

悬浮液进样-全反射 X 射线荧光光谱法测定食品中的多无机元素

高捷, 盛成, 朱月琴, 董敏, 钱荣, 卓尚军*

中国科学院上海硅酸盐研究所无机材料分析测试中心, 上海 200050

摘要 对于食品中多无机元素的检测控制急需一种样品前处理简单快速、检出范围广的分析方法, 因此通过考察不同分散剂、颗粒粒径大小、悬浊液中样品质量浓度以及内标元素对全反射 X 射线荧光光谱法测试结果的影响, 建立了快速、便捷的悬浮液进样-全反射 X 射线荧光光谱法测定食品中多无机元素的方法。实验结果表明: 去离子水(Milli-Q water), 聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)和硝酸三种不同分散剂中, 光学显微镜下形貌上 Milli-Q water 和 Triton X-100 作分散剂较 HNO_3 样品分散更均匀, Milli-Q water 作分散剂其测量结果较 Triton X-100 更准确; 试样经研磨, 并用激光衍射粒度分析仪测定试样研磨前后的颗粒粒径大小, 发现平均颗粒粒径小的样品全反射 X 射线荧光光谱法测试结果准确度更高; 称取不同量样品于相同量分散剂中, 看出随着悬浮液中样品质量浓度增加, 回收率会增大或降低; 实验中分别应用 Ga 或 Se 为内标元素定量分析 GBW08571 贻贝样品, 但是由于所测元素 As 和 Se 是相邻元素, 引起谱线重叠, 进而 Se 为内标元素会影响 As 元素定量分析的准确度, 因此为避免内标元素对测量元素产生谱线干扰, 实验中选择 Ga 为内标元素。用该方法测定了四个有证标准物质(食品类), 四个标准物质中无机元素的测量值和标准值比较, 大多元素(除 Ca 元素)回收率集中在 80%~120% 间, RSD 小于 15%, 且对于不同含量范围的元素, 用该方法测定均能获得可靠的测试结果, 相对于需消解的电感耦合等离子体原子发射光谱法和质谱法的方法, 用悬浮液制样-全反射 X 射线荧光分析测定食品中的多元素更快速、便捷。

关键词 全反射 X 射线荧光光谱(TXRF); 食品; 无机元素; 悬浮液

中图分类号: O655 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0945-05

引言

食品中无机元素的检测控制对评价食品的营养价值、食品品质控制和保障食品安全至关重要^[1]。目前, 国内外对食品中无机多元素的分析方法主要有: 电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES)和电感耦合等离子质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等。以上分析方法对于固体类食品应用时都需要采用传统的湿式消解、压力消解罐消解、干法灰化消解或微波消解等样品前处理方法, 这样的分析方法具有样品前处理耗时长、试剂用量大、易污染、待测元素易损失的缺点。此外, 同一类食品中不同元素的含量一般在 $1\ 000 \sim 0.000\ 1\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围, 同一类食品中同一元素的含量跨度范围也较大^[2]。基于此, 对于食品中

多无机元素的检测控制急需一种样品前处理简单快速、检出范围广的分析方法。

全反射 X 射线荧光(TXRF)是将少量溶液或悬浮液放在作为样品支撑的光学平面, 液体蒸发后, 残留物(薄膜样品)在固定的小于 0.1° 的掠射角下被激发产生荧光, 其特征辐射用探测器记录成能量色散谱。近年来 TXRF 已应用于建筑材料^[3]、血液^[4]、化合物^[5]、植物^[6]、人体组织^[7]、放射性元素^[8]、酒类^[9-10] 饮品等方面。更由于对于固体或粉末样品 TXRF 无需消解, 可悬浮液直接进样这一优势, 已成功应用在膏霜类化妆品中的铅、砷和汞的测定^[11]; 土壤中 Al, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Zn, Cu 和 Sr 元素的测定^[12]。本实验中采用悬浮液进样-全反射 X 射线荧光光谱法分析食品中的多无机元素, 食品样品采用分散剂分散后, 加入内标元素混匀, 在石英载体上干燥后形成薄膜样品就直接用全反射 X 射线荧光光谱分析测定。

收稿日期: 2019-01-27, 修订日期: 2019-04-15

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ050076), 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(Y87YQ2120G), 上海烟草集团有限责任公司烟草行业卷烟烟气重点实验室开放性课题资助

作者简介: 高捷, 女, 1985年生, 中国科学院上海硅酸盐研究所无机材料分析测试中心工程师 e-mail: gaojie@mail.sic.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: sjzhuo@mail.sic.ac.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

S2 PICOFOX 型全反射 X 射线荧光光谱仪(德国 Bruker AXS 公司), Mo 靶 X 光管, 测量电压 50 kV, 测量电流 0.6 mA, Ni/C 单色器(17.5 keV), XFlash Si 漂移探测器, 能量分辨率 < 150 eV (Mn K α), 分析谱线 Y 元素前的(原子序数 < 39)均为 K 线系, Y 元素后的(原子序数 > 39)均为 L 线系; 样品载体(直径 30 mm, 厚度 3 mm 的石英玻璃圆片, 德国 Bruker AXS 公司)。

Ga, Se 单元素标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 国家标准物质研究中心), Triton X-100, HNO₃ (优级纯, 国药集团化学试剂有限公司), GBW08571 贻贝和 GBW07605 茶叶(国家标准物质研究中心)、NIST SRM1577C 牛肝(美国国家标准与技术研究所)、NMRJ CRM7532-a 糙米(日本国家计量院), 实验用水为符合实验室用水一级标准的去离子水(使用 MILLIPORE 公司生产的 Elix 型纯水仪制备, Milli-Q water)。

1.2 方法

分别称取一定量试样、10~30 mg 单元素标准溶液(内标元素)、5.00 g 分散剂于 10 mL 离心管中, 后将固体悬浮

混合液超声 20 min, 涡旋振荡 20 min, 使得样品颗粒在溶液中分布均匀, 边振荡边移取 10 μL 悬浊液滴到样品载体上, 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 10 min, 待测。其中每一个样品制备 2 个悬浮液, 同时每一份悬浮液制备 3 个薄膜平行样品。测量时间为 1 000 s, 每个样品重复测量 3 次。为了考察测量结果和标准值之间的一致性和准确性, 用回收率(RR, %)评估: $c(\text{Ni})$ 表示测量值, $c(\text{T})$ 表示标准值

$$RR = \frac{c(\text{Ni})}{c(\text{T})} \times 100 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 样品

使用表面活性剂溶液制备悬浮液可以使悬浮液均匀性更好^[13-14], 也有报道使用稀硝酸分散固体样品可得到较好的实验效果, 因此选用三种不同分散剂: Milli-Q water, 1% Triton X-100, 3 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ HNO₃ 分别制备成三种不同悬浮液考察不同分散剂对 TXRF 测试结果的影响。图 1 是三种不同悬浮液沉积在石英载体上的光学显微镜图: HNO₃ 作分散剂下沉积薄膜较厚, 分散效果最差, Milli-Q water 和 1% Triton X-100 分散效果较为均匀。

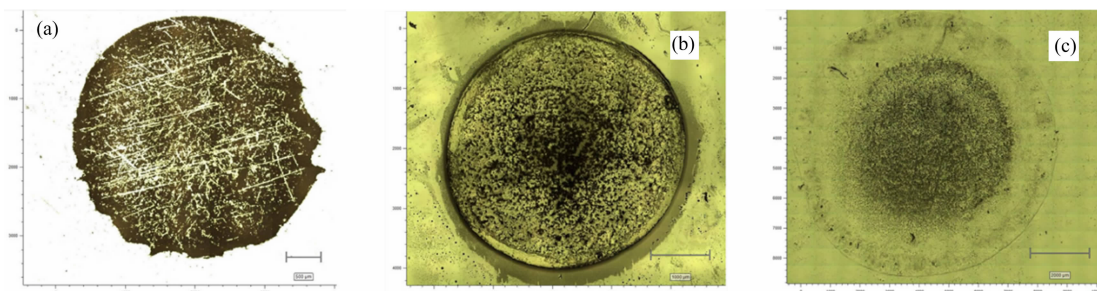


图 1 不同分散条件下的光学显微镜图

(a): Milli-Q water; (b): 3 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ HNO₃; (c): 1% Triton X-100 作分散剂

Fig. 1 The optical micrograph using different dispersing agent

(a): Milli-Q water; (b): 3 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ HNO₃; (c): 1% Triton X-100

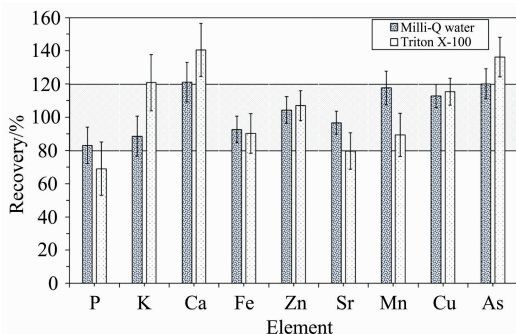


图 2 GBW08571 样品使用 Milli-Q water 和 1% Triton X-100 其 TXRF 测量结果准确度的比较

Fig. 2 The influence of Milli-Q water and 1% Triton X-100 on the recovery rate and RSD of each element in GBW08571

然后考察了 Milli-Q water 和 1% Triton X-100 对 GBW08571 样品分散效果的差别, 图 2 是分别使用 Milli-Q water 和 1% Triton X-100 制备成不同悬浮液后用 TXRF 测试的结果: 使用 Milli-Q water 的回收率在 83%~120% 间, RSD 在 7%~12% 间, 而使用 Triton X-100 的回收率在 69%~136%, RSD 在 8%~16% 间, 应用 Milli-Q water 作分散剂其 TXRF 测量结果更准确, 所以在本实验中选择 Milli-Q water 作分散剂。

2.2 样品颗粒粒径及悬浊液中样品质量浓度

GBW08571 样品颗粒粒径大小平均值为 $D_v(D_v(10), D_v(50), D_v(90))$ 的平均值): 72.8 μm (Mastersizer-3000 激光衍射粒度分析仪测定), 对 GBW08571 贻贝样品研磨, 研磨后的 GBW08571 样品颗粒粒径平均值 D_v (平均)为: 16.6 μm 。比较经研磨前后 GBW08571 样品中各元素的回收率发现: 研磨后的各个元素的回收率在 83%~120% 间, 研磨前的各个

元素的回收率在 79%~130% 间, 平均颗粒粒径小的样品测试准确度更高, 采用悬浮液制样时, 为了获得 TXRF 可靠的分析结果, 需要确保样品平均颗粒粒径较小。

图 3 是分别称取 10, 20, 50 mg GBW08571 贻贝样品于 5.00 g 去离子水中各元素的测试回收率, 看出随着悬浮液中样品质量浓度增加, 回收率会增大或降低。而当使用少量 (10 mg) 的样品时, 回收率在 79%~121% 间波动; 当使用 50 mg 样品时, 回收率在 77%~140% 间波动, 可能有两方面原因: 一是悬浮液中样品质量浓度增加影响了分散效果, 二是在全反射条件下, 样品必须作为薄层沉积在反射载体上, 50 mg 样品使得反射载体上的样品太厚进而影响测试的准确性。鉴于以上情况, 并考虑到样品量太少会影响 GBW08571 贻贝样品中某些元素的检出限, 用量为 20 mg 贻贝样品用于进一步的实验。

2.3 定量分析

TXRF 定量分析采用内标法, 一般是在待测样品中加入一种待测样品中没有的元素, 本实验中分别应用 Ga 或 Se 为内标元素定量分析 GBW08571 贻贝样品, 结果见表 1: 各个元素 (除 As 元素外) 应用 Ga 或 Se 为内标元素定量分析的测

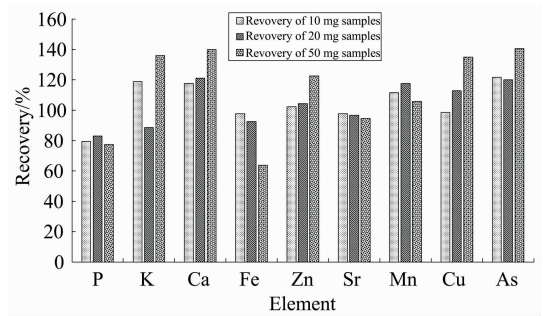


图 3 10, 20, 50 mg GBW08571 样品中各元素的回收率
Fig. 3 The recovery rate of each element in different amounts of GBW08571

试值和回收率没有太显著的差异。但是对于 As 元素, 应用 Ga 为内标元素的回收率为 120%, Se 为内标元素的测定回收率为 171%, As 和 Se 是相邻元素, 容易引起谱线重叠, 谱线重叠使得 SPECTRA 7.0 在谱峰拟合过程误差较大, 进而影响 As 元素定量分析的准确度, 因此本实验中选择 Ga 为内标元素。

表 1 不同内标元素定量分析 GBW08571 贻贝样品的测试结果

Table 1 Quantitative analysis of GBW08571 samples with different internal standard elements

Elements	Concentration of elemental/(mg · kg ⁻¹)		Recovery/%	
	Internal standard element (Se)	Internal standard element (Ga)	Internal standard element (Se)	Internal standard element (Ga)
P	1.10*	1.12*	81.5	83.5
K	0.43*	0.37*	100.7	88.6
Ca	0.09*	0.13*	81.8	121.1
Mn	9.1	12.0	89.2	117.6
Fe	214.5	204.6	97.0	92.6
Cu	8.6	8.7	111.2	112.8
Zn	134.2	144.0	97.3	104.4
As	10.4	7.3	170.5	120

注: * 元素单位为 %

2.4 食品标样测量

四种食品标样中多种无机元素按照 1.2 的方法测量, 测试结果见表 2, Mn 在这四个标样中的含量从 1 240~10.2 mg · kg⁻¹, TXRF 测试结果回收率 101%~118%, RSD 7%~10%, Cu 含量从 275~4.07 mg · kg⁻¹, TXRF 测试结果回收率 89%~120%, RSD 5%~7%, 对于不同含量范围的元素, 用本方法测定均能获得可靠的测试结果。四个标样中各个元素的测量值和标准值比较, SRM1577C 和 CRM7532-a 中 Ca 的回收率是所测元素中回收率和 RSD 中较大值, K, Ca 和 P 属于轻元素, 轻元素本身荧光产额较低, 在空气氛围条件下, 又极易衰减, 并且在 TXRF 中在 2~4 keV 间, 有载体 Si 的 K α 谱线、靶材 Mo 和其他元素的 L α 谱线, 谱峰重叠严重, 且四种标样中 SRM1577C 和 CRM7532-a 中 Ca 含量较低, 所以测量误差较大。此外 AsK α (10.543 keV) 和 Pb L α (10.549 keV), TiK α (4.51 keV) 和 Ba L α (4.46 keV) 也发生了谱峰重叠, 对这些元素的测定结果造成一定影响。但是大

多元素回收率集中在 80%~120% 间, RSD 小于 15%, 说明应用悬浮液进样-TXRF 分析食品中的多无机元素能够获得可靠的测试结果, 且和其他需消解的分析方法相比, 本方法制样简单快速, 前处理耗时短、试剂用量少等优势。

3 结论

建立了悬浮液进样—全反射 X 射线荧光光谱法测定食品中的多无机元素的方法, 该方法简单可靠: 采用 Milli-Q water 作分散剂, 样品分散较均匀, 其 TXRF 测量结果更准确。平均颗粒粒径小的样品 TXRF 测试结果准确度更高, 随着悬浊液中样品质量浓度增加会影响分散效果。由于元素间的相互影响即谱线重叠, 在内标元素选择上要避免内标元素对测量元素产生影响, 以免影响测量结果。对于不同含量范围的元素, 用本方法测定均能获得可靠的测试结果。四个标样中各个元素的测量值和标准值比较, 大多元素 (除 Ca 元

表 2 标样测量结果

Table 2 The results of standard sample by TXRF

Element	Sample	Certified values /(mg · kg ⁻¹)	Internal standardization /(mg · kg ⁻¹)	Recovery /%	RSD /%
K	GBW08571	0.42 *	0.37 *	88	12
	GBW07605	1.66 *	1.71 *	103	10
	SRM1577C	1.02 *	1.20 *	118	14
Ca	GBW08571	0.11 *	0.13 *	121	12
	GBW07605	0.43 *	0.40 *	93	8
	SRM1577C	131	165	126	18
P	CRM7532-a	114	143	125	15
	GBW08571	1.35 *	1.12 *	83	11
	GBW07605	2.840	2.385	84	9
Mn	SRM1577C	1.18 *	0.99 *	84	13
	GBW08571	10.2	12.0	118	10
	GBW07605	1.240	1.317	106	7
Fe	SRM1577C	10.5	10.8	103	9
	CRM7532-a	27.6	28.0	101	7
	GBW08571	221	205	93	8
Cu	GBW07605	264	266	101	5
	SRM1577C	197	220	112	7
	CRM7532-a	12.4	13.6	110	5
Zn	GBW08571	7.7	8.7	113	7
	GBW07605	17.3	20.4	118	5
	SRM1577C	275	244	89	6
Rb	CRM7532-a	4.07	4.93	120	5
	GBW08571	138	144	104	8
	GBW07605	26.3	30.1	114	4
Ni	SRM1577C	181	213	118	7
	CRM7532-a	29.2	33.6	115	7
	GBW07605	74.0	75.4	101	5
As	SRM1577C	35.3	34.4	97	8
	GBW07605	4.6	5.3	115	4
Pb	GBW08571	6.1	7.3	120	9
	GBW07605	4.4	3.6	82	8
Sr	GBW08571	12.8	12.4	97	7
	GBW07605	15.2	13.6	89	6
Ti	GBW07605	24.4	20.8	85	8
Ba	GBW07605	58.7	47.8	81	9

注: * 元素单位为%

素)回收率集中在 80%~120%间, RSD 小于 15%。相对于需消解的电感耦合等离子体原子发射光谱法和质谱法的方法, 用悬浮液制样-全反射 X 射线荧光分析测定食品中的多

元素更快速、便捷, 更有利于对食品中多无机元素进行及时的检测控制。谱线重叠对测试结果的准确性有一定影响, 应做进一步研究, 提高测量结果的准确度。

References

- [1] ZHAO Zhi-yang, ZHANG Zhi-wei, WANG Zhong, et al(张志杨, 张志薇, 王 仲, 等). Current Biotechnology(生物技术进展), 2016, 6: 406.
- [2] Directory I N D. Canadian Nutrient File, 2010.
- [3] Cristina G F, Maite M, Eva M, et al. Spectrochimica Acta Part B, 2018, 143: 18.
- [4] Magdalena C, Sarah B, Lutz S. Perspectives in Science, 2015, 3: 32.
- [5] Ramón F R, M J R, E J F K. Spectrochimica Acta Part B, 2018, 149: 107.
- [6] Inmaculada D L C, Marta C, Noelia C, et al. Food Chemistry, 2013, 138: 234.
- [7] Paweł M W, Sławomir B, Mateusz C, et al. Talanta, 2017, 162: 654.

- [8] Tsugufumi M, Yukie I, Kota I, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2018, 149: 35.
- [9] Ednilton M G, Clésia C N, Roberta P M, et al. *Talanta*, 2017, 174: 274.
- [10] Siviero G, Cinosi A, Monticelli D, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2018, 144: 15.
- [11] WANG Qian, ZHENG Lin, REN Fei, et al(王 谦, 郑 琳, 任 飞, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2018, 46(4): 517.
- [12] Espinoza-Quñones F R, Módenesa A N, et al. *Applied Radiation and Isotopes*, 2018, 137: 80.
- [13] De La Calle I, Cabaleiro N, Romero V, et al. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 90: 23.
- [14] Bahadir Z, Bulut V N, Hidalgo M, et al. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 107: 170.

Inorganic Multi-Element Analysis of Foodstuff by Means of Low Power Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry Using Suspension Sampling

GAO Jie, SHENG Cheng, ZHU Yue-qin, DONG Min, QIAN Rong, ZHUO Shang-jun*
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

Abstract A simple, rapid and wide-ranging analytical method is urgently needed for the detection and control of inorganic multi-element in foodstuff. Therefore, in this work, an analytical methodology using suspension sampling in combination with a low power benchtop total reflection X-ray fluorescence (TXRF) system has been developed for multi-elemental analysis of foodstuff samples. The effect of different dispersants, particle size, sample mass concentration in suspension and internal standard elements on the total reflection X-ray fluorescence spectrometry was investigated. The Milli-Q water, Triton X-100 and nitric acid were chosen for dispersants, under optical microscope Milli-Q water and Triton X-100 were more uniform than HNO₃ in morphology, and Milli-Q water was more accurate than Triton X-100 in measuring results by TXRF. Laser diffraction particles were used to determine the particle size before and after grinding, and it was found when the average particle size was small, the results of TXRF were more accurate. Different samples were weighed in the same amount of dispersant, and the dispersion effect and test accuracy would be affected with the increase of the sample mass concentration in the suspension. Ga or Se was used as internal standard elements for quantitative analysis of GBW0857 in the experiment, but because the measured elements As and Se are adjacent elements, which cause overlap of spectral lines, and then Se as internal standard elements would affect the accuracy of quantitative analysis of As elements, in order to avoid the interference of internal standard elements on the measured elements, Ga was selected as internal standard elements in this experiment. An easy and rapid sample preparation consisting in suspending 20 mg of sample in de-ionized water showed to be the most suitable for this kind of samples. Four certified reference materials in foodstuff were employed for the quantitative determination of the inorganic elements. The recovery rate of most elements (except some elements) was concentrated in the range of 80% to 120%, and the RSD was less than 15%. Compared with the methods of ICP-AES and ICP-MS, the method of suspension sample preparation-total reflection X-ray fluorescence analysis is faster and more convenient.

Keywords Total reflection X-ray fluorescence (TXRF); Foodstuff; Inorganic multi-element; Suspension

(Received Jan. 27, 2019; accepted Apr. 15, 2019)

* Corresponding author