

# 食品中微量元素的现代检验方法

易军鹏<sup>1</sup> 殷 勇<sup>2</sup> 李 欣<sup>3</sup>

(1. 河南科技大学 食品与生物工程学院,河南 洛阳 471003 2. 河南科技大学 车辆与动力工程学院,河南 洛阳 471003 3. 河南科技大学 化工与制药学院,河南 洛阳 471003)

**摘要** 综述了近年来国内在食品检验中微量元素检测方法的研究现状。重点介绍了样品处理方法、原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、氢化物发生-原子荧光光谱法、电化学极谱法等方法的基本原理、特点和应用进展。其中电化学法由于设备廉价和维护方便等优点,将得到广泛的推广应用。

**关键词** :食品,微量元素营养,检验

中图分类号 :R155.5

文献标识码 :A

## 0 前言

目前我国农作物、畜禽肉、水产品的污染和食品在生产、加工、运输、贮存、销售等环节的污染,严重损害了消费者的身体健康,其中食品中有害微量元素的污染问题尤为严重。汞、铅、镉、砷等金属元素在较低摄入的情况下对人体即可产生明显的毒性作用,且有毒微量元素具有强蓄积性、生物富集性以及对人体造成的伤害多表现为慢性中毒等特点<sup>[1]</sup>,所以,微量元素污染对人类健康的潜在威胁已经成为一个严重的食品安全问题。因此,食品中微量元素的检验成为食品分析检验中很重要的一个方面。

近年来,国内外对食品中微量元素的检验已经有了较为成熟的分析方法,如原子吸收分光光度法<sup>[2]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法<sup>[3]</sup>、氢化物发生-原子荧光光谱法<sup>[4]</sup>、电化学极谱法等<sup>[5]</sup>,另外在样品处理和数据处理方法等方面也有了长足进步<sup>[6]</sup>。现就食品中微量元素的现代检测方法的基本原理及应用进行综述。

## 1 样品处理方法

食品中的微量元素多数以结合态的形式存在于有机物中,检测这些元素,首先要将元素从有机物中游离出来,或者将有机物尽可能的破坏之后,才能准确的测定这些元素。因此,食品在其进行微量元素检验之前需要进行样品处理,也称作预处理、前处理或样品消化,目的在于破坏样品中的有机成分,消除干扰成分,使样品符合分析要求。样品前处理的效果,往往是决定分析成败的关键。目前常见的食品样品处理方法有干法、湿法和微波消解法。

### 1.1 干法灰化处理

干法灰化处理是先去样品中杂物,称取一定克数样品置于瓷坩埚中,先在微火上干燥,目的是除去其中的水分和易挥发性组分。然后移入高温炉中灰化成白色灰烬,灼烧后所得的灰分加入盐酸溶液加热煮沸,经冷却移入容量瓶中混匀备用。该法的优点是能分解大量样品,方法简单,无试剂污染,空白低,缺点是对于低沸点的元素常有损失,损失程度取决于灰化温度和灰化时间,以及元素在样品中的存在状态<sup>[6]</sup>。

### 1.2 湿法消化处理

湿法消化处理又称氧化分解法。用液体或液体和固体的混合物作为氧化剂,在一定温度下分解样品中的有机物,此过程称为湿法灰化。此法与干法灰化的不同在于它不是依靠温度的提高,而主要依靠氧化剂的氧化能力分解有机物。常用的氧化剂有  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$  等。有时为了加快

有机物的分解,常加入催化剂如  $MgO$ 、 $V_2O_5$ 、 $AgNO_2$  等。该法的优点是适应性强、简便快速、挥发损失和附着损失小,缺点是试剂用量较大,在消化过程中会产生大量有害气体,危险性较大,空白值偏高<sup>[6]</sup>。

### 1.3 微波消解法处理

微波消解法是一种新型的消化方法。其原理为在微波电磁场的作用下,样品与酸的混合物通过吸收微波能量,使介质分子间相互摩擦,产生高热。同时,交变磁场使介质分子产生极化,由极化分子快速排列引起张力。这两方面的作用使得样品的表面层不断搅动破裂,不断产生新的表面与酸反应。由于溶液在瞬间吸收辐射能,改变了传统的分解方法中的热传导过程,因此分解迅速。在微波消解法中,微波使酸与样品充分接触,最大限度地发挥酸的作用,同时由于消解罐是密封的,避免了由于酸的挥发而造成的损失,故消耗酸量小,既节省试剂又减少了酸雾对环境造成的污染。微波能直接穿透样品的内部,里外同时加热,不需传热过程,瞬时可达到较高温度,缩短了消化时间,给快速分析创造了良好条件;且具有取样量少、节省试剂、精密度高、污染机会少、回收率高、消解速度快等优点,因此微波消解法在国内外的元素分析中得到了广泛的应用<sup>[6]</sup>。

## 2 微量元素的分析方法

### 2.1 原子吸收分光光度法(AAS)

原子吸收光谱法是基于原子对特征光吸收的一种相对测量方法,其基本原理是将光源辐射出的待测元素的特征光谱通过样品的蒸气时,被待测元素的基态原子所吸收,在一定条件下,入射光被吸收而减弱的程度与样品中待测元素的含量呈正相关,由此可得样品中待测元素的含量。此方法具有灵敏度高、选择性强、分析范围广、精密度好和准确性好等特点。所用的仪器为原子吸收分光光谱仪,其中原子化系统是关键组成部件,其作用是将样品中的待测元素转化为自由态原子蒸气。原子化装置一般包括火焰原子化系统、石墨炉(无火焰)原子化系统和氢化物发生器三种类型<sup>[7]</sup>。

氢化物发生进样的原理是某些元素如砷、锑、铋、锡、锗等与合适的还原剂(如硼氢化钠)发生反应,可形成气态氢化物,汞可生成气态原子态汞,镉、锌可生成气态组分。生成的氢化物被引入到特殊设计的石英炉中进行原子化。氢化物发生进样的优点是消除干扰、进样效率高、易实现自动化和可进行价态分析等。氢化物发生-原子吸收光谱法(HG-AAS)也广泛地在原子吸收光谱法中使用。

对于酒和饮料等食品多采用石墨炉原子吸收光谱法对其中锰、锡等微量元素进行测定,样品不必进行前处理,即可用标准曲线法或标准加入法直接测定,无基体干扰和背景吸收,避免了样品消化、转移、定容、萃取、分离等化学处理过程,从而简化了试验程序,提高了分析效率,测定结果准确可靠<sup>[6,7]</sup>;文献[8]中还建立了直接固体进样石墨炉原子吸收光谱法测定了铜、铅、镉、锌和铁等微量元素,结果令人满意。

应用流动注射-氢化物发生-原子吸收光谱法(FI-HG-AAS)和高效液相色谱-氢化物发生-原子吸收光谱法(HPLC-HG-AAS)对固态样品和复杂样品中的微量元素进行测定成为目前使用较多的方法。流动注射和高效液相色谱与原子吸收光谱仪的联用克服了传统的间断氢化物发生-原子吸收光谱法分析速度慢、样品耗量大、操作繁琐、因手工进样在进样速度和进样体积上容易带来误差以及复杂组分干扰分析等缺点<sup>[9,10]</sup>。

### 2.2 电感耦合等离子体原子发射光谱/质谱法(ICP-AES/ICP-MS)

此法工作原理是将分析样品(溶液)由喷雾器雾化,然后再引导至高频等离子体火焰中去,于此激发后发光。由样品发出的光进入分光器,分光成光谱,从中得到所分析元素的光谱线,此光转换成电流后被输入到测光装置,根据电流强度显示值,即可知道样品中各种成分的含量。

该方法具有检出限低、精密度高、基体效应小、线性范围宽和多元素同时测定等优点,已在食品微量元素分析中得到广泛应用。对于食醋等液态样品可以经稀释后直接应用 ICP-AES 进行测定<sup>[11]</sup>。流动注射-氢化物发生进样同样适用于电感耦合等离子体原子发射光谱法,文献[12]将流动注射-氢化物发生进样与多道等离子体光谱仪联用,测定了高盐食品试样中痕量铅的含量。文献[13]用氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱(HG-ICP-AES)测定生物样品中的痕量铅,结果令人满意。文献[14]建立了悬浮体制样电热蒸发-电感耦合等离子体原子发射光谱(ETV-ICP-AES)法直接同时测定食品中微量

元素的方法,并对玉米粉中的钙、铁、锰、铜、锌等元素进行了测定,结果表明,该方法直接分析食品中微量元素具有操作简便、分析速度快、不需要化学预处理,以及可同时测定多元素等优点。

近年来出现了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),由于在检测功能上的巨大改进,使得ICP-MS技术直接测定固体试样中 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 至 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 级痕量元素成为可能,因此该法在食品微量元素分析中的应用受到人们的重视<sup>[15]</sup>。流动注射进样技术(FI)作为样品引入方式和多功能的在线样品处理手段以其特有的优点越来越广泛地在ICP-MS分析中得到应用。流动注射进样用载流把样品“推入”雾化器,这种进样方式具有效率高、样品消耗量少,可达微升级,且样品在雾化器中的停留时间极短,提高了ICP-MS对高盐、高酸和高粘度溶液的承受力,避免了对环境的污染以及可实现自动化等优点<sup>[16]</sup>。悬浮体制样电热蒸发(ETV)和电感耦合等离子体质谱的联用也提高了ICP-MS的许多特性,成为一种新型的样品引入方式<sup>[17]</sup>。

### 2.3 氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFG)

原子荧光光谱法的原理是根据每种元素特定的原子荧光强度可测得样品中待测元素含量。此方法具有分析灵敏度高、干扰少、线性范围宽、可多元素同时分析等特点。汞离子可以与 $\text{NaBH}_4$ 或 $\text{SnCl}_2$ 反应而生成原子态的汞,并可在室温被激发产生汞原子荧光,此方法称为冷蒸气法或冷原子荧光光谱法(Cold AFS)。由于AFS方法测定汞的灵敏度高,因此无焰或有焰HG-AFG测定法和冷原子荧光测定法被广泛应用于分析食品样品中的汞含量。

文献[18]采用微波加热,在高温高压下消解样品,运用氢化物发生-原子荧光光谱法测定大米中的汞元素。文献[19]提出氢化物-原子荧光光谱法测定保健食品中锗的新方法,研究了酸介质、氢化物发生、增敏掩蔽剂等因素对测定的影响,选择出仪器的最佳工作条件,采用磷酸-酒石酸介质进行测定,不但可有效消除共存离子的干扰,而且起到增敏作用,可应用于室温原子化条件下测定保健食品中的痕量锗。

### 2.4 电化学分析法

电化学分析中,极谱法和离子选择电极法是为常用的微量元素分析方法。最近,极谱分析方法在测定食品中色素、糖精和微量元素等成分的研究工作中取得了很大的进展。极谱分析具有设备简单、分析速度快、准确度高、灵敏度高等特点。

目前,在食品样品的元素分析中,溶出伏安法是一种较为先进的电化学分析方法。其原理是将待测元素部分地用控制电势电解的方法富集于伏安分析用的汞电极(悬汞电极或汞膜电极)或固体微电极上,然后借助于伏安技术使待测元素从电极上“溶出”进入溶液,记录溶出过程的伏安曲线进行分析。由于溶出伏安法通过预富集后溶出,大大地提高了法拉第电解电流成分,而充电电流值仍类似于普通的伏安法,因此改善了法拉第电解电流与充电电流的比值。若采用差分脉冲、方波或相敏交流溶出伏安法,便能更好的消除充电电流,使其具有优良的信噪比,成为非常灵敏的分析方法,能分析 $10^{-10}$ ~ $10^{-11}$ M的微量元素。因此该法被广泛应用于微量元素和超微量元素分析中。

文献[20]采用金盘电极1.5次微分阳极溶出伏安法测定了饮料中的锗含量,方法简便,结果准确。文献[21]采用离子选择性电极测定了几种饮料中的铅元素含量,结果令人满意。文献[22]应用溶出伏安法连续测定了粮油制品中的营养强化剂锌和铁,方法简便快速,灵敏度和回收率均较高。

由于所需仪器价格低廉,电化学分析法更适合基层卫生防疫、商检、医疗卫生部门和中小食品生产企业使用。由于计算机技术的迅猛发展和交流极谱、方波极谱、脉冲极谱和线性扫描极谱等现代极谱分析方法的出现,电化学分析方法在食品微量元素分析中必将发挥更为重要的作用。

## 3 结束语

原子吸收分光光度法、氢化物发生-原子荧光光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱/质谱法都具有操作简便、检出限低、精密度高、线性范围宽和可实现多元素同时测定等优点。但是由于这些方法所需设备价格昂贵、仪器维护和使用费用较大,目前尚未得到普遍推广应用。

电化学极谱法和离子选择电极法具有设备简单廉价、维护方便等优点,而且计算机技术和先进的数据处理方法的应用,提升了测试的便捷性,因此在中小食品企业、基层防疫和商检、医疗卫生部门中必将得到广泛的使用。

## 参考文献:

- [1] 陈炳卿. 食品污染与健康[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 王文海. 原子吸收光谱法在食品金属元素分析中的应用[J]. 内蒙古石油化工, 2002, 28(2): 34-36.
- [3] 吕元琦, 尹明, 李冰. 流动注射-电感耦合等离子体质谱应用现状及进展[J]. 岩矿测试, 2001, 20(2): 115-124.
- [4] 谢华林, 刘宏伟, 张萍. 微波消解-原子荧光光谱法测定蘑菇中痕量硒的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(11): 108-110.
- [5] 严金龙, 孙汝东. 阳极溶出方波伏安法同时测定食醋中的铜、铅和镉[J]. 食品科学, 2001, 22(6): 51-52.
- [6] 彭秧锡. 食品试样中矿物元素分析的实验预处理[J]. 食品研究与开发, 2002, 23(4): 68-69.
- [7] 杨祖英. 食品检验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [8] 申屠超, 王芳权. 平台石墨炉原子吸收光谱法直接测定酒中的镉[J]. 食品工业科技, 2003, 24(1): 92-93.
- [9] 鲁丹, 姜建民. 同时测定保健食品中微量铅和汞的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(1): 36-38.
- [10] Schron W, Detcheva A, Drebler B, et al. Determination of Copper, Lead, Cadmium, Zinc and Iron in Calcium Fluoride and other Fluoride-containing Samples by Means of Direct Solid Sampling GF-AA[S]. Fresenius J Anal Chem, 1998, 361.
- [11] Allabashi R, Rendl J, Grasserbauer M. Validation of Three Atomic Absorption Spectrometric Methods for the Determination of Selenium—a Comparative Evaluation of Performance Characteristics[J]. Fresenius J Anal Chem, 1997, 357: 1024-1028.
- [12] Gómez M, Cámara C, Palacios M A. Anionic Cartridge Preconcentrators for Inorganic Arsenic, Monomethylarsenate and Dimethylarsinate Determination by On-line HPLC-HG-AA[S]. Fresenius J Anal Chem, 1997, 357: 844-849.
- [13] 方红, 杨晓兵. 电感耦合等离子体发射光谱法测定食醋中砷[J]. 理化检验-化学分册, 2003, 39(3): 158-159.
- [14] 喻昕, 陈建国, 王松青, 等. 高盐食品中痕量铅的流动注射-氢化物发生-等离子体原子发射光谱(FI-HG-ICP-AES)在线测定[J]. 分析科学学报, 1997, 13(2): 113-116.
- [15] 宋文娇, 赵承易, 赵晓明. 氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱(HG-ICP-AES)测定生物样品中的痕量铅[J]. 现代仪器, 2003(1): 22-25.
- [16] 陈世忠. 直接测定玉米粉中多种微量元素[J]. 武汉工业学院学报, 2002, 21(3): 4-6.
- [17] Francesco Cubadda, Silvana Giovannangeli, Francesca Iosi, et al. Chromium Determination in Foods by Quadrupole Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry with Ultrasonic Nebulization[J]. Food Chemistry, 2003, 81: 463-468.
- [18] Pizarro I, Gómez M, Cámara C, et al. Arsenic Speciation in Environmental and Biological Samples: Extraction and Stability Studies[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 495: 85-98.
- [19] Zikri Arslan, Anthony J. Paulson. Solid Phase Extraction for Analysis of Biogenic Carbonates by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ETV-ICP-MS): an Investigation of Rare Earth Element Signatures in Otolith Microchemistry[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 476: 1-13.
- [20] 俞晔, 乙小娟, 刘一军. 微波消化和原子荧光光谱法测定大米中汞[J]. 粮油食品科技, 2002, 10(4): 35-36.
- [21] 宋伟明, 倪刚, 胡奇林, 等. 氢化物-原子荧光光谱法测定保健食品中痕量镉[J]. 光谱仪器与分析, 2001(2): 50-53.
- [20] 林荔, 章亚彦. 金盘电极1.5次微分阳极溶出伏安法测定饮料中的镉[J]. 现代预防医学, 1999, 26(2): 252.
- [22] 黎晨, 侯玉华, 赵通. 离子选择性电极对饮料中铅的测定[J]. 食品科学, 1998, 19(3): 59-61.
- [23] 吴本复, 叶红鹰, 赵道辉. 溶出伏安法连续测定粮油制品中的营养强化剂锌和镉[J]. 理化检验-化学分册, 2000, 36(9): 398-399.

## Trace Elements Determination Methods for Foods

YI Jun-Peng<sup>1</sup>, YIN Yong<sup>2</sup>, LI Xin<sup>3</sup>

(1. Food & Bioengineering College, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, China; 2. Vehicle & Motive Power College, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, China; 3. Chemical Engineering & Pharmaceutics College, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, China)

**Abstract:** The determination methods of trace elements in foods are surveyed including the methods of dealing with samples and analysis methods, such as AAS, ICP-AES/MS, HG-AFG, electrochemistry analysis. Because of its cheap equipment and convenient maintenance, the electrochemistry analysis will be used widely.

**Key words:** Food; Micro-element nutrition; Checks