

出口食品微量元素
检验方法

一九八六年二月



ZL016174

1986年 6月 30日

在1979年末，国家商检局在天津召开有天津、上海、青岛、福州、广州和武汉进出口商品检验局参加的食品添加剂和有害元素分析科研座谈会。会上，提出要总结汇编商检系统食品中微量元素的分析方法问题。其后由赵皇民、黄伟坤、余婉珍、陈赞理、赵国君、夏广金、曾汉和、黄明、周镜明等同志分别执笔编写。初稿完成后，广泛地征求意见，又由国家商检局主持下，在1980年3月和1980年12月在天津，1982年5月在上海的多次会议上进行了讨论，经多次修改和补充。1983年6月在武汉召开的食品添加剂会议上，八个兄弟单位和商检系统21个局(处)39名代表，对初稿再次讨论，经过修改后，由范崇阳等同志统一汇总编写，最后由郑子厚同志审阅定稿。

本书收集的方法主要是各地进出口商品检验局、处在进出口食品检验中常用的方法，以及商检系统新近研试的方法。所录入的元素都简单地介绍了它的物理性质及其主要化合物、污染源，对人健康的影响和它在食品中一般分布。在“附录”中还比较详细地介绍了一些国家(地区)食品中微量元素的限量规定。书中较全面地搜集并按方法和试样种类引述了一些主要测定食品中微量元素的文献，以供检验和科研中的参考。有些元素或方法的文献很多，就只列其较有代表性的，放射化学分析方面舍弃的更多一些。

本书的编成是我商检系统广大科技人员在食品检验工作

R155.5

294819

G 3

中辛勤劳动的集体成果，许多同志还参加了初稿的编写以及汇编文稿中的文字工作，在这里不一一提及。由于编者水平所限和经验不足，书中难免有不足和错误之处，希望广大读者批评指正。

国家商品检验局

一九八六，二

说 明

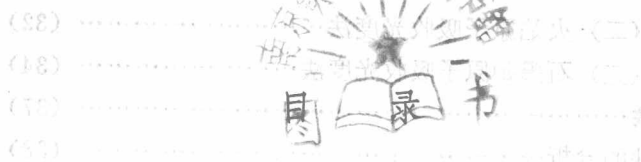
1. 分析所用试剂，除特别指出者外，均为“分析纯”。

2. 分析所用水，除特别指出者外，均为一次蒸馏水或去离子水。

3. 方法中所用之溶液，除指明溶剂者外，均为水溶液。溶液浓度以“%”表示时，系指100毫升溶液中所含溶质的克数或毫升数；“1 : 1”、“2 : 1”等，系指某试剂的容积与水的容积比；未注明浓度的试剂如盐酸、硝酸、硫酸等，系指浓盐酸（比重1.19）、浓硝酸（比重1.40）、浓硫酸（比重1.84）。

4. “空白试验”系指与样品分析同时进行的试验，其中不加试样，但所用仪器和试剂与样品分析完全相同。

5. 使用各种不同型号仪器时，其测量系数参阅有关说明书。



一、绪 论	(1)
(一) 取样和样品处理	(1)
(二) 三种主要的样品分解方法	(3)
湿消化法	(3)
密闭消化法	(5)
干灰化法	(5)
(三) 分离与浓缩	(6)
(四) 实验室中的污染	(8)
二、铍	(11)
铍的分析	(11)
(一) 铬菁R—溴化十六烷基吡啶光度法	(12)
(二) 石墨炉原子吸收光度法	(14)
三、钙	(18)
钙的分析	(18)
(一) 高锰酸钾容量法	(19)
(二) EDTA络合滴定法	(21)
(三) 火焰原子吸收光度法	(22)
四、钡	(25)
钡的分析	(26)
(一) 火焰原子吸收光度法	(26)
五、铬	(28)
铬的分析	(29)
(一) 二苯胺基脲光度法	(29)

(二) 火焰原子吸收光度法	(32)
(三) 石墨炉原子吸收光度法	(34)
六、铁	(37)
铁的分析	(38)
(一) 邻菲罗啉光度法	(38)
(二) 联吡啶光度法	(40)
(三) 硫氰酸盐光度法	(41)
(四) 磺基水杨酸光度法	(43)
(五) 火焰原子吸收光度法	(44)
七、镍	(49)
镍的分析	(50)
(一) 丁二肟光度法	(50)
(二) 火焰原子吸收光度法	(52)
八、铜	(55)
铜的分析	(55)
(一) 二乙基二硫代氨基甲酸钠光度法	(56)
(二) 吡啶偶氮间苯二酚光度法	(58)
(三) 双环己酮草酰二脲光度法	(60)
(四) 火焰原子吸收光度法	(62)
九、锌	(66)
锌的分析	(67)
(一) 双硫脲光度法	(68)
(二) 卟啉光度法	(71)
(三) 火焰原子吸收光度法	(72)
十、镉	(76)
镉的分析	(77)
(一) 双硫脲光度法	(77)

(二) 镉试剂光度法	(82)
(三) 火焰原子吸收光度法	(84)
(四) 石墨炉原子吸收光度法	(86)
十一、汞	(91)
汞的分析	(92)
(一) 双硫腺光度法	(93)
(二) 无火焰原子吸收法	(96)
(三) 气相色谱法测定甲基汞	(100)
十二、硼	(107)
硼的分析	(107)
(一) 姜黄素光度法	(108)
(二) 二萘醌亚胺光度法	(110)
十三、铊	(115)
铊的分析	(116)
(一) 火焰原子吸收光度法	(116)
(二) 罗丹明 B 光度法	(118)
(三) 极谱法	(120)
十四、锡	(122)
锡的分析	(123)
(一) 苯荧光酮光度法	(124)
(二) 栲精光度法	(126)
(三) 石墨炉原子吸收光度法	(128)
十五、铅	(133)
铅的分析	(134)
(一) 双硫腺滴定法	(135)
(二) 双硫腺光度法	(138)
(三) 双硫腺目视比色法	(139)

(四) 火焰原子吸收光度法	(141)
(五) 石墨炉原子吸收光度法	(143)
十六、砷	(148)
砷的分析	(149)
(一) 古蔡法	(149)
(二) 二乙基二硫代氨基甲酸银 (锌粒还原) 光度法	(153)
(三) 二乙基二硫代氨基甲酸银 (测砷器发生) 光度法	(156)
(四) 钼兰光度法	(159)
(五) 极谱法	(161)
(六) 氢化物发生原子吸收光度法	(164)
十七、锑	(170)
锑的分析	(171)
(一) 罗丹明 B 光度法	(171)
(二) 孔雀绿光度法	(174)
十八、硒	(177)
硒的分析	(178)
(一) 3,3'-二氨基联苯胺光度法	(178)
(二) 荧光光度法	(181)
十九、氟	(187)
氟的分析	(188)
(一) 氟试剂光度法	(188)
(二) 氟离子选择电极法	(190)
附录	(195)
一些国家 (地区) 食品中微量元素的限量规定	(195)

一、绪 论

微量元素广泛存在于土壤、水、空气和食物中，食物和饮水是人体微量元素的主要来源。食物中各种微量元素的含量与自然环境中的含量大多数有联系。环境污染和食品加工过程的污染常使食品带来一些有害元素。

微量元素和机体的关系是现代生物学和医学中相当重视的一个问题，故此，食品中微量元素，特别是有害元素的分析已提到一个很重要的地位。近年来分析化学发展很快，也充分地反映在食品分析。新的仪器分析方法使食品中微量元素分析趋于自动化，能够大规模地、快速地进行分析。新仪器的应用和仪器性能的改进，对试样的预处理灰化，微量元素的分离与浓缩、试剂的提纯和实验室环境等提出了更高的要求。

近年来食品中微量元素分析技术的发展，除了容量法、分光光度法、极谱和阳极溶出伏安分析法外，原子吸收分光光度法应用得十分普遍。此外，离子选择性电极，自动分析仪，中子活化分析，X-射线荧光分析和等离子体光谱等也得到应用。

(一) 取样和样品处理^①

取样的目的是用一种方法从大批货物中取出一小部分，使分析所得的值能真正代表大批货物的性质。因为，即使分析做得很好，但分析的结果和由此得出的结论还要取决于样品的代表性如何。食物一般是不均匀的，对这一部分的测定将不同于对另一部分的测定，因此，取样误差关系重大。

取样有两种不同的方法，一种是随机选择，即用一种方

法从大批货物中取出各个部分，使产品的每一部分都有相等的机会出现在样品中。另一种方法是代表性取样，用系统抽样法取样，使所取的每一部分代表货物的相应部分（分层取样）。随机取样较为常用。例如从生产线上选取样品或从仓库中取罐、桶、箱或纸盒类样品时，不论客观或主观因素如何，容器应按逻辑序编号，用随机数字表按编号控制选择，然后还需从容器中分小样，如果是大容器，还需从容器的顶部、中部、底部和边部取样。

取样数量一般不得少于检验需要量的三倍^②，供检验、复验与备查用。液体样品最好彻底混和后取样，应采用代表性取样法。容量被假定分成若干部分，按照它们相对大小的比例用取样工具或唧筒从每一部分取样。取样量为0.5—1升。如在工厂，仓库或商店取样时，应了解食品的批号，制造日期，厂方化验记录。粮食及固体食品取样后，将样品充分混合，再按四分法对角缩分几次，最后取0.5—1公斤送检验室。肉类、水产晕食品应分别取不同部分的样品混合，取样为0.5—1公斤。罐头食品或其它小包装食品，应采用随机取样法。同一批号取样件数为：250克以上的包装不得少于2个，250克以下的包装应为2—5个。

取样后应记录取样单位，地址、日期、样品批号、取样条件、包装情况及数量、以及检验目的。

样品经预处理后，才能供检验用。如蔬菜，水果样品用水洗去泥土后，用去离子水冲洗，在鼓风烘箱中于70℃烤去大部水分，再于105℃烘干，用乳钵磨碎^③。也可以取新鲜样品分析。谷类样品经水洗、凉干、去壳，在105℃下烘干并研磨。肉类样品经水洗，用纱布或滤纸吸干表面水分；除去脂肪和缔结组织等（除去非食用部分），用绞肉机绞碎，混

匀，直接称样消化。或在 105℃ 烘箱烘干后称样④。禽蛋样品去壳后，于匀样机上匀化，直接称样消化。水产品去内脏（或壳），先用自来水冲洗再用去离子水洗净。用钢刀刮取可食用的各部分，匀化。直接称样或经 105℃ 烘干，研磨后称样。巧克力和干酪等块状食品可用不锈钢刀切碎。罐头食品可将内容物移入捣碎机中捣成浆状，或将内容物用 2 N 硝酸掺合并静置 16 小时后搅匀⑤。

制备的样品，如果不能立即进行分析，为了防止水份含量和其它成份含量发生变化，需要贮存于低温密闭容器或冷冻干燥保存，以保证样品失水量在 8 % 以下。

（二）三种主要的样品分解方法①·③

金属以两种不同的状态存在于食品中：一方面，它们可能与有机官能团进行化学结合，例如血红蛋白中的铁和维生素 B₁₂ 中的钴；另一方面，它们也可能以无机盐的形式存在，或者是由于制作时作为添加剂，如腌制肉类时钠或钾以硝酸盐或亚硝酸盐的形式加入肉中，或者是由于面粉中添加铁或钙。还有许多金属元素是天然存在的，或者以污染物的形式存在，即在生长，加工和储运过程中受到环境的污染。但是多数食品中金属元素的含量总是微量的。因此，在测定之前，这些金属必须处在能准确测定的状态。试样制备所选用的方法取决于食品的类型和定量所采用的方法。不可能推荐一种适用于所有情况的方法。在大多数情况下，是用氧化酸或在干态用空气中氧气进行氧化来破坏有机物。采用任何一种方法都要在被测元素的回收率、速度、简便、最终测定技术和安全等方面权衡利弊。

湿消化法

湿消化法主要优点是它们适用各种不同的样品，快速以

及挥发损失或吸附损失均较少。但是，它们有缺点：不能处理非常多的样品，需要操作者随时照顾消化情况，以及它们使用的试剂量大，在有些情况下导致空白值高。

在一般的情况下，湿消化法在硼硅玻璃或石英玻璃制成的凯氏烧瓶或锥形烧瓶中进行，使用较低的温度，并要保持液体状态以减少挥发损失和容器的吸附损失。所用的氧化剂通常为硝酸、硫酸、高氯酸和过氧化氢。这些试剂各有它固定的优点，以后所述的方法中，也多用其中一种或几种合用。

硝酸的沸点（ 120°C ）比较低，用它作氧化剂便受到限制，因为在反应完成以前便会蒸发。它的优点是在最终测定以前易于除去过量的酸。许多方法规定在分解过程中反复少量地加入硝酸以补偿因蒸发损失的酸。此项操作会增加空白值，因此通常要增长凯氏烧瓶的瓶颈以促进酸的回流和再用。一般地说，金属元素与硝酸形成可溶性盐，但是单独用这种酸并不能分解所有的有机物。

硫酸的沸点（ 338°C ）比硝酸高得多，主要用于提高消化混合物的沸点，由于它的沸点高，在分解终了时比较难把它除去，同时它与碱土元素能形成不溶性化合物。这些不溶性化合物能吸附微量的其它元素。

高氯酸是一种极好的氧化剂。它与水形成共沸混合物（72%高氯酸）共沸点是 203°C 。但高氯酸不能单独使用，即使使用混合酸，也不允许把消化物蒸发至干，因为无机高氯酸盐也会有发生爆炸的危险。

过氧化氢像高氯酸一样，经常加到氯化混合物中以加速氧化反应。

一般都使用上述试剂的混合物进行食品分析。分解植物

时广泛用硝酸和硫酸的混合物，它们的比例通常是5 : 2。一般生物材料都可用硝酸与高氯酸的混合物（通常的比例是7 : 3）安全破坏。由于没有引入除氢离子以外的其它阳离子，并且氧化电位随温度增加，故高氯酸对有机物破坏是有效的。然而硝酸、硫酸和高氯酸的混合物分解难以分解的含脂肪的物质也是有效的，加入钼酸盐作催化剂时，可缩短分解时间。用硫酸和过氧化氢分解罐头食品时速度也很快^⑥。

密闭消化法（或叫消化弹法）

样品在酸性（或碱性）介质中消化和分解也可以在一个衬有聚四氟乙烯的不锈钢容器中进行^{⑦⑧}。曾使用高达90公斤/厘米²的压力，不过一定不能超过容器的最大承受压力。因此，要严格控制样品的量和酸的用量。氧化剂一般是硝酸，也有用混合酸^⑨或加入V₂O₅催化剂^⑩，消化温度一般为150℃。L·Kotz等^⑪用玻璃碳质容器代替聚四氟乙烯，它具有热稳定性，消化温度可以提高到250℃。

密闭消化法具有防止组分挥发损失、提高试剂利用率，降低试剂空白和免除大气污染等优点。

干灰化法

在一定气氛和一定温度范围加热，使样品分解，留下残渣用稀酸再溶解之，是处理某些样品的有效方法。一般可不用试剂，因而降低了空白，常用于有机物的分解。办法是将样品放在坩埚中于450~550℃保持灰化完全。坩埚须根据成份选择。通用的有铂、石英或瓷坩埚。

此种方法的缺点是有挥发损失，尤其是测砷、锑、铜、银、硒、铬、镉、锡、铅和汞。此种损失的程度取决于用于灰化的温度和时间在某些情况下，取决于样品中存在的元素的化合形式。如有些元素例如锌、铅、铁、锡、铬和锑在卤

素存在下更易于挥发。硫酸盐、硝酸盐和氧化物一般不挥发。元素除挥发损失外，还会因与容器起反应，因吸附在未烧尽的碳上或因形成化合物如氧化物（在其后提取过程中不溶解）而损失。

在许多情况下，宜加入灰助剂以促进分解或抑制挥发损失。硝酸硫酸是常用的灰助剂，使某些成分氧化（如硅烷）或转成不挥发的盐（如使 PbCl_2 转变成 PbSO_4 ）。钙、镁、铝的硝酸盐也常用之，因其加热分解成氮氧化合物有氧化性。也可加入 MgO 、 CaO 作稀释剂以减少待测成份与器皿接触，从而降低器皿的污染及滞留损失以提高回收率^⑫。

低温灰化操作及装置适合测定易挥发成分时样品的分解^⑬。办法是使由高频电激发的氧流通过样品，由于有高的反应性能，故温度往往不超过 150°C ，即可使样品分解完全。对硒、汞、砷等十多种易挥发元素均可很好回收^⑭。

氧气瓶燃烧法^⑮是把样品包在用铂支架夹住的滤纸中，然后将样品点燃，迅速插入充满氧气和合适的液体吸收剂的烧瓶中，塞紧塞子，使其燃烧完全。充分摇荡燃烧残灰，使其落在吸收液中。整个过程只需要数分钟，只能用很少的样品（一般 5—10 毫克）。增加样品量有一定危险性，这就极大地限制了用此方法测定食品中微量的金属。

（三）分离与浓缩

测定食品中微量元素时，也常需要使微量元素与共存的干扰元素分离，一方面消除干扰，另一方面也进行了浓缩，使被测元素的浓度位于测定方法的灵敏度范围内，同时更能消除或者降低样品与标准溶液间的差异。分离与浓缩也有一定的缺点。除了使分析过程延长外，所需的试样和试剂增多，后者增大了污染的可能。通常是从一个试样里分离出一

个或多个组分后进行测定。最常用的方法是络合，后用溶剂萃取金属络合物在有机相中。这些操作在用分光光度法测定金属中是很重要的。

萃取分离

萃取分离是使某一溶质在不相混合的两相中按一定比率分配而分离的方法。分配系数受欲分离的溶质的浓度，离解的情况，温度以及氢离子浓度的影响。微量元素分离可分为二类，即利用无机与有机络合物来分离。形成无机络合物分离的是酸—络合物型，如在盐酸溶液中，三价铁、六价铬^⑬能被醚、酮、高级醇等有机溶剂萃取分离。形成有机络合物的分离方法用得比较广泛。一般使用有机试剂作络合剂（内络合剂），与金属形成络合物（内络盐）。络合物在水中的溶解度远小于在有机溶剂的溶解度，因而能够用萃取法满意地分离。加入隐蔽剂后，选择性大为提高。变更萃取条件（例如 pH 值）能够用一种有机试剂萃取多种元素。将几种有机试剂配合使用时也能够萃取出多种元素。比较常用的络合剂有双硫脲、8-羟基喹林、二乙基二硫氨基甲酸钠（DDTC）、吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（APDC），铜铁试剂等。适用的有机溶剂是氯仿、四氯化碳、乙酸乙酯、二甲苯，甲基异丁基酮（MIBK）等。经典的分光光度法中常用双硫脲-四氯化碳萃取铅、镉、锌和汞。DDTC 易溶于水，一般在 pH > 3 时，络合金属离子较适宜。用 MIBK 可萃取铜、铅、锌、镉、铁、钴、镍、硒、碲、银、铬、锰等元素。APDC 是原子吸收上应用最广的络合剂，它适用的 pH 范围广，能和三十多种元素生成金属络合物。在酸性溶液中常用于萃取铜、铅、锌、镉、铁、钴、镍、铬和锰等元素。

此外某些无机共价化合物如 I_2 、 Br_2 、 AsI_3 、 SnI_4 等。

它们在水溶液中主要以分子形式存在，不带电荷，可用 CCl_4 、 CHCl_3 、苯和 MIBK 溶剂将它们萃取出来。

其它分离方法

用于从食品中分离和浓缩金属的其它方法有沉淀，挥发，电沉积和离子交换分离。但沉淀和电沉积方法不总是专一性的，现在已很少使用。以卤化物或氢化物的形式从食品中挥发分离曾用于测定砷、硒^⑧、锑、锡和汞之类的元素。离子交换树脂也被用于除去食品消化物中引起干扰的阴、阳离子^⑨，尤其在水的分析中^⑩。离子交换树脂分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。强酸型阳离子交换树脂在酸性溶液、碱性溶液和中性溶液都可使用。强碱型和弱碱型阴离子交换树脂可用在酸性溶液中，但弱酸溶液、碱性溶液则要用强碱型树脂。在中性溶液中，强碱型与中碱型树脂比较适合。

(四) 实验室中的污染

在微量元素分析工作中时时要注意污染问题^⑪。污染一般是处理试样和分析过程中所用的试剂和仪器于试样中引入未知量的外来物。污染的另一来源也可能是来自实验室的空气。随所用的分析方法不同，这些污染来源的影响也不同。例如需用大量的酸进行湿消化的化学方法中，试剂的纯度差、污染就严重了。曾发现在20毫升硫酸，30毫升硝酸与5毫升高氯酸的混合液中含铜达4.5毫克之多。因此，进行微量分析可用某种专门精制试剂，并可在实验中进一步提纯。在实验室的空气中天然存在许多有关元素，浓度约为0.1微克/立方米灰尘中也有许多重金属。因此，操作时要求极其清洁。

实验室所用玻璃仪器用化学玻璃制成。就化学成分而论，

大多数是含有少量碱金属的硼硅玻璃。灰化时最好用石英器或铂器。新的玻璃器皿在开始使用时要仔细地洗涤,铬酸是最好清洗剂,但微量的铬很难用水洗净而吸附在玻璃表面上。而常用1:1硝酸浸泡后,用自来水冲洗,最后用蒸馏水(或去离子水)洗净。Eppendorf 移液管的塑料尖也常用20%硝酸浸泡处理^③。贮存标准溶液常用塑料瓶、如聚四氟乙烯、聚乙烯和聚丙烯等制品。若用玻璃器皿贮存金属离子浓度极稀的溶液时,玻璃器皿表面吸附损失值得注意。除防止污染发生外,常需在分析试样的同时进行污染的检查。空白试验是常用的检查方法。但是空白试验合格仅仅说明污染低于测定下限,并不是没有污染存在。回收试验也是污染检查的方法。然而将标准试样与分析试样在同样情况下一起进行分析是发现污染和其它误差的最好方法。

文 献

- (1) N·T· Crosby, Analyst, 102, 225 (1977)
- (2) 中华人民共和国卫生部, 食品卫生检验方法 (理化部分), 标准技术出版社, 1 页, (1979)
- (3) 周天泽, 环境科学情报资料 (全国环境保护科技情报网) 第 6 辑, 1 页 (1978)
- (4) 中国医学科学院卫生研究所, 中国农林科学院生物研究所, 分析化学, 5, 459 (1977)
- (5) T·S·Ronald et al. J. Ass. Off. Anal. Chem. 64, 657. (1981)
- (6) 江西食品发酵工业研究所, 食品与发酵工业, (3), 6, (1976)
- (7) W·Holar, J. Ass. Off. Anal. Chem. 63, 485.