

单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法检测蔬菜中 多种重金属元素

石洪玮^{1,2}、刘晓静³、刘贵巧^{1*}、徐东辉^{4*}、毛雪飞^{2*}

(1.河北工程大学, 河北省邯郸市 056038; 2.中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所/农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心, 北京 100081; 3.北京安科慧生科技有限公司, 北京 101102; 4.中国农业科学院蔬菜花卉研究所/农业农村部蔬菜质量安全控制重点实验室, 北京 100081)

摘要 为实现蔬菜中多种元素的快速检测, 利用单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪 (MW-EDXRF), 建立了蔬菜中 As、Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn、Rb、Mn 等元素的快速检测方法。对 XRF 的激发时间、载样量、样品压片等条件进行了优化, 结果显示当累积激发时间达到 600 s、载样量为 2 g、样品压片 15 Mpa 保持 60 s 时, 可以实现 XRF 最优检测性能。在最优条件下, As、Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn、Rb、Mn 的检出限 (LOD) 分别为 0.07 mg/kg、0.07 mg/kg、0.07 mg/kg、0.32 mg/kg、0.32mg/kg、1.2 mg/kg、0.4 mg/kg、0.08 mg/kg、0.3 mg/kg; 对菠菜、葱、胡萝卜、豆角、番茄、姜、空心菜、莲藕、芹菜、蒜等蔬菜样品测定 11 次的相对标准偏差 (RSD) 在 3%~10%, 表明方法具有良好的精密度; 测定 5 种蔬菜基体标准物质的回收率在 93%~119%, 与微波消解电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定结果对比的线性回归系数 (R^2) >0.99 (Cu 的 $R^2=0.9838$), 表明方法具有良好的检测准确度。同时, 该仪器仅有不到 10 kg, 不需要样品消解处理, 检测时间在 10 min 左右, 非常适合蔬菜多种重金属的现场快速筛查。

关键词 X 射线荧光光谱法; 单波长激发; 蔬菜; 重金属; 多元素同测

Determination of heavy metals in vegetables by single wavelength excitation-energy dispersive X- ray fluorescence spectrometry

Shi Hongwei^{1,2}, Liu Xiaojing³, LIU Guiqiao¹, XU Donghui⁴, MAO Xuefei²

(1. Hebei University of Engineering, Handan 056038, China;

2. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Supervision and Inspection Center for Quality and Safety of Agro-products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China;

3. Beijing Anke Huisheng Technology Co., LTD., Beijing 101102, China;

4. Institute of Vegetables and Flowers, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Vegetables Quality and Safety Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing, 100081)

Abstract In this work, to fulfill the rapid detection of multi-elements in vegetable samples, a rapid detection method for As, Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Mn in vegetables was established using a monochromatic wavelength excitation-energy dispersion X-ray fluorescence spectrometer (MW-

EDXRF). Herein, the excitation time, sample size, and sample tableting conditions were optimized for the MW-EDXRF. Under the optimal conditions, i.e. total 600 s excitation and 15 Mpa tableting with 60 s for 2 g powered vegetable sample, the detection limits (LODs) of As, Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb and Mn were 0.07 mg/kg, 0.07 mg/kg, 0.07 mg/kg, 0.32 mg/kg, 0.32 mg/kg, 1.2 mg/kg, 0.4 mg/kg, 0.08 mg/kg, 0.3 mg/kg, respectively; the relative standard deviations (RSDs) of 11 repeated measurements for spinach, onion, carrot, bean, tomato, ginger, water spinach, lotus root, celery and garlic samples were in the range of 3%-10%, indicating a good analysis precision. The recoveries of multi-elements in 5 vegetable certified reference materials (CRMs) ranged from 93% to 119%; the linear regression coefficients (R^2) between multi-elements measured by this proposed method and microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were greater than 0.99 except $R^2=0.9838$ for Cu, indicating a favorable detection accuracy. As well, the instrumental weight is less than 10 kg, and the analysis time is ~10 min without sample digestion process, which is very suitable for the rapid and field screening analysis for multi-elements including key heavy metals in vegetables.

Key words X-ray fluorescence spectrometry; Monochromatic wavelength excitation; Vegetables; Heavy metal; Multi-elemental analysis

引言

蔬菜是世界各地人民日常饮食的重要部分，是人体通过饮食摄取营养的来源之一^[1]。蔬菜中含有丰富的人体必需的微量矿物质^[2]，例如锌在人体中有催化、结构构成、参与调节的功能^[3]，且对于核酸和蛋白质的合成有极为重要的作用^[4]，还有铜和锰等微量必需元素，它们对人体中多种酶的合成有重要的辅助作用^[5]。但是蔬菜中除了含有铜、锌、锰这类微量必需元素外，还有砷、铅、镉等有害重金属元素^[6]。例如，砷中毒可能造成的疾病有糖尿病、高血压、神经退行性疾病等^[7]；镉中毒会导致人体骨质缺乏，造成骨质软化和骨质疏松症，如 19 世纪在日本发生的痛痛病事件^[8]。目前实验室常用的食品中元素检测的方法有电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^{[9][10]}、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)^{[11][12]}、石墨炉原子吸收分光光度计法 (GFAAS)^[13]、火焰原子吸收分光光度计法 (FAAS)^[14]、原子荧光分光光度计法 (AFS)^[15]等。上述方法都是准确有效的元素分析方法，也有对应的相关国家标准支持，不过这些方法都需要进行消解才能进行上机测试，消解处理耗时长，且需要强酸、强碱等危险试剂，因此无法实现现场快速检测。此外，ICP-MS 和 ICP-OES 价格昂贵、运维复杂，以及普通原子光谱无法多元素同测等问题也限制着上述方法的应用。

X 射线荧光光谱法是一种无需消解的、无损的元素检测方法，特别是能量色散 X 射线荧光光谱仪 (ED-XRF) 可以实现小型化和便携化，常用于材料、矿物、土壤等样品中高原子序数、mg/kg 以上含量水平的元素检测^[16]。由于食品中重金属元素含量水平较低，常规的 ED-XRF 较难检出痕量元素或获得较好的分析精密度^[17]。本研究使用配备曲面弯晶单色化器的 ED-XRF，其中全聚焦双曲面弯晶 (DCC) 是 X 射线高分辨率聚焦的关键部件，通过对 X 射线管产生的初级 X 射线单色化，可以显著降低 X 射线谱图的背景、提高信噪比，进而降低 XRF 的检出限^[18]。因此，本研究基于单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱仪 (monochromatic wavelength excitation - energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, MW-EDXRF)，建立蔬菜中 As、Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn、Rb、Mn 等元素的快速检测方法。

1 材料与方 法

1.1 仪器

MW-EDXRF 重金属分析仪 (PHECDA-PRO, 北京安科慧生科技有限公司) 配备微焦斑 X 射线管 (钨靶): 满功率 12 W; 电压: 10 kV~70 kV; 电流: 0~400 μ A; 高通量硅漂移探测器 (SDD); Fast FP 软件; 全聚焦双曲面弯晶 (DCC)。全聚焦型双曲面弯晶 (Johansson-type DCC) 能够对微焦斑 X 射线管出射的高强特征 X 射线进行 Bragg 衍射单色化, 并聚焦到直径数十到数百微米的聚焦面, 对样品中的元素进行单波长激发。

电感耦合等离子体质谱仪 (7900 型, 安捷伦科技有限公司), 微波消解仪 (上海屹尧仪器科技发展有限公司), 纯水机 (Milli-Q academic, 法国), 破壁机 (935A, 中山市惠人电器有限公司), 研磨仪 (RM200, 德国 REtsch 公司), 冷冻干燥机 (GOLO-SIM, SIM 公司), 压片机。

1.2 材料与试剂

硼酸 (99.5%, 上海吉至生化科技有限公司), 硝酸 (69.0% \pm 0.9%, 国药集团化学试剂有限公司), 砷、铅、镉、铬、镍、铜、锌、铷、锰元素标准储备液 (1000 mg/kg, 国家有色金属及电子材料分析中心); 圆白菜 GBW10014(GBS-5)、柑橘叶 GBW10020(GBS-11)、蒜粉 GBW10022(GBS-13)、紫菜 GBW10023(GBS-14)、胡萝卜 GBW10047(GBS-25) 等生物成分分析标准物质 (中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所), 各元素标定值和不确定度见表 6。

1.3 样品

本实验使用的蔬菜样品包括菠菜、葱、胡萝卜、豆角、番茄、姜、空心菜、莲藕、芹菜、蒜、香菇, 均在北京采购。经微波消解 ICP-MS 法测定, 上述蔬菜中 As、Pb、Cd、Ni 元素含量较低, XRF 无法检出或稳定检测, 因此本研究根据蔬菜中污染物限量标准^[19], 采用加标、干燥、均质方法^[20]制备了加标样品, 具体方法如下: 购买来的蔬菜洗净后, 使用无尘布将蔬菜表面水分擦拭干, 使用破壁机将蔬菜打浆备用, 称取蔬菜浆 200 g 加入元素混合标准溶液后搅拌均匀, 在 -40 $^{\circ}$ C 冷冻到完全结冰后使用冷冻干燥机在 -70 $^{\circ}$ C 负压冷冻干燥 24 h, 冷冻干燥后使用研磨仪研磨、均质, 过 0.300 mm 筛 (60 目) 后置于棕色玻璃瓶备用。

1.4 实验方法

1.4.1 XRF 仪器条件

经优化后, MW-EDXRF 重金属分析仪的条件详见表 1, 其中管电压和管电流的条件由厂家设置。

表 1 MW-EDXRF 重金属分析仪条件
Table 1 Instrumental conditions of MW-EDXRF

分组名称	管电压 (kV)	管电流 (μ A)	检测元素	检测时间
低能段	15	400	Cr、Ni、Mn	200 s
中能段	30	350	Cu、Zn、As、Rb	200 s
高能段	70	100	Cd、Pb	200 s

XRF 的校准采用基本参数法^{[21][22]}, 其定量分析的基本过程如下: 在开始运行时输入元素初始浓度 C_i (初始浓度随意, 对检测结果无影响), FP 模型计算元素浓度 C_i 产生的理论荧光强度 R_i^{mea} , 之后将计算出来的荧光强度 R_i^{mea} 与实际检测得到的荧光强度 R_i^{theo} 进行比较, 如果 R_i^{mea} 与 R_i^{theo} 满足预先设定的精度 (例如 0.05%) 则输出浓度 C; 如果不满足预设值则根

据 $R_{i^{mea}}$ 与 $R_{i^{theo}}$ 的比值计算新的浓度 C_i' , 然后重复上述步骤, 通过不断的迭代, 直到 $R_{i^{mea}}$ 与 $R_{i^{theo}}$ 满足预设值, 最后输出未知样的浓度 C 。

1.4.2 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 检测条件

本部分实验以 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[23] 为依据, 按照样实际情况略作调整, 具体条件如下:

1.4.2.1 样品前处理

准备 3 个微波消解管, 分别称取 0.2 ± 0.001 g 样品放置到消解管底部, 向消解管中加入 3 mL 硝酸, 2 mL 过氧化氢加盖浸泡过夜预消解, 使用微波消解仪进行消解 (微波消解升温程序见表 2)。消解完成并冷却后在加热板上 120°C 赶酸到消解液剩余 1 mL 左右, 使用容量瓶定容到 25 mL。

表 2 微波消解升温程序

Table 2 Microwave digestion heating program

升温时间 (min)	消解温度 ($^\circ\text{C}$)	保持时间 (min)
3	80	3
3	100	3
3	130	3
3	160	3
3	190	35

1.4.2.2 仪器条件

安捷伦 7900 型 ICP-MS 采用常规碰撞模式进行检测, 具体条件如表 3 所示。

表 3 ICP-MS 仪器条件与参数设置

Table 3 ICP-MS instrumental conditions and parameters

仪器参数	设定值
RF 功率	1500 W
冷却气流量	15 L/min
辅助气流量	0.4 L/min
雾化气流量	0.8 L/min
碰撞反应气体	He
碰撞反应气流速	4 mL/min
雾化器/雾化室	同心雾化器
采样锥/截取锥	镍锥
扫描次数	3
扫描模式	跳峰
驻留时间	30 ms
采样深度	8 mm
同位素	^{52}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{60}Ni 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{75}As 、 ^{208}Pb 、 ^{111}Cd 、 ^{85}Rb
内标溶液	^{45}Sc 、 ^{72}Ge 、 ^{115}In 、 ^{209}Bi

1.4.3 数据分析

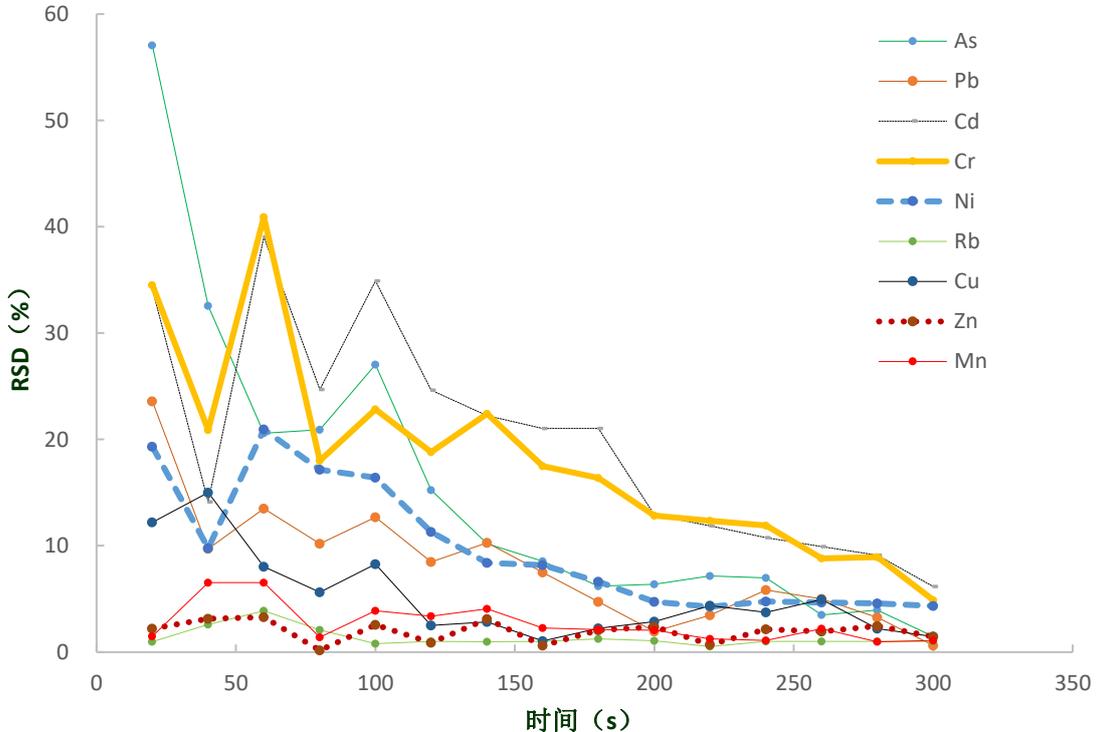
本研究中的方差分析部分是使用 IBM SPSS Statistics 20, 进行的单因素方差分析, 其中多重比较方法是 LSD(L)和 Duncan (D), 在 95%置信区间下, P 值 <0.05 则认为存在

显著性差异。

2 结果与分析

2.1 X 射线扫描及荧光信号采集时间

本研究采用基本参数法对 MW-EDXRF 重金属分析仪进行定量校准。此时，可以优化的是 X 射线照射样品的时间（检测时间），检测时间会影响检测器对 X 射线激发荧光信号的采集时间、荧光谱图的拟合时间与基本参数法的迭代次数，因此会影响检测的精密度和准确度。本实验利用 GBW10022 蔬菜基体标准物质，在其他仪器条件确定的情况下进行 20 s~300 s 不同照射时间的信号检测（n=3）。图 1-A 显示的是 XRF 辐射时间对检测结果的相对标准偏差（RSD）的影响，其中 Cd、As、Pb、Cr、Ni、Cu 元素的 RSD 在 20 s~200 s 范围内，随检测时间的延长呈显著的下降趋势，当超过 200 s 时 RSD 均小于 15%，基本可以满足 XRF 快速筛查的精密度要求；而 Rb、Zn、Mn 的 RSD 变化趋势较为平缓，均在 10% 以下。图 1-B 显示的是 XRF 辐射时间对检测结果回收率的影响，Cd、Cr 在 20 s~300 s 范围内的回收率随着检测时间增加逐渐降低，当超过 200 s 时趋近于 100%；As、Pb、Ni、Cu 等元素的回收率在检测时间大于 100 s 后趋近于 100%；Rb、Zn、Mn 等元素的回收率随时间变化不明显。综上所述，XRF 辐照时间越长，检测结果精密度（RSD）和准确度（回收率）结果越好。统筹考虑 XRF 方法精准度和检测效率，最后将检测时间定为 200 s，9 个元素检测的累积激发时间是 600 s。



(A)

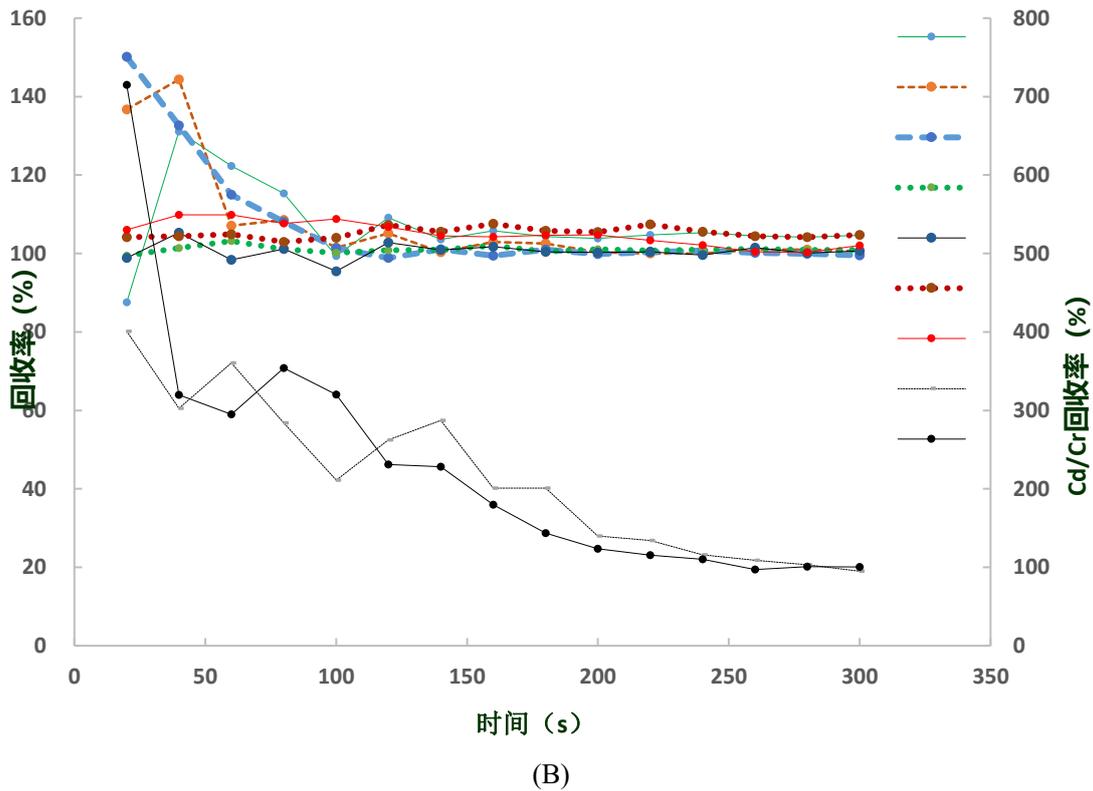


图 1 检测时间对 XRF 检测结果相对标准偏差 (RSD) 和回收率的影响 (n = 3)
 Figure 1 Effect of XRF radiation time on multi-elemental RSD and recovery in vegetable samples

2.2 样品制备条件

本研究采用硼酸包被固体粉末压片的制样方式，需要对压片时固体样品粉末的使用量、压力和压力保持时间进行优化。粉末样品压片后的厚度和密度会影响 X 射线的辐射效率和荧光密度。当我们使用 X 射线荧光光谱仪进行元素分析时，通常有一个样品临界厚度的概念，可能是初级 X 射线的穿透深度，也可能是特征 X 射线的穿透深度。如果达不到临界厚度进行定量分析，会造成仪器分析的精密度下降。在制备粉末压片样品时，压片压力与压力保持时间直接影响压片成品的密度。

2.2.1 压片样品量

分别使用 0.5 g、1 g、1.5 g、2 g、2.5 g、3 g 蒜粉末样品，采用硼酸包被制样法，在压力 15 Mpa、压力保持时间 60 s 的条件下进行 3 次重复检测。图 2 显示是样品量（样品厚度）对 XRF 检测结果的影响。根据方差分析结果，As、Pb、Cd、Cu、Rb、Fe 等元素检测值在称样量 0.5 g~2 g 范围内呈逐渐升高趋势，超过 2 g 后对检测值无显著影响 (P>0.05)；Cr、Ni 等元素检测值在 0.5 g~1.5 g 范围内显著升高，超过 1.5 g 后对检测值无显著影响 (P>0.05)；而 Mn 元素在超过 1 g 后对检测值无显著影响 (P>0.05) [2]。综合上述结果，最后选择压片样品量为 2 g。

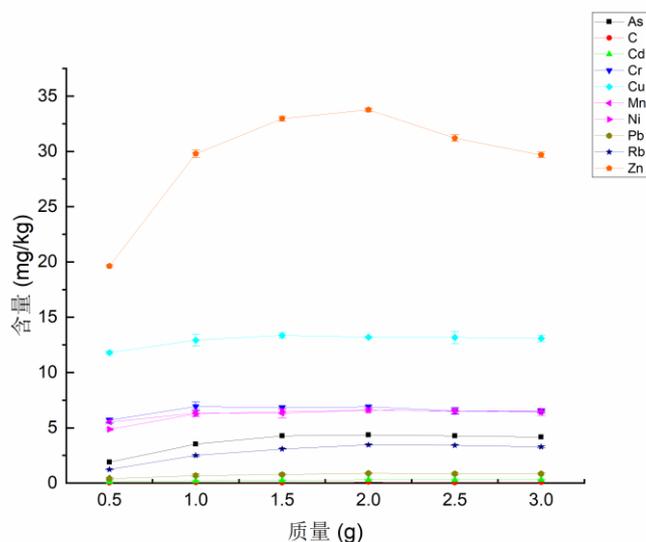


图 2 压片样品量与检测结果关系图 (n = 3)

FIG. 2 The relationship between sample size and test results (n = 3)

2.2.2 压片压力

采用硼酸包被的方法，在 2 g 样品量，60 s 压力保持时间的条件下分别用 10 Mpa、15 Mpa、20 Mpa、25 Mpa、30 Mpa、35 Mpa 的压力下制备蒜粉样品压片，并对检测结果进行单因素方差分析。结果显示，压片 10 Mpa~35 Mpa 对各元素测定值均无显著性影响($P > 0.05$)。但是，10 Mpa 压片后的样品易松散，不利于保存，因此最后选择 2 g 样品量在 60 s 条件下压力 15Mpa 处理。

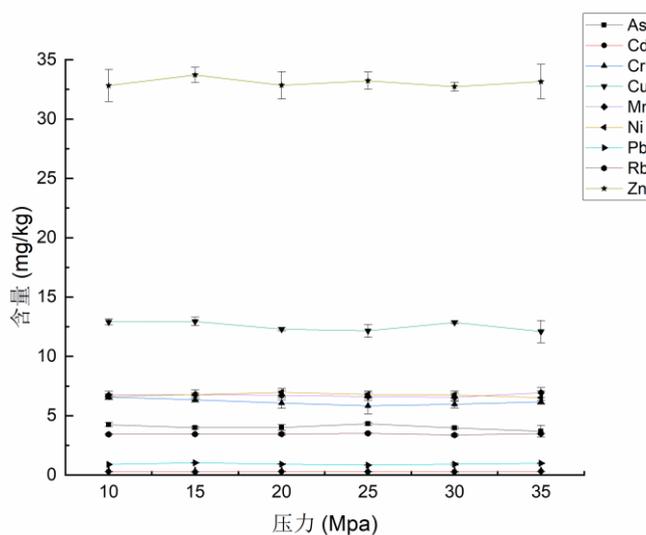


图 3 压片压力与 XRF 检测结果 (n = 3)

FIG.3 Tablet pressure and XRF detection results (n = 3)

2.2.3 压力保持时间

采用硼酸包被的方法，在 2 g 样品量，15 Mpa 的条件下分别用 30 s、60 s、120 s、150 s、180 s 的压力保持时间制备蒜粉压片样品，并对检测结果进行单因素方差分析。结果显示，压片 30 s~180 s 对各元素测定值均无显著性影响 ($P>0.05$)。但是，30 s 压片后的样品易松散，不利于保存，因此最后选择 2 g 样品量在 15 Mpa 条件下压片 60 s 处理。

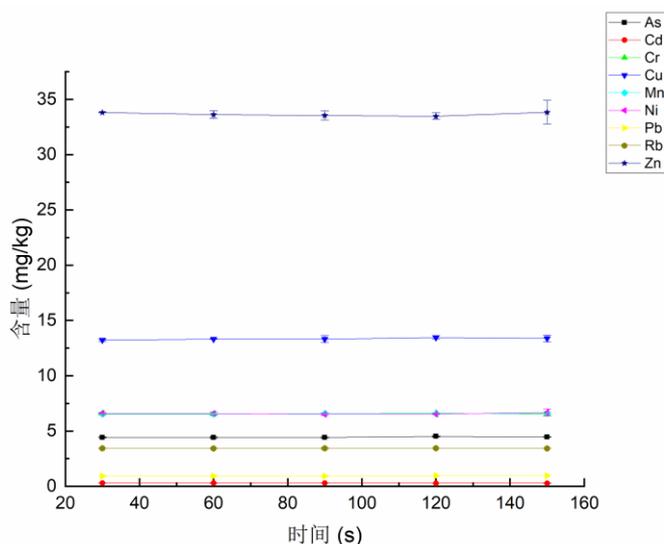


图 4 压力保持时间与检测结果关系图 (n = 3)

FIG. 4 Relationship between tablet pressing time and test results (n = 3)

2.3 方法验证

2.3.1 方法检出限与定量限

为确定本实验的方法检出限与定量限，使用空白纤维素粉末样品进行 11 次重复检测，取测试结果 3 倍的标准偏差 (SD) 作为方法检出限，10 倍作为定量限^[24]。从表 4 可以看出，As、Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn、Rb、Mn 等元素的 LOD 为 0.07 mg/kg~0.32 mg/kg，其中重点关注的有害重金属 As、Pb、Cd 的 LOD 为 0.07 mg/kg，能够满足食品安全国家标准的污染物限量要求。

表 4 MW-EDXRF 检出限与定量限 (n = 11)

Table 4 Limits of detection and quantification of MW-EDXRF (n = 11)

	SD (mg/kg)	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)
As	0.023	0.07	0.23
Pb	0.023	0.07	0.23
Cd	0.02	0.07	0.21
Cr	0.1	0.32	1
Ni	0.11	0.32	1.1
Cu	0.4	1.2	4
Zn	0.12	0.4	1.2
Rb	0.03	0.08	0.3

Mn	0.1	0.3	1
----	-----	-----	---

2.3.2 精密度评价

使用 2 g 蒜粉在压片压力 15 Mpa，压力保持时间 60 s 的条件下制备样品压片，进行 11 次重复检测，结果见表 5。各元素的 RSD 值在 1%~10% 范围，表明 MW-EDXRF 测定蔬菜中 9 种元素的方法有良好的检测精密度。

表 5 MW-EDXRF 的检测精密度 (n = 11)

Table 5 Precision of MW-EDXRF detection (n = 11)

元素	重复次数	SD (mg/kg)	RSD(%)
As	11	0.122	3
Pb	11	0.075	9
Cd	11	0.031	10
Cr	11	0.409	6
Ni	11	0.358	5
Cu	11	0.409	3
Zn	11	0.344	1
Rb	11	0.057	2
Mn	11	0.262	4

2.3.3 准确度评价

为验证本实验检测方法的准确度，使用 MW-EDXRF 对 5 种蔬菜基质的有证标准物质 (Certified reference materials, CRMs, 包括 GBW10014、GBW10020、GBW10022、GBW10023、GBW10047) 样品进行测定，并根据 CRMs 的标定值计算回收率，结果见表 6。可以看出，除有个别检测结果在 MW-EDXRF 的检出限附近，显示未检出 (N/D)，其他测定值的回收率均在 93%~119%，并且也都在标准物质的不确定度范围之内。

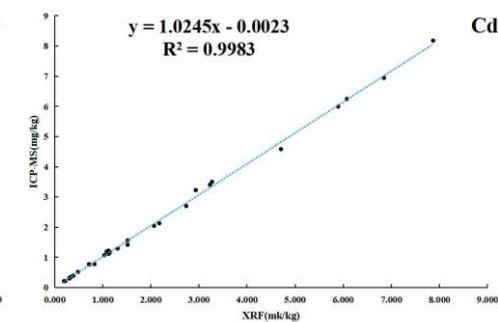
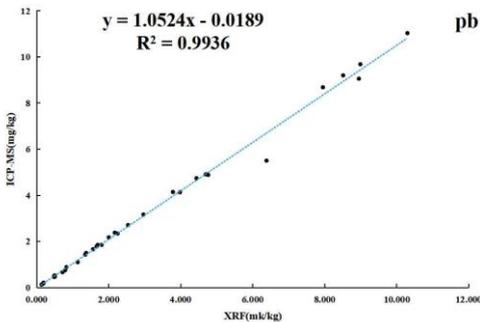
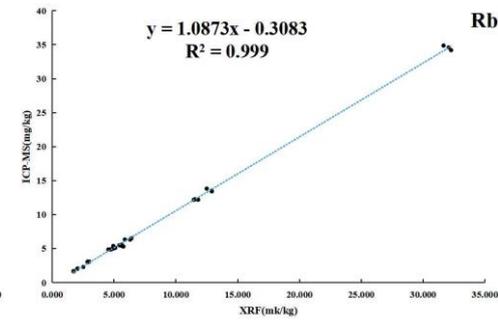
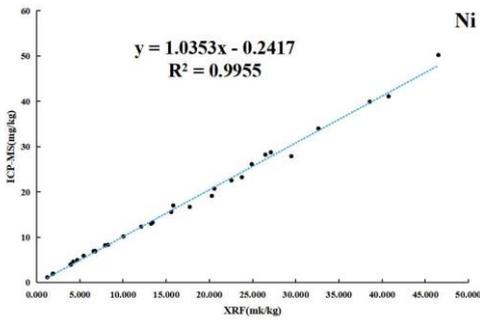
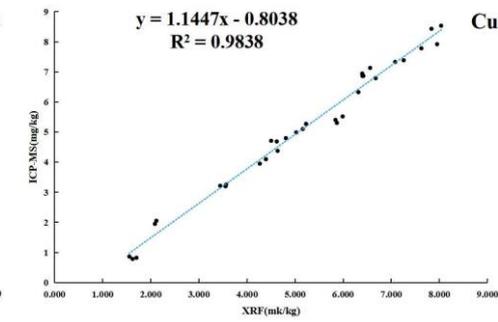
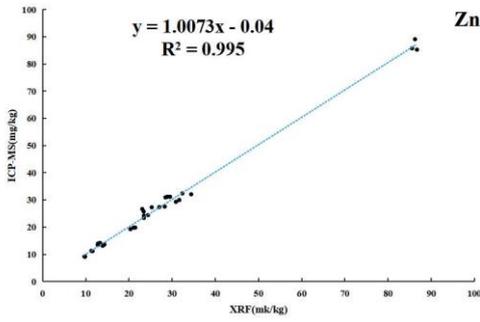
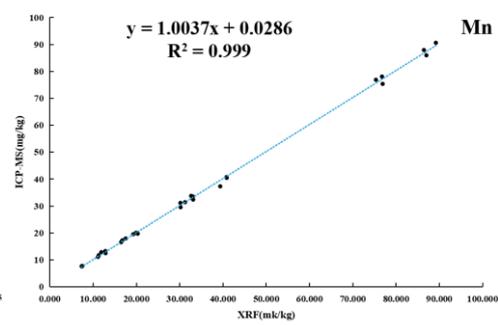
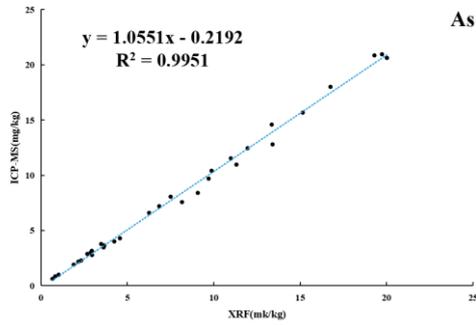
此外利用本方法测定了 11 种蔬菜样品 (菠菜、葱、胡萝卜、豆角、番茄、姜、空心菜、莲藕、芹菜、蒜、香菇等) 中 As、Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn、Rb、Mn 等元素的含量，与标准方法 ICP-MS 检测的结果进行对比，通过回归曲线判定系数 (R^2) 来分析两种方法测定结果的符合程度，结果见图 5。可以看出，除 Cu 的 R^2 为 0.9838，其余 8 种元素的 R^2 均大于 0.99，XRF 与 ICP-MS 标准方法的检测结果具有较好的一致性，表明新建立的蔬菜中多元素 MW-EDXRF 法具有良好的检测准确度。

表 6 基体标准物质的 MW-EDXRF 测定结果 (n = 3)

Table 6 Elemental presence in vegetable CRM samples by the MW-EDXRF method (n = 3)

	As	Pb	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Mn
标准值 (mg/kg)	0.06	0.19	0.04	1.8	0.93	2.7	26	19.6	18.7
GBW10014 测定值 (mg/kg)	N/D	0.21	N/D	1.86	0.93	3.2	30.86	23.25	18.7
回收率 (%)	/	108	/	103	100	119	119	119	100
标准值 (mg/kg)	1.1	9.7	0.17	1.25	1.1	6.6	18	3	30.5
GBW10020 测定值 (mg/kg)	1.21	9.88	0.13	1.26	1.07	6.66	19.43	3.14	31.32
回收率 (%)	110	102	78	100	97	101	108	105	103

	标准值 (mg/kg)	0.31	0.72	0.06	0.3	0.92	4.6	21.7	6.5	13.4
GBW10022	测定值 (mg/kg)	0.3	0.72	N/D	0.32	0.93	4.64	23	7.03	13.13
	回收率 (%)	97	100	/	106	101	101	106	108	98
	标准值 (mg/kg)	27	2.05	0.57	2.4	2.25	12.2	28	10.4	68
GBW10023	测定值 (mg/kg)	30.58	1.97	0.58	2.25	2.24	11.4	26.75	11.32	65.28
	回收率 (%)	113	96	101	94	100	93	96	109	96
	标准值 (mg/kg)	0.11	0.43	0.03	1.04	0.67	4.1	11.2	6.9	12.1
GBW10047	测定值 (mg/kg)	0.11	0.46	N/D	1.05	0.63	4.25	11.69	6.54	11.74
	回收率 (%)	102	106	/	101	94	104	104	95	97



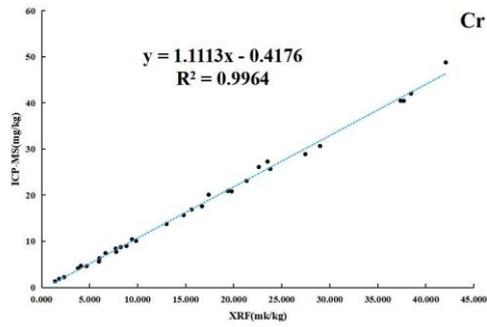


图 5 XRF 与 ICP-MS 检测结果回归曲线
 FIG. 5 Regression curves of XRF and ICP-MS detection results

3 结论

本研究使用单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪，建立了蔬菜样品固体直接分析的重金属 As、Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn、Rb、Mn 检测方法。当仪器进样量为 2 g，样品在 15 Mpa 压片 60 s 后，菠菜、葱、胡萝卜、豆角、番茄、姜、空心菜、莲藕、芹菜、蒜、香菇等蔬菜样品中多元素的 LOD 为 0.07 mg/kg~0.32 mg/kg，其中重点关注的有害重金属 As、Pb、Cd 的 LOD 为 0.07 mg/kg，能够满足食品安全国家标准的污染物限量要求。该方法对蔬菜样品多次测定的 RSD 在 3%~10%，回收率在 93%~119%，具有良好的检测精密度和准确性。同时，该仪器仅有不到 10 kg，不需要样品消解处理，检测时间在 10 min 左右，非常适合蔬菜多种重金属的现场快速筛查。

参考文献:

- [1] Torres S, Contreras L, Verón H, et al. Chapter 10 - Prospects of dairy and vegetables-based food products in human health: Current status and future directions [M]//Prakash B. Research and Technological Advances in Food Science. Academic Press. 2022: 243-67.
- [2] Gupta U C, Gupta S C. Sources and Deficiency Diseases of Mineral Nutrients in Human Health and Nutrition: A Review [J]. *Pedosphere*, 2014, 24(1): 13-38.
- [3] Cunha T A, Vermeulen-Serpa K M, Grilo E C, et al. Association between zinc and body composition: An integrative review [J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2022, 71: 126940.
- [4] Ho E, Wong C P, King J C. Impact of zinc on DNA integrity and age-related inflammation [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2022, 178: 391-7.
- [5] Pajarillo E A B, Lee E, Kang D-K. Trace metals and animal health: Interplay of the gut microbiota with iron, manganese, zinc, and copper [J]. *Animal Nutrition*, 2021, 7(3): 750-61.
- [6] Jalali M, Meyari A. Heavy metal contents, soil-to-plant transfer factors, and associated health risks in vegetables grown in western Iran [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 106: 104316.
- [7] Fatoki J O, Badmus J A. Arsenic as an environmental and human health antagonist: A review of its toxicity and disease initiation [J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2022, 5: 100052.
- [8] Lin H-C, Hao W-M, Chu P-H. Cadmium and cardiovascular disease: An overview of pathophysiology, epidemiology, therapy, and predictive value [J]. *Revista Portuguesa de Cardiologia (English Edition)*, 2021, 40(8): 611-7.
- [9] Muto H, Abe T, Takizawa Y, et al. Simultaneous multielemental analysis of daily food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Science of The Total Environment*, 1994, 144(1): 231-9.
- [10] Nardi E P, Evangelista F S, Tormen L, et al. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples [J]. *Food Chemistry*, 2009, 112(3): 727-32.
- [11] Anschau K F, Enders M S P, Senger C M, et al. A novel strategy for medical foods digestion and subsequent elemental determination using inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 147: 1055-60.
- [12] Ibourki M, Gharby S, Guillaume D, et al. Profiling of mineral elements and heavy metals in argan leaves and fruit by-products using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and atomic absorption spectrometry [J]. *Chemical Data Collections*, 2021, 35: 100772.
- [13] Jeng S L, Lee S J, Lin S Y. Determination of Cadmium and Lead in Raw Milk by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer [J]. *Journal of Dairy Science*, 1994, 77(4): 945-9.
- [14] Gösterişli T U, Zaman B T, Bakirdere E G, et al. A basic and effective liquid phase microextraction with a novel automated mixing system for the determination of cobalt in quince samples by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2021, 361: 130097.
- [15] Yao Z, Liu J, Mao X, et al. Ultratrace mercury speciation analysis in rice by in-line solid phase extraction – liquid chromatography – atomic fluorescence spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2022, 379: 132116.
- [16] Akbulut S. Validation of classical quantitative fundamental parameters method using multivariate calibration procedures for trace element analysis in ED-XRF [J]. *JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY*, 2014, 29(5): 853-60.

- [17] Jolly Y N, Iqbal S, Rahman M S, et al. Energy dispersive X-ray fluorescence detection of heavy metals in Bangladesh cows' milk [J]. *Heliyon*, 2017, 3(9): e00403.
- [18] Cheng D, Ni Z, Liu M, et al. Determination of trace Cr, Ni, Hg, As, and Pb in the tipping paper and filters of cigarettes by monochromatic wavelength X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2021, 502: 59-65.
- [19] 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: 北京: 中国标准出版社: [S]. 2017.
National Health and Family Planning Commission, State Food and Drug Administration. National Standard for Food Safety Limit of contaminants in Food GB 2762 -- 2017: Beijing: Standards Press of China: [S]. 2017.
- [20] Orlić J, Gržetić I, Goessler W, et al. Artificial cellulose standards as calibration standards for wavelength-dispersive X-ray fluorescence analysis of elements in plant samples [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2021, 502: 106-17.
- [21] Konyuba Y, Onodera H, Yahagi T. Preparation of sample solutions using nanoimprint films for quantitative X-ray fluorescence analysis by thin film fundamental parameter method [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 177: 106068.
- [22] 刘明博, 廖学亮, 程大伟, et al. 基于基本参数法的 EDXRF 全谱拟合定量算法及其应用 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(09): 2807-11.
Liu M B, Liao X L, Cheng D W, et al. EDXRF full-spectrum fitting quantitative algorithm based on basic parameter method and its application [J]. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2021, 41 (9) : 2807-11.
- [23] 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 食品中多元素的测定 GB 5009.268-2016: 北京: 中国标准出版社: [S]. 2016.
National Health and Family Planning Commission, State Food and Drug Administration. National Standard for Food Safety determination of multiple elements in food GB 5009.268-2016: Beijing: Standards Press of China: [S]. 2016.
- [24] 刘通, 邢仕歌, 刘晓静, et al. 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 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2021, 33(06): 790-6.Liu T, Xing S G, Liu X J, et al. Rapid determination of arsenic, cadmium and lead in food by X-ray fluorescence spectrometry combined with basic parameter method [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2021, 33(6):790-796.