

# X射线荧光光谱法在医药健康及生态环境领域的应用<sup>Δ</sup>

王英\*, 龚宁波#, 吕扬(北京协和医学院/中国医学科学院药物研究所晶型药物研究北京市重点实验室, 北京100050)

中图分类号 O657.34 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2018)20-2876-05  
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2018.20.30

**摘要** 目的:为X射线荧光光谱法在医药健康及生态环境领域的进一步应用与发展提供参考。方法:以“X射线荧光光谱”“医药健康”“应用”等为关键词,组合检索维普、中国知网、万方等数据库中收录的2007—2017年期间发表的相关研究文献,总结X射线荧光光谱法在中药分析、民族药分析、药用辅料和外包材料分析、食品分析、化妆品分析、生物组织分析、大气环境分析、水环境分析等领域的应用。结果:共获得有效文献59篇。X射线荧光光谱法可用于分析中药的有毒元素分布部位,以及中药中矿物元素、微量元素或金属元素的含量;分析民族药中金属元素的含量;分析药用辅料和外包材中铬的含量;分析食品中镉、二氧化钛、硫以及其他矿质元素、金属元素、微量元素的含量;分析化妆品中重金属的含量;分析生物组织中铅、微量元素等的含量;分析大气中可吸入颗粒物的元素组成和含量;分析水中重金属的含量。结论:X射线荧光光谱法具有快速、准确、非破坏性等优点,将在医药健康及生态环境领域发挥更大的作用。

**关键词** X射线荧光光谱法;医药健康;应用;发展

X射线荧光光谱(XRF)法是利用初级X射线光子或其他微观粒子激发待测物质中的原子,使之产生特征X射线荧光(次级X射线),通过精确测量荧光的能量或波长,根据波长与元素序数间的关系以及荧光强度与含量的正比关系,对被测样品中的元素进行定性、定量分析的方法<sup>[1-2]</sup>。经历近70年的发展,XRF法由于具有分析准确度高、精密度高、元素分析范围广以及快速、非破坏性等优势,在地质、冶金等学科领域得到广泛的应用,并在工业生产、医药科学、生命科学领域逐渐发挥越来越大的作用。笔者以“X射线荧光光谱”“医药健康”“应用”等为关键词,组合检索维普、中国知网、万方等数据库中收录的2007—2017年期间发表的相关研究文献,共获得有效文献59篇,现将XRF法在中药、民族药、药用辅料和外包材、食品、化妆品、生物组织、大气环境、水环境等分析领域的应用综述如下。

## 1 XRF法在中药分析中的应用

三七是一种常用的中药材,具有活血止血之功效<sup>[3]</sup>,其道产地是云南文山,但文山地区矿产资源丰富,因此环境污染对三七的质量安全构成了极大威胁。陈璐等<sup>[4]</sup>采用同步辐射X射线荧光光谱(SRXRF)法与亚细胞分布研究相结合的方法,从细胞组织微区及亚细胞分布层面首次揭示了砷对三七的污染程度。结果表明,三七

根部的砷元素多集中在表皮组织中,且有向维管束转运的趋势;细胞各结构中砷质量浓度从高到低为:细胞液>细胞壁>细胞质。丹参具有活血祛瘀、通经止痛、清心除烦、凉血消痈之功效<sup>[5]</sup>,根据中医药的理论和实践,中药中所含的任一成分都不能代表中药的整体质量。郭西华<sup>[6]</sup>采用XRF法对5个不同产地丹参的主要组分及微结构进行了研究,结果表明,不同产地因其水质矿化度、土质及环境的不同导致了丹参中元素种类和含量有显著差异,可依据元素种类和含量的不同对同品种丹参进行产地或种质的鉴别。王树勋<sup>[7]</sup>采用全反射X射线荧光光谱(TXRF)法对不同产地灵芝中16种矿物元素进行了测定,结果表明,不同产地灵芝均含有所测的16种矿物元素,且该16种矿物元素的含量差异无统计学意义。王文静等<sup>[8]</sup>采用XRF法对不同产地金莲花中微量元素进行了测定,结果表明,不同产地金莲花均含有钾、钙、铁、镁、锌、锰等微量元素,但其含量却各有差异。张景超等<sup>[9]</sup>采用XRF法分析了山药的道地性,结果表明,祁山药比其他地区产山药中镁、锌、铬元素的含量多,铜、铝、锰元素的含量少;两类山药中均含有淀粉,祁山药为B型结构,而其他地区产山药为C+V型结构;同时两类山药都含少量的一水草酸钙。该研究结果对山药药材的道地性选择提供了支持。郝春来等<sup>[10]</sup>采用XRF法对不同成因药用浮石的表征特点进行了研究,结果表明,不同成因的大海浮石、小海浮石、石花成分有较大的差异,它们在人体内的作用也不相同。关颖等<sup>[11]</sup>采用XRF法联合粉末X射线衍射分析法(PXRD)分析了5个不同来源的阿胶药材,结果发现,这两种方法的联合应用可对阿胶的元素指标和化合态进行质量控制和鉴别。黎

<sup>Δ</sup> 基金项目:国家重点研发计划(No.2016YFC1000900、2016YFC1000901);中国医学科学院医学与健康科技创新工程项目(No.2017-12M-1-010)

\* 硕士研究生。研究方向:药物分析、晶型药物。电话:010-63030566。E-mail:ying933933@foxmail.com

# 通信作者:副研究员,硕士生导师。研究方向:药物分析、晶型药物。电话:010-63030566。E-mail:gnb@imm.ac.cn

易<sup>[12]</sup>采用XRF法对海水珍珠和淡水珍珠进行了分析对比,结果表明,XRF图谱中海水珍珠的铟峰位比淡水珍珠高,该结论为海水珍珠和淡水珍珠鉴定提供了一定参考。方萍等<sup>[13]</sup>采用XRF法测定了防风中镁、钛、钒、铬、锰、钴、镍、铜、锌、砷、钡、铅和铋等金属元素的含量,建立了大批量中药材中多元素同时快速测定的方法。韩蔚等<sup>[14]</sup>利用XRF法测定了石膏中钠、镁、铝、硅、硫、钾、钙、钛、锰、铁、铟等11种元素的含量,所得结果与国家标准方法测定结果相符。此外,XRF法还被用于太空育种的射干<sup>[15]</sup>、丹参<sup>[16]</sup>、板蓝根<sup>[17]</sup>、知母<sup>[18]</sup>等中药材中元素种类和含量的分析。

## 2 XRF法在民族药分析中的应用

藏医藏药是我国传统医药的重要组成部分,藏药又素以含有丰富的金属元素而著称,但藏药中的金属元素在疾病治疗中到底发挥着什么样的作用,目前仍不清楚。李岑等<sup>[19-21]</sup>采用XRF法、等离子体发射光谱法和PXRD法等对不同来源的藏药矾石、珠西和佐太的化学成分和结构组成进行了分析,获得了各元素的相关数据,为其物质基础的揭示和质量标准的制定提供了科学依据。杨红霞等<sup>[22]</sup>采用SRXRF法分析了藏药川西獐牙菜和7种藏药制剂中的金属元素,初步揭示了传统藏药中微量金属元素与其生物学效应的关系,并发现该方法可用于藏药中微量金属元素的直接、快速检测。

## 3 XRF法在药用辅料和外包材分析中的应用

药品的功能是保障人的生命健康,但一些药用胶囊生产厂采用工业明胶作为药用胶囊原料,导致其中存在有毒重金属铬残留。铬根据价态不同,分为三价铬和六价铬,如果长期大量摄入三价铬,容易导致糖尿病、高血压等;六价铬的毒性更强,会损害皮肤和呼吸、消化系统,导致皮炎、咽炎、气管炎、肠胃疾病等,严重的会导致肾功能衰竭甚至癌症<sup>[23]</sup>。检测明胶空心胶囊的经典方法是原子吸收分光光度法,但该方法预处理过程复杂,时间消耗较长<sup>[24-25]</sup>。李俊卿等<sup>[26-28]</sup>采用XRF法测定了明胶空心胶囊、明胶原料及阿胶中的铬含量,不需要对样品进行预处理,具有节省试剂、省时省力、分析速度快、无损样品、便于现场分析等优点。

## 4 XRF法在食品分析中的应用

镉并不是人体必需元素,而是一种环境污染物,当环境受到镉污染后,镉可在其环境下的生物体内富集,通过食物链进入人体,引起慢性中毒。世界卫生组织将镉列为重点研究的食品污染物;国际癌症研究机构将镉归类为人类致癌物,会严重损害人类健康<sup>[29]</sup>。水稻是对镉吸收最强的大宗谷类作物,有多种原因导致我国部分

地区稻谷中镉含量超标,严重威胁食品安全。XRF法可快速测定稻谷、糙米中的镉含量,其检测结果与传统的微波消解-石墨炉原子吸收光谱法以及电感耦合等离子体质谱法检测结果基本一致<sup>[30-32]</sup>,具有良好的准确度,可以满足镉大米快速筛查分析的要求。二氧化钛是一种食品添加剂,可用于小麦、果酱、干制蔬菜、凉果、可可制品、巧克力制品、胶基糖果、固体饮料、膨化食品等食品中,但要求限量添加<sup>[33]</sup>。许志彬等<sup>[34]</sup>采用XRF法测定了小麦粉中二氧化钛的含量,检测限为1.1 mg/kg,按照3倍的检出限计算的测定下限为3.3 mg/kg,与国家标准方法<sup>[35]</sup>及文献方法<sup>[36]</sup>中的测定下限相当,而该方法更快速、高效。耿志旺等<sup>[37]</sup>采用XRF法快速测定了硫熏八角中硫的含量,并测得八角的基底硫含量为0~567 mg/kg。该结果与采用农业部蒸馏滴定法<sup>[38]</sup>检测的结果一致,有效地消除了市场上硫熏八角给消费者带来的食品安全隐患。食用菌营养丰富,味道鲜美,是人们餐桌上的常见食物。余丹凤<sup>[39]</sup>采用XRF法测定了5种贵州食用菌的矿质元素含量,结果表明,5种食用菌都含有多种矿质元素,其中猴头菇中钾含量最高,牛肝菌中铁、锌含量最高;同时,在猴头菇、茶树菇、竹荪中均测出了钡,在灰树菇、茶树菇中均测出了钪,在牛肝菌中测出了钛,在5种食用菌中均测出了铝。该研究结果为食用菌的开发和利用提供了基础数据。王广西等<sup>[40]</sup>采用波长色散X射线荧光光谱法对小麦籽粒中锰、铁、铜、锌、钙、镁、磷、钾和硫的含量进行了测定,并结合化学计量法揭示了小麦籽粒中矿质元素含量的差异以及进行了产地识别。龚春慧等<sup>[41]</sup>采用波长色散X射线荧光光谱法对茶叶中20多种微量元素的含量进行了快速、无损、精确的分析,并结合SPSS软件中的聚类分析将茶叶进行了分类,为判断茶叶的归属地和种类提供了一定的技术依据。陈伟等<sup>[42]</sup>采用XRF法对松花粉中16种常量和微量元素进行了分析,结果表明,钙、钛、锰、锌、铷、钾、钒、铁、钴、铜和铟等11种元素平均含量在不同树种栉花间差异有统计学意义;铬、镍、砷、铅和硒等5种元素平均含量在不同树种栉花间差异无统计学意义;松花粉中这16种元素的含量与树种有关,并与生长环境、地域等密切相关。

## 5 XRF法在化妆品分析中的应用

化妆品中重金属超标问题一直受到人们的关注,其中的重金属可以透过皮肤进入人体,长期使用会造成重金属在人体中蓄积,从而对人体造成不可逆的损害。朱俐等<sup>[43]</sup>采用XRF法快速检测了化妆品中铅、砷、汞、镉、铬、锡、镍、铜、钛、铋、锌、铁、金和钒等15种重金属,研究了乳液、霜及粉底对待测元素含量的影响,考察了



谱法直接进样检测水体中重金属元素锰、镍、铜、锌、铅的方法,结果显示,检测值与标准值较为接近,且标准偏差较低。刘冉等<sup>[56-57]</sup>采用波长色散X射线荧光光谱法测定了水中微量钼和铈,结果显示,该方法快速、准确、环保,不受金属离子价态、水样pH值和共存离子的明显影响。张远欣等<sup>[58]</sup>建立了测定水中微量砷的波长色散X射线荧光光谱法,检出限为0.3 mg/L,平均回收率为97.1%~107.0%。姜晨阳<sup>[59]</sup>等建立了分散液液微萃取-能量色散X射线荧光光谱法测定水中的痕量铜的方法,检出限为0.08 μg/L。甘婷婷等<sup>[60]</sup>采用XRF法同时快速测定了水中铬、镉和铅,结果显示,铬、镉和铅的检出限分别为7.4、29.6、8.5 μg/L,均低于《污水综合排放标准》<sup>[61]</sup>中相关最高允许排放浓度。该方法能够实现对工业生产及生活排放污水中铬、镉和铅的同时快速分析与检测。

## 9 结语

XRF法具有快速、准确、非破坏性等优点,分析元素覆盖面广(包括铍~铀),分析浓度范围宽(0.000 1%~100%),分析样品可以是固体或液体,可以满足现场检测的要求。而随着科技的不断发展,多种分析方法和技术的联用将是未来的发展方向,XRF法的应用范围也将不断扩大,若能进一步提高其准确度、灵敏度,其将在医药健康及生态环境领域发挥更大的作用。

## 参考文献

[1] 钱原铭,赵春江,陆安祥,等. X射线荧光光谱检测技术及其研究进展[J]. 农业机械,2011,42(23):137-141.

[2] 周国兴,赵恩好,岳明新,等. X射线荧光光谱仪及其分析技术的发展[J]. 当代化工,2013,42(8):1169-1172.

[3] 王乙鸿,普俊学. 三七制剂的临床应用和研究进展[J]. 中国药房,2014,25(39):3728-3731.

[4] 陈璐,米艳华,万小铭,等. 砷在药用植物三七根部组织及其亚细胞分布特征[J]. 植物学报,2015,50(5):591-597.

[5] 马丙祥,董宠凯. 丹参的药理作用研究新进展[J]. 中国药房,2014,25(7):663-665.

[6] 郭西华. 测定与表征丹参主要组分的共用XRF、PXRD、FTIR方法研究[D]. 秦皇岛:燕山大学,2012.

[7] 王树勋. 不同产地灵芝中16种矿物元素的TXRF测定[J]. 江西科学,2014,32(4):503-505.

[8] 王文静,张红梅,李兴元. 不同产地金莲花中微量元素的测定[J]. 广东微量元素科学,2007,14(7):36-37.

[9] 张景超,朱艳英,丁喜峰,等. 不同产地山药的XRF和PXRD分析与表征[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(7):1972-1974.

[10] 郝春来,刘丽华,宁维坤,等. 不同成因药用浮石的表征

[J]. 微量元素与健康研究,2007,24(1):36-38.

[11] 关颖,郭西华,杨腊虎,等. 真伪阿胶的X射线荧光分析及X射线衍射鉴别研究[J]. 药物分析杂志,2009,29(10):1658-1661.

[12] 黎易. X射线荧光光谱仪在珍珠检测中的应用[J]. 大众科技,2017,19(4):32-33.

[13] 方萍,邹雯,史先肖,等. X射线荧光光谱法快速测定防风中的金属元素含量[J]. 药物分析杂志,2017,37(7):1280-1285.

[14] 韩蔚,丁建军,梅一飞,等. X射线荧光光谱法测定石膏中11种元素的含量[J]. 理化检验:化学分册,2015,51(2):188-191.

[15] 关颖,丁喜峰,王文静,等. 太空育种射干的X射线荧光及X射线衍射分析和表征[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(2):460-462.

[16] 朱艳英,郭西华,王志宙,等. 第4代航天育种丹参的XRF分析[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(4):1134-1135.

[17] 郭西华,朱艳英,关颖. 航天诱变育种板蓝根的X射线荧光光谱的测定分析[J]. 光谱实验室,2010,27(6):2311-2313.

[18] 郭西华,关颖,杨腊虎,等. 航天诱变育种第4代知母的XRF、PXRD分析[J]. 药物分析杂志,2008,28(12):2100-2102.

[19] 李岑,楞本才让,桑老,等. 藏药砒石化学成分与结构分析[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(1):248-251.

[20] 李岑,桑老,楞本才让,等. 藏药珠西的化学成分与结构分析[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(6):248-251.

[21] 李岑,占堆,楞本才让,等. 藏药佐太的化学成分、汞配位结构及微观形貌分析[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(4):1072-1078.

[22] 杨红霞,李岑,杜玉枝,等. 同步辐射X射线荧光法分析藏药材和藏药制剂中金属元素[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(6):1730-1734.

[23] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[S]. 2015年版. 北京:中国医药科技出版社,2015:522-523.

[24] 俞辉,陈超,陈瑜. 石墨炉原子吸收分光光度法检测空心胶囊中铬元素的含量[J]. 药物分析杂志,2006,26(11):1644-1645.

[25] 陈超,陈瑜,俞辉. 微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定胶囊和片剂用明胶中铬含量[J]. 分析化学,2006,34(12):1820.

[26] 李俊卿,尹利辉,张锐,等. X射线荧光元素分析技术在胶囊、明胶及阿胶快速检查中的应用[J]. 中国药师,2013,16(2):215-217.

[27] 尹利辉,李俊卿,俞辉,等. X射线荧光元素分析技术快速筛查含铬的空心胶囊[J]. 药物分析杂志,2012,32(6):

- 919-923.
- [28] 尹利辉,李俊卿,俞辉,等. X射线荧光元素分析技术测定明胶原料中的铬[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(7): 1123-1126.
- [29] 国家卫生和计划生育委员会. GB/T5009.15 食品中镉的测定[S]. 2014.
- [30] 张春艳,袁晶,潘国卿. 微波消解-原子吸收光谱法测定粮谷中铅、铜、镉、镁、锰、铁[J]. 理化检验:化学分册, 2008, 44(4): 355-356.
- [31] 李梅, LI M. X射线荧光光谱法快速测定稻谷中的镉[J]. 粮食储藏, 2016, 45(1): 46-48.
- [32] 廖学亮,程大伟,周超,等. 便携式X射线荧光光谱法检测大米中的镉[J]. 粮食与饲料工业, 2014, 12(9): 62-65.
- [33] 国家卫生和计划生育委员会. GB/T2760 食品添加剂使用标准[S]. 2014.
- [34] 许志彬,曾令浩. X射线荧光光谱法测定小麦粉中二氧化钛的含量[J]. 理化检验:化学分册, 2017, 53(6): 713-715.
- [35] 国家卫生和计划生育委员会. GB/T5009.246 食品中二氧化钛的测定[S]. 2016.
- [36] 张磊,余永丽. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中二氧化钛含量[J]. 理化检验:化学分册, 2013, 49(11): 1387-1388.
- [37] 耿志旺,乐健,杨永健. 便携式X射线荧光光谱仪快速鉴别硫熏八角[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2277-2281.
- [38] 国家农业部. 水果、蔬菜及其制品中二氧化硫总量的测定[S]. 北京:中国农业出版社, 2007: 1435.
- [39] 余丹凤. 几种贵州食用菌矿质成分分析[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2007, 24(4): 429-430.
- [40] 王广西,胡燕,罗琼,等. 波长色散X射线荧光光谱法分析小麦籽粒中矿质元素[J]. 分析试验室, 2017, 36(6): 663-666.
- [41] 龚春慧,曾国强,葛良全,等. 波长色散X射线荧光法测定茶叶中微量元素[J]. 核技术, 2013, 36(9): 9-17.
- [42] 陈伟,韩晓锋,吕建刚,等. 松花粉中16种常量和微量元素的TXRF对比分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2250-2253.
- [43] 朱俐,王瑾,尹利辉. X射线荧光光谱法快速检测化妆品中的15种重金属[J]. 分析试验室, 2017, 36(9): 1084-1087.
- [44] 李俊卿,尹利辉,王瑾,等. X射线荧光元素分析技术对化妆品中铅和砷快速检测的初步探讨[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(7): 1129-1132.
- [45] 罗立强,许涛,储彬彬,等. 原位活体骨铅X射线荧光光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 821-825.
- [46] 刘成林,王晓华,张冬明,等. 胃组织中微量元素的含量与分布研究[J]. 生物医学工程研究, 2012, 31(4): 254-258.
- [47] 刘成林,闫晓辉,张新夷,等. 乳腺肿瘤组织中的微量元素分析[J]. 核技术, 2007, 30(3): 174-176.
- [48] 许强,石四箴,汪饶饶,等. 乳牙釉质13种化学元素的微量分析[J]. 上海医学, 2007, 30(10): 757-760.
- [49] 康海英,吴继宗,郑维明,等. 源激发X射线荧光测定头发中Ca、Fe、Cu、Zn、Pb的方法优化[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(S1): 500-505.
- [50] 刘少玉,包艳英,王炜. X射线荧光光谱分析空气滤膜颗粒物中多种元素[J]. 环境监测管理与技术, 2012, 24(3): 64-68.
- [51] 刘兆莹,徐子优,杨柳,等. 波长色散-X射线荧光光谱法测定PM<sub>2.5</sub>中23种元素[J]. 中国环境监测, 2017, 33(2): 143-148.
- [52] 郑南,吉昂,王河锦,等. 北京市冬季霾天气可吸入颗粒物的矿物学研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2009, 45(5): 825-832.
- [53] 张元勋,李晓林,包良满,等. 基于同步辐射技术研究上海大气细颗粒物分布特征[C]//全国粒子加速器学术交流会议暨静电粒子源、粒子束会议集, 2008.
- [54] 吉昂,郑南,王河锦,等. 高能偏振能量色散-X射线荧光光谱法测定PM<sub>10</sub>大气颗粒物的组成[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 528-535.
- [55] 刘明,林霖. X射线荧光能谱法测试水样中重金属元素[J]. 实验科学与技术, 2013, 11(6): 7-8, 26.
- [56] 刘冉,张航,黄祎玲,等. 波长色散X射线荧光光谱法测定水样中的微量钼[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(5): 72-74.
- [57] 刘冉,张航,袁永朝,等. 波长色散X射线荧光光谱法测定水样中的微量铈[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(5): 93-96.
- [58] 张远欣,刘冉,夏德强,等. 水中微量砷的波长色散X射线荧光光谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2014, 31(8): 716-717.
- [59] 姜晨阳,潘飞,庄旭明,等. 分散液液微萃取-能量色散X射线荧光光谱法测定环境水样中的痕量铜[J]. 环境化学, 2017, 36(8): 1795-1801.
- [60] 甘婷婷,赵南京,殷高方,等. 水体中铬、镉和铅的X射线荧光光谱同时快速分析方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(6): 1912-1918.
- [61] 国家环境保护总局. GB8978 污水综合排放标准[S]. 1996.

(收稿日期:2017-12-27 修回日期:2018-03-08)

(编辑:张 静)