

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2022.05.013

# 高通量研磨-X 射线荧光光谱法测定 不同植源性食品中硒含量

卢丽娟<sup>1</sup> 孙 萌<sup>2</sup> 寇笑然<sup>2</sup> 张云霞<sup>2</sup> 孙 影<sup>2</sup>  
王逸慧<sup>2</sup> 万璐瑶<sup>2</sup> 王增辉<sup>3</sup> 陈 岚<sup>2\*</sup>

(1. 西北农林科技大学 园艺学院, 陕西 杨凌 712100;

2. 河北农业大学 理工学院分析测试中心, 河北 沧州 061100;

3. 西安佳谱电子科技有限公司, 西安 710000)

**摘 要** 为了提高食品的样品检验效率, 采用高通量研磨制备样品, 利用 X 射线荧光光谱法对食品中硒含量进行检测。重点研究了样品含水率、样品颗粒粒径、研磨条件、检测条件等因素对检测结果的影响。结果表明: 样品干基含水量小于 20%, 样品颗粒粒径小于 100  $\mu\text{m}$ ; 高通量研磨条件为装样量 3 g, 频率 30 Hz, 研磨 3 min; 高精度 X 射线荧光光谱仪检测条件为检装样量 0.2 g, PP 膜压紧, 检测 90 s 的情况下, 硒的检出限 0.01 mg/kg, 仪器的精密性小于 5%, 与粉碎法进行对比, 相对偏差在 -10.37% ~ 8.05%。说明高通量研磨-X 射线荧光光谱法检测食品中硒含量的方法快速、准确, 可以满足批量样品现场检测分析需求。

**关键词** 高通量研磨; X 射线荧光光谱法; 样品颗粒粒径; 装样量

中图分类号: O657.34 TH744.15 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2022)05-0086-06

## Determination of Selenium Content in Different Plant Foods by High-throughput Lapping - X-ray Fluorescence Spectrometry

LU Lijuan<sup>1</sup>, SUN Meng<sup>2</sup>, KOU Xiaoran<sup>2</sup>, ZHANG Yunxia<sup>2</sup>,  
SUN Ying<sup>2</sup>, WANG Yihui<sup>2</sup>, WAN Luyao<sup>2</sup>, WANG Zenghui<sup>3</sup>, CHEN Lan<sup>2\*</sup>

(1. College of Horticulture, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2. Analysis and Testing Center of College of Science and Engineering of  
Hebei Agricultural University, Cangzhou, Hebei 061100, China;

3. Xi'an Jiapu Electronic Technology Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710000, China)

**Abstract** In order to improve the inspection efficiency of plant samples, the samples were prepared by high-throughput grinding, and the selenium content in plants was detected by X-ray fluorescence

收稿日期: 2021-12-11 修回日期: 2022-01-22

基金项目: 陕西省科技重大专项资助项目(2020ZDZX03); 河北农业大学师生协同项目(bhxt202116)

作者简介: 卢丽娟, 女, 实验师, 主要从事园艺产品检验检测等研究工作。E-mail: lijuan-lu@nwfau.edu.cn

\* 通信作者: 陈岚, 女, 讲师, 主要从事食品分析等研究。E-mail: chenlan19860303@126.com

引用格式: 卢丽娟, 孙萌, 寇笑然, 等. 高通量研磨-X 射线荧光光谱法测定不同植源性食品中硒含量[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(5): 86-91.

LU Lijuan, SUN Meng, KOU Xiaoran, et al. Determination of Selenium Content in Different Plant Foods by High-throughput Lapping - X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(5): 86-91.

spectrometry. The effects of moisture content, particle size, grinding conditions and testing conditions on the testing results were studied. The results showed that the dry basis water content and the particle size of the sample was less than 20% and 100  $\mu\text{m}$ , respectively. The high-throughput grinding conditions were as follows: sample loading 3 g, frequency 30 Hz, grinding 3 min. And high-precision X-ray fluorescence spectrometer detection conditions: the detection limit of selenium was 0.01 mg/kg for 90 s. The precision of the instrument was less than 5%. Compared with the comminution method, the relative deviation was between -10.37% and 8.05%. These results indicate that high-throughput grinding-X-ray fluorescence spectrometry is a fast and accurate method for the determination of selenium content in plants, which can meet the requirements of on-site detection and analysis of batch samples.

**Keywords** high throughput grinding; X-ray fluorescence spectrometry; sample particle size; sample loading quantity

硒作为人体的必需微量元素,可以消除人体内的有机自由基,起到抗氧化、抗衰老、抗癌、增强人体免疫力、保肝及解毒等生物学功能,硒缺乏会引起多种疾病,如癌症、克山病、大骨节病等<sup>[1]</sup>。并且,硒能促进植物生长发育<sup>[2]</sup>。全球范围内,有 40 余个国家和地区缺硒,我国缺硒的省份也多达 20 余个,相当一部分民众因硒“隐性饥饿”而引起健康风险。硒在人体中不能合成,而土壤中的无机硒可以被植物吸收,转化成易被人体吸收的有机硒<sup>[3]</sup>。通过富硒产品补硒是最便捷的方法,也是最值得推崇的方法。近年来,富硒农产品的开发与利用是研究的热点课题<sup>[4]</sup>。

目前,硒的测定方法有硫代硫酸钠滴定法、钼蓝比色法、气相色谱法、原子吸收光谱法、氢化物发生-原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法等<sup>[5-6]</sup>。但是在上述分析检测方法中,需要使用混酸溶液甚至王水进行样品的预处理,操作繁琐,周期长,需耗费大量的人力、物力和财力,往往具有滞后性<sup>[7]</sup>。因此,寻找一种快速、稳定、可靠的植源性食品的硒检测方法,将有助于植源性食品中硒含量的快速评价与富硒产品的开发。

X 射线荧光光谱法(XRF),具有样品处理简单、分析速度快、对环境无污染等特点,可用于包括铝、锌等在内的 30 余种元素的检测<sup>[8-9]</sup>。其中,对于硒元素的原位分析,XRF 法已经应用于医药、环境、食品等行业<sup>[10]</sup>。样品制备方法将会影响 XRF 法的检测结果,褚宁等<sup>[11-12]</sup>采用熔融制样,利用 XRF 测定锌精矿中锌、铜、铅、铁、铝、钙和镁等元素,均获得了较为理想的检测结果,董亮研究认为 90% 的实验误差来自样品采集和制备<sup>[13]</sup>。但是目前,XRF 样品制备方法没有统一标准,仍需要对不同类型材料的样品处理方法进行深入研究,从而获得可靠且高通量的 XRF 样品制备方法。

因此,本文以不同植物源食品为试材,以高通量组织研磨仪为样品制备手段,充分利用高通量组织研磨仪研磨充分、均匀度好等特点,通过对高通量组织研磨仪研磨参数,高精度 X 射线荧光光谱仪(EDXRF)检测参数进行优化,以期获得一种快捷、有效和准确的适合植物源食品中微量硒元素的高效样品制备检测体系。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器设备

JP500 型高精度 X 射线荧光光谱仪(西安佳谱电子科技有限公司),DHG-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),MM400 型高通量组织研磨仪(德国 Retsch 公司),FZ-102 型粉碎机(成都一科仪器设备有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 高通量组织研磨仪操作条件

打开仪器电源开关,将 2 g 样品(样品的最大进料尺寸 < 8 mm)以及研磨球(1 粒 12 mm 的不锈钢研磨球)装入研磨罐中,旋紧研磨罐。掀开仪器保护盖,将填充好的研磨罐安装在夹具上,并放下仪器保护盖,设置研磨参数:研磨时间 2 min,频率 25 Hz,开始研磨样品。

#### 1.2.2 X 射线荧光光谱法操作条件

仪器开机后,系统经过 1 min 自检稳定后,将烘干后的样品粉末装入样品杯中,并在样品杯口附上 PP 材质 EDXRF 分析专用膜,用压片卡箍压紧后置于仪器检测台上进行测试。除样品颗粒粒径的优化外,其余实验样品均为过 100  $\mu\text{m}$  筛网孔径,测定时间 600 s,重复 3 次。

#### 1.2.3 植物源食品的标准样品

用于茶叶成分分析的标准物质 GBW10016a

(GSB-7a), 制样方法同样品制备过程。

## 2 结果与讨论

对样品含水率、样品颗粒粒径以及高通量组织研磨仪装样质量、研磨时间和研磨频率进行了优化。

### 2.1 样品状态确定

#### 2.1.1 样品含水率的优化

以含水量约 5% 的烘干食品中样品作为零处理, 以 10%、15%、20%、25%、30%、40% 和 50% 等 8 个含水量为实验样品, 测定时间 300 s, 重复 3 次。如图 1 所示, 整体来看随着含水率的增大, 测得的硒含量逐渐减少。含水率 20% 以内, 测得的样品中硒含量变化较小, 而当含水率大于 20% 以上, 随着含水率的增加, 测得的样品的硒含量变化较大。水分对于测量值的影响, 可能是因为水分影响样品的均匀性, 同时, 也对 X 射线具有吸收和散射作用。因此, 为保证样品测定的准确性, 应控制样品含水率在 20% 以内。

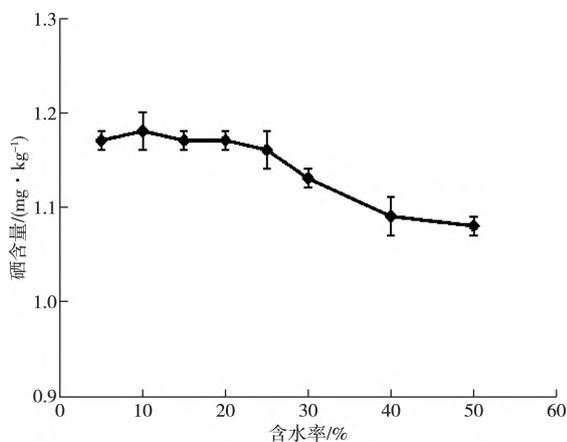


图 1 样品含水率对硒含量的影响

Figure 1 Effect of sample moisture content on selenium content

#### 2.1.2 样品颗粒粒径的优化

以通过筛网孔径 75、100、120、150、180 和 250  $\mu\text{m}$  的样品粉末为实验样品, 测定时间 300 s, 重复 3 次。如图 2 所示, 随着筛网孔径的增大, 测得的硒含量逐渐减少。筛网孔径小于 100  $\mu\text{m}$ , 测得的样品中硒含量基本不变, 而当筛网孔径大于 100  $\mu\text{m}$ , 随着孔径的增加, 测得样品的硒含量越小。孔径对于测量值的影响, 是因为样品颗粒粒径大小影响样品的均匀度, 从而对样品的 X 射线荧光强度测定产生干扰。因此, 为保证样品测定的准确性, 应控制样品粒径尺寸。选择样品粉末粒径在 100  $\mu\text{m}$  以下。

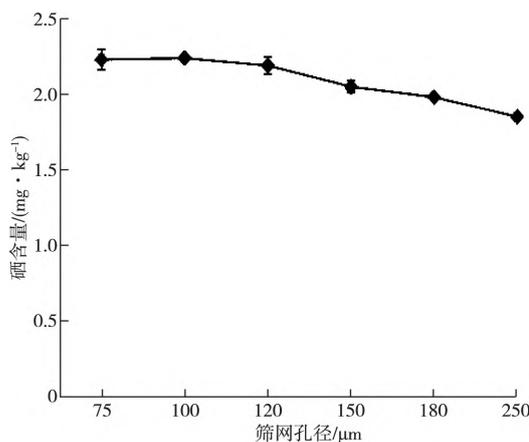


图 2 样品粒径对硒含量的影响

Figure 2 Effect of particle size on selenium content of sample

### 2.2 样品制备条件优化

通过实验发现, 样品颗粒粒径对硒检测结果影响较大, 在上述实验结果基础上, 选择高通量组织研磨仪制备样品, 考察研磨条件对制样的影响。通过 100  $\mu\text{m}$  孔径筛网后过筛率达到 90% 以上, 达到制样要求。

#### 2.2.1 研磨仪装样质量的优化

如图 3 所示, 按照实验步骤, 将 1、2、3、4、5 g 5 组不同质量的番茄叶片进行研磨, 并经过 100  $\mu\text{m}$  孔径的筛网, 对研磨的样品进行过筛率考察。随着装样量的增加, 能通过 100  $\mu\text{m}$  孔径标准筛的样品量逐渐减少, 过筛率明显降低。而当装样小于 3 g 时, 通过 100  $\mu\text{m}$  孔径筛网的比例达到 92.3% 以上。因此, 研磨样品时, 装样量选择 1~3 g 比较合适。

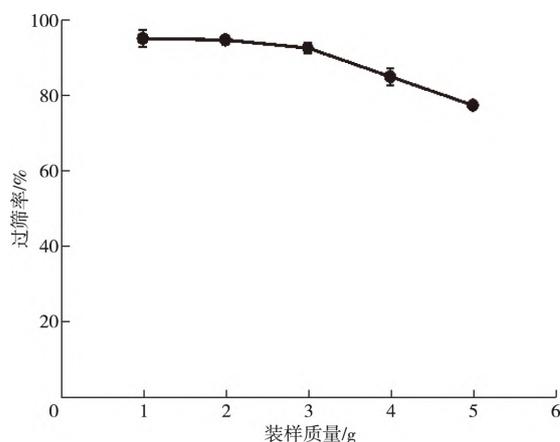


图 3 装样质量对研磨效果的影响

Figure 3 The effect of loading quality on grinding effect

#### 2.2.2 研磨时间的优化

如图 4 所示, 按照实验步骤, 分别研磨 0.5、1、2、3、4、5 min 后, 经过 100  $\mu\text{m}$  孔径的筛网, 对研磨的样品进行过筛率考察。研磨时间 3 min 以上, 通过 100  $\mu\text{m}$  孔径筛网的比例达到 94.3% 以上。因此

研磨时间设置 3 min 比较合适。

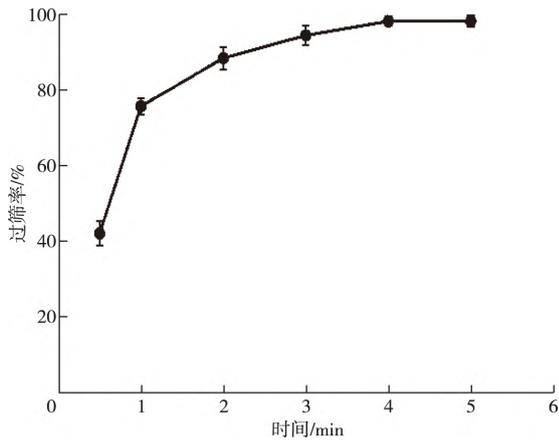


图 4 研磨时间对研磨效果的影响

Figure 4 The effect of grinding time on grinding effect

### 2.2.3 研磨频率的优化

如图 5 所示,按照实验步骤,设定研磨频率 10、15、20、25、30 Hz 对番茄叶片进行研磨,再经过 100 μm 孔径的样品筛,对研磨的样品进行过筛率考察。随着研磨频率的增加,能通过 100 μm 孔径标准筛的样品量显著增加,过筛率明显增大。频率为 30 Hz 时通过 100 μm 孔径筛网的比例达到 93.1% 以上。因此,设置研磨频率 30 Hz 比较合适。

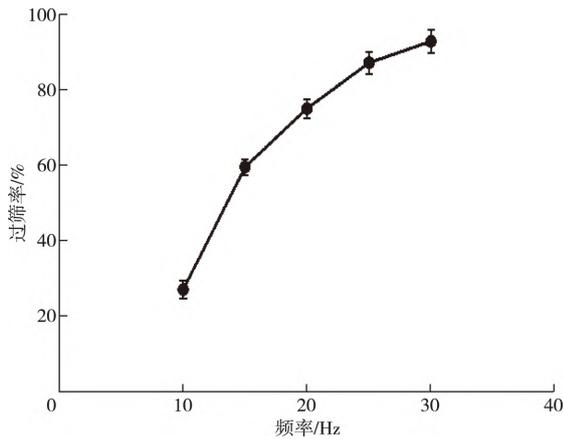


图 5 研磨频率对研磨效果的影响

Figure 5 The effect of grinding time on grinding effect

### 2.3 X 射线荧光光谱法条件优化

对 X 射线荧光光谱法检测条件包括装样质量、分析膜材质和检测时间进行了优化。

#### 2.3.1 样品装样量的优化

装样量即样品在样品杯中的厚度。从图 6 可以看出,整体来看随着装样量的增加,测得的硒含量先增加后稳定在一定水平。当装样量超过 0.2 g,硒含量的检测结果基本稳定不变。这是由于样品较少

时,样品厚度较薄而无法达到所需的厚度,X 射线荧光直接穿透样品,导致检测器无法检测到。综合考虑,如果量杯固定,0.2 g 装样量较为合适。

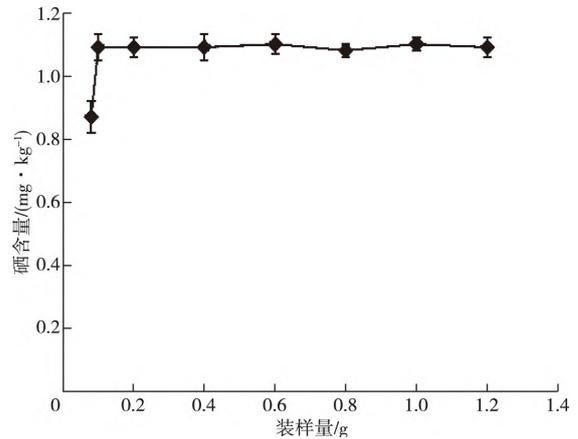


图 6 装样量对硒含量的影响

Figure 6 Effect of sample loading on selenium content

#### 2.3.2 分析膜材质的影响

选择的分析膜的 X 射线透过率从大到小依次为:PP 膜(聚丙烯膜)、保鲜膜、食品袋、塑封袋。由图 7 可以看出,随着分析膜透光度的减小,待测样品所测得的 X 射线荧光强度不断减弱,进而使得检测到的硒含量不断减少。结合实际操作情况,选择透过率比较高的 PP 膜比较合适。

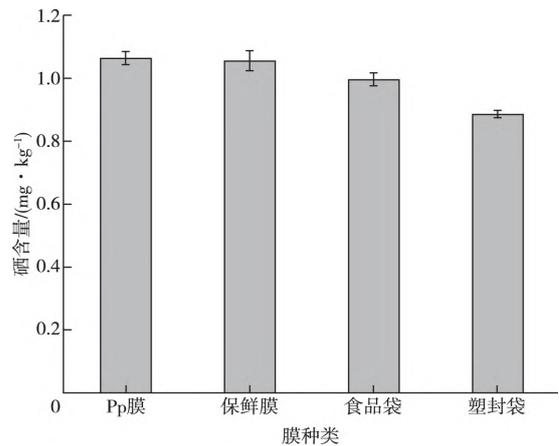


图 7 分析膜材质对硒含量的影响

Figure 7 Analysis of the effect of membrane material on selenium content

#### 2.3.3 仪器检测时间优化

应用高精度 X 射线荧光光谱仪时,在 10、30、60、90、120、150、300、600、900 s 时分别检测食品中样品硒含量。如图 8 所示,检测时间为 10 s 和 30 s 时,相对标准偏差 RSD 差异显著,而当检测时间大

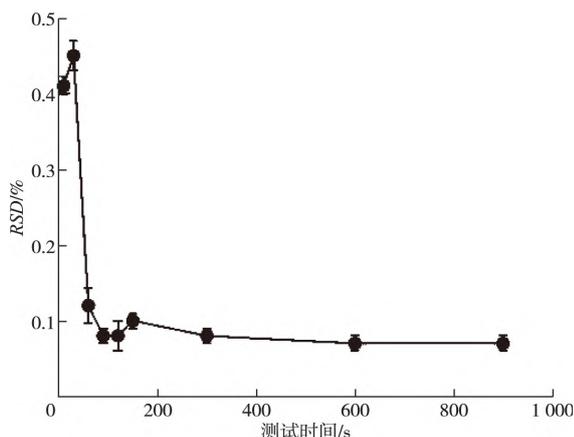


图8 检测时间对硒含量的影响

Figure 8 Effect of detection time on selenium content

于60 s时,检测结果间RSD均小于0.13%。当检测时间过短时,样品被激发的能量低,同时样品被激

发的X射线荧光未被探测器完全吸收。而当检测时间超过60 s后,仪器的检测精密度较高,并且检测精密度随检测时间的延长基本不变。因此,综合考虑仪器的检测准确度、检测效率和仪器的使用寿命,检测时间90 s更为合适。

#### 2.4 方法的精密度实验

对高通量研磨-X射线荧光光谱法检测食品中硒含量的精密度进行测定。选择3个食品样品,根据上述优化结果进行操作,连续测定10次。从表1可以看出,3个食品中样品硒含量的RSD均小于5%,表明优化后的测试方法重复性较好、精密度高。此外,标准样品茶叶(GSB-7a,标准值为0.09 mg/kg ± 0.04 mg/kg)为我国标准物质研究中心研制的样品,10次测量平均值为0.107 mg/kg,在标准值范围内,说明本方法的准确度较高。

表1 方法的精密度实验

Table 1 The precision of the method were tested

样品	总硒含量/(mg · kg <sup>-1</sup> )										RSD/ %	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
茶叶	0.11	0.1	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	4.5
苹果叶片	3.22	3.22	3.23	3.23	3.23	3.22	3.23	3.22	3.22	3.22	3.23	0.16
番茄叶片	5.18	5.17	5.18	5.17	5.17	5.18	5.18	5.17	5.17	5.17	5.17	0.10

#### 2.5 方法检出限

在仪器、实验条件为最优情况下对苹果叶片进行10次重复测定,计算检出限:  $MLD = 2.821 \times SD$ ,式中:  $MLD$  代表检出限, mg/kg;  $SD$  代表样品测定值标准差, mg/kg; 10次测定标准差为0.0049 mg/kg, 检出限为0.01 mg/kg。因此,对硒含量高于0.01 mg/kg的食品中样品,可用此法检测。

#### 2.6 两种研磨方法对比实验

选取8个食品中样品(实验样品来源于大棚采摘的番茄和苹果叶片、小麦、白菜、茶叶、市售红茶、汉中仙毫、安吉白茶等),分别采用高通量组织研磨仪、粉碎机制备样品,然后进行高精度X射线荧光光谱法分析。从表2可以看出,两种方法的检测结果的相对偏差在-10.37%~8.05%,测定结果的一致性较好。说明高通量组织研磨仪制备样品能够满足EDXRF检测硒含量的需求

采用高通量研磨仪制备样品用时少,针对X射线荧光光谱法检测硒只需样品量0.2 g,可以应用离心管与适配器研磨样品,一次可以制样十几个甚至几十个,样品制备均匀,测定数据稳定性好。而应用粉碎机制备样品耗时长,并且一次只能制样1个,样品损失多,需要大量样品,同时清洗很麻烦,容易造成

样品污染。因此,综合来看,采用高通量研磨仪制备样品,再应用X射线荧光光谱法进行检测,既能提高检测速度,也能保证检测数据的准确度。

表2 两种研磨方法测定食品中硒含量结果对比

Table 2 Comparison of two grinding methods for determination of selenium content in plants

样品号	粉碎法/ (mg · kg <sup>-1</sup> )		高通量研磨法/ (mg · kg <sup>-1</sup> )		相对偏差 /%
	平均值	极差	平均值	极差	
1	5.18	0.19	5.23	0.04	-0.9
2	4.17	0.17	4.25	0.03	-1.84
3	1.49	0.14	1.58	0.05	-5.8
4	1.16	0.17	1.07	0.1	8.05
5	0.71	0.15	0.76	0.02	-7.04
6	1.16	0.03	1.28	0.02	-10.37
7	2.42	0.09	2.38	0.04	1.93
8	0.73	0.09	0.71	0.02	2.74

### 3 结论

重点研究了植物源食品的样品制备条件以及EDXRF仪检测条件。通过高通量组织研磨仪的引进,样品制备速度大幅提高。同时,实践也发现,对于叶片的叶茎、叶柄等纤维含量较高部位,先用剪刀适当剪短再研磨,可以缩短研磨时间,同时保证样品

粉碎均匀性。测定结果证明,本方法准确度和精密度可靠,适用于食品样品中硒的快速测定,高通量研磨-X射线荧光光谱法为食品中硒的快速诊断与评价提供了理论和参考依据。

### 参考文献

- [1] 刘成龙,田宗仁,张克,等. 硒蛋白生理功能研究综述[J]. 中国食品学报,2021,1(2):358-366.  
LIU Chenglong, TIAN Zongren, ZHANG Ke, et al. Review of physiological function of selenoprotein[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021,1(2):358-366.
- [2] 李金峰,聂兆君,赵鹏,等. 土壤-植物系统中硒营养的研究进展[J]. 南方农业学报,2016,47(5):649-656.  
LI Jinfeng, NIE Zhaojun, ZHAO Peng, et al. Research progress on selenium nutrition in soil-plant system[J]. Journal of Southern Agriculture, 2016,47(5):649-656.
- [3] 姜宁,朱淑彤,苏浩雨,等. 猴头菌菌丝富硒特性及富硒深层发酵的研究[J]. 天然产物研究与开发,2021,33(5):810-818,830.  
JIANG Ning, ZHU Shutong, SU Haoyu, et al. Study on selenium-enriched characteristics of *Hericium hericium* mycelia and its deep-culture fermentation[J]. Natural Product Research and Development, 2021, 33(5):810-818,830.
- [4] 黄韬睿,王小平,王鑫. 食品中硒的含量检测及形态分析[J]. 食品工业,2021,42(2):311-315.  
HUANG Taorui, WANG Xiaoping, WANG Xin. Determination and speciation analysis of selenium in food[J]. The Food Industry, 2021,42(2):311-315.
- [5] 钟雪雯,杨曦,刘方,等. 石墨消解-原子荧光光谱法测定土壤中的总硒[J]. 中国无机分析化学,2021,11(3):42-46.  
ZHONG Xuwen, YANG Xi, LIU Fang, et al. Determination the total selenium in soil by graphite digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021,11(3):42-46.
- [6] 赵晨曦,高佳,付志斌,等. 食品中硒总量检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(5):1653-1661.  
ZHAO Chenxi, GAO Jia, FU Zhibin, et al. Research progress on the detection methods of total selenium in food[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(5):1653-1661.
- [7] 李海峰,王庆仁,朱永官. 土壤重金属测定两种前处理方法的比较[J]. 环境化学,2006,25(1):108-109.  
LI Haifeng, WANG Qingren, ZHU Yongguan. Comparison of two pretreatment methods for determination of heavy metals in soil [J]. Environmental Chemistry, 2006,25(1):108-109.
- [8] ZHANG Z Y, LIN H L, MA C X, et al. Integrating the Gutzeit method with X-ray fluorescence spectroscopy for rapid quantification of inorganic arsenic in selected beverages[J]. Food Control, 2021,121:107588.
- [9] 邝荣禧,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.  
KUANG Rongxi, HU Wenyu, HE Yue, et al. Application of portable X-ray fluorescence spectrometry(PXRF) in rapid detection of heavy metals in farmland soil of mining area[J]. Soil, 2015,47(3):589-595.
- [10] 史先肖,郑乘云,房秋雨,等. X射线荧光光谱技术在食品、生物医药和化妆品领域的应用进展[J]. 分析仪器,2019(1):6-11.  
SHI Xianxiao, ZHENG Chenyun, FANG Qiuyu, et al. Progress in application of X-ray fluorescence spectroscopy in food, biomedicine and cosmetics [J]. Analytical Instrumentation, 2019(1):6-11.
- [11] 褚宁,蒋晓光,吴享文,等. 三元硝酸盐预氧化熔融制样-波长色散X射线荧光光谱法测定锌精矿中锌、铜、铅、铁、铝、钙和镁[J]. 中国无机分析化学,2021,11(3):47-55.  
CHU Ning, JIANG Xiaoguang, WU Xiangwen, et al. Determination of zinc, copper, lead, iron, aluminum, calcium and magnesium in zinc sulfide concentrate by X-ray fluorescence spectrometry with ternary nitrate preoxidation and fusion sample preparation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3):47-55.
- [12] 赵亚男,王小强,余文丽,等. X射线荧光光谱法测定石灰岩和白云岩中主次量组分[J]. 中国无机分析化学,2021,11(4):25-30.  
ZHAO Yanan, WANG Xiaoqiang, YU Wenli, et al. Determination of primary and secondary components in limestone and dolomite by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021,11(4):25-30.
- [13] 董亮. 食品行业的样品采集与制备[C]//北京:2010第三届国际食品安全高峰论坛论文集,2010:122-123.  
DONG Liang. Sample collection and preparation in food industry [C]//Beijing: Proceedings of the Third International Food Safety Summit Forum, 2010:122-123.