

- findings in the patients with pyrrolizidine alkaloids-induced hepatic sinusoidal obstruction syndrome[J]. Clin Gastroenterol Hepatol, 2017, 15(6): 955-957.
- [15] RATHAPHOL C, ORAWAN H, CHANNARONG S, et al. Multiplex detection of plant pathogens using a microsphere immunoassay technology [J]. PLoS One, 2013, 8(4): e62344.
- [16] MASLENNIKOV I, KLAMMT C, HWANG E, et al. Membrane domain structures of three classes of histidine kinase receptors by cell-free expression and rapid NMR analysis [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences Current Issue, 2010, 107(24): 10902-10907.
- [17] BORIS M M, MARINA D V, SNEZANA S T, et al. Optimisation of isolation procedure for pyrrolizidine alkaloids from rinderaumbellatabunge[J]. Natural Product Research, 2015, 29(9): 887-890.
- [18] CARLSSON H, TORNQVIST M. Strategy for identifying unknown hemoglobin adducts using adductome LC-MS/MS data: Identification of adducts corresponding to acrylic acid, glyoxal, methylglyoxal, and 1-octen-3-one [J]. Food and Chemical Toxicology, 2016, 92: 94-103.
- [19] YOON S H, KIM M S, KIM S H, et al. Effective application of freezing lipid precipitation and SCX-SPE for determination of pyrrolizidine alkaloids in high lipid foodstuffs by LC-ESI-MS/MS [J]. Journal of Chromatography B, 2015, 992: 56-66.
- [20] GRIFFIN C T, MITROVIC S M, DANAHER M, et al. Development of a fast isocratic LC-MS/MS method for the high-throughput analysis of pyrrolizidine alkaloids in Australian honey [J]. Food Additives & Contaminants Part A Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2015, 32(2): 214-228.
- [21] 姜冰, 丁涛, 曹崇江, 等. HPLC-MS/MS法同时测定动物源性食品中9种吡咯里西啶类生物碱的含量[J]. 分析测试学报, 2020, 39(4):473-478.
- [22] DZUMAN Z, JONATOVA P, STRANSKA Z M, et al. Development of a new LC-MS method for accurate and sensitive determination of 33 pyrrolizidine and 21 tropane alkaloids in plant-based food matrices [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020, 412(26): 7155-7167.
- [23] KACZYŃSKI P, LOZOWICKA B. A novel approach for fast and simple determination pyrrolizidine alkaloids in herbs by ultrasound-assisted dispersive solid phase extraction method coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 187(2020): 113351-113361.
- [24] 程实, 赵小宁, 孙巍国, 等. 国内外中草药吡咯里西啶类生物碱控制情况浅析[J]. 中医药学报, 2021, 49(3): 87-91.
- [25] 黄旦益, 马军辉, 王羽, 等. 吡咯里西啶生物碱及茶叶中的来源分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(2): 229-236.
- [26] BRUGNEROTTO P, SERAGLIO S K T, SCHULZ M, et al. Pyrrolizidine alkaloids and beehive products: A review[J]. Food Chemistry, 342(2021): 128384.
- [27] 陈丽华, 王钧麓, 乔月, 等. 基于UPLC-MS/MS同时测定番泻叶中吡咯里西啶生物碱的含量[J]. 中国现代中药, 2019, 21(7):931-936.

## 实验技术与方法

# X射线荧光光谱结合基本参数法快速测定食品中砷、镉、铅元素含量

刘通<sup>1</sup>, 邢仕歌<sup>1</sup>, 刘晓静<sup>2</sup>, 王秀娟<sup>1</sup>, 滕飞<sup>2</sup>, 刘小东<sup>2</sup>, 许秀丽<sup>1</sup>

(1. 中国检验检疫科学研究院食品安全研究所, 北京 100176;

2. 北京安科慧生科技有限公司, 北京 101102)

**摘要:**目的 建立一种基于X射线荧光光谱仪(XRF)结合快速基本参数法快速测定不同食品样品中砷、铅、镉元素的分析方法。方法 样品粉碎过筛后, 压片制备, 用XRF结合基本参数法进行定量分析和快速筛查分析。结果 XRF方法的As、Cd、Pb检出限分别为: 0.07、0.06、0.07 mg/kg。在国标GB 2762—2017规定的食品限量浓度水平, As、Cd、Pb的XRF检测结果和电感耦合等离子体质谱法检测结果相比相对相差值均小于25%。针对谷物、豆类、肉制品、水产品样品的XRF快速检测, 除个别食品类别外, As、Cd和Pb元素的假阳性率和假阴性率均小于5%。结论 该方法具有操作简单、检测快速、灵敏度高等特点, 适用于食品中砷、镉和铅的现场、快速筛查分析。

**关键词:** 食品安全; 重金属; X射线荧光光谱; Fast FP算法

**中图分类号:** R155 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8456(2021)06-0790-07

**DOI:** 10.13590/j.cjfh.2021.06.026

收稿日期: 2021-10-11

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1603700; 2018YFC1603606)

作者简介: 刘通 男 副研究员 研究方向为食品安全 E-mail: liutongyes@163.com

通信作者: 许秀丽 女 研究员 研究方向为食品安全 E-mail: xuxiuli\_78@163.com

## Rapid determination of As, Cd and Pb in food by X-ray fluorescence spectrometry combined with fundamental parameter method

LIU Tong<sup>1</sup>, XING Shige<sup>1</sup>, LIU Xiaojing<sup>2</sup>, WANG Xiujuan<sup>1</sup>, TENG Fei<sup>2</sup>, LIU Xiaodong<sup>2</sup>, XU Xiuli<sup>1</sup>  
(1. Institute of Food Safety, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;  
2. Beijing Ancoren Technology Co. LTD, Beijing 101102, China)

**Abstract: Objective** To establish a rapid determination method for As, Cd and Pb in food by X-ray fluorescence spectrometry combined with fundamental parameter method. **Methods** The food samples were crushed and screened, and then the test samples were prepared and the quantitative analysis and rapid screening analysis were performed by XRF combined with fundamental parameter method. **Results** The experimental result showed that the detection limits (mg/kg) of As, Cd and Pb of XRF were 0.07, 0.06, and 0.07, respectively. At the limit of quantitation level of GB 2762—2017 for food, the relative difference of XRF detection result of As, Cd and Pb were less than 25% compared with ICPMS. For the rapid detection of cereals, beans, meat products and aquatic products samples, XRF result showed that, the false positive rate and false negative rate of As, Cd and Pb were less than 5%, except for a few food types. **Conclusion** The method was suitable for screening analysis of arsenic, lead and cadmium in different food samples with the advantage of simple, rapid and highly sensitive.

**Key words:** Food safety; heavy metals; X-ray fluorescence spectrometer; fast FP method

重金属污染是近年来公众关注的食品安全焦点之一。食品中重金属污染主要来自于土壤、灌溉水源等环境本体,以及食品生产及加工过程<sup>[1]</sup>。重金属一旦通过食物链进入人体内,其代谢非常缓慢,会不断积累,最终导致器官的病变甚至危害生命安全<sup>[2]</sup>。为保障食品安全,我国《GB 2762—2017 食品安全国家标准食品中污染物限量》<sup>[3]</sup>规定了部分元素的限值,如砷(As)为0.01~0.5 mg/kg,镉(Cd)为0.05~2.0 mg/kg,铅(Pb)为0.05~2.0 mg/kg。

目前食品中元素含量的常规检测方法有石墨炉/火焰原子吸收分光光度法(Atomic absorption spectrophotometry, AAS)、电感耦合等离子体质谱法(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等<sup>[4-9]</sup>,均为实验室大型仪器检测方法,需要进行酸消解等复杂的前处理,检测周期长,难以满足现场快速检测的需求。X射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectrometry, XRF)通过分析样品中不同元素产生的特征荧光X射线波长(或能量)和强度,获得元素组成与含量信息,具有制样简单、检测快速、易操作等特点,在环境、地质、冶金等领域得到了广泛应用<sup>[10-15]</sup>。但常规的X射线荧光光谱仪受制于元器件的性能,元素检出限较高<sup>[16]</sup>。XRF定量分析受基体效应和共存元素的影响,数据处理与基体校正数学模型多采用经验系数法,而食品种类繁多,标准样品较少,从而限制了采用经验系数法对各类食品重金属进行定量分析。虽然目前文献中已有用X射线荧光光谱仪测定稻谷中镉、铅和无机砷的文章<sup>[17]</sup>,但仅能检测稻谷中的有害元素,其他类型食品中重金属元素的检测鲜见报道<sup>[18]</sup>。

本方法采用单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪和快速基本参数法(Fast fundamental parameter, Fast FP)相结合的技术。利用全聚焦型双曲面弯晶将出射X谱线单色化聚焦,提升元素激发效率,降低散射背景,从而提升信噪比,降低元素检出限<sup>[18]</sup>。采用快速基本参数法对X射线荧光数据进行处理和基体校正,通过建立基本参数库和基体校正数学模型,计算消除各种干扰,提高模型预测准确度。本实验对XRF分析样品制备的关键参数进行了优化,为同时检测食品中砷、镉、铅元素含量提供了一种方便、快速、灵敏的测定方法。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

##### 1.1.1 样品

采集市售豆类、谷物等食品样品。标准物质样品包括GBW10046(河南小麦)、GBW(E)100377(糙米粉)、GBW(E)100380(玉米粉)、GBW(E)100379(全麦粉)、METAL-DJTZK-014(糙米粉)、GBW10022(蒜粉)、GBW10024(扇贝)、GBW10050(大虾)、GBW10051(猪肝)、GBW10049(大葱)、GBW10048(芹菜)、GBW10018(鸡肉)、GBW10021(豆角)和GBW07604(杨树叶)。实际阳性样品主要采用空白样品标准添加制备得到,标准添加后的样品采用ICPMS进行检测,并通过F检验(单因素方差分析)进行均匀性检验来保证样品的均匀性。

##### 1.1.2 主要仪器与试剂

单波长激发能量色散X射线荧光光谱仪(北京安科慧生, PHECDA-PRO),使用快速基本参数法

(Fast FP)定量软件进行数据分析,小型粉末破碎机(IKA 破碎机),便携式压片机(天津科器),压片模具直径为 30 mm(天津科器),非金属筛、样品杯及一次性样品膜(北京安科慧生, PHECDA-PRO),电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent, 8800 ICP-MS/MS)。

## 1.2 方法

### 1.2.1 仪器条件

单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪(PHECDA-PRO)最大功率 12 W,最高激发电压 70 kV,最大工作电流 300  $\mu$ A,配置 SDD 硅漂移探测器[分辨率( $Mn:K\alpha$ ):135 eV,最大计数率 1 000 kcps],工作于  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  电制冷条件下,根据不同元素吸收限能量不同,设定 2 组测量条件。每组测量条件中电压固定,通过自动调节管电流将探测器测量死时间占比控制在 30%~40%以内,光路介质为空气。各元素分组及测量条件见表 1。

表 1 元素分组及测量条件

Table 1 List for each element and measurement condition for each group

分组	测试元素	管电压/kV	管电流/ $\mu$ A	光路介质	测量时间/s	死时间占比/%
中能量	As、Pb	30	自动	空气	200	30
高能量	Cd	70	自动	空气	200	40

实验中目标元素为重金属元素 As、Pb 和 Cd,分别采用中能量和高能量测试条件,2 组条件测试时间共计 400 s。用于对比的检测方法依据《GB 5009.268—2016》第一法,仪器为 ICP-MS 8800(安捷伦),对比测试结果均为采用相同样品的实际检测数据。

### 1.2.2 样品制备

采用硼酸镶边粉末压片的方法进行样品制备。首先将食品样品破碎均匀,然后过 60 目筛即可,称取 4 g 样品放入样品杯中,在 20 MPa 的压力下保持 60 s,制成圆形片状待测样品。实际样品标准添加的过程为:将元素砷、镉和铅标准溶液与粉碎后的

食品样品按照一定的重量比进行混合均匀,然后  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下烘干处理,即可获得目标浓度标准添加样品。

### 1.2.3 谱线重叠干扰、基体效应校正及校准曲线

全谱图谱线拟合法用于计算 X 射线荧光强度并进行背景扣除。将基本参数法应用于元素的定量分析,基本参数法通过基本参数库与先进的数学模型减小元素间谱线重叠干扰、元素间吸收增强效应以及基体效应等影响。对于 As:Ka 和 Pb:La 之间的谱线重叠干扰,基本参数法可减少两者之间的相互干扰从而进行准确定量。利用标准样品认定值与基本参数法计算值建立线性模型,对计算结果进行校正。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品制备参数优化

食品基质复杂,为确保 XRF 检测结果的准确性和可重复性,本研究主要考察了样品制备参数如破碎目数、压片制样的压力和保压时间、取样量等对检测结果的影响。将采集到的砷和镉超标的实际稻谷样品用于样品制备参数优化,通过 ICP-MS 方法定量,砷含量为 0.21 mg/kg,镉含量为 0.35 mg/kg。

#### 2.1.1 破碎目数

破碎目数决定了样品的颗粒大小,进而影响到取样的均匀性。将破碎后的稻谷样品分别通过 100 目(粒径  $\leq 150\text{ }\mu\text{m}$ )、60 目(粒径  $150\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ )、30 目(粒径  $250\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ )和 20 目筛(粒径  $600\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ )。同一目数分别独立制备 3 个样品,计算检测结果的平均值和相对标准偏差(RSD)。如图 1 所示,当样品粒径较大(20 目)时,砷和镉的回收率均较低,而且不同样品间的检测结果偏差较大。当粒径大于 30 目后,测试结果的回收率及重复性波动较小,尤其是相对标准偏差趋于稳定,因此对于固体样品破碎到粒径为 30 目以上即可压片制样测试。

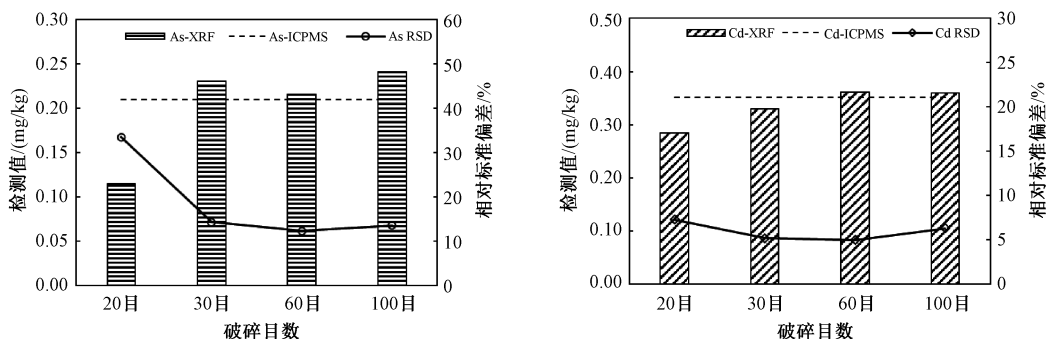


图 1 不同破碎目数条件下稻米中砷和镉测定结果比较

Figure 1 Comparison of determination results of As and Cd in rice under different crushing conditions

### 2.1.2 压片制样采用的压力

在粉末压片制样中,制样压力大小将直接决定压片的密实程度。将过筛 60 目的稻米样品分别在 0、5、10、15、20、25 MPa 的压力条件下进行制样。检测结果如下图 2 所示,随着制样压力的增大,砷和镉

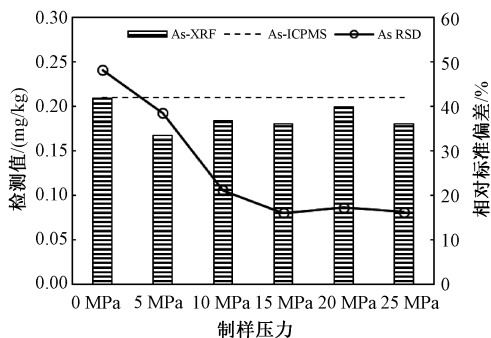


图 2 不同制样压力条件下稻米中砷和镉测定结果比较

Figure 2 Comparison of determination results of As and Cd in rice under different preparation pressure

### 2.1.3 压片制样采用的保压时间

和上述相同的实验条件,在 20 MPa 的压力条件下,分别保压 10、30、60 和 120。测试数据结果如图 3 所示,随着保压时间的延长,砷和镉元素的测试值的均值变化不大,而测试数据的波动性变

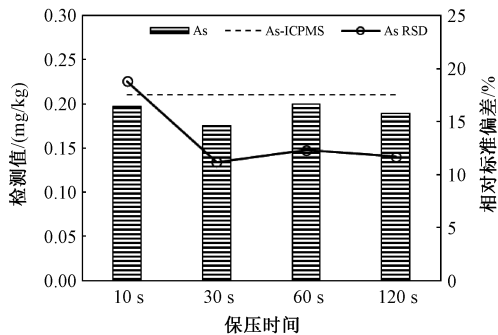


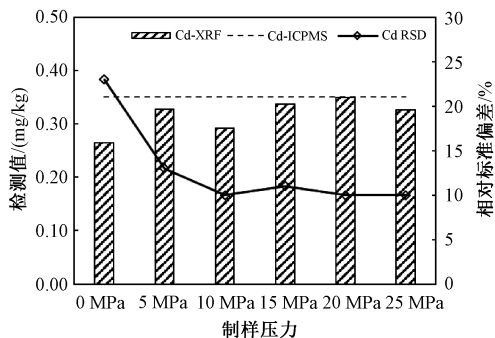
图 3 不同保压时间条件下稻米中砷和镉测定结果比较

Figure 3 Comparison of determination results of As and Cd in rice under different pressure holding time

### 2.1.4 压片制样取样量

在样品杯尺寸一定的条件下,取样量的多少决定了压片的厚度。采用标准样品 METAL-DJTK-014(糙米粉)作为实验样品[As: $0.616 \pm 0.047$  mg/kg, Cd( $0.340 \pm 0.030$ ) mg/kg],分别称取 1、2、4、6、8 g

元素的回收率趋于稳定,相对标准偏差大幅减小,这是因为随着压力的增大,样品密实度增大,减少了样品中空气和颗粒间隙干扰。为了保证样品测试结果的精密性,后续实验采用的制样压力为 20 MPa。



小,主要原因是保压时间过短会导致压片密实程度疏松空间效应较为明显。随着保压时间的延长(>60 s),样品制备更加均匀空间效应减少,测试结果的 RSD 减小并保持稳定,因此选取保压时间为 60 s。

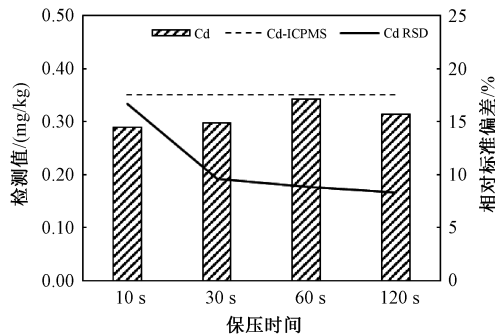


图 4 不同取样量条件下糙米粉中砷和镉分析结果与认定值比较(a 砷元素,b 镉元素)

Figure 4 Comparison of determination results with certified values for As and Cd in rice under different sampling quantities

## 2.2 检出限分析

检出限 (Limit of detection, LOD) 是评估分析方法对低含量样品检测能力和质量保证的一个重要指标。按照背景法进行 XRF 检出限的计算, 背景法是根据目标元素谱峰背景计数标准偏差计算, 计算公式为:

$$LOD = \frac{3 \sqrt{R/t}}{S}$$

式中:  $S$  为灵敏度, cps/( $\mu\text{g/g}$ );  $R$  为背景计数率, cps;  $t$  为活时间, s。本实验中采用的活时间均为 200 s, 得到 As、Cd 和 Pb 的 LOD 分别为 0.08、0.05、0.08 mg/kg。同时也采用空白玉米粉进行检出限的测定, 重复制样压片 11 个, 每个样品测试一次, 共测试 11 次, 取测试结果标准偏差所对应浓度值的 3 倍作为方法检出限, 10 倍作为定量限, 得到 As、Cd 和 Pb 的 LOD 为 0.07、0.06、0.07 mg/kg, 定量限 (Limit of quantitation, LOQ) 为 0.22、0.19、0.23 mg/kg。针对谷物及其制品、肉及肉制品、食用菌及其制品等, 三种元素的检出限均低于 GB 2762—2017 中规定的限量。比较背景法和重复法测定的各元素检出限结果, 数理统计意义上两者没有显著性差异。

## 2.3 精密度分析

为更好地评估精密度, 采用添加不同浓度水平的实际谷物、豆类粉末样品, 进行压片制样, 每个浓度水平单独制备 7 个压片, 每个压片测定 1 次, 共 7 次, 测试数据的平均值和相对标准偏差如表 2 所示: 随着元素含量增加, 检测结果的相对标准偏差逐渐下降, 这与分析化学常识相符合。当样品中 As、Pb 含量在限量值 0.2 mg/kg 附近时, 测试结果 RSD 约为 25%; Cd 含量在 0.1 mg/kg 限量值附近时, 测试

结果 RSD 约为 30%。当 As 含量 > 0.2 mg/kg, Cd 含量 > 0.1 mg/kg, Pb 含量 > 0.2 mg/kg, 重复测定的 RSD 在 25% 以下。

表 2 实际样品加标测试数据汇总

样品	As		Cd		Pb	
	平均值 /(mg/kg)	RSD /%	平均值 /(mg/kg)	RSD /%	平均值 /(mg/kg)	RSD /%
样品 1	0.143	25	0.152	20	0.135	27
样品 2	0.243	15	0.086	31	0.169	22
样品 3	0.612	10	0.148	18	0.312	23
样品 4	1.202	3	0.217	16	0.505	18

## 2.4 准确度分析

### 2.4.1 标准物质样品检测分析

为考察 XRF 方法的准确度, 对比了不同类型标准食品样品标准值与 XRF 测试值。采用的标准物质包括小麦、扇贝、大虾、猪肝、鸡肉和豆角等 14 种, 砷、镉、铅的含量范围分别为 0.025 ~ 3.6 mg/kg, 0.005 ~ 1.06 mg/kg, 0.067 ~ 2.7 mg/kg。测试数据如表 3 所示, XRF 检测结果表明除个别样品因为含量低于检出限导致相对误差较高外, 大多数样品的测试结果相对误差均小于  $\pm 25\%$ 。以标准物质认定值为纵坐标, 以 XRF 测试值为横坐标进行线性相关分析。如图 5 所示, 各圆圈点表示标准物质认定值与 XRF 测试值的相关关系, 虚线表示两方法测试值之间的线性拟合模型, 图中对角线 (实线) 表示基准线。图中各圆圈越接近基准线, 说明两种方法测试值一致程度越高, 圆圈离线距离表示了一定的偏离程度。在图 5 可看出三元素的线性相关系数分别为: As, 0.9961; Pb, 0.9765; Cd, 0.9776, 显示了强相关性。

表 3 标准物质样品测试数据对比

Table 3 Comparison of test data of the standard samples

样品名称	As			Cd			Pb		
	认定值 /(mg/kg)	测试值 /(mg/kg)	相对误差/%	认定值 /(mg/kg)	测试值 /(mg/kg)	相对误差/%	认定值 /(mg/kg)	测试值 /(mg/kg)	相对误差/%
GBW (E) 100377 (糙米)	0.498	0.59	18	0.261	0.32	23	0.22	0.16	—
GBW (E) 100380 (玉米)	0.277	0.34	23	0.045	0.11	—	0.417	0.49	18
METAL-DJTZK-014 (糙米)	0.616	0.76	23	0.704	0.79	12	0.34	0.28	-18
GBW10046 (GSB-24 河南小麦)	0.025	0.02	—	0.018	0.11	—	0.067	0.02	—
GBW10049 (大葱)	0.52	0.51	-2	0.19	0.16	-16	1.34	1.3	-3
GBW10018 (鸡肉)	0.11	0.18	—	0.005	0.09	—	0.11	0.12	9
GBW07604 (杨树叶)	0.37	0.47	—	0.232	0.21	-9	1.5	1.28	-15
GBW10024 (扇贝)	3.6	3.47	-4	1.06	1.01	-5	0.12	0.22	—
GBW10022 (蒜粉)	0.31	0.30	-3	0.062	0.08	—	0.72	0.84	17
GBW10050 (大虾)	2.5	2.61	4	0.039	0.05	—	0.2	0.17	-15
GBW10051 (猪肝)	1.4	1.44	3	1	0.87	-13	0.12	0.13	—
GBW10048 (芹菜)	0.39	0.43	10	0.092	0.15	—	2.7	2.15	-20
GBW10021 (豆角)	0.15	0.23	—	0.02	0.025	—	0.66	0.69	5
GBW (E) 100379 (全麦)	—	—	—	0.155	0.18	16	0.22	0.21	-5

注: —表示所测元素低于定量限时未计算相对误差

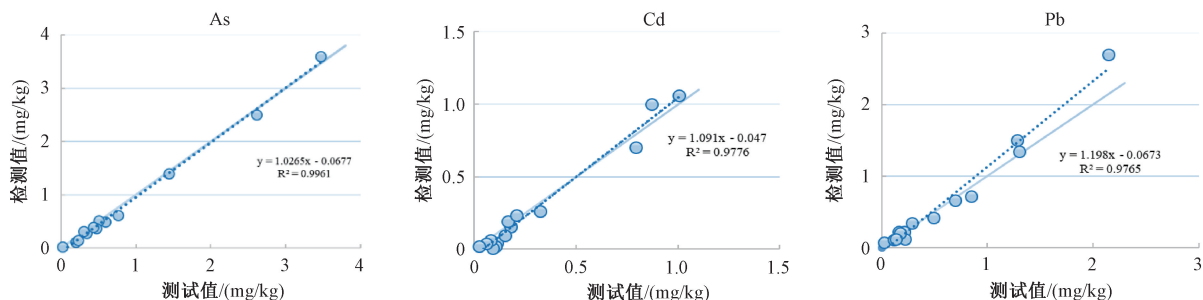


图5 食品标准物质中砷、镉、铅测定结果与认定值结果比较

Figure 5 Comparison of determination results with certified values for As, Cd, and Pb in food CRMs

#### 2.4.2 实际样品标准添加检测分析

为更好地模拟实际样品的测试效果,尝试在不同食品基质中添加不同量的 As、Cd、Pb 进行检测准确度考察。标准添加量主要考虑食品中元素的限量标准,按照限量值的约 0.5、1、2 倍进行添加。标准添加后的样品,采用  $F$  检验(单因素方差分析)进行均匀性检验,在均匀性良好的基础上( $F < F_{crit}$ ),分别采用 ICP-MS 和 XRF 方法对样品进行测试,检测结果采用相对相差的方法进行比较。相对相差(%) =  $\{[\text{测试值(HS XRF)} - \text{测试值(ICP-MS)}] / [\text{测试值(ICP-MS)} + \text{测试值(HS$

XRF)] / 2\} \* 100%,表明了两种方法检测结果的接近程度。由表 4 可知:针对 As 元素,XRF 检测结果在谷物和肉类的限量值(谷物和肉类中总砷:0.5 mg/kg)时与 ICPMS 检测结果相比相对相差值均小于 10%。针对 Cd 元素和 Pb 元素,XRF 检测在限量值(Cd:豆类:0.2 mg/kg;谷物、肉类、水产类:0.1 mg/kg;Pb:豆类、谷物、肉类:0.2 mg/kg,水产类:0.5 mg/kg)时的检测结果和 ICPMS 检测结果相比相对相差值均小于 25%,表明建立的 XRF 分析方法在分析实际食品样品时具有良好的准确度。

表 4 不同种类食品样品准确度结果汇总表

Table 4 Summary of accuracy results for different foods

食品种类	As				Cd				Pb			
	理论添加量/(mg/kg)	ICP-MS/(mg/kg)	XRF/(mg/kg)	相对相差/%	理论添加量/(mg/kg)	ICP-MS/(mg/kg)	XRF/(mg/kg)	相对相差/%	理论添加量/(mg/kg)	ICP-MS/(mg/kg)	XRF/(mg/kg)	相对相差/%
豆类(绿豆)	0	0.012	0.04	—	0	0.012	0.05	—	0	0.022	0.08	—
	0.1	0.126	0.16	24	0.1	0.111	0.13	16	0.1	0.167	0.12	-33
	0.2	0.251	0.28	11	0.2	0.227	0.23	1	0.2	0.336	0.24	-24
	0.4	0.472	0.55	15	0.4	0.418	0.42	0	0.4	0.529	0.43	-21
谷物(小麦)	0	0.014	0.02	—	0	0.013	0.06	—	0	0.039	0.05	—
	0.2	0.212	0.25	16	0.05	0.048	0.08	50	0.1	0.163	0.13	-23
	0.5	0.569	0.63	10	0.1	0.109	0.14	25	0.2	0.324	0.31	-4
	1.0	1.158	1.22	5	0.2	0.216	0.22	2	0.4	0.677	0.54	-23
肉类(猪、羊、牛肉混合)	0	0.003	0.02	—	0	0.005	0.02	—	0	0.089	0.03	—
	0.2	0.346	0.39	12	0.1	0.136	0.15	10	0.1	0.170	0.11	-43
	0.5	0.818	0.75	-9	0.2	0.324	0.30	-8	0.2	0.283	0.22	-25
	1.0	1.224	1.17	-5	0.4	0.456	0.42	-8	0.4	0.424	0.38	-11
水产类(虾、螃蟹、鱼肉混合)	0.0	0.011	0.01	—	0	0.011	0.03	—	0	0.088	0.05	—
	0.05	0.063	0.09	35	0.1	0.115	0.13	12	0.25	0.338	0.29	-15
	0.1	0.126	0.18	35	0.2	0.231	0.28	19	0.5	0.741	0.61	-19
	0.2	0.278	0.32	14	0.4	0.518	0.51	-2	1.0	1.132	1.17	3

注:—表示所测元素低于检出限时未计算相对相差

#### 2.5 实际样品快速筛查应用

为更好评价本方法在快速筛查方面应用的有效性,分别制备豆类(160个)、谷物(240个)、肉类(200个)和水产品(200个)标准添加样品(0.5、1、2倍标准限量值水平,ICP-MS方法定值),然后采用 XRF 方法进行快速检测,分析结果如表 5 所示,除谷物中 Cd 元素、肉类中 Pb 元素(8%)和水产品中

As 元素(12.7%)的假阳性率稍高外,其他食品中 As、Cd、Pb 元素的假阳性率和假阴性率均低于 5%。

#### 3 结论

本文通过对压片制样的破碎目数、压片压力、保压时间、取样量等参数的优化,利用单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪与快速基本参数法,

表5 不同种类食品样品快速筛查结果汇总表/%

Table 5 Summary of rapid screening results for different foods/%

食品种类	统计数据	As	Cd	Pb
豆类	假阳性率	2.5	0	0
	假阴性率	0	1.3	2.5
谷物	假阳性率	0	6.7	3.3
	假阴性率	1.4	4.2	4.2
肉类	假阳性率	0	0	8.0
	假阴性率	0	0.7	0
水产类*	假阳性率	12.7	0	0
	假阴性率	0	1.3	0

注: \* 水产类 As 元素的限值以 0.1 mg/kg 进行统计分析

建立了快速检测不同食品类型样品中砷、镉和铅元素含量的方法。该方法得到的 As、Cd 和 Pb 检出限分别为:0.07、0.06、0.07 mg/kg, 能够满足国标 GB 2762—2017 中规定的绝大多数食品种类的限量要求。本研究考察了标准样品和实际加标样品的测试结果比较, 表明该方法可以用于实际样品的快速分析, 分析准确度较高。该方法操作简便、快速, 可以满足现场快速筛查分析的要求, 为后续开展 X 射线荧光光谱法在食品重金属元素快速检测应用研究工作奠定了良好基础。

## 参考文献

[1] 廖淑琴. 食品安全中重金属检测方法及应用研究[J]. 技术与市场, 2019, 26(5): 118-119.

[2] YIN J J, WANG L, LIU Q, et al. Metal concentrations in fish from nine lakes of Anhui Province and the health risk assessment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(16): 20117-20124.

[3] 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 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[4] 颜培珍. 原子吸收光谱法在食品重金属检测中的应用[J]. 中国食品, 2021(11): 58-59.

[5] 郑坚强, 刘彬, 司俊玲, 等. ICP-MS 与 GF-AAS 测定饮用水中镍、铬、镉、铅含量的对比分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(6): 140-145.

[6] IVERSON J L. Laboratory Techniques in Food Analysis [J]. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 2020(6): 6.

[7] 杨新涛. 食品中重金属元素检测方法研究进展[J]. 现代食品, 2021(5): 212-214.

[8] 陈艳, 袁婷婷. 食品中重金属元素检测方法研究进展[J]. 食品安全导刊, 2020(9): 175.

[9] 王百川, 傅泽田, 张小栓, 等. ICP-MS 检测海藻类食品中重金属铅[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 311-315.

[10] BORBA W, SILVA J, KEMERICH P, et al. Analysis of chemical features of a soil used as landfill: Using the X-ray fluorescence (XRF) technique [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2020, 231(6): 1-12.

[11] 王世芳, 韩平, 王纪华, 等. X 射线荧光光谱分析法在土壤重金属检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4394-4400.

[12] 邢荣禧, 胡文友, 何跃, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法 (PXRF) 在矿区农田土壤重金属快速检测中的应用研究[J]. 土壤, 2015, 47(3): 589-595.

[13] LEE H, CHOI Y, SUH J, et al. Mapping copper and lead concentrations at abandoned mine areas using element analysis data from ICP-AES and portable XRF instruments: A comparative study [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2016, 13(4): 384.

[14] GUPTA S, SONI P, GUPTA A K. Optimization of WD-XRF analytical technique to measure elemental abundance in PM<sub>2.5</sub> dust collected on quartz-fibre filter. Atmospheric Pollution Research, 2021, 12(3): 345-351.

[15] 刘菊琴, 李小莉. 波长与能量色散复合型 X 射线荧光光谱仪测定海洋沉积物、水系沉积物、岩石和土壤样品中 15 种稀土元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(5): 7-12.

[16] 韩伟丹, 杜祯宇, 任立军, 等. 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱测定土壤样品中镉等元素方法性能评估[J]. 冶金分析, 2021, 41(8): 22-33.

[17] 骆倩, 张谷平, 赵美凤, 等. X 射线荧光光谱法测定稻谷中镉、铅和无机砷. 粮油食品科技, 2016, 24(4): 64-70.

[18] ROMERO-DÁVILA E, MIRANDA J, PINEDA J C. X-Ray fluorescence analysis of Mexican varieties of dried chili peppers [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 93: 103592.