



广东省微生物分析检测中心
Guangdong Detection Center of Microbiology

食品重金属检测的样品前处理技术

柳华春

E-mail: 23370498@qq.com



提纲

- 一、食品中重金属分析样品前处理概述
- 二、几种常见的消解方法介绍



样品分析过程

完整的样品分析过程

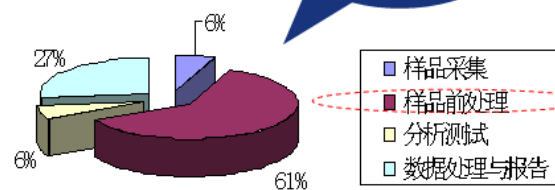
样品采集

样品前处理

分析测定

数据处理

报告结果



样品分析过程时间分配示意图



重金属检测的标准

重金属	铅	砷	汞	镉	铬
标准	5009.12-2010	5009.11-2003	5009.17-2003	5009.15-2003	5009.123-2003
方法1	石墨炉原子吸收	氢化物原子荧光法	原子荧光光谱法	石墨炉原子吸收	石墨炉原子吸收
前处理方法	压力消解罐	湿法消解	压力消解罐	压力消解罐	压力消解罐
	干法灰化	干法灰化	微波消解	干法灰化	干法灰化
	湿法消解			湿法消解	
检出限	0.005mg/kg	0.01mg/kg	0.15ug/kg	0.1ug/kg	
方法2	氢化物原子荧光法	银盐法	冷原子吸收光谱法	火焰原子吸收	示波极谱法
前处理方法	湿法消解	同上	压力消解罐	干法灰化+萃取分	湿法消解
			湿法回流消解		
方法3	火焰原子吸收	砷斑法	二硫脲比色法	比色法	
前处理方法	干法灰化+萃取分	同上	湿法回流消解	湿法消解	
方法4	二硫脲比色法	硼氢化物还原比色法		原子荧光	
前处理方法	干法灰化	湿法消解		湿法消解	
	湿法消解				
GB 2762 食品中最低限量	0.02mg/kg	0.01mg/kg	0.01mg/kg	0.05mg/kg	0.3mg/kg

- 其它方法:
- 检验检疫行业标准: SN/T 0448-2011 《进出口食品中砷、汞、铅、镉的检测方法 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法》
- SN/T 2208-2008 《水产品中钠、镁、铝、钙、铬、铁、镍、铜、锌、砷、锑、钼、镉、铅、汞、硒的测定微波消解-电感耦合等离子体质谱法》



二、常见的消解方法

1. 干灰化法
2. 湿法消解
3. 高压消解
4. 微波消解



1、干灰化法

干灰化法是利用高温除去样品中的有机质，剩余的灰分用酸溶解，作为样品待测溶液。该法适用于食品和植物样品等有机物含量多的样品测定。把装有样品的器皿放在高温炉内，利用高温（450-850℃）分解有机物。利用高温下空气中氧将有机物碳化和氧化，挥发掉易挥发性组分；与此同时，试样中不挥发性组分也多转变为单体、氧化物或耐高温盐类。





干灰化法优缺点

- 优点：干法灰化具有空白低，操作简单，设备便宜，并且可以一次处理大批量样品的优点。
- 缺点：首先，由于灰化温度比较高，一般都在500摄氏度左右，可能会有部分元素因为蒸发而损失掉（部分由于坩埚或器皿的吸附，还有些样品可以与坩埚和器皿反应生成难以用酸溶解的物质如玻璃或耐熔物质等），从而导致元素的部分损失，回收率偏低，准确度低。因此干灰化法的回收率不是很稳定，建议每批样品都做加标回收试验。
- 其次，实验过程比较长，样品碳化时间需要1个小时左右，灰化时间在4-6小时之间，中途如果灰化效果不好还需要加入助灰化剂。例如测定铅元素时加入过硫酸铵可以防止发生滞留作用，同时增加氧化能力，加速样品灰化彻底。



干灰化法注意事项

某些特殊食品干法灰化时注意事项：

- ◆ 含**油脂成分较高**的食品，如植物油，炭化时非常容易爆沸，同时易燃，因此不建议采用干灰化法。
- ◆ **酒类样品**，建议先低温挥干部分液体再炭化，以防液体飞溅。
- ◆ **含糖、蛋白质、淀粉较多的样品**炭化时会迅速发泡溢出，可加几滴辛醇再进行炭化，以防止炭粒被包裹，灰化不完全。
- ◆ **含磷较多的谷物及制品**，在灰化过程中的磷酸盐会包裹沉淀，可加几滴硝酸或双氧水，加速炭粒氧化，蒸干后再继续灰化。



某些元素受灰化温度的影响

Hg是最易损失的元素，因为它的沸点是 360°C ，而其主要化合物在灰化温度下或是被分解，或是挥发性的。某些元素的损失则是因其在样品中存在的形式是挥发性的。如某种果叶中的 **Cr、As、Sb**，即使在 200°C 加热24h，其气化损失也大于20%。

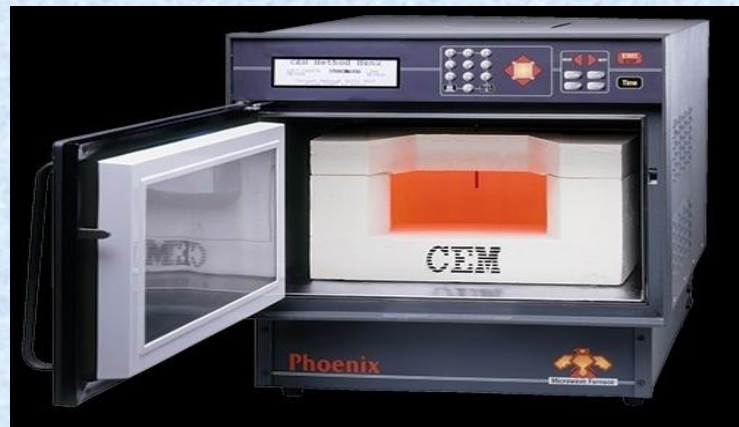
在灰化过程中，待测元素也可以与其周围的无机物反应而转变为易挥发性化合物。如Zn、Pb与氯化铵共热，生成易挥发的氯化物而损失。待测元素也可以因为与样品中的有机物反应生成易挥发性组分。如Cd在灰化中被碳化的有机物还原为熔点和沸点分别为 321°C 和 767°C 的金属镉而挥发。



一种特殊的干灰化法

微波灰化

用微波高温马弗炉进行灰化，可不经炭化而一次完成灰化，所需灰化时间极短。与传统马弗炉相比，升温速度极快，能在几分钟内迅速程序升温至 1000°C — 1500°C ，灰化时间也可减少数倍至数十倍。





二、湿法消解

湿法消解又称湿灰化法，利用氧化性酸和氧化剂对有机物进行氧化、水解，以分解有机物。



优点：是实验室常用的一种消解模式，有机物分解速度快、处理时间短、方法得当时，元素无损失、.....

缺点：需随时照管；试剂用量较大，空白值偏高、.....



湿法消解的分类

一、根据消化试剂来分：

- 1. 硝酸消化法
- 2. 硝酸-高氯酸消化法
- 3. 硝酸-硫酸-高氯酸消化法
- 4. 硝酸、过氧化氢消化法
- 5. 硝酸-硫酸的消化法



- 硝酸: 65%浓度, 沸点为 120°C ; 加热易分解, 是氧化有机物的典型酸, 反应式如下: $(\text{CH}_2)_x + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$; 经常与高氯酸、 H_2O_2 , HCl 和 H_2SO_4 混用。
- 过氧化氢: 沸点 150°C , 加热缓慢分解, 过氧化氢是氧化剂 ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$); 与硝酸混合可减少含氮蒸汽, 通过增加温度加速有机样品的消解过程. 典型混合比例是 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2 = 4:1$ (体积/体积), 微波消解常用的反应体系。



- 氢氟酸：40%浓度时沸点为 108°C ；用于消解矿物,矿石,土壤,岩石甚至含硅蔬菜；经常与 HNO_3 或 HClO_4 混用. 为避免损坏仪器要求去除 HF，可通过加入硼酸去除溶液中的 HF；发生以下反应： $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{HF} \rightarrow \text{HBF}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ；
- 硫酸：98%浓度的硫酸沸点为 340°C ,高于 TFM 罐子的最大工作温度；为避免罐子损坏应仔细关注反应；通过脱水反应破坏有机物； 300°C 是 TFM 罐子的临界温度，对 PFA 罐子来说温度过高(该温度下将熔化). 所以，建议使用硫酸时应进行严格的温度控制.



湿法消解样品的损失

和干灰化一样有待测元素被挥发损失的问题，但严重程度和机制不同。由于湿式法反应温度较低，而且应用了大量的酸，可以期望将所有元素转化为不挥发的形式，但某些元素仍存在挥发损失问题。例如，Hg、Se在还原条件下或出现炭化时，被还原而挥发损失。在试样含有氯时，Ge、As变成 GeCl_4 和 AsCl_3 （沸点分别为 83.1°C 和 132°C ）挥发损失，应给予注意。



湿法消化操作注意事项：

- (1) 加入硝酸、硫酸后，应小火缓缓加热，待反应平稳后方可大火加热，以免泡沫外溢，造成试样损失。
- (2) 及时沿瓶壁补加硝酸。避免炭化现象出现。如发生了炭化现象，必须立即添加发烟硝酸。
- (3) 补加硝酸等消化液时，最好将消化瓶从电炉上取下，待冷却后再补加。
- (4) 如消化中采用硫酸（比色分析时），应加水脱去残存硝酸，以免生成的亚硝酰硫酸能破坏有机显色剂，对测定产生严重的干扰。
- (5) 湿法消化的试剂用量较大，试剂的纯度对实验的结果有较大的影响，试验中必须注意。



三、高压消解

常用的密封容器是由一个PTFE杯和盖，以及与之紧密配合的不锈钢外套组成（见图）。外面的套有一个螺旋顶或螺旋盖，当拧紧后使PTFE杯和盖紧密密闭配合，形成高压气密封。

使用这种消解罐时，必须小心，因为混合反应物蒸发产生的压力为7--12Mpa。样品和试剂的容量绝对不能超过内衬容量的10%—20%，过多的溶液产生的压力会超过容器的安全额定压力，同样，有机物质绝对不能和强氧化剂在消解罐内混合。分解温度必须严格控制，切勿超温。分解完成后必须将消解罐彻底冷却后才能打开，打开时应放在合适的通风橱内小心操作。





高压闷罐消解法的特点

• 优点

- 低成本
- 污染少
- 密闭系统可避免某些元素的损失

• 缺点

- 存在爆炸的可能性，因此需注意安全
- PTFE可耐受的最高温度170°C
- 该材料中的填充化合物可能会造成某些元素系统偏差
- 较难控制



高压消解

密封容器消解样品与敞开式容器消解样品方法相比有下列优点：

1. 密封容器内部产生的压力使试剂的沸点升高，因而消解温度较高。这种增高的温度和压力可显著的缩短样品的分解时间，而且使一些难溶解物质易于溶解
2. 挥发性元素化合物如：As、B、Cr、Hg、Sb、Se、Sn将保留在容器内，因而这些元素将保存在溶液中
3. 试剂用量大为减少了，节省了成本，也减少了有毒气体的排放
4. 试剂用量减少了，又是密闭的容器，减少了污染的可能性



四、微波消解



微波消解是无机元素测定的一种较为有效的前处理手段，其完全在密闭的环境中进行，能尽量避免目标元素的污染和损失。

但是该方法称样量少，消解的样品中有大量的氮氧化合物，存在一定的基体干扰，比较适合于ICP-MS的检测（检出限较易达到）。若使用微波消解后的溶液AFS测砷，则需要赶酸，否则检测结果偏低。另外，在测定还有有机溶剂样品时，要倍加关注。如：醇与硝酸进行微波消解时会产生爆炸。



微波消解

微波消解的优点：**并不仅仅是时间的减少**

1. 非常短的消解时间…以分钟计算而不是小时
2. 不损失挥发元素…包括Hg, Se, As等
3. 无酸雾…提高实验室的工作环境
4. 无样品污染…无论从环境或其他方面来说
5. 低空白…使用最少量的酸溶液



微波消解需要注意之处

一、样品

- 样品类型：同批次相同或类似样品
- 样品量：样品量一般不大于0.5克
- 注意：胶囊类等升温后反应剧烈的样品，推荐预消解或者浸泡过夜。

二、试剂

- 常用试剂：硝酸、盐酸、双氧水
- 试剂量：5-10mL为宜（厂家不建议过少，但是过多会带来一系列问题：消解后酸度过高；赶酸耗时；空白高等问题）



微波消解需要注意之处

三、程序

- 分步骤：可以使样品中各种不同基体的组分分步骤地消解，使反应更平稳安全。
- 温度控制：
 - 1) 压力控制方法不足：即使同种样品因为称样量的差异，会产生不同的压力，因而产生消解效果的差异。
 - 2) 压力控制对于反应剧烈的样品无法保证安全，因为压力仅仅是样品反应后的结果，非反应的根本原因。而温度是控制反应的最好选择。
- 冷却：冷却到安全温度（低于50℃）后再进行下一步操作。



前处理需要思考的问题

1、实验用器皿如何清洗？

运行相应清洗程序、泡酸（1: 1硝酸浸泡24h）、使用前用纯水冲洗，洗好的器皿不要长时间的暴露在空气中。

2、所用酸介质？

根据仪器需要、不同基质的样品需要选用合适的酸

3、酸的纯度如何保证？

购买高纯试剂或自己重蒸，必要时，需对不同厂家，不同批次的试剂进行空白验收。

4、是否需要预消解？

蛋白质含量高的样品，反应剧烈的油脂含量高的样品等需要预消解

5、是否需要赶酸？

需要考虑测定过程中酸的匹配

6、定容容器是否一定要用容量瓶？

不用，主要不确定度不在这里

核心问题：低空白，保证被测元素不跑掉，尽量去除有机物，待测元素充分转变成易被测定的形态



检测中心联系方式:

刘先生 (13724012098) 、 020-87137536

E-mail: liuzj@gddcm.com

地址: 广州市先烈中路100号大院59号楼二楼



谢谢大家！