

基于 X 射线荧光光谱法的稻米镉含量的快速测定

许艳霞^{1,2},倪小英^{1,2},陈志军^{1,2},邓志坚^{1,2},

梅广¹,洪玲¹,杨静¹

(1. 湖南省粮油产品质量监测中心,湖南长沙 410201;

2. 稻谷及副产物深加工国家工程实验室,湖南长沙 410201)

摘要:采用 X 射线荧光光谱法对稻米中的镉含量进行测定,研究了测定时间、样品质量、样品粉碎粒度对测定结果的影响。结果表明,样品质量和样品的粉碎粒度对测定结果无显著影响,测定时间影响测定结果的稳定性。当测量时间达到 720 s 时,直接采用稻米样品进行测定,可准确获得稻米的镉含量,测定结果与 AAS 一致。

关键词:镉;稻米;糙米;X 射线荧光法

中图分类号:TS 212.7 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2016)05-0062-03

Quick determination of Cd in rice based on X-ray fluorescence spectrometry

XU Yan-xia^{1,2}, NI Xiao-ying^{1,2}, CHEN Zhi-jun^{1,2}, DENG Zhi-jian^{1,2},

MEI Guang¹, HONG Ling¹, YANG Jing¹

(1. Hunan Grain & Oil Products Quality Supervision and Inspection Center, Changsha Hunan 410201;

2. National Engineering Laboratory for deep processing of rice and byproducts, Changsha Hunan 410210)

Abstract: The content of Cd in rice was determined by X-ray fluorescence spectrometer. The influence of detection time, sample quality and granularity of sample on the detection results was studied. The results showed that the detection results were not affected by the sample quality and granularity, while the stability of the detection results was affected by detection time. The content of Cd in rice sample can be detected accurately directly by XRF spectrometer with the detection time of 720 s, and the result was accordance with AAS.

Key words: cadmium; rice; brown rice; X-ray fluorescence method

稻米是我国的主要粮食作物,在人们的饮食中占有很大比重,因此,稻米的质量安全关系着千万人的健康问题。然而,随着工业化进程的加快,重金属污染,尤其是镉污染已成为影响稻米质量的关键因素^[1]。镉是人体非必需元素,具有较强的致癌、致畸作用^[2]。因此,研究稻米镉含量快速检测方法,有助于有效监控我国稻米的镉污染状况,防止镉污染稻米流入口粮市场,保障人民群众身体健康。

食品中镉的常用检测方法有石墨炉原子吸收光

谱法^[3],电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4]、电化学方法^[5]等。这些方法均需对样品进行前处理,将样品转化为溶液再进行测定。而样品前处理一般所用时间较长,处理过程需要使用强酸或强氧化剂,对人员和环境都会产生一定的危害。固体进样—原子荧光法^[6]也是目前研究较多的重金属检测方法。该方法不需样品前处理,检测速度较快,检测效率较高、准确性较好,但是称样量少,对称量准确度要求较高,仪器设备也较大,不适合在基层使用。

X 射线荧光光谱技术广泛应用于土壤、农产品、烟草、冶金等领域的重金属检测^[7-9],具有分

收稿日期:2016-01-15

基金项目:粮食公益性行业科研专项经费项目(201313005-03,201513006-4)

作者简介:许艳霞,1982年出生,女,副教授,博士。

析迅速、样品前处理简单、可分析元素多、光谱干扰少、试样形态多样性以及测定时的非破坏性等特点。本实验采用X射线荧光光谱法对稻谷样品中的镉含量进行快速测定,研究了测量时间、样品质量、样品粉碎粒度对测量结果的影响。同时对该方法的准确性、精密度、稳定性进行了考察,旨在为我国有效监控稻米镉污染状况提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

NX-100F 食品重金属检测仪:钢研纳克检测技术有限公司;BS124S 分析天平:北京赛多利斯仪器有限公司;AA7000 原子吸收分光光度计:日本岛津公司。

稻谷样品:从农户家购买。

1.2 样品处理

稻谷样品除去杂质后,用砻谷机脱壳制成糙米备用。

1.3 测定方法

将样品装入样品杯中,轻轻震动后,置于仪器测试位,关闭样品盖,点击软件开始按钮,测试开始,测试界面即显示测试时间和对应的样品镉含量。仪器测试条件:X光管激发电压:50 kV,电流:550 μ A,分析线: K_{α} 。

1.4 数据处理

采用 Excel 2000 和 SPSS 19.0 统计分析软件进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 测试条件的影响

2.1.1 测量时间的影响

该方法对样品中镉的测定结果与时间有关。从图1可看出,随着测定时间的延长,测定结果迅速降低,当测定时间达到300 s后,测定结果逐渐趋于稳定,且测定时间越长,测定结果的波动性越小。选

择不同的测定时间,对同一份样品进行6次重复测定,结果如图1、表1。结果表明,测定时间越长,测定精密度越高。当测定时间达到720 s后,6次测定结果的相对标准偏差为6.77%,基本能满足定量检测的需要。因此,综合考虑检测效率、检测准确性和检测精密度,选择720 s作为最终检测时间。

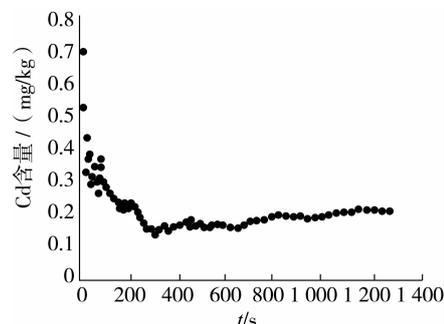


图1 测量时间的影响

表1 测定时间对 Cd 结果精密度的影响 mg/kg

测定时间 /s	测定次数						RSD /%
	1	2	3	4	5	6	
300	0.233	0.165	0.287	0.201	0.157	0.265	24.29
420	0.241	0.183	0.21	0.199	0.264	0.24	13.67
720	0.249	0.222	0.243	0.221	0.222	0.208	6.77
1 200	0.218	0.243	0.233	0.209	0.235	0.244	6.09
1 500	0.216	0.221	0.252	0.211	0.224	0.231	6.43

2.1.2 样品质量的影响

选择一组浓度分别为0.06、0.226、0.41 mg/kg的稻米阳性样品碾磨成20目粉末,作为测试样品,在样品质量分别为6、7.5、9、10、11 g时进行测试,每个样品在每种质量条件下重复测定3次,采用配对t检验考察样品在不同质量条件下的检测结果之间是否存在显著性差异,结果见表2。结果表明,在不同质量下,该组3个浓度梯度测试样品的测定结果间均无显著性差异,表明样品质量对检测结果无显著性影响。在实际测试过程中,不需精确称样量,只需量取的样品至样品表面超过样品杯的坡面即可。

表2 样品质量的影响

测定项目	质量/g				
	6	7.5	9	10	11
镉含量/(mg/kg)	0.046 ± 0.01a	0.049 ± 0.02a	0.042 ± 0.03a	0.045 ± 0.02a	0.041 ± 0.01a
	0.228 ± 0.01b	0.223 ± 0.01b	0.230 ± 0.03b	0.221 ± 0.02b	0.226 ± 0.02b
	0.376 ± 0.02c	0.383 ± 0.02c	0.377 ± 0.02c	0.378 ± 0.03c	0.390 ± 0.02c

注:表中为平均值 ± 标准差,不同质量的不同字母表示差异显著(P < 0.05)。下同。

2.1.3 样品粉碎粒度的影响

考查了样品粉碎粒度对该方法测定结果的影响。将同一份稻谷样品制备成4种不同的样品粒度,分别糙米粒、20目糙米粉、40目糙米粉和80目糙米粉,在相同的条件下测定,每种粒度的样品平行测定6次,结果见表3。结果表明,糙米粒及不同粒度的糙米粉的测定结果之间无显著性差异,说明样品的粉碎粒度对测定结果无显著影响。因此,该方法可直接使用粒状样品进行测定。

表3 样品粒度的影响

测定项目	样品粉碎粒度			
	米粒	20目	40目	80目
镉含量/(mg/kg)	0.261 ± 0.03a	0.261 ± 0.02a	0.259 ± 0.02a	0.263 ± 0.01a

2.2 定量测定

以720 s作为定量测定的时间,考察该方法直接测定糙米粒的检出限、准确性和重复性。

2.2.1 方法检出限

取空白糙米样品,在定量测定条件下重复测定20次,以20次测定结果的均值加3倍标准偏差计算检出限。结果该方法的检出限为0.046 mg/kg。

2.2.2 重复性

取浓度为0.26 mg/kg的糙米样品,在相同的条件下进行6次重复测定,计算6次测定结果的相对标准偏差为6.3%,说明该方法具有较好的重复性。

2.2.3 准确性

取6份不同浓度的糙米样品,分别采用该方法和石墨炉原子吸收光谱法进行测定,结果见表4。

表4 检测准确性

样品编号	原子吸收结果/(mg/kg)	X射线荧光结果/(mg/kg)	与原子吸收结果的相对误差/%
1	0.132	0.140	6.1
2	0.527	0.594	12.7
3	0.604	0.681	12.8
4	0.173	0.196	13.0
5	0.281	0.248	11.7
6	0.402	0.417	3.8

由表4可知,该方法与石墨炉原子吸收光谱法的检测结果基本一致,误差均在20%以内,说明该方法准确可靠。

3 结论

X射线荧光光谱法可在720 s内实现稻米及制品中镉含量的准确测定。该方法不需粉碎、消解等前处理,可直接以粒状样品进行测定。样品质量对该方法的测定结果无显著影响,因此,测定过程中不需对样品进行精确称量。该方法定量测定的检出限为0.046 mg/kg,测定结果准确可靠,重复性好。与原子吸收光谱法相比,该方法大大节省了检测时间,提高了检测效率。

参考文献:

[1]周禄斌,张蒙.食品中常见重金属污染的现状与防控措施[J].海峡预防医学杂志,2013,19(1):15-17.

[2]Cheng F, Zhao N, Xu H, Li Y, Zhang W, Zhu Z, Chen M. Cadmium and lead contamination in japonica rice grains and its variation among the different locations in southeast China[J]. Sci Total Environ, 2006, 359: 156-166.

[3]曹珺,赵丽娇,钟儒刚.原子吸收光谱法测定食品中重金属含量的研究进展[J].食品科学,2012,33(7):304-309.

[4]Curdová E, Vavrušková L, Suchánek M, et al. ICP-MS determination of heavy metals in submerged cultures of wood rotting fungi [J]. Talanta, 2004, 62(3): 483-487.

[5]王正玮,高云涛,王振峰,等.镉在羧基化石墨烯电极上的电化学研究[J].化学研究与应用,2003,15(8):1078-1084.

[6]王昌钊,冯礼,郑逢喜.固体进样原子荧光用于测量苹果及苹果粒中的镉[J].现代科学仪器,2012(6):144-150.

[7]刘燕德,万常澜,孙旭东,等.X射线荧光光谱技术在重金属检测中的应用[J].激光与红外,2011,41(6):605-611.

[8]陆安祥,王纪华,潘立刚,等.便携式X射线荧光光谱测定土壤中Cr, Cu, Zn, Pb和As的研究[J].光谱学与光谱分析,2010,30(10):2848-2852.

[9]高树峰,张海岩,张玉平,等.X射线荧光光谱法测定氯化钒铁中铁、钒、硅的含量[J].理化检验(化学分册),2014,50(6):27-