

# 能量色散 X 射线荧光光谱法测定植物中重金属的条件优化<sup>①</sup>

郭子希<sup>1</sup>, 蒋昇松<sup>2</sup>, 黄玉娟<sup>2</sup>, 李柱<sup>2</sup>, 周嘉文<sup>2</sup>, 王晶晶<sup>3</sup>, 吴龙华<sup>2</sup>, 谭长银<sup>1\*</sup>

(1 湖南师范大学地理科学学院, 长沙 410017; 2 土壤与农业可持续发展全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 211135; 3 苏州佳谱科技有限公司, 江苏苏州 215004)

**摘要:** 本研究系统优化了能量色散 X 射线荧光光谱(EDXRF)法测定植物中重金属的条件。研究选取小麦籽粒(淀粉类)、大豆籽粒(油料类)和伴矿景天植株(纤维类)3 种不同类型植物样品, 通过单因素试验考察了样品粒径、压片压力、制样厚度及测定时间对 Cd 等重金属检测精度的影响。结果表明: 100 目粒径可显著提升不同植物样品均质性, 小麦、大豆样品中 Cd 含量检测相对误差降至 5% 以下; 小麦、大豆和伴矿景天样品的最佳压片压力分别为 2、3 和 4 MPa, 而高压下大豆样品因油脂渗出会增大测试误差; 对于低 Cd 含量的小麦、大豆样品, 5 mm 制样厚度有助于平衡光谱信号强度与背景噪声, 而高 Cd 含量的伴矿景天仅需 2.5 mm 制样厚度即可满足测试需求; 在测定时间方面, 低 Cd 含量的样品需  $\geq 300$  s(误差从 60 s 的 30.1% 降至 300 s 的 9.7%), 伴矿景天样则 60 s 即可达到需求。方法验证显示, 优化条件下, 小麦标准物质(GBW08503c)的 Cd 检出限为 0.08 mg/kg, 回收率为 80.9%~119.0%。本研究为植物样品中重金属的 EDXRF 快速检测提供了一套普适性制样参数, 可有效提升方法的准确性与适用性。

**关键词:** X 射线荧光光谱; 重金属检测; 植物; 制样条件

**中图分类号:** X132 **文献标志码:** A

## Optimization of the Detection Parameters for Heavy Metals in Plants by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

GUO Zixi<sup>1</sup>, JIANG Aosong<sup>2</sup>, HUANG Yujuan<sup>2</sup>, LI Zhu<sup>2</sup>, ZHOU Jiawen<sup>2</sup>, WANG Jingjing<sup>3</sup>, WU Longhua<sup>2</sup>, TAN Changyin<sup>1\*</sup>

(1 School of Geographical Sciences, Hunan Normal University, Changsha 410017, China; 2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 3 JP Scientific, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

**Abstract:** This study systematically optimized the sample preparation conditions for the detection of heavy metals in plants using Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF). Three different types of plant samples were selected: wheat grains (starch type), soybean grains (oil type), and *Sedum platyphyllum* plants (fiber type). A single-factor experiment was conducted to investigate the effects of sample particle size, tablet pressing pressure, sample thickness, and measurement time on the detection accuracy of heavy metals such as Cd. The results showed that 100-mesh particle size significantly enhanced sample homogeneity and reduced the relative errors of Cd detection in wheat and soybean to  $<5\%$ ; The optimal pelletizing pressures for wheat, soybean and *S. plumbizincicola* samples were 2, 3 and 4 MPa, respectively. High pressure increased relative error in soybean due to oil seepage; Low-Cd samples (wheat, soybean) required a pellet thickness of 5 mm, while high-Cd of *S. plumbizincicola* required only 2.5 mm for minimum detection error; The required detection time was  $\geq 300$  s for low-Cd samples (error reduced from 30.1% at 60 s to 9.7% at 300 s) and only 60 s for *S. plumbizincicola*. Using the optimized detection parameters, Cd detection limit was 0.08 mg/kg for the certified reference material GBW08503c, with a recovery rate of 80.9%–119%. This study provides a set of universal sample preparation parameters for the rapid EDXRF detection of heavy metals in plant samples, which can effectively enhance the method's accuracy and applicability.

**Key words:** EDXRF; Heavy metals detection; Plant; Sample preparation parameters

<sup>①</sup>基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42377022)资助。

\* 通信作者(chytan@hunnu.edu.cn)

作者简介: 郭子希(2001—), 男, 湖南常德人, 硕士研究生, 主要从事地质高背景区重金属污染迁移和影响机制研究。E-mail: gzxx@hunnu.edu.cn

快速、准确地测定植物样品中 Cd 及其他重金属元素含量,对于评估土壤污染程度、探究植物对重金属的吸收积累机制和保障农产品安全等具有重要意义<sup>[1]</sup>。X 射线荧光光谱(XRF)分析技术是通过建立光谱特征与元素含量之间的定量关系模型来测定未知样品元素组成及含量的分析方法<sup>[2]</sup>。因其具有快速、无损、多元素同时检测等突出优点,正日益成为一项重要的分析手段<sup>[3-5]</sup>。

早在 20 世纪 70 年代,研究者就开始利用能量色散 X 射线荧光光谱(EDXRF)对植物材料中的重金属元素进行定量分析。如 Florkowski 等<sup>[6]</sup>首次将 EDXRF 技术应用于苔藓样品中重金属元素的测定,并采用干燥压片法制样,为后续研究奠定了基础。此后,该技术在植物样品分析中的应用越来越广泛。Boman 等<sup>[7]</sup>利用 EDXRF 分析了针叶植物样品,发现异常树木中 Ca 和 Zn 的含量显著低于健康树木;Xie 等<sup>[8]</sup>借助 EDXRF 技术对茶叶进行了多元素分析,检测了 Fe、Ni、Cu、Zn 等 15 种元素;Chuparina 等<sup>[9-11]</sup>探讨了 EDXRF 用于各类植物样品分析的可行性,在此基础上,研究了植物体内的化学元素组成。除粮食作物和蔬菜<sup>[12-13]</sup>外,EDXRF 也广泛应用于药材和茶叶中微量元素的测定<sup>[14-15]</sup>。随着 XRF 技术在植物样品分析中取得显著进展,高精度 X 射线荧光光谱法作为一种改进的 EDXRF 技术,通过采用单色光聚焦激发技术,能够有效降低背景噪声,提高检测灵敏度和准确性<sup>[16]</sup>。

尽管 EDXRF 可直接分析植物样品,但均质化处理是获得可靠定量结果的关键。样品制备是 EDXRF 分析中的重要环节,其制样条件(如粒径、厚度、压片压力等)因植物基体不同而异,并显著影响测定结果的准确性和重复性<sup>[17]</sup>。植物不同器官(根、茎、叶)及组织(表皮、维管束)中元素富集能力差异显著,元素在植物体内的分布不均与基体异质性进一步加剧了测量偏差<sup>[18]</sup>。此外,淀粉类、油脂类、纤维素类等不同基体的元素组成差异也会在检测中引入变异<sup>[19]</sup>。在制样过程中,通常认为样品粒径越小,越有利于样品充分混匀,提升均匀度,并减轻基体效应。然而,样品粒径过小也可能导致压片时出现分层或结块,降低样品的均匀性。因此,在实际操作中需权衡样品粒径和制样工艺,以确保样品均一性与测定结果准确性<sup>[20]</sup>。植物样品中残留的空气,也会干扰 XRF 检测效果<sup>[21]</sup>,而样品紧实度变化可能会引起 X 射线信号波动,并显著增加检测误差<sup>[22]</sup>。X 射线荧光本身具有一定的能量,样品对 X 射线会发生一定程度的

吸收和散射作用。在样品杯固定情况下,样品质量过大或过小均会影响探测器的检测<sup>[23-25]</sup>,即制样厚度不同也会带来检测的差异。此外,EDXRF 在测定时信号采集的时间长短直接影响荧光信号的强度和稳定性,当检测时间达到一定阈值后,仪器精确度与检测时间存在平衡关系<sup>[26-27]</sup>。因此,系统研究不同制样条件对 EDXRF 测定植物样品中重金属元素的影响,对于优化分析方法和提高测定结果的可靠性具有重要意义。

基于以上,本研究选取 3 类代表性植物样品作为试验材料,包括小麦籽粒(淀粉类粮食作物)、大豆籽粒(油料作物)和伴矿景天植株(纤维类重金属超积累植物),三者在重金属吸收和积累特性上差异显著,能够为研究提供多样化的基体类型。通过系统优化样品粒径、压片压力、制样厚度及测定时间等制样条件,本研究旨在探明 EDXRF 测定植物样品中重金属元素的最佳制样参数,并评估该方法在实际应用中的可行性和准确性。

## 1 材料与方 法

### 1.1 植物样品选择与处理

选取 3 类代表性植物(包括小麦籽粒、大豆籽粒和伴矿景天植株)样品及国家标准物质 GBW08503c 小麦粉作为试验材料。其中,小麦籽粒采自安徽省铜陵市义安区某铜矿下游农田,大豆籽粒采自湖南省永州市零陵区,伴矿景天植株采自广东省韶关市仁化县某冶炼厂周边试验地。

将采集的植物样品用自来水洗净,再用去离子水漂洗 3 遍,放入信封,置于烘箱 105 °C 杀青 30 min,80 °C 烘至恒重,使用高速粉碎机(刀头和腔体不含有待测元素)或玛瑙研钵粉碎制样(20、60、80、100 和 200 目)。每种植物样在采集并使用传统实验室方法消化及测定 Cd、Pb、Zn、Cr、Ni、Cu 元素全量(伴矿景天样品只测定 Cd、Zn 元素全量)后,选取 3 个不同 Cd 含量梯度植物样作为供试样品(表 1)。传统实验室方法参考 GB 5009.15—2023<sup>[28]</sup>,EDXRF 法参考 DB 32/T 4843—2024<sup>[29]</sup>,试验同时进行质量控制。

### 1.2 试验仪器

EDXRF 法测定植物样品中重金属元素试验仪器为苏州佳谱科技有限公司研制的单波长激发高精度能量色散 X 射线荧光光谱仪(型号为 Emax700),配置 Z-spec 公司研发的高性能 X 射线光管和 Amptek 公司 Fast SDD 探测器(分辨率 125 eV),具备最高激发电压

表 1 各植物样品的重金属全量(mg/kg)

| 样品代号    | Cd    | Pb   | Cr   | Ni   | Cu   | Zn     |
|---------|-------|------|------|------|------|--------|
| 小麦样 1   | 0.10  | 0.10 | 0.34 | 3.70 | 2.01 | 6.44   |
| 小麦样 2   | 0.31  | 0.16 | 3.36 | 2.08 | 4.98 | 43.8   |
| 小麦样 3   | 0.60  | 0.11 | 3.69 | 2.01 | 1.46 | 525    |
| 大豆样 1   | 0.11  | 0.14 | 5.58 | 3.80 | 6.55 | 35.4   |
| 大豆样 2   | 0.19  | 0.15 | 4.60 | 2.44 | 1.75 | 43.1   |
| 大豆样 3   | 0.32  | 0.17 | 3.75 | 2.77 | 3.48 | 41.1   |
| 伴矿景天样 1 | 217   | -    | -    | -    | -    | 12 974 |
| 伴矿景天样 2 | 548   | -    | -    | -    | -    | 25 230 |
| 伴矿景天样 3 | 1 124 | -    | -    | -    | -    | 31 174 |

50 kV 和最大工作电流 1 mA 性能。该设备可以应用植物分析校准曲线进行精确定量。

### 1.3 工作曲线建立

因待测样品重金属含量的线性范围宽,为建立定量分析校准曲线,选取国家标准物质花粉 GBW10026、三七 GBW10319、茶叶 GBW08513、杨树叶 GBW07604、甘草 RMY-B002a、黄芪 GBW10028、绿茶 GBW10052、四川大米 GBW10044、人参 GBW10027 以及灌木枝叶 GBW07602 作为常规植物样,建立校准曲线。以样品中已知的重金属 Cd 含量作为横坐标,以 EDXRF 法测得的 Cd 含量作为纵坐标,绘制 Cd 校准曲线(图 1)。同时,选用 6 个经实验室传统方法定量的伴矿景天样品,类似地建立超积累植物的 Cd 校准曲线(图 2)。校准曲线结果表明,试验仪器分别在常规植物样品 Cd 含量 0.05~0.4 mg/kg 范围内和伴矿景天样品 Cd 含量 73.8~1 254 mg/kg 范围内表现出测试值与标准值呈良好的线性关系,该校准曲线可作为后续 EDXRF 法测试定量植物样品 Cd 含量的依据。植物样品中其余重金属元素(Pb、Cr、Ni、Cu、Zn)采用仪器中的内置曲线,通过基本参数法进行定性及半定量分析。

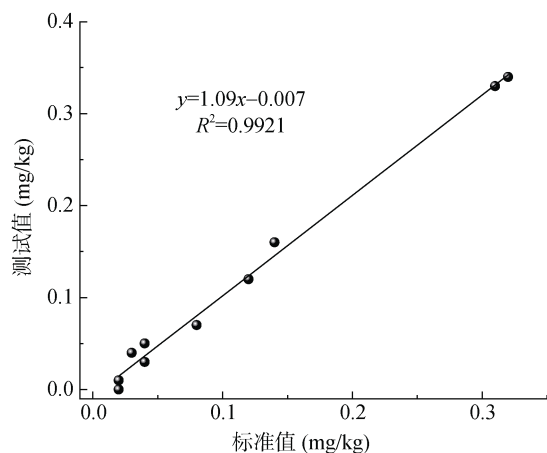


图 1 常规植物 Cd 校准曲线

Fig. 1 Calibration curve of Cd for Plants

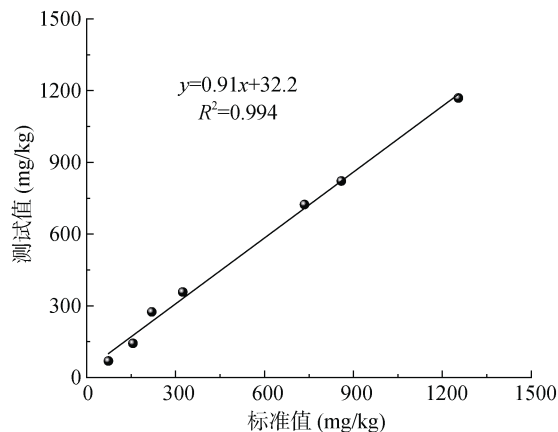


图 2 伴矿景天 Cd 校准曲线

Fig. 2 Calibration curve of Cd for *Sedum plumbizincicola*

### 1.4 测定条件优化试验

选取同一植物样品,经前处理后分别进行样品粒径、压片压力、制样厚度及测定时间的单因素试验,每个因素设置 5 个梯度。试验方案如表 2 所示。

表 2 植物样品单因素试验方法设计

Table 2 Design of single-factor experimental methods for plant samples

| 变量水平 | 样品粒径 (目) | 压片压力 (MPa) | 测定时间 (s) | 制样厚度 (mm) |
|------|----------|------------|----------|-----------|
| 1    | 20       | 1          | 60       | 2.5       |
| 2    | 60       | 2          | 100      | 5.0       |
| 3    | 80       | 3          | 200      | 7.5       |
| 4    | 100      | 4          | 300      | 10.0      |
| 5    | 200      | 5          | 600      | 12.5      |

样品粒径试验:固定其他因素(压片压力为 2 MPa、测定时间为 200 s、制样厚度为 7.5 mm),分别使用 20、60、80、100、200 目的样品进行测试。

压片压力试验:固定其他因素(粒径为 100 目、测定时间为 200 s、制样厚度为 7.5 mm),分别在 1、2、3、4、5 MPa 的压力下压片 30 s 进行制样并测试。

制样厚度试验:固定其他因素(粒径为 100 目、压片压力为 2 MPa、测定时间为 200 s),分别用 2.5、5.0、7.5、10.0 和 12.5 mm 的制样厚度进行测试。

测定时间试验:固定其他因素(粒径为 100 目、压片压力为 2 MPa、制样厚度为 7.5 mm),分别在 60、100、200、300、600 s 的测定时间下进行测试。

每组试验进行 3 次重复,取平均值,并分析样品测试精密度,且同批次样品均一次性测定完毕,避免因仪器误差导致测定值的偏差增大。测定完毕后,将 Cd、Pb、Cr、Ni、Cu、Zn 六种重金属元素数据导出,分别分析 Cd 的相对误差及相对标准偏差和其余元素的相对标准偏差。

### 1.5 测定方法检出限确定

参考 HJ 168—2020<sup>[30]</sup>附录 A 中对于测定方法检出限的相关规定，使用重复测定法计算方法检出限。选取国家标准物质 GBW08503c 小麦粉作为测定样品，使用最佳条件进行制样及测定，连续测定 21 次 Cd 元素含量，计算方法检出限。计算公式为： $MDL = t(n-1, 0.99) \times S$ 。式中： $n$  为样品的平行测试次数； $S$  为  $n$  次测试结果的标准偏差； $t$  为自由度  $n-1$ 、置信度 99% 时的  $t$  分布值(单侧)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 均一性对植物样品重金属元素全量测定的影响

EDXRF 法作为一种表面分析技术，检测深度有限，因此样品表面均一性对测定结果影响显著。样品的均一性直接关系到测定结果的代表性和可靠性；若颗粒大小不一或组分分布不均，可能导致测定偏差，对低含量元素的影响尤为明显<sup>[31]</sup>。

随着植物样品粒径从 20 目减小至 200 目，小麦和大豆样品中 Cd 含量测定的相对误差与相对标准偏差均显著下降(图 3)。伴矿景天因本身 Cd 含量远高

于仪器检出限，误差变化较小，但也随样品粒径减小呈降低趋势。3 种样品的整体平均相对误差分别从 20 目时的 26.80%、48.40% 和 3.86%，下降至 100 目时的 4.17%、4.94% 和 0.93%。样品粒径较大时，大豆样品的测定误差与波动尤为显著，20 目时相对误差高达约 60%，而相同 Cd 含量的小麦样品则低于 20%。这可能与大豆颗粒相较于小麦颗粒更为坚硬且形状不规则有关，在粗粒径下易形成空隙或堆积不均，压片时密度分布不一致，导致 X 射线穿透深度与荧光信号不均匀，影响检测准确性<sup>[20]</sup>。

EDXRF 对 Cr、Ni、Cu、Zn 元素的检测精密度均能保持 90% 以上(图 4)，而低含量元素如 Pb，在粗粒径下精密度明显下降，其中，20 目时小麦与大豆样品中 Pb 的相对标准偏差均高于 35%，随粒径减小则显著改善。在实际试验操作中，过筛目数越高，样品前处理越复杂，且可能引起挥发性元素损失。综合考虑，过 100 目筛的植物样品已具备良好的均一性，各元素检测相对标准偏差均低于 20%，因此推荐 100 目作为植物样品制备的最佳粒径条件。

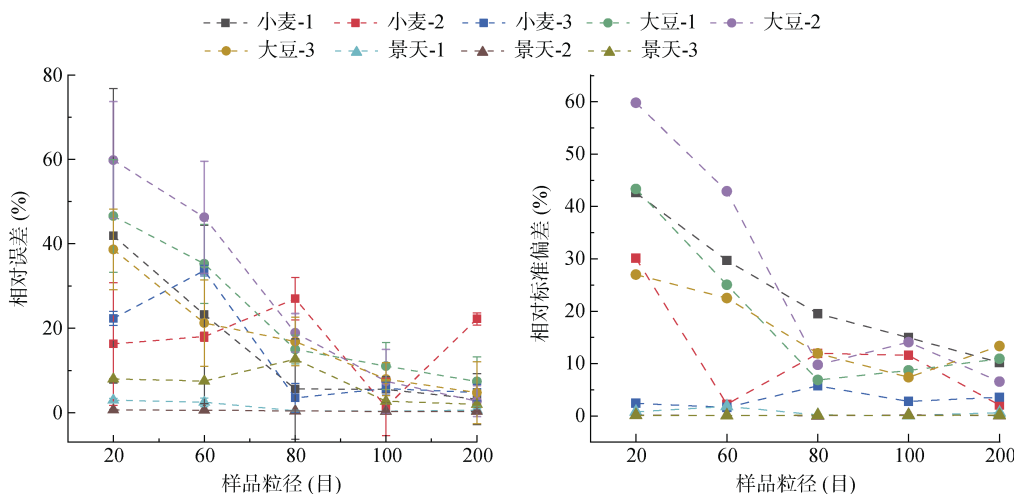


图 3 样品粒径对植物样品全量 Cd 测定的影响  
Fig. 3 Effect of particle size on the determination of Cd in plant samples

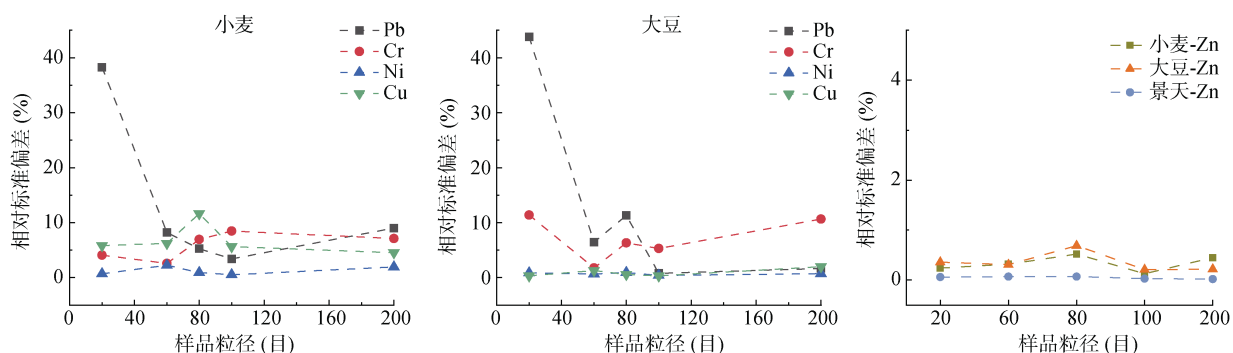


图 4 样品粒径对植物样品全量 Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 测定的影响  
Fig. 4 Effect of particle size on the determination of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb in plant samples

## 2.2 紧实度对植物样品重金属元素全量测定的影响

EDXRF 法测定植物样品时, 检测准确性也受紧实度影响。压片紧实度不足会导致片剂松散、密度不均, 引起 X 射线信号波动, 对低含量元素的测定误差尤为明显<sup>[22]</sup>。

如图 5 所示, 随压片压力从 1 MPa 增至 5 MPa, 小麦与大豆样品中 Cd 含量测定的相对误差和相对标准偏差均先降后升; 而伴矿景天因以纤维素为主要基体, 对压力抗性较大, 未呈现明显变化趋势。具体而言, 小麦样品 Cd 含量测定的平均相对误差在压片压力 2 MPa 时最低, 为 3.46%; 大豆样品则在压片压力 3 MPa 时最低, 为 6.14%; 伴矿景天低 Cd 含量样品测定无明显变化趋势, 但景天-3 样品的测定误差随压片压力增加逐渐降低, 在压片压力 5 MPa 时达最低值 0.72%。这可能是压片压力增大会提升样品紧实

度, 改善样品密度与均匀性, 从而降低信号波动, 提高检测准确性。但压力过高可能改变 X 射线在样品中的吸收与散射行为, 导致信号强度降低或不稳定。

结合图 5 和图 6 可知, 除低压片压下低 Cd 含量小麦、大豆样品外, 其余样品各重金属元素的相对标准偏差均低于 10%, 符合 DB 32/T 4843—2024<sup>[29]</sup>中的植物方法检测要求。需注意的是, 过高压片压力虽可进一步提高紧实度, 但也可能导致颗粒破碎, 如在大豆样品中, 过高的压片压力会导致油脂的溢出, 反而影响样品的均一性和荧光信号, 导致大豆-3 样品在压片压力 5 MPa 时相对误差高达 43.40%。因此, 在 EDXRF 法测定植物样品重金属元素时, 针对不同植物基体应选择适宜的压片压力, 建议小麦等淀粉类样品选用 2 MPa, 大豆等油料类样品选用 3 MPa, 伴矿景天植株等纤维类样品则选用 4 MPa。

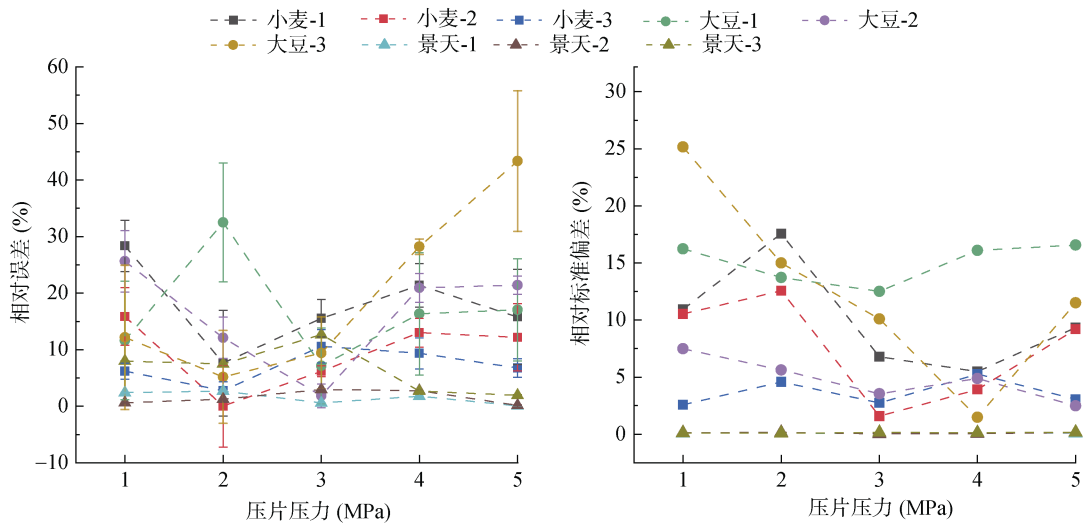


图 5 压片压力对植物样品全量 Cd 测定的影响

Fig. 5 Effect of pelletizing pressure on determination of Cd in plant samples

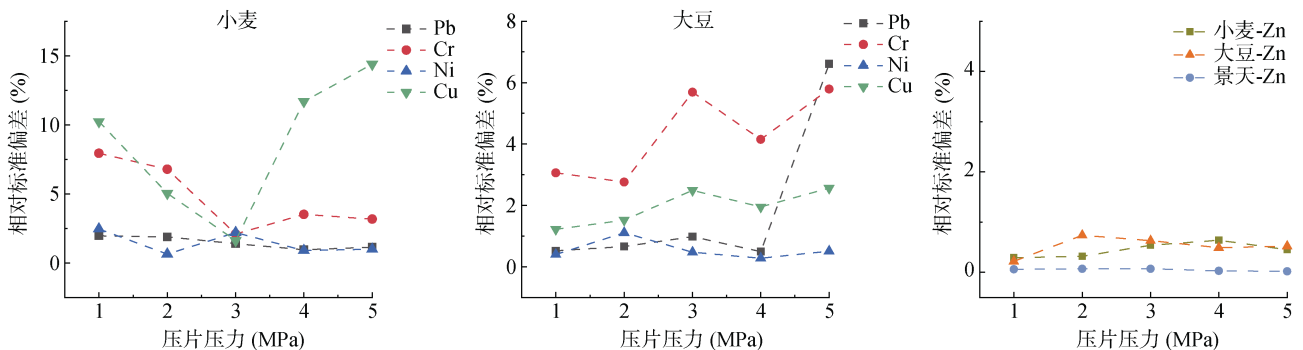


图 6 压片压力对植物样品全量 Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 测定的影响

Fig. 6 Effect of pelletizing pressure on the determination of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb in plant samples

## 2.3 制样厚度对植物样品重金属元素全量测定的影响

植物样品的制样厚度对 EDXRF 法元素全量测定

有显著影响。制样厚度直接影响 X 射线的穿透深度和信号强度, 进而影响检测的准确性<sup>[23]</sup>。样品厚度不足, 可能导致样品代表性不够, 测定结果出现偏差;

样品厚度过大, 则易引起 X 射线信号过度衰减, 同样会降低检测准确度。制样厚度还与“无限厚度”这一概念紧密相关。所谓“无限厚度”, 是指当制样厚度达到某一临界值时, X 射线信号强度不再随厚度增加而发生明显变化, 此时样品足以产生稳定的荧光信号<sup>[24-25]</sup>。不同元素及其对应 X 射线的能量范围, 其无限厚度有所不同。因此, 在制样过程中需根据目标元素的特性选择合适的制样厚度, 以确保测定结果的可靠性。

如图 7 所示, 随着制样厚度的增加, 小麦和大豆样品中 Cd 含量测定的相对误差均呈现先降低后增高的趋势。在制样厚度为 5 mm 时, 不同样品中 Cd 含量测定的平均相对误差达到最低, 分别为 3.91% 和 5.69%; 而相对标准偏差则总体呈逐步降低的趋势, 在制样厚度为 10 mm 时接近最低。对于低 Cd 含量样品, 如小麦-1 和大豆-1, 在制样厚度为 5 mm 时, 其 Cd 含量测定的平均相对误差最低; 而当厚度增至 7.5 mm 时, 相对误差显著上升。这可能是因为样品中 Cd 含量较

低, 导致其荧光信号强度不足。在低 Cd 含量情况下, 增加制样厚度会使有用信号更易被背景噪声掩盖。此外, X 射线在较厚样品中的穿透深度有限, 信号衰减和散射效应明显增强, 从而进一步放大了检测误差。

对于 Cd 超积累植物伴矿景天, 制样厚度对其 Cd 含量测试精密度影响不显著, 这可能是由于其 Cd 含量远高于小麦和大豆样品, 即使在 2.5 mm 较薄厚度下仍能产生足够强的荧光信号, 且 Cd 在样品中分布均匀, 有助于减小基体效应和信号波动。其余元素如 Pb、Cr、Ni、Cu、Zn 等, 其测定的相对标准偏差也基本不受制样厚度影响, 大多保持在 10% 以内 (图 8), 这可能与其在植物样中含量较高, 导致信号强度较大有关。综上, 在 EDXRF 法测定植物样品重金属元素时, 建议小麦和大豆样品采用 5 mm 制样厚度以平衡信号与误差, 而伴矿景天样仅需制样厚度 2.5 mm 即可达到最佳检测效果, 在保证结果准确的同时也可节省样品用量, 提升检测效率。

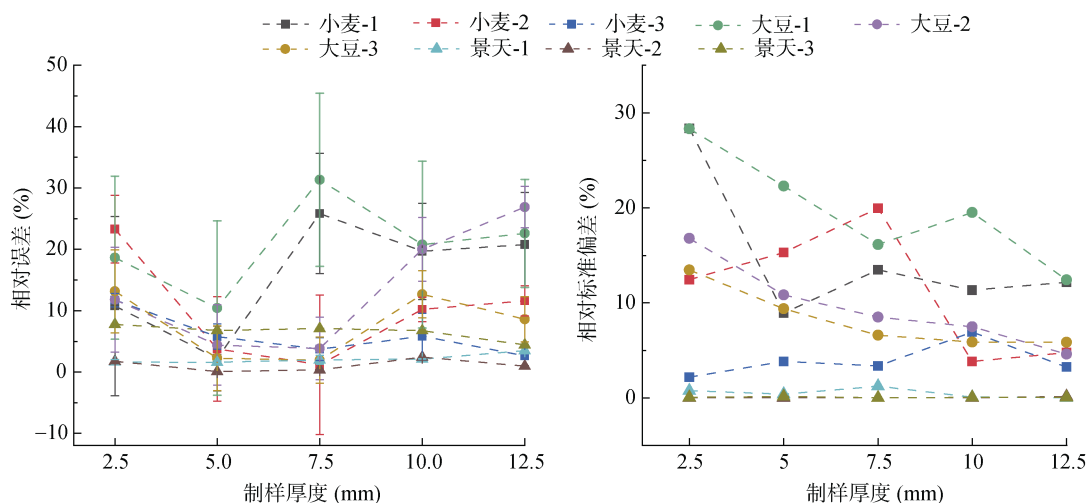


图 7 制样厚度对植物样品全量 Cd 测定的影响

Fig. 7 Effect of pellet thickness on determination of Cd in plant samples

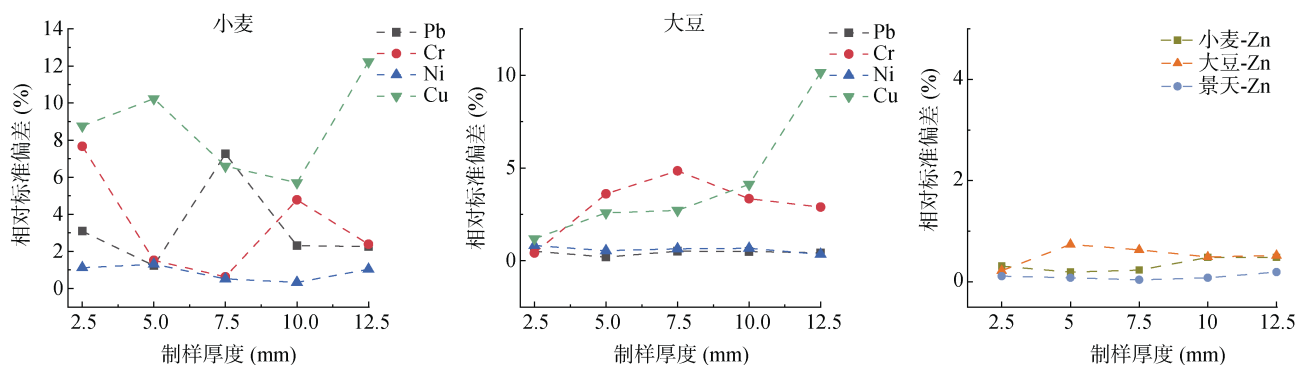


图 8 制样厚度对植物样品全量 Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 测定的影响

Fig. 8 Effect of pellet thickness on the determination of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb in plant samples

## 2.4 测定时间对植物样品重金属元素全量测定的影响

采用 EDXRF 法测定植物样品时,检测准确性与仪器测定时间密切相关。测定时间的长短直接影响荧光信号的强度与稳定性;时间过短可能导致信号采集不足,尤其对低含量元素,其信号易被背景噪声掩盖,从而增大误差;时间过长则可能因仪器漂移而影响结果准确性<sup>[32]</sup>。

如图 9 所示,随着测定时间增加,小麦和大豆样品中 Cd 含量测定的相对误差与相对标准偏差均显著下降,平均相对标准偏差分别从测定时间 60 s 时的 34.50% 和 29.90% 下降至测定时间 600 s 时的 8.77% 和 8.60%。对低 Cd 含量样品(如小麦-1),这一变化更为明显,其测定相对误差从 79.0% 下降至 14.8%。这可能是由于低 Cd 含量样品中 Cd 信号较弱,短时间(60 s)信号采集不足,导致误差较大;而测定时间延长至 600 s,可显著增加信号累积,提高信噪比,从

而提升检测稳定性与准确性。此外,较长测定时间也有助于降低仪器波动和背景噪声引起的随机误差,进一步提高测定精密度。伴矿景天样品在不同测定时间下结果高度一致,Cd 含量测定的相对误差和相对标准偏差均低于 10%。这表明由于其 Cd 含量较高,即便在较短测定时间(60 s)下也能产生足够信号,满足检测要求。该现象可能与其作为超积累植物的特性有关,即 Cd 分布均匀、含量高,信号采集效率显著优于小麦和大豆样品。

从精密度角度分析(图 9、图 10),当测定时间为 60~200 s 时,小麦和大豆中 Cd 与 Cr 的结果较为分散,说明信号采集不足导致波动较大;而当测定时间  $\geq 300$  s 后,各植物样品中多种金属元素的检测精密度均维持在良好的范围内。这进一步证实,测定时间对 EDXRF 法检测结果具有重要影响,较长的测定时间可通过增强信号累积,减少随机误差,从而提高测定结果的重复性与可靠性。因此,在优化 EDXRF 法

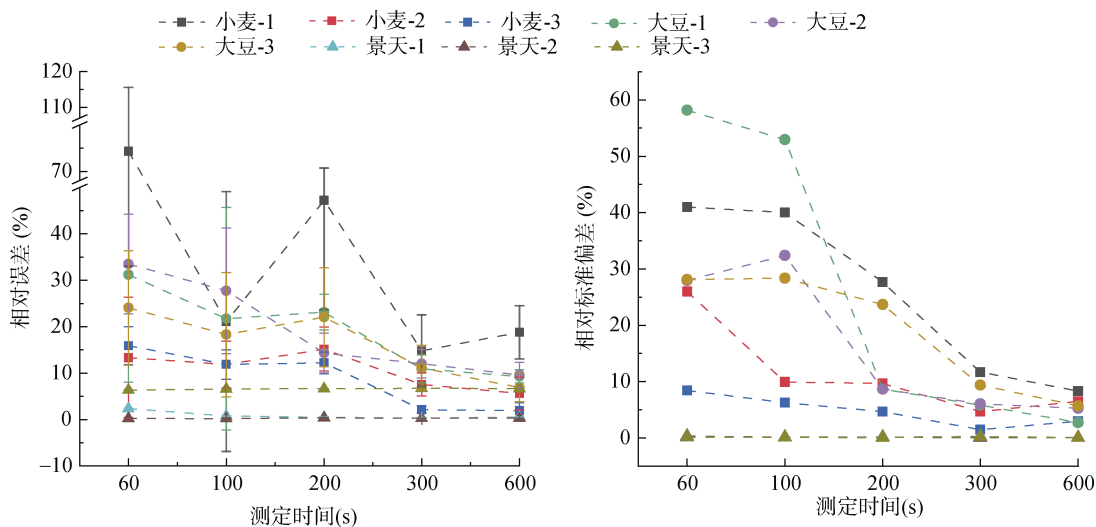


图 9 测定时间对植物样品全量 Cd 测定的影响

Fig. 9 Effect of detection time on determination of Cd in plant samples

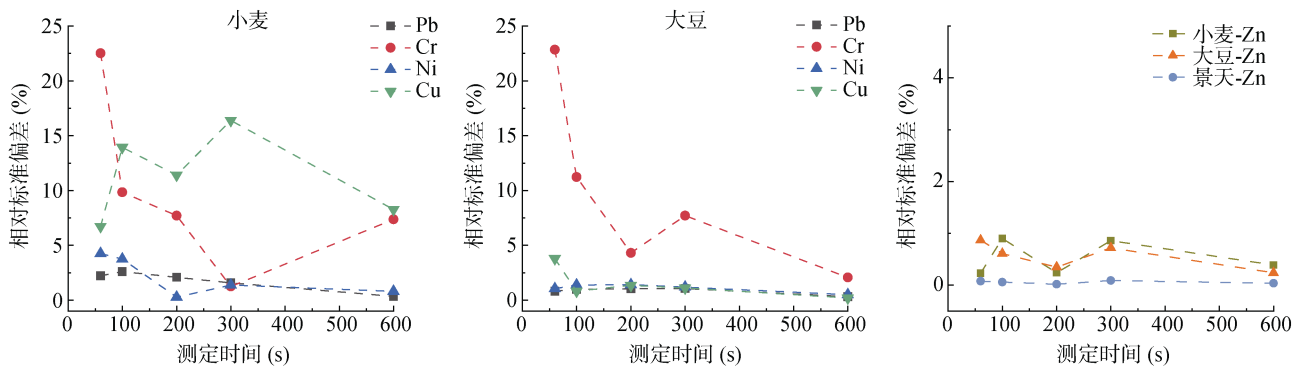


图 10 测定时间对植物样品全量 Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 测定的影响

Fig. 10 Effect of detection time on determination of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb in plant samples

测定时间时,应综合考虑样品特性、元素浓度及检测精度要求。对于小麦和大豆样品,建议测定时间不少于 300 s,以确保检测准确度与精密度,若对数据精度要求更高,可选择 600 s;而对于伴矿景天样品,由于 Cd 含量高且分布均匀,测定时间不少于 60 s 即可满足检测需求。

### 2.5 优化方法的验证

选择上述优化的测试条件(样品粒径 100 目、制样厚度 5 mm、压片压力 2 MPa、测定时间 300 s)对小麦样国家标准物质 GBW08503c (Cd 的参考标准值为 0.211 mg/kg±0.014 mg/kg) 进行测定。结果表明,采用优化方法后,21 次重复测定 Cd 含量的测试均值为 0.20 mg/kg,标准偏差为 0.03 mg/kg,回收率为 80.9%~119.0%。参考 HJ 168—2020<sup>[30]</sup>方法,取  $t_{(20, 0.99)}$  值为 2.528,计算得到优化的 EDXRF 法对小麦样品中 Cd 的检出限为 0.08 mg/kg,满足 GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》<sup>[33]</sup>中所要求的食品中 Cd 元素最低限值,表明优化方法符合检测要求。

## 3 结论

EDXRF 法测定植物样品重金属元素时,样品粒径的减小显著提高了样品的均一性和检测的精密度,过 100 目筛的样品可满足检测需求;不同植物样品的最佳压片压力存在差异,小麦样品在 2 MPa、大豆样品在 3 MPa、伴矿景天样品在 4 MPa 时,检测结果的相对误差和相对标准偏差最小;对于制样厚度,5 mm 的厚度对小麦和大豆样品最为适宜,而伴矿景天样品仅需 2.5 mm 厚度即可满足检测需求;在测定时间的选择上,300 s 以上的测定时间能够显著提高低 Cd 含量样品(小麦和大豆)的检测精度,与 60 s 测定时间相比,测定的平均相对误差从 30.1% 显著降至 9.7%,而伴矿景天样品在 60 s 测定时间下即可获得稳定的检测结果。

### 参考文献:

- [1] 黄超,胡蝶,高永强,等. 镉污染土壤的可持续利用: 基于植物镉积累机制的安全利用策略[J/OL]. 土壤学报. 2025-07-08. DOI: 10.11766/trxb202502260089.
- [2] 王世芳,韩平,王纪华,等. X 射线荧光光谱分析法在土壤重金属检测中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4394-4400.
- [3] 邓源,樊亚男,吴秋梅,等. 基于便携式 X 射线荧光光谱速测的设施菜地土壤重金属污染诊断与评价[J]. 土壤学报, 2024, 61(1): 174-186.
- [4] 陈云,应蓉蓉,孔允雅,等. 手持式 X 射线荧光光谱快速测定仪的实践应用评价及建议[J]. 土壤, 2022, 54(3): 586-593.

- [5] 傅赵聪,王翀,吴春发,等. HDXRF 法农田土壤镉测定结果准确度评价与精准校正模型构建[J]. 土壤, 2023, 55(4): 829-837.
- [6] Florkowski T, Kuc T, Piórek S. Determination of trace elements in plants by the X-ray fluorescence analysis for environmental pollution investigations[J]. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1977, 28(8): 679-686.
- [7] Boman J, Larsson C, Olsson M, et al. Trace element analysis of Scots pine and Norway spruce needles by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. X-Ray Spectrometry, 1996, 25(2): 89-94.
- [8] Xie M, von Bohlen A, Klockenkämper R, et al. Multielement analysis of Chinese tea (*Camellia sinensis*) by total-reflection X-ray fluorescence[J]. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A, 1998, 207(1): 31-38.
- [9] Chuparina E V, Gunicheva T N. Nondestructive X-ray fluorescence determination of some elements in plant materials[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2003, 58(9): 856-861.
- [10] Chuparina E V, Azovsky M G. Elemental analysis of aquatic plants by X-ray fluorescence[J]. Analytical Letters, 2016, 49(12): 1963-1973.
- [11] Chuparina E V, Revenko A G. Application of X-ray spectral analysis in Russia to determine chemical elements in medicinal plants[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2024, 79(12): 1679-1693.
- [12] Marcó Parra L M. Determination of total As in onion plants growing in contaminated substrates by total reflection X-ray fluorescence[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011, 287(2): 479-484.
- [13] Camarillo-Ravelo D, Kaftandjian V, Duvauchelle P. Accurate standard-based quantification of X-ray fluorescence data using metal-contaminated plant tissue[J]. X-Ray Spectrometry, 2010, 39(6): 391-398.
- [14] Desideri D, Meli M A, Roselli C, et al. Determination of essential and non-essential elements in herbal tea and camomile by polarised X rays fluorescence spectrometer (EDPXRf)[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011, 290(2): 391-396.
- [15] 王志刚,于红梅. 波长色散 X 射线荧光结合元素分析仪分析金华佛手 14 种元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(1): 252-254.
- [16] Cheng D W, Liu M B, Ni Z Y, et al. A LiF(200) double-curved crystal for performance improvement of a monochromatic X-ray fluorescence source[J]. X-Ray Spectrometry, 2021, 50(6): 514-523.
- [17] 石洪玮. 单波长激发—能量色散 X 射线荧光光谱法检测食品中重金属的研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2023.
- [18] Tadeu Costa Junior G, Nunes L C, Feresin Gomes M H, et al. Direct determination of mineral nutrients in soybean leaves under vivo conditions by portable X-ray fluorescence spectroscopy[J]. X-Ray Spectrometry, 2020, 49(2): 274-283.

- [19] McLaren T I, Guppy C N, Tighe M K. A rapid and nondestructive plant nutrient analysis using portable X-ray fluorescence[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2012, 76(4): 1446–1453.
- [20] da Costa M V, de Oliveira Lima G J, Guilherme L R G, et al. Towards direct and eco-friendly analysis of plants using portable X-ray fluorescence spectrometry: A methodological approach[J]. *Chemosphere*, 2023, 339: 139613.
- [21] 杨丹, 刘新, 王川丕, 等. 绿茶样品粒度对近红外光谱图和模型的影响[J]. *食品科技*, 2012, 37(11): 278–281.
- [22] 刘艳芳, 赖万昌, 谢希成, 等. 能量色散型 X 荧光分析仪光管、样品、探测器距离的蒙特卡罗优化[J]. *核电子学与探测技术*, 2011, 31(9): 1038–1041, 1061.
- [23] Stikans M, Boman J, Lindgren E S. Improved technique for quantitative EDXRF analysis of powdered plant samples[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1998, 27(6): 367–372.
- [24] 江晓宇, 李福生, 王清亚, 等. 便携式 XRF 分析仪检测土壤重金属应用研究[J]. *核电子学与探测技术*, 2021, 41(6): 1005–1012.
- [25] Bortoleto G G, Pataca L C M, Bueno M I M S. A new application of X-ray scattering using principal component analysis—classification of vegetable oils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 539(1/2): 283–287.
- [26] Angeles-Chavez C, Antonio J, Antonia M. X-Ray Spectroscopy[M]. Rijeka: InTech, 2012: 120–136.
- [27] Newlander K, Goodale N, Jones G T, et al. Empirical study of the effect of count time on the precision and accuracy of pXRF data[J]. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 2015, 3: 534–548.
- [28] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 食品中镉的测定: GB/T 5009.15—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [29] 江苏省市场监督管理局. 植物样品中砷、镉、铬、铜、镍、铅、锌的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法: DB32/T 4843—2024[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
- [30] 中华人民共和国环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008.
- [31] Towett E K, Shepherd K D, Lee Drake B. Plant elemental composition and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: Quantification under different analytical parameters[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2016, 45(2): 117–124.
- [32] 周云泷. X 射线荧光法分析土壤中重金属含量[D]. 成都: 成都理工大学, 2015.
- [33] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准食品中污染物限量: GB 2762—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.

(责任编辑: 于 飞)