

# 第一节 概述

➤ 食品中所含的元素有50多种。

➤ 1、分类：

- 从营养学的角度，可分为必需元素、非必需元素和有毒元素三类；
- 从人体需要的角度，可分为常量元素（含量在0.01%以上）、微量元素（含量低于0.01%）两类。

- **常量元素**：需求比例较大如钾、钠、钙、镁、磷、氯、硫等；（ $>50\mu\text{g/g}(\text{ml})$ ）
- **人体必需的微量元素**有：碘、锌、硒、铁、铜、钼、铬、钴；
- **有毒元素**：其极小的剂量即可导致机体呈现毒性反应，而且人体中具有蓄积性，随着在人体内的蓄积量的增加，机体会出现各种中毒反应，如汞、镉、铅、砷等；
- **限量元素**：按食品卫生的要求有一定限量规定的元素，包括：必需微量元素及有害元元素。

# 重金属污染

- **重金属**：密度在5以上的金属统称为重金属，如金、银、铜、铅、锌、镍、钴、镉、铬和汞等。
- 从污染方面所说的重金属，实际上主要是指汞、镉、铅、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重金属，也指具有一定毒性的一般重金属如锌、铜、钴、镍、锡等。
- 目前最引起人们注意的是汞、镉、铬等。

# 重金属的危害

- 重金属离子对活的有机体有严重的毒理效应。
- 重金属对人体的危害，一方面通过直接饮用造成重金属中毒而损害人体健康；另一方面，间接污染农产品和水产品，通过食物链对人体健康构成威胁。
- 重金属能抑制人体化学反应酶的活动，使细胞质中毒，从而伤害神经组织，还可导致直接的组织中毒，损害人体解毒功能的关键器官——肝、肾等组织。

➤ 2、检测意义

- 评价食品的营养价值
- 开发和生产强化食品具有指导意义
- 有利于食品加工工艺的改进和食品质量的提高
- 了解食品污染情况，以便查清和控制污染源

### 3.食物中微量元素的来源

- (1) 自然环境的影响
- (2) 食品在加工、包装、贮存中的污染
- (3) 环境污染

# 第二节 元素的提取与分离

- 这些元素都以金属有机化合物的形式存在于食品中，要测定这些元素先要进行样品预处理：
  - 破坏有机物——干法灰化和[湿法氧化](#)，释放出被测元素。以不丢失要测的成分为原则。
  - 破坏有机物后的样液中，多数情况下待测元素浓度很低，另外还有其它元素的干扰，所以要浓缩和[除去干扰](#)。

## 湿法氧化

- **1、概念：在样品中加入强氧化剂如浓硫酸、浓硝酸、高氯酸等，把样品消化从而分解有机物为无机物的方法。**
- **常用于某些极易散失的物质的预处理。**
- **优点：反应在溶液中进行，温度较低，标准加料回收率在90%以上，故应用广。**
- **缺点：使用腐蚀性试剂，操作人员不能离开，有试剂空白。**

## 常用的强氧化剂

- **浓硝酸**：对蛋白质最佳，其次是糖类，对脂肪效果很差。
- **浓硫酸**：脱水，对脂肪最佳。
- **高氯酸**：最强酸，消化时温度要控制低一点，对脂肪、蛋白质、糖类消化均好，但杂质多，一般不单独使用。
- **过氧化氢**：消化能力差，主要用于促消化，配合浓硫酸和浓硝酸的消化。
- 实际工作中多使用混合的氧化剂。

- 被测组分的分离与浓缩
- **比色法测定：**用合适的金属螯合剂在一定条件下与被测金属离子生成金属螯合物，然后用有机溶剂进行液液萃取，使金属螯合物进入有机相从而达到分离与浓缩。
- **原子吸收分光光度法：**测痕量元素则用离子交换法分离、提纯金属离子或除去干扰离子。

# 一、螯合萃取原理

## 1、样品溶液：

- ① 金属离子+螯合剂=金属螯合物（金属螯合物溶于有机溶剂，如果有色可进行比色测定）  
—— 有机相
- ② 水+其它组成 —— 水相
- 2、此法为液—液溶剂萃取法。
- 优点：较高的灵敏度，选择性，分离效果好，设备简单，操作快速。
- 缺点：工作量较大，耗用试剂，溶剂较高，有的试剂易挥发，易燃，有毒等。

## 二、螯合反应与亲水性

- 金属离子在未成螯合物之前，受水分子极性作用，以水合离子形式存在，为亲水性，难溶于有机溶剂，故不好直接用有机溶剂萃取。
- 选择适当的金属螯合剂可将金属离子变为疏水性的金属螯合物，然后再萃取。
- 物质能否有亲水性，主要看其是否能与水子形成氢键。

# 三、萃取分离的基本原理

## 1、分配系数 $P_D$ 、 $K_D$

- 萃取时，有两相互不相溶，一相为水相，一相为有机相，物质A在两相中存在量不同。在一定温度下，分配达到平衡。A在两相中活度比不再变，即 $P_D$ ， $K_D$ 为常数。

$$P_{DA} = \alpha_{A有} / \alpha_{A水}$$

- 浓度很低时，用浓度代替活度 $\alpha$ 。

$$K_D = [A]_{有} / [A]_{水}$$

## 2、分配比

$$D = C_{\text{有}} / C_{\text{水}}$$

- $C_{\text{有}}$ ——溶质在有机相中聚合、络合等总浓度
- $C_{\text{水}}$ ——溶质在水相中聚合、络合、水解的总浓度

## 3、萃取百分率E：表示萃取的完全程度

$$E = (\text{被萃取物在有机相中的总量} / \text{被萃取物的总量}) \times 100\%$$

## 四、萃取平衡与条件

### 1、常用的螯合剂

- 实际应用的，目前已达100多种；
- 食品分析中常用的：
  - 双硫腙（DZ）、
  - 二乙基二硫代甲酸钠（NaDDTC）、
  - 丁二酮肟、
  - 铜铁试剂 CuP（N—亚硝基苯胍铵）
  - 这些螯合剂与金属离子生成金属螯合物，相当稳定，难溶于水，易溶于有机溶剂，许多带有颜色可直接比色。

## 2、金属螯合物的萃取平衡

- 用有机溶剂萃取金属螯合物，金属在有机相和水相中的分配比与许多因素有关，当其他因素固定下来以后，金属分配率与pH有关。

### 3、影响分配比值的几个因素：

- (1) 螯合剂的影响：螯合剂与金属离子生成的螯合物越稳定，萃取效率就越高。
- (2) pH的影响：pH 越高，有利于萃取，但金属离子可能发生水解反应。

➤ (3) 萃取溶剂的选择：溶剂是否有利于萃取的分离主要取决于它们的物理性质和化学性质。

- ①一般尽量采用惰性溶剂，避免产生副反应。
- ②根据螯合物的结构，由相似相溶原理来选：含烷基螯合物选卤代烃（ $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHCl}_3$ 等），含芳香基螯合物选芳香烃（苯、甲苯等）。
- ③溶剂的相对密度与溶液差别要大、粘度小。
- ④无毒。无特殊气体、挥发性较小。

#### 4、干扰离子的消除

- 控制酸度：控制溶液的pH值
- 使用掩蔽剂
  - 例：KCN 可掩蔽  $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$
  - 柠檬酸铵可掩蔽  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$
  - EDTA可以掩蔽除  $Hg^{2+}$ 、 $Au^{2+}$  以外许多金属离子。
- 改变干扰离子化合价：螯合往往与元素的一种化合价形式作用，加入相应的氧化（还原）剂实现。

# 第三节 几种限量元素的测定

原子吸收分光光度法（可测定70多种元素，检出限 $10^{-8}$ ）

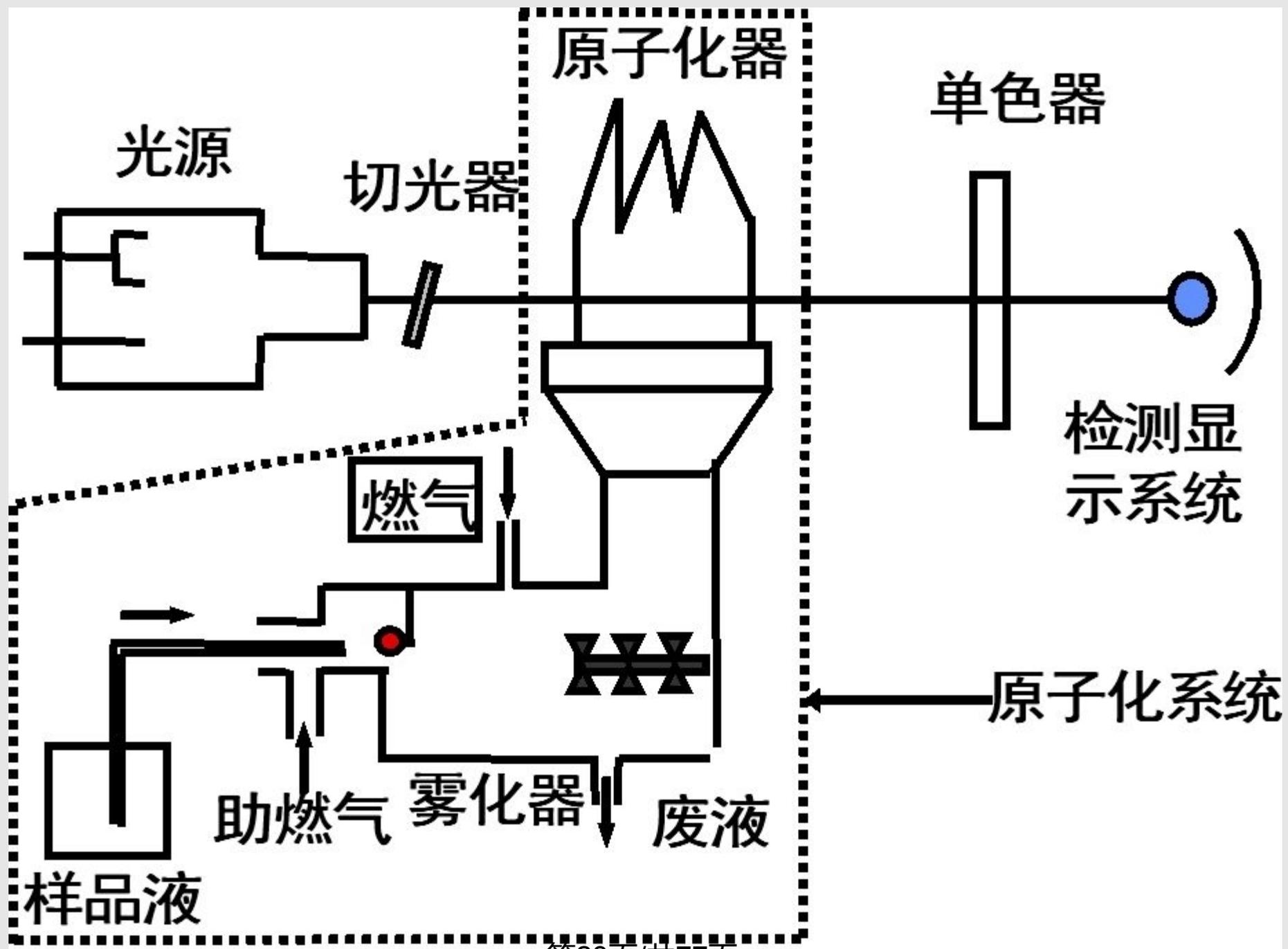
- 紫外-可见分光光度法（金属离子）
- 原子荧光光谱法（As、Bi、Pb、Sn、Se、Sb、Te、Zn、Cd（ $\mu\text{g/L}$ ））
- 电感耦合等离子体—原子发射光谱(ICP-AES) (70多种元素)
- 电感耦合等离子体—质谱(ICP-MS)（多元素同时分析，检出限： $10^{-12}$  g/mL）
- 形态分析，联用技术（HPLC-ICP-MS，CE-ICP-MS）

## 一、原子吸收光谱分析法

- 利用物质的气态原子对特定波长的光的吸收来进行分析的方法。
- 原理：使光源辐射出的待测元素的特征光谱通过样品的原子蒸汽时，被待测元素的基态原子所吸收，在一定范围与条件下，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，由此可得出样品中待测元素的含量。
- 基本点是：**基态自由原子可以吸收特定波长的光。**

## (一) 原子吸收分光光度计

原子分光光度计由光源、原子化系统、分光系统及检测显示系统四个部分构成。

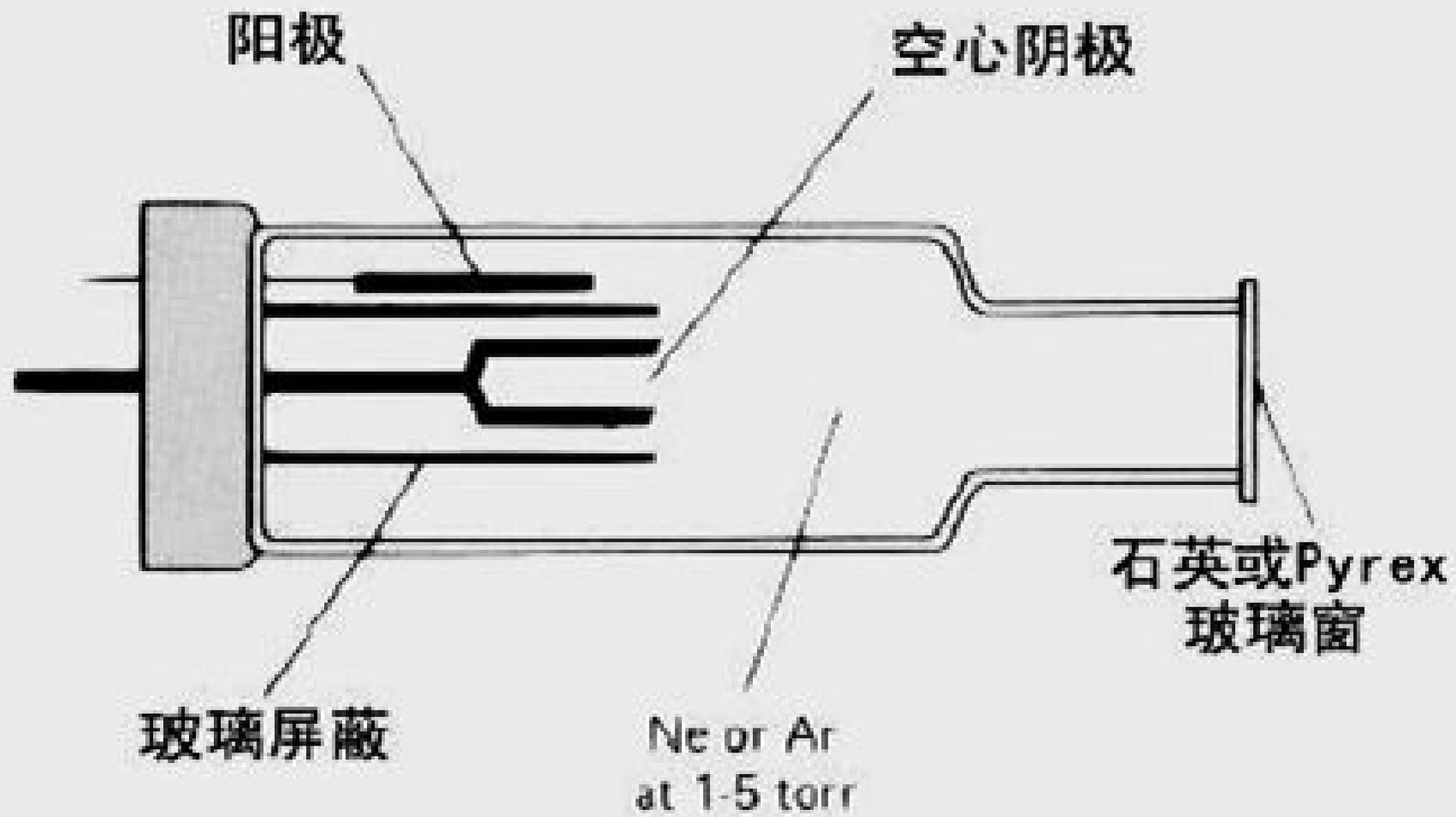


## 1、光源：

### ➤ 光源应满足的条件：

- 1) 能辐射出半宽度比吸收线半宽度还窄的谱线，并且发射线的中心频率应与吸收线的中心频率相同。
- 2) 辐射的强度应足够大。
- 3) 辐射光的强度要稳定，且背景小。

### ➤ 常用光源：空心阴极灯



钨棒构成的阳极和一个圆柱形的空心阴极，**空心阴极是由待测元素的纯金属或合金构成**，或者由空穴内衬有待测元素的其它金属构成。

## 2、原子化器

- 原子化器是将样品中的待测组份转化为基态原子的装置。
- 火焰原子化器：是利用气体燃烧形成的火焰来进行原子化的。
- 非火焰原子化法：
  - 石墨炉原子化器
  - 氢化物原子化器

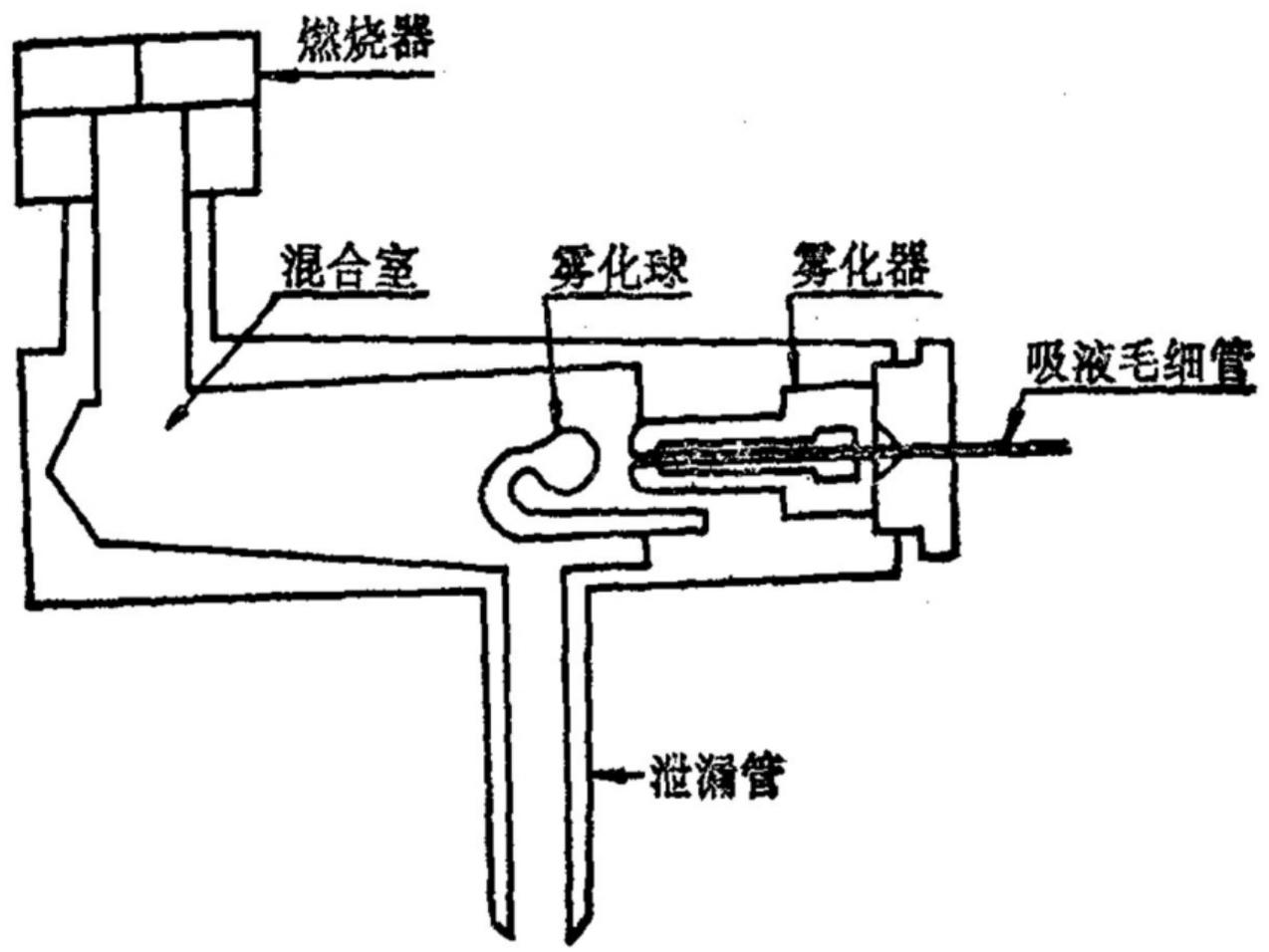


图 预混合型火焰原子化器

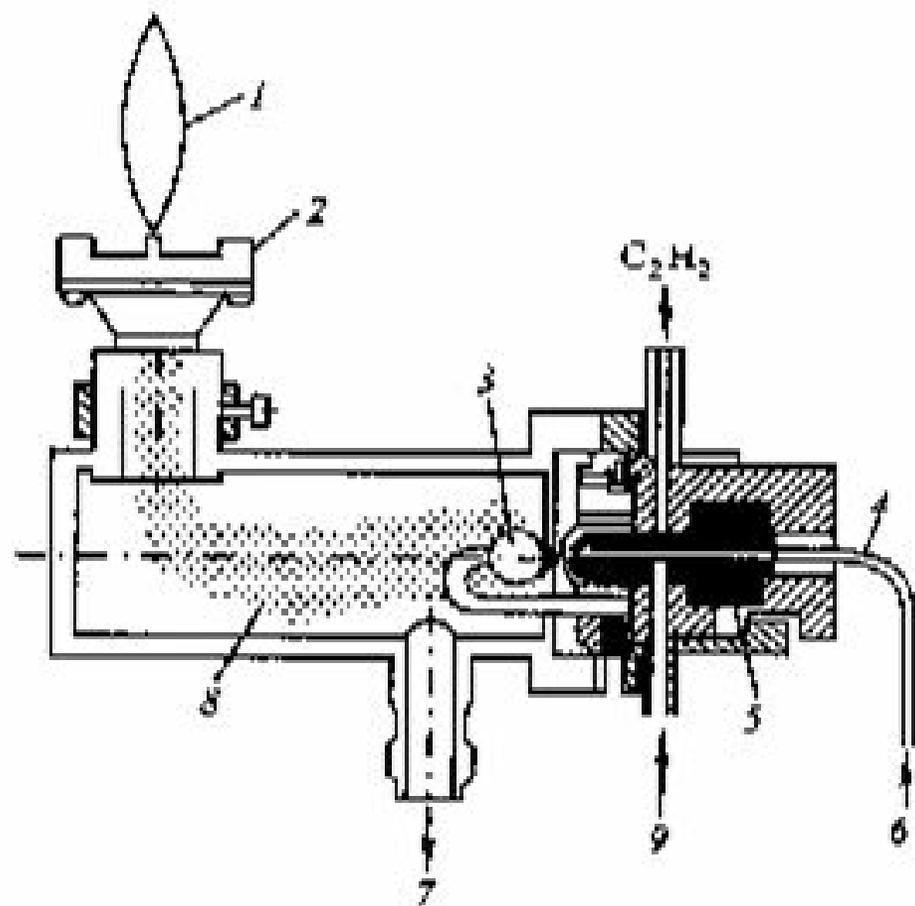
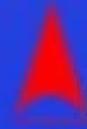


图 7-5 预混合型原子化器

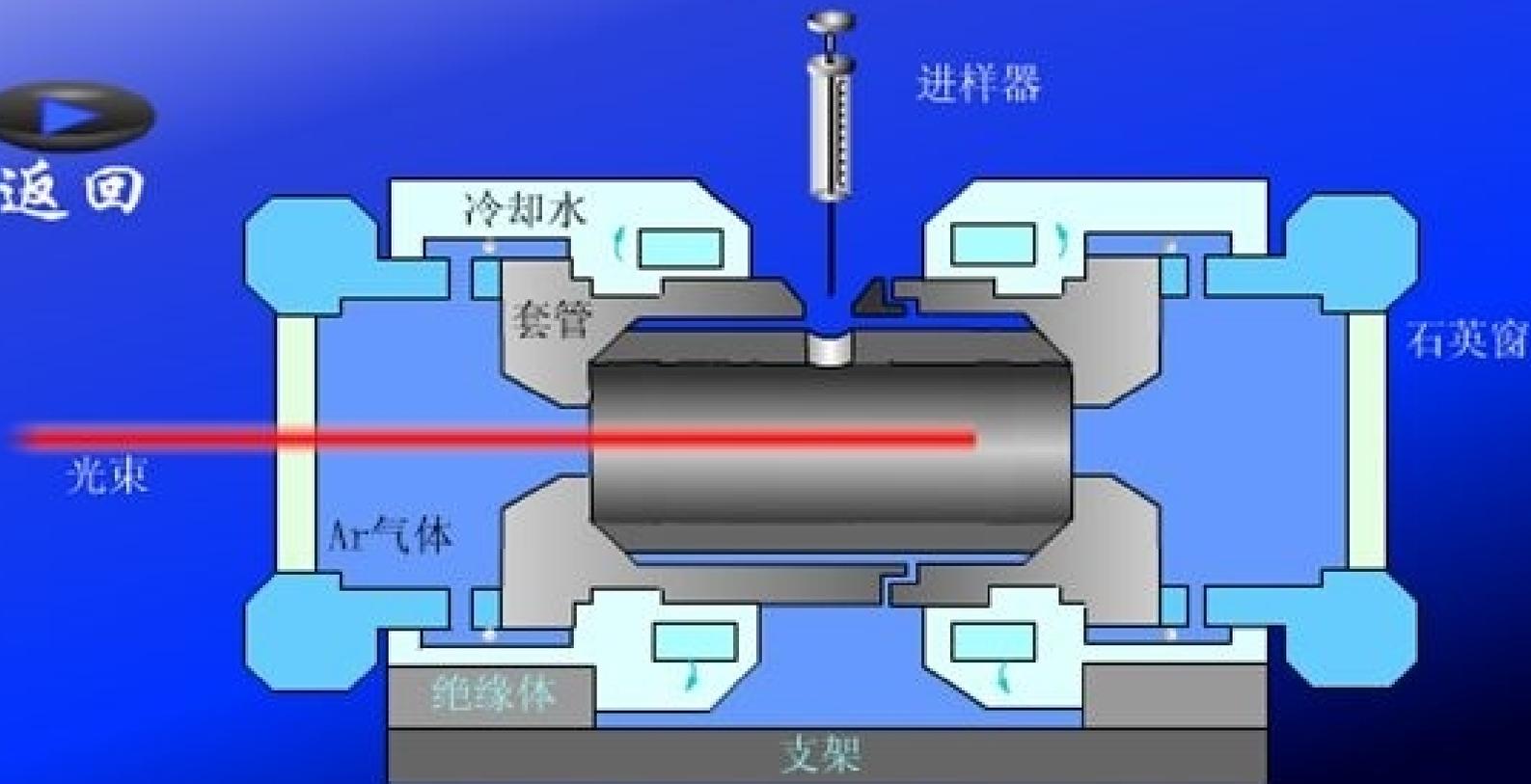
1—火焰 2 燃烧器 3—撞击球 4—色相管 5—雾化器  
6—试液 7—废液 8—雾化室 9—空气或 $N_2O$



# 石墨炉结构与原子化过程



返回



➤ 石墨炉原子化器与火焰原子化器比较有如下优点：

- 原子化效率高，可达到90%以上，而后者只有10%左右。
- 绝对灵敏度高（可达到 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ ），试样用量少。适合于低含量及痕量组分的测定。
- 温度高，在惰性气氛中进行且有还原性C存在，有利于易形成难离解氧化物的元素的离解和原子化。

3、分光系统一般用光栅来进行分光

4、检测系统包括检测器、放大器、对数转换器、显示器几部分。

## (二) 原子吸收光谱法

### ➤ 定量分析方法：

- 1、标准曲线法：配制一系列不同浓度的待测元素标准溶液，在选定的条件下分别测定其吸光度，以测得的吸光度 $A$ 为纵坐标，浓度为横坐标作图，得到标准曲线。再在相同条件下测定试液的吸光度，由标准曲线上就可求得待测元素的浓度或含量。
- 2、标准加入法：取两份体积相同的试样溶液，设为 $A$ 和 $B$ ，在 $B$ 中加入一定量的待测元素，然后分别将 $A$ 和 $B$ 稀释到相同体积，再分别测定其吸光度。

## ➤ 注意事项：

- 配制标准溶液时，应尽量选用与试样组成接近的标准样品，并用相同的方法处理。如用纯待测元素溶液作标准溶液时，为提高测定的准确度。可放入定量的基体元素。
- 应尽量使得测定范围在 $T=30\sim 90\%$ 之间（即 $A=0.05\sim 0.5$ ），此时的测量误差较小。
- 每次测定前必须用标准溶液检查，并保持测定条件的稳定。
- 应扣除空白值，为此可选用空白溶液调零。

## 二、食品中铁、镁、锰、铜、锌的测定

### 1、原理：

样品湿法消化处理后，导入原子吸收分光光度计中，经原子化，铁、镁、锰、铜、锌分别在波长248.3nm、285.2nm、279.5nm、324.8nm、213.8nm处，对铁、镁、锰、铜、锌空心阴极灯发射的谱线有特异吸收。在一定浓度范围内，其吸收值与它们的含量成正比，与标准系列比较后能求出食品中被测元素的含量。

2、仪器：①原子吸收分光光度计；②分析天平。

3、试剂：

①盐酸；②硝酸；③高氯酸；

④混合酸消化液：硝酸与高氯酸之比为4:1（体积比）

⑤0.5mol/L硝酸溶液：量取45mL硝酸，用去离子水稀释至1000mL

⑥铁、镁、锰、铜、锌的标准溶液：直接购买储备液，然后用0.5mol/L硝酸溶液稀释成所需要的浓度。储存在聚乙烯瓶中，4℃保存。

## 4、测定：

- **① 样品消化：**精确称取均匀样品干样0.5~1.5g、湿样 2.0~4.0g、饮料等液体样品5.0~10.0mL于250mL高型烧杯中，加混合酸消化液20~30mL，盖上表面皿。置于电炉加热消化，至无色透明为止。加入3mL去离子水，加热以挥去多余的硝酸。待烧杯中的液体接近2~3mL时，取下冷却。用去离子水洗并转移至10mL的刻度试管中，用去离子水定容至刻度。
- 取与消化样品相同量的混合酸消化液，按上述操作做空白试验。

- ② 测定：
  - 将各标准使用液按下表配制成不同浓度系列的各相应元素的标准稀释液
  - 按仪器说明书调节狭缝、空气及乙炔的流量、灯头高度、元素空心阴极灯电流等参数至最佳状态，下表为测定时的参数，供参考。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：  
<https://d.book118.com/468005017011007006>