

原子吸收光谱法在测定食品中金属元素的研究进展

刘树彬, 鄢海丽, 冯俊霞, 于宏伟

(石家庄学院 化工学院, 石家庄 050035)

摘要: 根据文献报道,评述了自1991年以来国内原子吸收光谱法在食品中金属元素分析的研究进展,包括:样品前处理方法、原子化方法和联用技术(引用文献37篇)。

关键词: 原子吸收光谱法; 食品分析; 研究进展

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2010)07-0850-05

On the Progress of Researches of Application of AAS to Food Analysis

LIU Shu-bin, YUN Hai-li, FENG Jun-xia, YU Hong-wei

(Dept. of Chemical Engineering, Shijiazhuang College, Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: A review is given on the progress of application of AAS to the analysis of food in China during the years between 1991 to 2009. The method of pretreatment of sample, the method of atomization, and hyphenated techniques were presented. (37 ref. cited).

Keywords: AAS; Food analysis; Progress of researches

如今人们对自身的健康状况以及周围的环境越来越重视,因此食品的营养与安全问题也越来越受到关注。研究表明,人体对于金属元素摄入量与人体的新陈代谢、生长发育、疾病发生等生命活动有很大关系。食品中存在的金属元素,一部分属于常量元素,如钙、镁、钠、钾,每日摄入量在100 mg以上。而有一部分金属元素,人体需求量比较少,但对于人体的新陈代谢却是必不可少的,称之为微量元素,如铁、硒、锌、铜、碘、钴、铬、钼等元素,而铅、砷、汞、镉对于人体具有一定的潜在不利影响^[1]。无论是人体必需或是有害的元素,在食品安全标准中都有一定的限量规定,这些金属元素在食品中含量的检测,对于人体的营养需求、疾病防护都有很重要的意义。

用于食品中金属元素检测的分析方法很多,如原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光谱法、X射线荧光光谱法、双硫脲比色法、高效液相色谱

法、毛细管电泳分析法、溶出伏安法等,其中原子吸收光谱法因其灵敏度高、选择度高、准确度高、操作方便、分析速度快等优点被人们广泛应用于食品、化工、医药、冶金等领域。近几年食品中金属元素的原子吸收光谱检测技术得到了迅速发展。本文主要从样品前处理方法、原子化方法、联用技术等方面对原子吸收光谱法在测定食品中金属元素的研究进展进行了综述。

1 原子吸收光谱法测定食品样品的前处理方法

由于食品的种类众多,组成复杂,测定元素的干扰因素较多,对样品分析有一定的影响,所以样品在测定前需进行一定的前处理。不同的样品有不同的前处理方法,同一样品也可以有不同的前处理方法。样品的前处理方法,应根据测定的目的以及测定样品的性质而定。

1.1 干法灰化法

干法灰化法指的是样品在坩埚容器里,先炭化,然后再高温灼烧(450~600 ℃),将其中有机物灼烧

收稿日期: 2009-09-21

作者简介: 刘树彬(1962—),男,河北石家庄人,副教授,主要从事物理化学教学和分析测试工作。

分解使之转化为无机形态。根据国家标准 GB 9695.3—1988、GB 9695.20—1990、GB 9695.21—1990、GB 9695.22—1990、GB 5413.21—1997 规定,肉与肉制品中铁、锌、镁、铜含量的测定及婴幼儿配方食品和乳粉中金属元素含量的测定时,样品前处理均用干法灰化法。李松等^[2]报道了利用干法灰化法处理红车轴草及其提取物试样并用火焰原子吸收光谱法测定其中的铁和锰,结果表明:铁和锰的回收率为 98.9% 和 96.2%,相对标准偏差为 2.45% 和 2.10%。蒋盛岩等^[3]报道了用干法灰化法消解样品,测定夏枯草果穗中镉,结果表明:夏枯草果穗的微量元素铬、锌、镍、镉、铁、铜含量分别为 1.024, 1.096, 36.152, 0.580, 0.656, 6.872 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,加标回收率为 98.6%~115.2%。张星海等^[4]报道了对婴幼儿奶粉进行干法灰化酸溶,测定其中 6 种金属元素,其含量均符合国家标准的规定。

干法灰化法能处理大量样品,方法简单,无试剂污染,具有空白值低、灵敏度高优点,但该方法操作时间长、回收率低,会导致某些元素测定结果偏低^[5],并不适用于所有金属元素的测定。例如汞、砷、铅等易挥发元素在灰化过程中损失严重,铋、铬、铁、镍等元素在一定条件下会以金属氯化物或有机金属化合物形式损失,还有部分元素由于坩埚或器皿的吸附,与坩埚和器皿反应生成难以用酸溶解的物质等,也不宜用干法灰化法进行前处理。

1.2 湿法消化法

湿法消化法指的是通过加入强酸、强氧化剂,在高温条件下,将有机物分解,而无机盐及金属离子留在溶液中,从而达到消化食品的目的。湿法消化法常用的强酸或强氧化剂有硫酸、硝酸、高氯酸、过氧化氢等,或是其中几种试剂的混合溶液。国家标准 GB/T 5009.90—2003《食品中铁、镁、锰的测定》规定,食品的预处理方法是湿法消化法。牛江梅等^[6]报道了用湿法消化法处理食品样品,测定食品样品中铜、锌的含量,铜、锌的回收率分别为 101%, 98%,该方法测定铜、锌含量的相对标准偏差分别为 0.76%, 1.44%。方亚敏等^[7]报道了用湿法消化法处理食品样品,测定食品样品中锌的含量,相对标准偏差小于 10%,回收率为 84.0%~102%。潘建芳^[8]报道了用湿法消化法处理三类乳制品,用火焰原子吸收光谱法测定三类乳制品中铜、锌、铁、锰含量,测定值的相对标准偏差均小于 3.5%,回收率在 93.0%~103.0%之间。崔振峰等^[9]报道了用湿法

消化法处理山野菜刺嫩芽样品,用火焰原子吸收光谱法测定山野菜刺嫩芽中钙、镁、铁、锰含量,测定值的相对标准偏差为 0.3%~6.1%,回收率在 97.5%~99.4%之间。

湿法消化具有加热温度较低、有机物分解速度快、回收率高等优点,但是该方法试剂耗用较多,反应产生大量有害气体污染环境。

1.3 微波消解法

微波消解法是在近年发展的样品前处理办法,是一种以微波为能量进行样品消解的方法。样品消解时,样品不断产生新的表面与酸反应,促使样品迅速溶解。这种方法适于处理大批量样品及萃取极性与热不稳定的化合物。李鹏飞等^[10]利用微波消解法处理啤酒样品,测定其中钠、钾、钙、镁 4 种元素,测定值的相对标准偏差均小于 1.87%,回收率均在 97.5%~102.5%之间。冯银凤等^[11]用微波消解食品样品,测定其中铬的含量,方法的检出限为 0.16 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准偏差为 1.9%~2.6%,加标回收率为 92.8%~103.8%。邓香连等^[12]用微波消解食用香料样品,测定其中铅、铬、镉,方法的回收率为 97.0%~101.0%,测定值的相对标准偏差为 1.65%~3.58%。李满秀^[13]等利用微波消解处理山楂样品,采用火焰原子吸收光谱法测定 8 种微量元素含量,结果表明:山楂中只含有镁、钙、锌和锰 4 种元素,回收率为 94.2%~109.3%。

微波消解的特点为充分快速消解,因其密闭系统可防止汞、砷、铅等元素的挥发,减小分析误差,降低分析成本,回收完全等。

1.4 悬浮液进样法

悬浮液法又称为悬浊液法,指将固体样品转化为悬浮液,再用悬浮液直接进样进行测定,是一种将固体进样与液体进样相结合,使得固体快速进样的技术,适用于基体复杂和难消解的样品。梁保安^[14]报道了以油菜和茶花花粉为样本,直接应用水分散悬浮液进样技术,未加任何稳定剂,用火焰原子吸收光谱法测定花粉中铜、铁、锰、锌、铅、镉、钙、镁、钾、钠等 10 种元素,方法的回收率在 92.5%~112.5%之间,相对标准偏差在 0.24%~1.50%之间,与干法灰化法测定结果无显著性差异。张绍均等^[15]报道了将怀山药制成悬浮液,利用火焰原子吸收光谱法测定怀山药中铜,方法的回收率为 99.0%~103%。徐强等^[16]报道了采用悬浮液进样技术,原子吸收光谱法测定核桃粉中钙、镁含量,相对标准偏

差小于 4.5%,检出限分别为 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.045 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

悬浮液进样法的优点是不需要消解样品,简化了样品前处理步骤,减少了待测元素损失和污染的几率,进样技术快速、简便,因此该法目前被越来越广泛地应用在食品分析领域。但这种方法存在基体干扰比较严重的缺点,必须使用基体改进剂^[17]。

1.5 溶剂萃取法

溶剂萃取法是从稀溶液中提取物质的一种有效方法,是近代分析化学中常用且重要的分离方法之一,可分离富集痕量元素,容易达到高的选择性和萃取率。方法适用于化学试剂中吸收灵敏度差或存在严重干扰的金属元素的测定。郑江^[18]报道了利用溶剂萃取法处理海产品样品,采用火焰原子吸收光谱法测定海产品中镉,测定值的相对标准偏差为 1.132%~1.42%,回收率为 92.5%~108.0%。张鉴等^[19]报道了用干灰化法处理粮食样品,采用二乙基二硫代氨基甲酸钠-4-甲基戊酮-2 溶剂萃取铅,测定粮食中铅,铅的平均回收率为 98.5%,相对标准偏差为 4.4%。陈忆文等^[20]报道了用干灰化法处理粮食样品,采用毗咯啉二硫代氨基甲酸铵-4-甲基戊酮-2(APDC-MIBK)溶剂萃取,用火焰原子吸收光谱法测定粮食中铅,铅的平均回收率为 98.7%,相对标准偏差为 4.4%。王志斌等^[21]报道了溶剂萃取-火焰原子吸收光谱法测定盐中微量铅,用 APDC-MIBK 萃取样品溶液中铅离子,方法的检出限为 $0.001 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,相对标准偏差为 2.4%,回收率为 92.4%~102.3%。

溶剂萃取法具有操作简便快捷、测定快速准确、干扰少的特点。

1.6 非完全消化法

非完全消化法是近年比较常用的样品处理方法,它仅要求消化液均匀透明,不要求消化液无色,消化温度低,耗时短。同时,此法与微波消解法相比经济、操作简单。王尚芝^[22]报道了利用非完全消化法将待测紫菜样品配制成均匀、透明的溶液,采用火焰原子吸收光谱法测定紫菜中铜,方法的回收率为 98.7%~106.8%,相对标准偏差为 2.72%。郭文森等^[23]报道了利用非完全消化法处理杏、油桃和草莓样品,制得橙红色透明的样品溶液,用火焰原子吸收光谱法测定其中铁、锌、铜,方法的检出限为 0.009%~0.145%,所得结果与灰化法测定结果一致。刘立行^[24]报道了利用非完全消化法处理薯类

样品,制得草绿色透明的样品溶液,采用火焰原子吸收光谱法测定薯类中的钙、镁、铁、锌,测定值的相对标准偏差小于 3.9%。刘立行等^[25]报道了采用非完全消化法处理猪肝样品,采用火焰原子吸收光谱法测定样品中铜、铁、锌,测定值的相对标准偏差小于 4.0%。

非完全消化法具有耗时短、操作简便、测定快速准确等优点。

2 原子吸收光谱法的原子化方法

原子化的作用是将试样中待测元素转化为原子蒸气,在整个测定过程中有着至关重要的作用。随着科学理论的不断发展与仪器技术的不断进步,原子吸收光谱法的原子化方法越来越多样化,针对分析的元素以及分析样品,采用不同的原子化方法,使原子化方法更具有针对性,使元素测定更加快速、准确。

2.1 火焰原子化法

火焰原子吸收光谱法是目前为止应用最为广泛的一种原子吸收光谱法。原子吸收光谱分析测定的是基态原子,火焰原子化法是将已处理好的试样溶液随载气喷入雾化室,将溶液转化为粒径均匀的雾滴,再喷入高温火焰燃烧器中,在高温情况下产生大量游离的基态原子^[26]。火焰原子化法具有操作简单迅速、适用范围广、分析条件稳定、重现性好的优点,是原子吸收光谱分析的标准方法。火焰原子化法的缺点为灵敏度还不够高,一部分原因就是大约有 10%的试样溶液原子化,其它的 90%试样溶液由废液管排出,雾化进样效率低导致火焰原子化法的灵敏度也比较低。

2.2 电热原子化法

电热原子化法也是比较常用的一种原子化法,是利用电加热由不同的材料(如石墨、钨、钼、石英等)制作的炉、管、丝或片状原子化器,将试样置于原子化器内加热蒸发和原子化。在电热原子化法中,石墨炉是最早发展的一种方法,也是比较常用的一种方法。它具有灵敏度高、试样需要量少、固液试样均可直接测定、升温速度快、试样几乎完全原子化等优点。但是,电热原子化法也有一些缺点,如共存化合物的干扰要比火焰原子化法大,重现性比较差,基体效应和背景影响较大等^[26]。

2.3 氢化物原子化法

氢化物原子化法是针对某些易形成氢化物的元

素,如锑、砷、铋、铅、硒、碲等,这些元素在酸性介质中与强还原剂硼氢化钠(或硼氢化钾)反应生成气态氢化物,再由载气导入由石英管、加热器等组成的原子化器,在原子化器中氢化物被加热分解,并形成基态原子。氢化物原子化法的优点为有效减少干扰,进样效率较高,氢化物发生速度较快,有效用于易形成氢化物的元素等^[27]。近年采用氢化物发生-原子吸收光谱法进行金属测定的研究比较多,谢连宏^[28]报道了利用氢化物发生-原子吸收光谱法测定食品样品中铅含量,方法的检出限为 $0.070 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准偏差小于 3%,加标回收率为 97%。刘鸿高^[29]报道了利用氢化物发生-原子吸收光谱法测定大白口蘑中硒含量,方法的回收率为 96%~105%,相对标准偏差小于 3%。

2.4 冷原子化法

冷原子化法主要用于汞金属的测定。测定时,先将汞化合物转化为可溶性二价汞离子,再将汞离子还原成金属汞,汞在常温下以原子态汞存在,原子态汞容易蒸发,将汞蒸气载入光路,汞蒸气在 253.7 nm 波长处具有特征吸收,即可测定物质中汞含量。曾祥英^[30]报道了利用氢化物发生-冷原子吸收光谱法测定大米中总汞,方法的检出限为 $0.010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,相对标准偏差为 5.97%。沈银梅等^[31]建立了一种预富集-冷原子吸收光谱法测定水中汞的方法,方法的回收率为 95.0%~100.0%,标准偏差为 0.0008~0.001。

3 原子吸收光谱法联用技术

随着科技的发展,对于仪器准确度、精确度等要求越来越高,单一的某种仪器有时并不能满足测试各方面需求。如原子吸收光谱仪可达到一定的灵敏度、检测专一度,却不能满足一定的分离效率等。于是近年学者们对原子吸收光谱仪与其它仪器的联用技术做了大量的研究工作,取得了一定进展。

3.1 电化学-原子吸收光谱法

电化学与原子吸收光谱联用能极大地提高原子吸收光谱仪的灵敏度。

刘文涵等^[32]报道采用自行研制的微型床式电化学预富集池,以研究测铜为例富集 50 mL 能将火焰原子吸收光谱法的检出限提高 160 倍及灵敏度提高 2 个数量级以上。方向东等^[33]将琼脂糖凝胶电泳和石墨炉原子吸收光谱联用,测定 7 个血样中铜,特征量为 $2.0 \times 10^{-11} \text{ g}$,血清中 α_2 蛋白区带和白蛋

白区带中铜含量分别为 $(0.93 \pm 0.27) \mu\text{g}$ 和 $(0.22 \pm 0.06) \mu\text{g}$,回收率为 93%~107%。

3.2 气相色谱-原子吸收光谱法

气相色谱用于分离挥发性大且热稳定性的化合物,气相色谱与原子吸收光谱联用,提高了分析的分离效果和灵敏度。

徐福正等^[34]研制了适用于有机锡化合物形态分析的气相色谱-原子吸收光谱联用技术的接口,在优化、改进的分离测定条件下,成功地实现了有机锡化合物的分离,并以内标法测定了水样中丁基锡化合物,方法的检出限为 0.22~0.51 ng,回收率为 80%~107%。冯贻华等^[35]等研究了以苯为萃取剂,用气相色谱-火焰原子吸收光谱法测定废水中微量黄磷,色谱分离良好,萃取率大于 94%,回收率大于 88.5%。白文敏等^[36]报道了毛细管气相色谱与原子吸收光谱仪联用装置,并在此装置基础上建立 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ 的分析方法,方法的检出限为 0.3 ng 和 0.04 ng,回收率分别为 97%~105% 和 93%~110%,能有效分析痕量硒化合物的化学形态和含量,并已用于大蒜油实际样品分析。

3.3 液相色谱-原子吸收光谱法

液相色谱能有效分离样品中金属元素,进行待测元素的定性或定量的分析工作。液相色谱-原子吸收光谱法既发挥了液相色谱的分离效果好的优点,又包含了原子吸收光谱法检测灵敏度高的特点,检测快速准确。

刘华琳等^[37]报道了运用自行设计的接口,实现了高效液相色谱与原子吸收光谱联用。通过对常见砷化合物进行形态分析,考察了高效液相色谱与原子吸收光谱联用的自行设计接口的性能,结果表明:该联用提高了分离效率,保证了高效的消解效率,接口在 3 个数量级范围内性能稳定,可用于实际样品分析,建立了快速、直接、连续、在线的元素形态分析方法。

随着理论的日益发展与技术的不断进步,原子吸收光谱分析日渐完善,因为原子吸收光谱分析精密度高,准确度高,方便快速的特点,特别是与其它仪器的联用技术,原子吸收光谱分析在食品方面将会有更加积极的作用。

参考文献:

- [1] 陈灿卿. 营养与食品卫生学[M]. 北京:人民卫生出版社, 2001:37-37.
- [2] 李松,黎国兰,王洪福,等. 理化检验-化学分册[J],

- 2007,43(1):21-25.
- [3] 蒋盛岩,左瑾蓉,谭宝秀,等. 广东微量元素科学[J], 2008,15(10):33-36.
- [4] 张星海,周晓红. 理化检验-化学分册[J], 2009,45(5): 512-513.
- [5] 孙毓庆. 分析化学:下册[M]. 北京:人民卫生出版社, 1999:279-285.
- [6] 牛江梅,沈乐琴,孙翔. 中国公共卫生[J], 2003,19 (5):613-613.
- [7] 方亚敏,李国强. 广东微量元素科学[J], 2005,12(4): 59-62.
- [8] 潘建芳. 理化检验-化学分册[J], 2007,43(3):209- 210.
- [9] 崔振峰,王永芝. 理化检验-化学分册[J], 2006,42(5): 395-398.
- [10] 李鹏飞,郑飞云. 啤酒科技[J], 2008,10:17-19.
- [11] 冯银凤,周日东,黄诚,等. 中国热带医学[J], 2008,8 (12):2243-2244.
- [12] 邓香连,聂建荣,刘颖琪,等. 理化检验-化学分册[J], 2008,44(4):378-379.
- [13] 李满秀,辛胜. 理化检验-化学分册[J], 2009,45(7): 820-824.
- [14] 梁保安,付华锋. 理化检验-化学分册[J], 2009,45 (1):58-60.
- [15] 张绍均,许文静. 理化检验-化学分册[J], 2007,43 (10):883-885.
- [16] 徐强,谢妮,陈庆阳,等. 理化检验-化学分册[J], 2008,44(1):43-44.
- [17] 庄会荣,刘长增,陈继诚,等. 理化检验-化学分册[J], 2003,39(7):430-433.
- [18] 郑江. 预防医学文献信息[J], 2000,6(1):57-57.
- [19] 张鉴,郝晓莉,王颖. 杂粮作物[J], 2002,22(2):113- 114.
- [20] 陈忆文,袁惠娟,顾梦娅. 理化检验-化学分册[J], 1999,35(8):368-369.
- [21] 王志斌,赵毅,李炳权. 海湖盐与化工[J], 2002,31 (6):15-31.
- [22] 王尚芝. 化学试剂[J], 2007,29(11):665-686.
- [23] 郭文森,张鹏,陈燕聪. 理化检验-化学分册[J], 2009, 45(5):529-530.
- [24] 刘立行. 山东农业大学学报:自然科学版[J], 2008, 39(3):413-415.
- [25] 刘立行,李桂莲,刘湘环. 理化检验-化学分册[J], 2007,43(4):277-279.
- [26] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京:高等教育出版社, 2000:237-238.
- [27] 邓勃. 原子吸收光谱分析的原理、技术和应用[M]. 北 京:清华大学出版社, 2004:141-145,233-247.
- [28] 谢连宏. 理化检验-化学分册[J], 2005,41(5):334- 340.
- [29] 刘鸿高,王元忠,李涛. 光谱学与光谱分析[J], 2007, 27(9):1851-1853.
- [30] 曾祥英. 广西轻工业[J], 2007,4:38-57.
- [31] 沈银梅,陈学泽,杨献珍. 饮料工业[J], 2006,9(4): 41-42.
- [32] 刘文涵,唐浩东,高云芳. 分析化学[J], 2000,28(5): 649-649.
- [33] 方向东,陈旭,淦五二,等. 分析化学[J], 1991,18 (6):578-580.
- [34] 徐福正,江桂斌,韩恒斌. 分析化学[J], 1995,23 (11):1308-1312.
- [35] 冯贻华,瞿建国,龚书椿. 上海环境科学[J], 1997,16 (9):42-45.
- [36] 白文敏. 分析试验室[J], 1994,13(1):9-12.
- [37] 刘华琳,赵蕊,韦超. 分析化学[J], 2005,33(11): 1522-1526.

(上接第 848 页)

表 1 样品分析结果对比($n=7$)

Tab. 1 Comparison of analytical results of samples

| 样号 | 本法测定值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | 比色法测定值 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | RSD /% |
|----|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------|
| 1 | 0.21 | — | 0.9 |
| 2 | 2.08 | 2.10 | 3.2 |
| 3 | 5.23 | 5.30 | 5.3 |

参考文献:

- [1] 曾宪津,李秋莹,刘春兰. 生物样品的微波-酸消解电感耦合等离子体原子发射光谱多元素同时分析[J]. 分析化学, 1991,19:605-608.
- [2] 孙玉玲,陈明生,王玉萍. 微波溶样 ICP-MS 测定海产品中十六种元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1999,19: 601-603.
- [3] 扬莉. 微波消解 ICP-AES 测定电子电器产品中 Pb、Cd、Hg、Cr 方法的研究[J]. 安全与环境学报, 2007,7: 66-69.
- [4] 莫定琪,倪悦勇. 微波消解-ICP-AES 法测定化妆品中无机元素的研的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1999 (19):598-600.
- [5] 陈素兰,胡冠九,陈波. 微波消解 ICP-AES 法测定土壤及底泥等中常量及微量元素[J]. 干旱环境监测, 2006 (2):67-72.