

微波消解测定食品中金属元素的方法探讨

刘素华 刘岚铮 翟明霞 刘 仲

(济南市疾病预防控制中心, 山东 济南 250013)

摘要:为了快速、简便、准确地测定食品中的金属元素,建立了硝酸微波消解法。本方法需要固体样品 0.2~0.5 g,液体样品 0.5~3.0 mL,浓硝酸 0.5~2.0 mL,加水至 8 mL 消解,定容至 15 mL,用原子吸收光谱仪测定 Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd;用原子荧光光谱仪测定 Hg。由于所用试剂量大大减少,空白值低,结果准确可靠。检测国家标准物质 GBW08508 米粉,GBW08513 茶叶,平均回收率为 82.35%~108.70%,RSD 为 0.63%~7.37%,测定值与标示值相吻合,适于食品中金属元素的测定。

关键词:食品;微波;金属

Discussion on the microwave digestion method for determination of metals in foods

Liu Suhua Liu Lanzheng Zhai Mingxia Liu Zhong

(Jinan Municipal Center of Disease Control and Prevention, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: A rapid, simple and accurate method for the determination of metals in foods by microwave digestion with nitric acid was developed. In this method, 0.2~0.5 g solid sample or 0.5~3.0 mL liquid sample was first mixed with 0.5~2.0 mL of concentrated nitric acid. Then the mixture was diluted to 8 mL by water for rapid digestion under microwave heating. After all of that, the mixture was fixed to the volume of 15 mL. Atomic absorption spectrometry was used for the determination of Fe, Mn, Cu, Zn, Pb and Cd; and atomic fluorescence spectrometry was used for the determination of Hg. Because the reagents decreased greatly, the blank result was very low and the final result was very accurate. The national standard substance GBW08508 rice flour and the GBW08513 foliage of tea plant were determined by this method. The recovery rate of this method was 82.35%~108.70%, and the RSD was 0.63%~7.37%. The results were consistent with the labelled data, so this method was suitable for the determination of metals in foods.

Key Words: Food; Microwaves; Metals

微波消解技术是一种新的试样消解技术,国内自 1986 年首篇微波制样技术报告以来,近几年此方面的研究发展很快。^[1]高压密闭微波消解的特点是使用试剂少,速度快,污染少,最重要的是防止了砷、汞、硒等易挥发元素的损失。大多数报道的消解方法为硝酸—过氧化氢法,^[2~5]此法存在着一定的危险,CEM 公司推荐的方法是用 6~8 mL 浓硝酸进行消解,虽消解效果理想,但由于这些酸在加热高压的条件下与试样发生反应产生大量的氮氧化物,即使冷却打开罐后仍残留很多,对实验环境和实验人员存在较大危害。针对上述情况,将多种食品试样加不同量硝酸进行试验,观察消解结果并测定消解液中的金属元素,经过数次试验,得出了消解这些试样

的最佳方案,现报告如下。

1 材料与方法

1.1 仪器 MARS5 微波消解仪(美国 CEM 公司)、AA—6800 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司)、AF—610A 原子荧光光谱仪(北京瑞利公司)、AE—240 全自动电子天平(瑞士)、计算机处理系统,铁、锰、铜、锌、铅、镉、汞空心阴极灯。

1.2 试剂 保证试剂硝酸($\rho = 1.42 \text{ g/mL}$),实验用水电阻率大于 80 万欧姆,金属标准溶液均为(B) = 1 mg/mL(国家标准物质研究中心),铁、锰、铜、锌、铅、镉标准使用溶液临用前用 0.5 mol/L 硝酸逐级稀释,汞标准使用溶液临用前用硝酸(1+24)

作者简介:刘素华 女 主管技师

逐级稀释,0.1 g/L 硼氢化钾。

1.3 方法

1.3.1 微波消解原理^[6] 极性的水和酸分子在微波的作用下,激发分子产生高速旋转、振动和碰撞而产生高热,在高压条件下,由于酸的氧化和极性增加,使试样在短时间内被消解。

1.3.2 试样溶液的制备 固体、半固体及植物油试样,精密称取均匀试样 0.2~0.5 g(最大取样量不超过 1 g),液体试样精密吸取 0.5~3.0 mL,置于聚四氟乙烯消解罐中,加硝酸 0.5~2.0 mL,放置 15~20 min,加水至 8 mL,轻轻摇匀,装妥消解装置并按操作程序连接好温度和压力探头后放入微波消解仪中,根据不同试样编辑不同程序,功率一般为 100%,1~3 个试样 300 W,4~6 个试样 600 W,7~12 个试样 1 200 W,其它条件详见表 1。反应结束后自动冷却,取出各罐将消解液转移至 15 mL 具塞离心管中并定容(加酸量大于 1 mL 并用石墨炉原子吸收光谱法测定金属元素的试样,需用电热板加热赶酸)。

1.3.3 测定方法 铁、锰、铜、锌用火焰原子吸收法测定,波长、狭缝、空气及乙炔流量、燃烧头高度、元

素灯电流等均按仪器说明调至最佳状态,测定时首先进入空白值测量状态,然后依次测定标准系列、消化空白、试样溶液;铅、镉用石墨炉原子吸收光谱法测定,灰化温度铅为 600,镉为 500,原子化温度铅为 1 700,镉为 1 650,对有干扰的试样,加 20 g/L 的基体改进剂磷酸二氢铵 5 μL,选择最佳灰化和原子化温度;汞用原子荧光光谱仪测定,负高压 250 V,灯电流 40 mA,载气流量 600 mL/min,还原剂硼氢化钾 0.1 g/L,用校正曲线法依次测定消解空白、试样溶液。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的优化 微波消解试样时,很重要的限制参数是温度、压力、时间和功率,温度是起决定因素的参数,压力是在此温度下所产生的结果,再有适当的时间来保证试样消解完全,功率则根据消解试样的多少来设定,消解过程中仪器自动变频,并可根据 P/T 图时时观察温度、压力变化情况。由于食品试样种类繁多,形态不一,成分也各不相同,消解条件亦随之不同,通过数次试验,总结出了各类食品的消解条件见表 1。

表 1 消解试样的条件

试样种类	样品量 g(nL)	酸量 mL	步骤	爬坡 min	温度	压力 psi	保持 min
糕点(含脂肪少)、面食、糖果、蜂蜜、海产品、松花蛋	0.5	2	1	5	110	70	5
			2	5	175	350	15
冰糕、冰激凌、茶叶、保健品(固体)、奶粉、豆粉、咖啡、肉类、糕点(含脂肪多)、花生油、豆油、橄榄油	0.5	2	1	5	110	80	5
			2	6	185	400	15~25
	0.3	2	1	6	110	80	5
			2	6	185	400	15
咸菜、浓缩果汁、水果、蔬菜、水果汁、醋、酱油、含乳饮料、牛奶	0.5	0.5~1	1	4	105	50	3
			2	5	170	300	15

2.2 消解结果与元素测定结果的关系 消解液均为澄清透明,颜色因试样消解难易和加硝酸量的多少而不同。一般易消解的试样如液体类样品、蔬菜、水果、咸菜等为无色透明,而难消解的试样如茶叶、胶囊类保健品、植物油、糕点等为黄色,即使赶酸近干时亦无炭化现象,定容后溶液仍为黄色;多数情况

下相同质量的同一试样加酸量多的为无色,而加酸量少的为黄色,实验发现颜色并不影响测定结果。取 0.5000 g 婴儿奶粉加不同量的硝酸消解后定容至 15 mL,上机测定,连续测定 3 次,取其平均值,结果详见表 2。

表 2 消解结果与元素测定结果

硝酸体积 mL	消解结果	Fe	Mn	Cu	Zn	Hg	Pb	Cd
8.0	溶液为蓝色,澄清透明,放置 2~4 h,蓝色消失呈无色透明,赶酸后测定。	76.50	<0.60	5.57	48.90	<0.01	<0.10	<0.01
6.0	溶液为绿色或蓝色,澄清透明,放置 2~4 h 绿色或蓝色消失呈无色透明,赶酸后测定。	76.62	<0.60	5.64	49.20	<0.01	<0.10	<0.01
4.0	溶液为黄色,澄清透明,放置后颜色不变,赶酸后测定。	76.16	<0.60	5.68	49.46	<0.01	<0.10	<0.01
2.0	溶液为黄色,澄清透明,放置后颜色不变,赶酸后测定。	76.60	<0.60	5.59	49.20	<0.01	<0.10	<0.01
1.0	消解不完全。	—	—	—	—	—	—	—

注:表中“赶酸”均为电热板上加热赶酸。“—”为未检验。

2.3 方法的精密度与准确度 精密称取 GBW08508 米粉 0.5 g, GBW08513 茶叶 0.3 g, 加硝酸 2.0 mL, 加水 6 mL, 按 1.3.2 处理试样, 上机测定 Fe、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd、Hg。2 种物质 6 次测定的平均值均在标示值范围内, 结果见表 3。

表 3 两种标准物质中金属元素的测定结果 mg/kg

标准物质	元素	标示值	测定值 平均值 $n=6$	相对标准 偏差 %	回收率 %
GBW08508 米粉	Fe	43.2 ±3.0	42.05	1.28	97.34
	Mn	28.4 ±3.8	26.80	0.85	94.35
	Cu	3.6 ±0.4	3.44	0.63	95.56
	Zn	18.0 ±1.0	18.66	2.10	103.67
	Hg	0.038 ±0.05	0.034	4.30	89.47
GBW08513 茶叶	Fe	347 ±12	340.98	1.52	98.26
	Mn ⁽¹⁾	0.217 ±0.011	0.211	1.06	97.24
	Cu	8.96 ±0.59	8.56	0.85	95.54
	Zn	22.6 ±1.5	22.65	2.41	100.22
	Pb	1.00 ±0.05	0.96	3.22	96.00
	Cd	0.023 ±0.004	0.025	4.17	108.70
	Hg	0.017	0.014	7.37	82.35

注: (1) 单位为物质成分的质量分数(10^{-2})

总之, 由于该法所加硝酸量明显减少, 空白值

低, 测定结果准确, 避免了推荐方法因使用硝酸量大而产生大量有害气体造成对环境污染和对实验人员的身体危害。经济效益和生态效益明显提高, 是一种较为理想的实验方法, 具有很大的使用价值和推广价值。

参考文献:

- [1] 孙玉岭, 刘景振. 微波溶样在元素检测方面的应用研究[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(2): 231—232.
- [2] 范柯, 王鲜俊, 郎经畅, 等. 微波消解—端视 ICP-AES 法测定使用油中的微量元素[J]. 中国食品卫生杂志, 2001, 13(3): 16—17.
- [3] 杨惠芬, 李明元, 沈文. 食品卫生理化检验标准手册[M]北京: 中国标准出版社, 1997: 106, 142.
- [4] 丁建森, 李建, 周玲. 微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅[J]. 理化检验—化学分册, 2001, 37(12): 570.
- [5] 苏秀娟, 郭琴. 微波溶样—火焰原子吸收光谱法测定人发中锌[J]. 理化检验—化学分册, 2000, 36(11): 515.
- [6] 王东晓, 史守爱, 王洪仓等. 微波消解法测定食品中的铅、铜、铁[J]. 预学医学文献信息, 2003, 9(1): 62.

[收稿日期: 2003-10-17]

中图分类号: R155.5; O657.36

文献标识码: B

文章编号: 1004-8456(2004)04-0342-03

卫生部文件

卫监督发[2004]154号

卫生部关于水解动物蛋白不能作为奶粉原料的批复

浙江省卫生厅:

近日, 我部接到你省温州市卫生局《关于水解动物蛋白是否能作为奶粉原料的紧急请示》(温卫疾控[2004]67号)。经研究, 现批复如下:

《中华人民共和国食品卫生法》第九条第八款规定: “禁止生产经营下列食品: 用非食品原料加工的, 加入非食品用化学物质的或者将非食品当作食品的”。国家标准“全脂乳粉、脱脂乳粉、全脂加糖乳粉和调味乳粉”(GB5410)中也规定, 乳粉应当以生鲜牛(羊)乳为原料生产。

使用工业双氧水、盐酸等加工牛皮下脚料作为奶粉原料的行为违反了上述规定, 应按照《中华人民共和国食品卫生法》进行查处。

此复。

中华人民共和国卫生部
二〇〇四年五月十三日