

# 第五章 有害有毒元素的检测

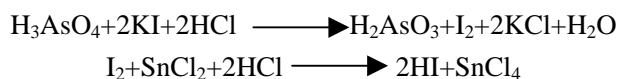
## 实验一 砷含量测定（古蔡氏法）

### 一、目的与要求

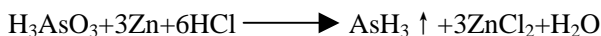
1. 学习砷斑法（Gutze 氏法）测定食品中总砷含量的基本原理和操作方法。
2. 学会分析影响测定准确性的因素。

### 二、原理

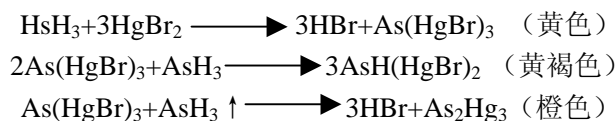
样品经分解消化后，其中的砷转变成五价砷。五价砷在酸性氯化亚锡和碘化钾的作用下，被还原为三价砷：



三价砷与氢反应生成砷化氢：



所产生的砷化氢气体，通过醋酸铅溶液浸润过的棉花除去硫化氢的干扰，与溴化汞试纸作用生成由黄色到橙色的色斑，根据颜色深浅，与标准比较定量。



### 三、仪器与试剂

1. 溴化汞乙醇溶液（5%）：取溴化汞 1g，加 95%乙醇稀释至 20mL。
2. 溴化汞试纸：将滤纸剪成测砷管大小的圆片，浸入溴化汞乙醇溶液中约 1h，取出放暗处使其自然干燥后备用。
3. 酸性氯化亚锡溶液（40%）：称取分析纯氯化亚锡（ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）40g，用盐酸溶解并稀释至 100mL，临用时配制，贮于棕色瓶中。
4. 醋酸铅棉花：用 10%醋酸铅溶液浸透脱脂棉花，挤干并使其疏松，在 80℃以下干燥，贮于棕色磨口瓶中备用。
5. 无砷锌粒：直径 2~3mm。
6. 碘化钾溶液（20%）。
7. 砷标准贮备溶液：精确称取预先在硫酸干燥中干燥的分析纯三氧化二砷 0.1320g，溶于 10mL、1mol/L 氢氧化钠溶液中，加 1mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 10mL，将此溶液仔细地移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。此溶液含砷量为 0.1mg/mL。
8. 砷标准使用溶液：吸取 1mL 砷标准贮备液于 100mL 容量瓶中，加 10%硫酸 1mL，加水至刻度，混匀。此溶液含砷量为 1  $\mu\text{g/mL}$ 。
9. 测砷装置，见图 5-1

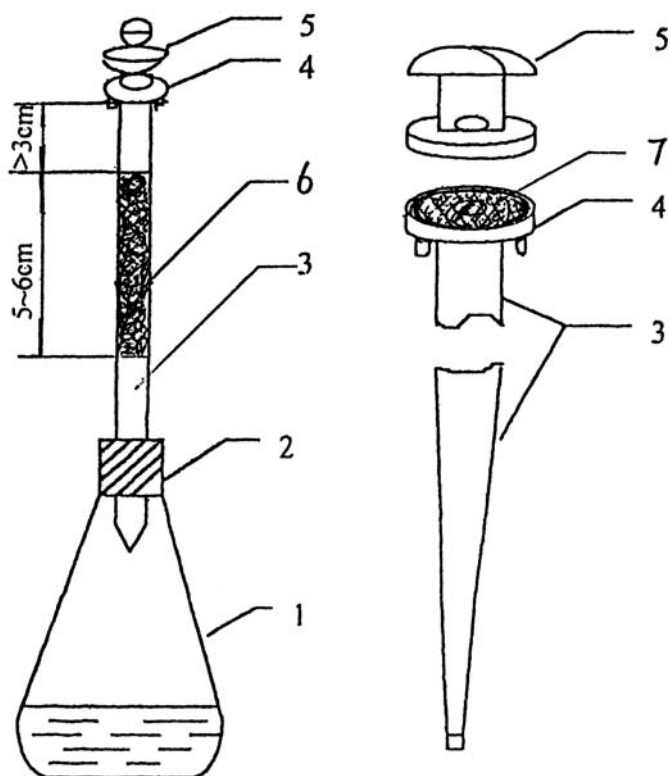


图 5-1 测砷装置

1—三角瓶（或广口瓶）；2—橡皮塞；3—测砷管；4—管口；  
5—玻璃帽；6—醋酸铅棉花；7—溴化汞试纸

#### 四、操作步骤

##### 1. 样品处理

(1) 湿法消化：吸取酱油样品 10mL（含砷约  $10\mu\text{g}$  以下），置于 500mL 凯氏烧瓶中，加入 10mL 浓硫酸，混匀，放置片刻，小火加热使样品溶解，放冷。然后加浓硫酸 10mL 加热，至棕红色烟雾消失，溶液开始变成棕色时，立即滴入硝酸，反复操作 2~3 次，至溶液澄明，并发生大量白烟时取下，冷却，加水 20mL，继续加热至冒白烟，重复操作二次，将剩余的硝酸完全驱除，放冷，加水 20mL 稀释，冷却后，用水将溶液全部移入 100mL 容量瓶中，摇匀，冷却至室温，加水至刻度，摇匀。

(2) 干法消化：准确称取均匀样品 1~10g（视砷含量多少而定）于 60mL 瓷坩埚中，加入分析纯氧化镁粉 1g，10% 硝酸镁 10mL，于烘箱中烘干或在水浴上蒸干，用小火炭化至无烟后移入高温炉中加热至  $550^{\circ}\text{C}$ ，灼烧 5h，冷却后取出。加水 5mL，湿润灰分，再慢慢加入 6mol/L 盐酸 10mL 溶解，移入 100mL 容量瓶中，再用 6mol/L 盐酸 10mL、水 15mL 分数次洗涤坩埚，洗液均移入容量瓶中，再加水至刻度，混匀。

同时做试剂空白试验。

##### 2. 样品测定

(1) 安装测砷管：将醋酸铅棉花拉松后装入各支测砷管中，长度 5~6cm，上端至管口处不少于 3cm。棉花松紧程度要求基本一致，不得太紧太松。然后将溴化汞试

纸安放在测砷管的管口上，用橡皮圈扣紧玻璃帽，注意管口与帽盖吻合、密封。

(2) 砷斑生成与比较：将测砷管和测砷瓶编号。于各瓶中按下表加入试剂和进行操作：

编 号	标 准 管				样品管	试剂空白管
	1	2	3	4	5	6
砷标准使用液/mL	0.25	0.50	1.00	2.00		
砷含量 / $\mu\text{g}$	0.25	0.50	1.00	2.00		
样品测定液 /mL					20.0	
试剂空白液 /mL						20.0
蒸馏水* /mL	24.75	24.5	24.0	23.0	5.0	5.0
20% KI /mL	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
1:1 硫酸 /mL	10.0	10.0	10.0	10.0	6.0	6.0
酸性 $\text{SnCl}_2$ 溶液	各加入 10 滴					
无砷锌粒	在滴入酸性 $\text{SnCl}_2$ 10min 后各加 3g					

立即装上测砷管，塞紧，于 25~40℃放置 45min，取出样品及试剂空白的溴化汞试纸与标准砷斑比较定量。

[注]\* 补加量至 25mL。

## 五、结果计算

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times 1000}{m \times \frac{V_2}{V_1} \times 1000}$$

式中：

X——样品砷的含量，mg/kg；

$A_1$ ——样品溶液相当于标准砷斑的质量，( $\mu\text{g}$ )；

$A_2$ ——空白溶液相当于标准砷斑的质量，( $\mu\text{g}$ )；

m——样品质量或体积，g 或 mL；

$V_1$ ——样品消化液的总体积，mL；

$V_2$ ——测定用的样品消化液体积，mL。

## 六、注意事项

1. 测砷装置的规格，如瓶的大小与高度，测砷管的长度及圆孔直径等必须一致。
2. 试剂空白测定应为无色或呈现极浅的淡黄色，若砷斑色深，说明试剂不纯。
3. 整个操作过程应避免阳光直接照射。
4. 锑、磷也能与溴化汞试纸呈色。砷斑可用浓氨水蒸汽熏的方法鉴别，如褪色者为砷，

不变色为磷，变黑为硫。

5. 同一批测定用的溴化汞试纸的纸质必须一致，否则因疏密不同而影响色斑深度。制作时应避免于接触到纸，晾干后贮于棕色试剂瓶内。

6. 三氧化三砷剧毒，使用时必须小心谨慎。

7. 砷斑不稳定，显色后需立即比色定量。如需保存，可将滤纸片在 5% 石油醚溶液中浸渍，挥干石油醚后避光保存。

### 思考题

1. 砷斑法精密度较差，为了使测定结果比较准确，操作中应注意哪些事项？

2. 安装测砷管时，为什么要塞入乙酸铅棉花？起什么作用？棉花的松紧程度对测定有什么影响？

## 实验二 铜含量的测定（溶液萃取比色法）

### 一、目的与要求

1. 掌握铜试剂比色法测定铜的原理和操作技术。

2. 学会分析影响测定精密度和准确度的因素。

### 二、原理

样品经消化后，在碱性溶液中，铜离子与二乙基二硫代氨基甲酸钠（铜试剂）作用，生成棕黄色络合物，用有机溶剂四氯化碳萃取，于波长 440nm 处测定吸光度，由标准曲线计算含量。

### 三、仪器与试剂

#### 1. 仪器

(1) 分液漏斗

(2) 分光光度计

#### 2. 试剂与材料

(1) 柠檬酸铵、乙二胺四乙酸二钠溶液：称取柠檬酸铵 20g 及乙二胺四乙酸二钠 5g，加水溶解并稀释至 100mL。

(2) 硫酸溶液（2mol/L）：

(3) 铜试剂溶液：称取 0.1g 二乙基二硫代氨基甲酸钠，溶于水并稀释至 100mL，贮存于棕色瓶与冰箱中，可用一周。（简称 DDTC—Na）

(4) 铜标准贮存液：准确称取硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）0.1964g，加 2mol/L 硫酸溶解，移入 500mL 容量瓶中并稀释至刻度，混匀。此溶液含铜量相当于 0.1mg/mL。

(5) 铜标准使用液：吸取 10mL 铜标准贮存液于 100mL 容量瓶中，加 2mol/L 硫酸至刻度，混匀。此溶液含铜量相当于 10  $\mu\text{g/mL}$ 。

(6) 氨水 1:1。

(7) 麝香草酚兰指示剂（0.1%）：溶解 0.1g 麝香草酚兰于水中，滴加 0.1mol/L 氢氧化

钠至溶液变蓝色，再加水稀释至 100mL。

(8) 四氯化碳：分析纯。

(9) 材料：淡炼奶或糖果。

#### 四、操作步骤

1. 样品消化：硝酸——硫酸法，同砷的测定。

2. 标准曲线的绘制与样品测定：(1)取 8 个 125mL 分液漏斗，编号，按下表加入试剂。

编号	标准						样品	试剂空白
	0	1	2	3	4	5	6	7
铜标准使用液/mL	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	/	/
相当含铜量/( $\mu\text{g}$ )	0	5	10	15	20	25	/	/
样品测定溶液/mL	/	/	/	/	/	/	10.00	/
试剂空白液/mL	/	/	/	/	/	/	/	10.00
加水量*/mL	/	/	/	/	/	/	10.00	10.00
加 2mol/L 硫酸*/mL	20.00	19.50	19.00	18.50	18.00	17.50	/	/

\* 样品消化液，试剂空白液加水稀释至 20mL。

标准液加 2mol/L 硫酸调至 20mL。

(2)然后于上述各分液漏斗中，各加入柠檬铵—乙二胺四乙酸二钠溶液 5mL，麝香草酚兰指示剂 2 滴，混匀，滴加 1:1 氨水至溶液由黄色变微蓝色（此时溶液的 pH 值为 9.0~9.2），加入铜试剂 2.00mL 和四氯化碳 10.00mL，剧烈振摇 2min，静置分层后，四氯化碳通过脱脂棉滤入 2cm 比色杯中，以零管调节零点，于波长 440nm 处测定吸光度。记录下表：

测定数据记录表

编号 滤液名称 测定项目	1	2	3	4	5	6	7
	铜标准液含铜量 ( $\mu\text{g}$ )					样品	试剂空白
	5	10	15	20	25		
吸光度 (A)							

(3)绘制标准曲线：以铜标准液含铜量为横坐标，与其对应的吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

(4)用样品消化液的吸光度于标准曲线上查得测定溶液的含铜量 ( $\mu\text{g}$ )。

#### 五、结果计算

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times 1000}{m \times \frac{V_2}{V_1} \times 1000}$$

式中：

X——样品中铜的含量，mg/kg；

A<sub>1</sub>——样品测定液的含铜量， $\mu\text{g}$ ；

$A_2$ ——试剂空白液的含铜量,  $\mu\text{g}$ ;

$m$ ——样品质量 (体积),  $\text{g}$  ( $\text{mL}$ );

$V_1$ ——样品消化液总体积,  $\text{mL}$ ;

$V_2$ ——测定用样品液体积,  $\text{mL}$ 。

## 六、注意事项

1. 铁对测定有干扰, 如加入柠檬酸铵——乙二胺四乙酸二钠溶液, 使铁保留在溶液中不被有机溶剂萃取而除去铁的干扰。

2. 铜离子与铜试剂生成的棕黄色络合物, 怕光应避光操作。

## 思考题

1. 试简述铜污染食品的途径及某些食品对铜含量的规定。
2. 在分析操作过程, 振摇程度对分析结果有无影响? 为什么?

# 实验三 食品中铅、镉、铬等有害金属元素的测定 (原子吸收光谱法综合性试验)

## 一、目的与要求

1. 通过实际试样, 对食品中的多种限量金属成分, 采用不同的光谱分析条件进行测定, 以达到综合应用原子吸收光谱法的目的。
2. 根据各元素的分析特性, 试样的含量, 基体组成及可能干扰选取合适的分析条件。包括了试样的制备、预处理、标准溶液的配制及校正曲线的制作、分析条件的选择、操作方法、结果计算、数据处理及误差分析等。

## 二、实验原理与相关知识

食品中有害金属元素铅、镉、铬的测定, 目前国际上通用的方法均以石墨炉原子化法较为准确、快速。该法检出限为  $5\mu\text{g/kg}$ , 基于基态自由原子对特定波长光吸收的一种测量方法, 它的基本原理是使光源辐射出的待测元素的特征光谱通过样品的蒸汽时, 被蒸汽中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成正比关系, 由此可得出样品中待测元素的含量。

食品中铅、镉、铬等元素的基态原子对空心阴极灯的共辐射都有选择性吸收, 但是各元素具体的分析条件不同, 例如铅的测定是氧化性气氛, 但铬的测定却要求还原性气氛, 并且要有高性能的空心阴极灯才能获得足够的灵敏度。这些元素的灵敏度都有差别, 因此配制标准序列时, 浓度序列有所不同, 但是它们在一定的浓度下, 彼此不会干扰, 因而可以把它们的标准溶液混合配在一起, 方便操作。

## 三、仪器与试剂

1. 实验室提供的仪器与试剂
  - (1) 石墨炉原子吸收分光光度计 (具氙灯扣背景装置) 及其它配件;
  - (2) 氮气钢瓶;
  - (3) 铅、镉、铬等元素空心阴极灯。

- (4) 基准试剂：铅、镉、铬标准贮备液。
- (5) 基体改进试剂：
- ① 磷酸二氢铵溶液 (20g/L)；
  - ② 盐酸溶液 (1mol/L)；
  - ③ 柠檬酸钠缓冲溶液 (2mol/L)；
  - ④ 双硫脲-乙酸丁酯溶液 (0.1%)；
  - ⑤ 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液 (1%)

2. 由学生自配试剂

- (1) 铅、镉、铬系列标准使用溶液；
- (2) 样品消化及定容用试剂。

#### 四、实验方案的设计提示

1. 测定各元素离子时样品的处理方案

样品经消解（可选用干法灰化、压力消解法、常压湿法消化、微波消解法中的任何一种）后，制成供试样液，可参考表 5-3-1

2. 测定各元素离子的标准系列配制方案：可参考表表 5-3-2 或参考其他资料。

3. 测定铅、镉、铬的条件选择：

由于仪器型号规格不同，测定条件有所差别，可根据仪器说明书选择最佳条件测试，可参考表 5-3-3。

表 5-3-1 食品中铅、镉、铬测定用样品的处理

测定元素	样品处理
铅	谷物、水产品、乳及乳制品等用干发灰化后，用硝酸溶解残渣用水定容后直接进样。 油脂类用石油醚萃取后。再用 10%硝酸提取，定容后直接进样。 饮料、酒、醋等样品用 0.5%硝酸稀释。
镉	样品用硝酸—高氯酸消化，消化液转移入分液漏斗后加入基体改进剂作提纯处理。 ① 加 1mol/L 盐酸至 25mL。 ② 再加 5 mL 2mol/L 柠檬酸钠缓冲溶液，以氨水调节 PH 至 5~6.4，加水至 50mL，混匀。 ③ 再加 5.0mL 0.1% 双硫脲-乙酸丁酯溶液，振摇 2 分钟，静置分层，弃去下层水相，将有机相放入具塞试管中，备作进样分析用。
铬	样品用浓硫酸—过氧化氢消化，滴加高锰酸钾氧化，用氨水调节 PH 至 5 左右，后移于分液漏斗中，加入 2mL 1% 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液，加水至 60 mL，混匀。后准确加入 5 mL 甲基异丁酮，剧烈振摇 2 分钟，静置分层后，弃去下层水相，将有机相放入具塞试管中，备作进样分析用。

表 5-3-2 金属离子标准溶液系列

元素名称	标准贮备液浓度 μg/mL	标准系列取标准贮备液用量/mL	相当于某元素含量/μg	标准系列定容体积/mL	定容用溶剂	备注
铅	10	0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8	含铅 0,0.01,0.02, 0.04,0.06,0.08	100	0.5%硝酸	同时作试剂空白
镉	10	0, 0.25, 0.50, 1.50, 2.50, 3.50, 5.0	含镉 0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0	25	1mol/L 盐酸	提纯处理同样品处理条件
铬	10	0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00	含铬 0, 5, 10, 15, 20	60	用适量氨水中和至 PH5	提纯处理同样品处理条件

表 5-3-3 铅、镉、铬无火焰原子吸收法测定参数

元素	波长/nm	狭缝宽/nm	灯电流/mA	干燥温度/°C 与时间/s	灰化温度/°C 与时间/s	原子化温度/°C 与时间/s
铅	283.3	0.2~1.0	5~7	120, 20	450, 15~20	1700~2300, 4~5
镉	228.8	0.5~1.0	8~10	120, 20,	350, 15~20	1700~2300, 4~5
铬	357.9	0.5~1.0	8~10	110, 40	1000, 30	2800, 5

## 五、实验步骤（按设计的方案进行实验）

（一） 样品处理（可参照表 5-3-1 食品中铅、镉、铬测定用样品的处理）

（二） 操作步骤

参照仪器说明书，根据各自仪器性能及设计的方案调至最佳状态，简要步骤如下：

1. 安装待测元素空心阴极灯，对准位置，固定待测波长及狭缝宽度。
2. 开启电流，固定灯电流。
3. 调节石墨炉位置，使处于最佳状态，安装好石墨管。
4. 开启冷却水和氮气气源，调至指定的恒流值。
5. 各元素测定参数的设定(可参照表 5-3-3 铅、镉、铬无火焰原子吸收法测定参数)
6. 测定步骤。
  - (1) 进空白溶液
  - (2) 进标准溶液
  - (3) 进样品溶液。

（三） 结果计算

1. 标准曲线的绘制：可参照“表 5-3-2 金属离子标准溶液系列”配制成标准使用液，再按样品氧化、提取方法进行操作,各取 10 μL 样，注入石墨炉，分别测定其吸光值并求得吸光值与浓度关系的一元线性回归方程。（扣除空白的吸光度）。



2.根据样品与空白的吸光度,代入标准系列的一元线性回归方程中求得样液中某元素(铅、镉、铬)的含量( $\mu\text{g}$ )。

3.计算公式

$$X = \frac{(A_1 - A_0) \times 1000}{m \times 1000}$$

式中

$X$ ——样品中某元素(铅、镉、铬)的含量,  $\text{mg}/\text{kg}$ ;

$A_1$ ——测定用样液中某元素(铅、镉、铬)的含量,  $\mu\text{g}$ ;

$A_0$ ——试剂空白液中某元素(铅、镉、铬)的含量,  $\mu\text{g}$ ;

$m$ ——测定用样品试液所相当的样品质量,  $\text{g}$ 。

(四) 数据处理及误差分析

1. 用表格法报告每一实验结果,在表中应包含计算公式中每一项的数据,若有平行测定,应设平均值与精密度项。
2. 测定结果的精密度计算。
3. 讨论实验过程中出现的问题。

## 六、注意事项

1. 参照仪器操作说明书
2. 本法是测定绝对量,进样准确与否,直接影响测定数据。正式进样前,必须练习进样器的操作方法和进样技巧
3. 最适条件的选择应参照《食品分析》教材
4. 采用此法测得的是三价铬和六价铬的总铬含量。如若要分别测定三价铬或六价铬,可采用分光光度法,参考国家环境保护局编《水和废水的分析方法(第三版)》或参考其他有关资料。

## 思考题:

1. 为什么可以将几种元素的标准溶液配在一起,组成混合标准溶液?这样做有什么好处?
2. 石墨炉原子吸收如何表示检出限?影响准确度和精密度有哪些因素?
3. 分析铅、镉、铬的测定条件有哪些主要的不同点?为什么铬的测定必须在还原性气氛中进行并采用高性能空心阴极灯?
4. 用原子吸收法测定重金属有什么优点?