, 48(3): 140–142.
- [10] 陈晓文, 李侠, 白金, 等. 砷中毒引起砷角化导致皮肤癌 3 例临床分析[J]. 中国工业医学杂志, 2014, 27(5): 339–340.
CHEN XW, LI X, BAI J, *et al.* Analysis on three cases of skin cancer caused by arsenic poisoning [J]. Chin J Ind Med, 2014, 27(5): 339–340.
- [11] LARSEN K, COBBINA JS, OFORI AS, *et al.* Quantification and health risk assessment of heavy metals in milled maize and millet in the Tolon District, Northern Ghana [J]. Food Sci Nutr, 2020, 8(8): 4205–4213.
- [12] 郭健, 姚云, 赵小旭, 等. 粮食中重金属铅离子、镉离子的污染现状及对人体的危害[J]. 粮食科技与经济, 2018, 43(3): 33–35.
GUO J, YAO Y, ZHAO XX, *et al.* Pollution status of lead and cadmium ions in grain and its harm to human [J]. Grain Sci Technol Econ, 2018, 43(3): 33–35.
- [13] 董刘敏, 薛庆海, 胡娴凤, 等. 食品中重金属污染物的检测方法研究[J]. 现代食品, 2023, 29(20): 64–66.
DONG LM, XUE QH, HU XF, *et al.* Study on detection method of heavy metal pollutants in food [J]. Mod Food, 2023, 29(20): 64–66.
- [14] 任翊, 胡雨, 陈丹丹, 等. 原子吸收光谱法与电感耦合等离子体质谱法测定肉制品中重金属含量的研究[J]. 粮食与食品工业, 2023, 30(3): 59–63.
REN Y, HU Y, CHEN DD, *et al.* Determination of heavy metal content in meat products by atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Cere Food Ind, 2023, 30(3): 59–63.
- [15] 李永毅, 孙玉荣, 薛红, 等. 原子荧光法检测粮食及粮食制品中总砷的分析与研究[J]. 现代食品, 2023, 29(17): 221–224.
LI YY, SUN YR, XUE H, *et al.* Analysis and study on determination of total arsenic in grain and grain products by atomic fluorescence spectrometry [J]. Mod Food, 2023, 29(17): 221–224.
- [16] 杨茜, 敖菊梅. 原子荧光光谱分析法测定大米中总汞含量的不确定度评定[J]. 现代食品, 2023, 28(9): 137–144.
YANG Q, AO JM. Uncertainty evaluation for the determination of total mercury content in rice by atomic fluorescence spectrometry [J]. Mod Food, 2023, 28(9): 137–144.
- [17] 于丽, 栗杰, 吕红英, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定大米及其种植土壤中 8 种重金属含量[J]. 福建分析测试, 2023, 32(6): 40–46.
YU L, LI J, LV HY, *et al.* Determination of heavy metals in rice and its growing soil by ICP-MS [J]. Fujian Anal Test, 2023, 32(6): 40–46.
- [18] 胡桂霞, 曹美萍, 张燕峰. 电感耦合等离子体质谱法测定大米中总砷、镉和铅含量的不确定度评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2098–2104.
HU GX, CAO MP, ZHANG YF. Uncertainty evaluation for determination of total arsenic, cadmium and lead content in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(6): 2098–2104.
- [19] 杨振飞, 梅广. X 射线荧光光谱法测定稻谷中 4 种常见的重金属[J]. 粮食科技与经济, 2018, 43(4): 44–46.
YANG ZF, MEI G. Determination of 4 common heavy metals in paddy by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Food Sci Technol Econ, 2018, 43(4): 44–46.
- [20] 张辉, 刘召贵, 殷月霞, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱法测定中草药中的 Cd 元素[J]. 分析测试技术与仪器, 2019, 25(3): 191–195.
ZHANG H, LIU ZG, YIN YX, *et al.* Determination of cadmium in chinese herbal medicine by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Anal Test Technol Instrum, 2019, 25(3): 191–195.
- [21] 李金明, 方彦霞, 王红燕, 等. X 射线荧光光谱仪测定铅精矿中多种元

- 素含量实验[J]. 甘肃冶金, 2021, 43(1): 112–114.
- LI JM, FANG YX, WANG HY, *et al.* Determination of multi elements in lead concentrate by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Gansu Metall, 2021, 43(1): 112–114.
- [22] 梁剑锋, 李亚, 梁燕妮, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法快速检测化妆品中汞[J]. 日用化学工业, 2021, 51(1): 68–77.
- LIANG JF, LI Y, LIANG YN, *et al.* Rapid detection of mercury in cosmetics by portable X-ray fluorescence spectrometer [J]. China Surf Deterg Cosmet, 2021, 51(1): 68–77.
- [23] 罗志浩, 宋础, 王晶晶, 等. 单色聚焦 X 射线荧光光谱法测定粮食中镉、铅、砷[J]. 质量与安全检验检测, 2021, 31(3): 1–5.
- LUO ZHH, SONG K, WANG JJ, *et al.* Rapid determination of cadmium, lead and arsenic in grain by mono chromatic focused X-ray fluorescence spectrometry [J]. Qual Saf Inspect Test, 2021, 31(3): 1–5.
- [24] 钟海林, 张润何, 赵超敏, 等. 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[J]. 中国食品卫生杂志, 2022, 34(4): 744–749.
- ZHONG HL, ZHANG RH, ZHAO CHM, *et al.* Rapid detection of arsenic, cadmium and lead content in wheat flour by portable high-sensitivity X-ray fluorescence spectroscopy technology [J]. Chin J Food Hyg, 2022, 34(4): 744–749.
- [25] 余孔捷, 杨方, 刘正才, 等. 含氟甲喹残留的鳊鲈肉糜自然基体标准样品的制备[J]. 色谱, 2011, 29(7): 691–695.
- YU KJ, YANG F, LIU ZC, *et al.* Preparation of natural matrix standard sample of minced eel for quality control of flumequine residue [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(7): 691–695.
- [26] 王丹红, 陈练洪, 林妍, 等. 鱼饲料中粗蛋白和镉定量分析候选基体标准样品的研制[J]. 中国口岸科学技术, 2023, 5(8): 72–76.
- WANG DH, CHEN LH, LIN Y, *et al.* Preparation of the candidate matrix reference material for quantitative analysis of crude protein and cadmium in fish feed [J]. China Port Sci Technol, 2023, 5(8): 72–76.
- [27] 胡波, 武晓梅, 余韬, 等. X 射线荧光光谱仪的发展及应用[J]. 核电子学与探测技术, 2015, 35(7): 695–702.
- HU B, WU XM, YU T, *et al.* The development and application of X-ray fluorescence spectrometer [J]. Nucl Electr Detect Technol, 2015, 35(7): 695–702.
- [28] GAO L, ZHANG C, LIU X, *et al.* Rapid determination of 21 elements in Xiaoshi Shiwei pills of Mongolian medicine by highly sensitive X-ray fluorescence spectrometry [J]. J Radiat Res Appl Sci, 2024, 17(2): 100869.
- [29] 刘海静, 李涛. 食品安全快速检测应用解析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2022.
- LIU HJ, LI T. Analysis of the application of fast food safety testing [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2022.
- [30] DENG S. Prediction of heavy metal concentrations in contaminated sites from portable X-ray fluorescence spectrometer data using machine learning [J]. Processes, 2022, 10(3): 536–536.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



林 芳, 副主任药师, 主要研究方向为食品质量安全检测、食品快速检测技术研究。
E-mail: 50492169@qq.com

李 涛, 主任药师, 主要研究方向为食品药品质量安全检测研究。
E-mail: westyx@126.com