

X - 射线荧光光谱法快速测定 粮食中镉含量

杨学文

(江西省粮油质量监督检验中心,江西 南昌 330046)

摘要:探讨了X-射线荧光光谱法快速测定粮食中镉含量的效果,并将这种方法与石墨炉原子吸收光谱法进行比较。结果表明,X-射线荧光光谱法镉检出限为0.026 mg/kg;定量限为0.061 mg/kg;仪器准确性、重复性以及稳定性均符合要求;台间差无显著性差异。X-射线荧光光谱法简单、操作方便、灵敏度高、无环境污染。可应用于现场收购,及时将镉超标粮食与非超标粮食分类存放,防止二次污染,对确保粮食质量安全具有重要意义。

关键词:X-射线荧光光谱法;石墨炉原子吸收;镉

中图分类号:TS 207.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)03-0062-03

Rapid determination of cadmium content in grain by X-ray fluorescence spectrometry

YANG Xue-wen

(Jiangxi Grain and Oil Quality Supervision and Inspection Center, Nanchang Jiangxi 330046)

Abstract: The effect of rapid determination of cadmium content in grain by X-ray fluorescence spectrometry was discussed, which was compared with that by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The result showed that the detection limit was 0.026 mg/kg and limit of quantitation was 0.061 mg/kg; all of the accuracy, repeatability and stability of the instrument conformed to the requirements; there were no significant differences between measurement stations. The method is simple, convenient, with high sensitivity and without environmental pollution, and is suitable for grain depots to store grain with cadmium content over standard and non over standard separately when loading grain in order to prevent secondary pollution, which is of great significance to ensure food quality and safety.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); cadmium (Cd)

稻米是世界三大粮食作物之一。中国年产稻米近2亿t,65%的中国人以稻米为主食,国家标准^[1]规定大米中镉含量不能超过0.2 mg/kg。2007年国土资源部曾公开表示,中国每年有1200万t粮食受到重金属污染,直接经济损失超过200亿元。中国稻米重金属污染以南方籼米为主,主要在湖南、江西等省份。残留于粮食及其制品中的镉被摄入人体后,约有1%~6%被吸收,具体吸收率可因其在食物中存在的形式而异,同时还与膳食中蛋白质、维生素D和钙的含量有关。以氯化镉、硝酸镉形式存在的镉易溶于水,碳酸镉难溶于水。易溶于水的镉盐对人体毒性较大,进入人体内的镉容易在体内蓄积,主

要蓄积于肾脏,其次为肝、胰、主动脉、心、肺等,还会引起消化道黏膜的刺激,出现恶心、呕吐、腹泻、腹痛、抽搐等症状,这种经消化道吸收引起的镉慢性中毒最容易损伤人的肾、脾、肝脏等器官,还会引发贫血、生殖功能下降等问题。长期摄入镉污染食品,会造成镉在体内蓄积,导致骨软化症,周身疼痛,被称为“痛痛病”。镉本身也是致癌物之一,能引起肺、前列腺和睾丸的恶性肿瘤。因此,准确地测定大米中的镉含量具有重要的意义。

目前,国内外对食品中镉的检测方法主要有分光光度法、石墨炉原子吸收光谱法、电化学分析法等,这些检测方法由于仪器、环境、人员素质条件的限制,一般都是在实验室中进行实验,还没有一种简便快捷的检测方法应用到现场检测,比如粮食收购

收稿日期:2015-10-09

作者简介:杨学文,1973年出生,男,高级工程师。

现场等。本实验选用 X-射线荧光光谱法快速测定粮食中镉,并与石墨炉原子吸收光谱法进行比较。

1 材料与方 法

1.1 原料与试剂

大米标准物质 GBW10045(湖南大米有证实物标准物质,镉认定值为 $0.19 \pm 0.02 \mu\text{g/g}$):中国计量科学研究院;镉标准溶液(浓度 $1\ 000 \mu\text{g/mL}$, GBW08619):中国计量科学研究院;硝酸、高氯酸(均为优级纯):西陇科学股份有限公司;混合酸(高氯酸:硝酸为 1:9)。

1.2 仪器设备

PinAAcle 900T 原子吸收分光光度计:美国 PE 公司;C-MAG HP 10 可调电热板:德国 IKA 公司;ZG35C 砬谷机:泽谷科技有限公司;LM3100 粉碎机:瑞典波通仪器公司;CIT-3000SMR 型 X-射线荧光分析仪:四川新先达公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备和定值

选择镉含量高和低的 大米样品两份,粉碎过 40 目筛,充分混匀后,用四分法缩分至 50 g 左右装袋,分别随机抽取 6 袋,采用国家标准^[2]第一法 石墨炉原子吸收光谱法,测定混合均匀度,测定结果符合均匀度的要求(表 1)。

表 1 混合均匀度测定结果

样品	重复测定次数	测定值/(mg/kg)	标准偏差	平均值/(mg/kg)	变异系数/%
高水平	1	0.630 1	0.024 1	0.668 9	3.6
	2	0.659 8			
	3	0.662 3			
	4	0.675 5			
	5	0.686 5			
	6	0.699 3			
低水平	1	0.002 8	0.001 0	0.003 3	30.0
	2	0.003 1			
	3	0.004 1			
	4	0.001 8			
	5	0.004 6			
	6	0.003 7			

表 2 样品镉含量定值结果

定值单位	低水平样品镉含量/(mg/kg)	高水平样品镉含量/(mg/kg)	备注
北京	0.004 4	0.781	方法检出线: 0.000 1 mg/kg
四川	0.003 3	0.669	
湖北	未检出	0.708	
湖南	0.008 4	0.703	
河南	未检出	0.82	
广东	0.006 2	0.741	
江西	0.004 2	0.756	
平均值/(mg/kg)	0.003 8	0.740	
标准偏差	0.003 1	0.051	
变异系数/%	81.2	6.9	

将制备好的样品分发至 7 家参与定值实验室,采用石墨炉原子吸收光谱法测定,测定结果符合石墨炉原子吸收光谱法规定的精密度要求(见表 2)。

1.3.2 验证用样品

1.3.2.1 国家有证实物标准物质

采用 GBW 10045 湖南大米有证实物标准物质,镉认定值为 $0.19 \pm 0.02 \mu\text{g/g}$ 。

1.3.2.2 四水平样品配制

以高镉水平样品和低镉水平样品的定值结果为基础,采用称量法(百分之一天平)各配制 100 g 样品。配制过程中采用逐级稀释搅拌和四分法反复混合均匀后,四分法缩分样品,验证用四水平样品由测试组采用石墨炉原子吸收光谱法进行确认。四水平样品配制见表 3,确认结果见表 4。

表 3 验证用四水平样品配制

样品编号	1#	2#	3#	4#
高水平	16	30	45	90
空白	84	70	55	60
配制浓度/(mg/kg)	0.122	0.225	0.335	0.446

表 4 国标法确认结果

测定次数	质控样品	1#	2#	3#	4#
1	0.184	0.125	0.210	0.324	0.472
2	0.202	0.126	0.206	0.316	0.437
3	0.193	0.128	0.215	0.343	0.430
4	0.195	0.13	0.214	0.328	0.425
平均值/(mg/kg)	0.194	0.127	0.211	0.328	0.441
配制值/(mg/kg)		0.122	0.225	0.335	0.446
配制值偏差/%		3.9	-6.6	-2.1	-1.1

1.3.3 测定方法

1.3.3.1 标准测定方法 称取粉碎均匀的样品 0.6 g 左右于聚四氟乙烯烧杯中,加入混合酸 10 mL,在电热板消解 2~3 h,直至消解完全,定容至 10 mL。上机测定采用石墨炉原子吸收光谱法测定。

1.3.3.2 X-射线荧光光谱法 将稻谷样品脱壳粉碎,过 40 目,混合均匀。先将仪器预热 30 min,取两份样品各 13 g,分别于压模器中,压制成直径 3 mm,厚度 0.5 mm 的两块圆片,将两片同时置于 X-射线荧光分析仪器检测池中测定,待 25 min 后于液晶屏上读取测定结果。

2 结果与分析

2.1 测试结果

2.1.1 方法检出限及定量限

通过对 20 个独立的样品空白进行测定,该方法检出限 LOD(以空白样品测定结果均值加 3 倍标准偏差计算),结果为 0.026 mg/kg,定量限 LOQ(以空

白样品测定结果均值加 10 倍标准偏差计算), 结果为 0.061 mg/kg。(见表 5)。

表 5 检出限及定量限

测定次数	测定值 / (mg/kg)	平均值 / (mg/kg)	标准偏差	检出限 / (mg/kg)	定量限 / (mg/kg)
1	0.006 92				
2	0.005 39				
3	0.007 59				
4	0.007 1				
5	0.010 03				
6	0.006 67				
7	0.006 72				
8	0.006 59				
9	0.010 1				
10	0.009 61	0.010 48	0.005 1	0.026	0.061
11	0.008 87				
12	0.010 09				
13	0.009 95				
14	0.010 66				
15	0.010 95				
16	0.010 73				
17	0.026 19				
18	0.018 75				
19	0.018 34				
20	0.008 27				

2.1.2 准确性

X-射线荧光法与国家标准方法分别对四水平样品和大米实物标准物质进行检测, 采用配对 t 检验法比较两种方法的检测结果是否存在显著性差异。经计算, 仪器的 $t_d = 0.79$, 查 t 分布表, $t_{0.05,9} = 2.262 2$, $t_d = 0.79 < t_{0.05,9} = 2.262 2$ 。说明本法测定结果与国家标准方法测定结果之间无显著性差异。

通过直接比较, 大米实物标准样的测定结果均未超出该有证实物标准物质的认定值范围。(见表 6)。

表 6 仪器准确性测定

样品编号	国标法测定值 / (mg/kg)	X 射线荧光法测定值 / (mg/kg)	差值 d_i	均值 \bar{d}	标准偏差 s_d	t_d	$t_{0.05,9}$
1	0.122	0.103	0.019				
	0.122	0.122	0				
2	0.225	0.241	-0.016				
	0.225	0.235	-0.01				
3	0.335	0.337	-0.002	-0.002 9	0.011 7	0.79	2.262 2
	0.335	0.349	-0.014				
4	0.446	0.435	0.010 5				
	0.446	0.44	0.005 5				
大米标物	0.19	0.203	-0.013				
	0.19	0.199	-0.009				

2.1.3 重复性

采用一台仪器设备, 6 次重复测定中等水平大米样品, 按照 GB/T 48892008 《数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验》中 7.1 单总体方差或标准差检验实施 χ^2 分布检验, 判断该方

法重复性测定标准差是否超过标准方法中规定的重复性要求, 同时采用 6 次测定极差与现有国家标准规定的 6 次测定重复性临界极差进行对照, 考察该方法的重复性。

计算结果为: 平均值 = 0.221 mg/kg, 标准偏差 $S = 0.012 5$, 极差 = 0.034。按 GB/T 5009.15 规定^[3], 该方法测定的重复性标准差和极差均没有超过标准规定的重复性要求(见表 7)。

表 7 重复性测定结果

测定次数	测定值 / (mg/kg)	平均值 / (mg/kg)	标准偏差 /s	X^2	$X_{0.95}^2(5)$	极差
1	0.242					
2	0.226					
3	0.225	0.221	0.012 5	3.11	11.070 5	0.034
4	0.208					
5	0.211					
6	0.215					

注: 标准规定: 相对偏差 $\leq 20\%$, 两次测定绝对差 $\leq 0.044 2/2.8 = 0.015 8$, 6 次测定的重复性临界极差 $CrR_{95}(6) = f(6) * 0.044 2/2.8 = 4.0 * 0.044 2/2.8 = 0.063$, 重复性标准差 $\delta = 0.044 2/2.8 = 0.015 8$, $X^2 = (n-1)s^2/\delta^2$, 根据 GB/T 4889-2008 数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验, 查附录 A 表 A.4 得到 $X_{0.95}^2(5) = 11.070 5$ 。

2.1.4 稳定性

采用一台验证用设备, 每小时测定阳性样品, 连续测定 12 个小时, 以该方法 12 个小时测定数据的标准差和极差是否超过标准方法中规定的重复性要求来考察设备稳定性。

测定结果见表 8, 平均值 = 0.440 mg/kg, 标准偏差 $s = 0.010 8$, 极差 = 0.037, 按 GB/T 5009.15 规定, 该方法测定的稳定性标准差和极差均没有超过标准规定的重复性要求。

表 8 稳定性测定结果

测定次数	测定结果 / (mg/kg)	平均值 / (mg/kg)	标准偏差 /s	变异系数 /%	X^2	$X_{0.95}^2(12)$	极差
1	0.430						
2	0.435						
3	0.440						
4	0.432						
5	0.441						
6	0.440						
7	0.428	0.440	0.010 8	2.4	1.454	21.026 1	0.037
8	0.434						
9	0.465						
10	0.458						
11	0.446						
12	0.443						
13	0.434						

注: 标准规定相对偏差 $\leq 20\%$, 两次测定绝对差 ≤ 0.088 , 13 次测定的重复性临界极差 $CrR_{95}(13) = f(13) * 0.088/2.8 = 4.7 * 0.088/2.8 = 0.148$, 重复性标准差 $\delta = 0.087 8/2.8 = 0.031$, $X^2 = (n-1)s^2/\delta^2$, 根据 GB/T 4889-2008 数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验, 查附录 A 表 A.4 得到 $X_{0.95}^2(12) = 21.026 1$ 。

(下转第 68 页)