

# 微波消解-原子荧光光谱法测定进口婴幼儿罐装食品中的锡

于丽\*, 钟钰, 张欣媛

(沈阳出入境检验检疫局, 沈阳 110016)

**摘要: 目的** 应用微波消解-原子荧光光谱法测定进口婴幼儿罐装食品中的锡。**方法** 样品用微波消解后, 以锡高性能空心阴极灯为检测光源, 使用 AFS-9800 双道原子荧光光度计来检测进口婴幼儿罐装辅食中的锡。

**结果** 实验结果表明, 该方法的最低检出限为 1.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 精密度为 0.8%, 标准曲线范围为 0~80  $\text{ng}/\text{mL}$ , 相关系数为 0.9992。实际样品测定中, 锡的回收率达到 93.6%。**结论** 该检测方法简便快捷、灵敏度高, 适用于进口婴幼儿罐装辅食中的锡的检测分析。

**关键词:** 微波消解; 原子荧光光谱法; 婴幼儿罐装食品; 锡

## Determination of tin in import infant canned food by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry

YU Li\*, ZHONG Yu, ZHANG Xin-Yuan

(Shenyang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenyang 110016, China)

**ABSTRACT: Objective** To develop a method for the determination of tin in import infant canned food by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry. **Methods** After the samples were digested by microwave, the tin in import infant canned food was detected by the AFS-9800 double channel atomic fluorescence photometer with high-performance hollow cathode lamp as detecting light. **Results** The experiment results showed that the detection limit of the method was 1.25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the precision was 0.8% and the range of standard curve was 0~80  $\text{ng}/\text{mL}$  with correlation coefficient of 0.9992. In practical sample determination, recovery rate reached to 93.6%. **Conclusion** This method is quick, simple, and sensitive, which is suitable for the detection of tin in import infant canned food.

**KEY WORDS:** microwave digestion; atomic fluorescence spectrometry; import infant canned food; tin

## 1 引言

锡是人体必需 14 种微量元素之一, 在人体的胸腺中能够产生抗肿瘤的锡化物, 抑制癌细胞的生成, 促进蛋白质和核酸的合成, 有利于身体的生长发育, 组成多种酶以及参与黄素酶的生物反应, 能够增强

体内环境的稳定性。缺乏锡, 蛋白质和核酸的代谢异常, 阻碍生长发育, 但摄入过多锡会发生中毒, 容易引起头晕、腹泻、恶心、胸闷、呼吸急促、口干, 血清中钙含量降低, 严重时还有可能引发肠胃炎<sup>[1-4]</sup>。一般食品中锡的含量很少, 食品中的锡主要来源于外界污染, 如使用镀锡的包装容器或采用锡包装

\*通讯作者: 于丽, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: y19862@sina.com

\*Corresponding author: YU Li, Engineer, Shenyang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenyang 110016, China. E-mail: y19862@sina.com

食品<sup>[5-8]</sup>。1988年FAO/WHO, JECF 专家会议推荐锡的允许摄入量为14 mg/(kg 体重·周)。国标 GB2762 中规定食品中锡含量小于250 mg/kg, 饮料中锡含量小于150 mg/kg, 婴幼儿配方食品、婴幼儿辅助食品中锡的含量小于50 mg/kg<sup>[9-11]</sup>。常见分析方法主要有微分电位溶出法、二硫酚法、碘法、邻苯二酚紫法及栎精法、SATP 比色测定法, 原子荧光光谱法<sup>[12-14]</sup>为一种痕迹和超痕迹量分析技术, 广泛应用于可氧化元素的环境、食品、冶金分析中<sup>[15]</sup>。本文利用原子荧光光度计, 对进口婴幼儿罐装辅食中锡的测定方法进行了讨论。

## 2 材料与方法

### 2.1 主要仪器与试剂

AFS-9800 双道原子荧光光度计(北京科创海光仪器公司); 微波消解仪 MARS(美国 CEM 公司); 电热板(沈阳森华理化仪器研究所); 硫酸(分析纯, 国药试剂); 硝酸(分析纯, 国药集团)。

硫酸溶液(1:3, V:V); 硫脲(50 g/L)+抗坏血酸(50 g/L)溶液: 分别称取5 g 硫脲和5 g 抗坏血酸溶于去离子水中, 并稀释至100 mL(此溶液需置于棕色瓶中避光保存); 硼氢化钾溶液(2%): 0.5 g 氢氧化钠溶于100 mL 去离子水中, 加入2 g 硼氢化钾混溶; 锡标准使用液: 准确将100 μg/mL 锡标准溶液用去离子水稀释至1 μg/mL 的锡标准应用液。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 样品预处理

进口婴幼儿罐装辅食取可食用部分用食品加工机打成匀浆, 称取匀浆1.00 g, 置于微波消解罐中, 加入6 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢, 加盖后放入微波消解仪中, 梯度升温至120 °C并保持恒温0.5 h至消化完全, 取出冷却。再将消化液置于电热板上赶酸。用去离子水将消化试样转入25 mL 容量瓶中, 加0.75 mL 硫酸溶液, 再加5.0 mL 硫脲(50 g/L)+抗坏血酸(50 g/L)溶液, 用去离子水定容, 摇匀。同时做空白实验。

#### 2.2.2 标准曲线

分别吸取锡标准使用液0.1、0.25、0.5、1.0、2.0 mL 于25 mL 容量瓶中, 加入0.75 mL 硫酸溶液, 再分别加入5.0 mL 硫脲(50 g/L)+抗坏血酸(50 g/L)溶液, 用去离子水定容并摇匀。

### 2.2.3 测定

设定好仪器的最佳测定条件, 仪器先自动测定标准空白、标准曲线, 然后转入样品空白及样品溶液的测定。

表1 仪器条件  
Table 1 Instrument conditions

项目	仪器参数	项目	仪器参数
灯电流(mA)	60	积分时间(s)	15
负高压(V)	340	延迟时间(s)	1.0
原子化器高度(mm)	8	读数方式	峰面积
载气流速(mL/min)	400	测定方式	标准曲线法
屏蔽气流速(mL/min)	1000		

## 3 结果与分析

影响检测结果的因素主要包括介质和酸度的选择、还原剂浓度的选择、载流液酸度的选择、标准曲线的配置、线性范围、检出限与精密度的, 以下对这几大因素进行逐一分析。

### 3.1 介质和酸度的选择

根据相关文献报道<sup>[9]</sup>, 介质选择硫酸结果较好。分别吸取1.0 μg/mL 锡标准使用液1.0 mL 于5个25 mL 容量瓶中, 各加入不同体积的硫酸溶液(1:3, V:V), 再分别加入5.0 mL 硫脲(50 g/L)+抗坏血酸(50 g/L)溶液, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 从而配制成锡浓度相同、硫酸浓度不同的系列溶液。介质酸度分别为0.2%、0.75%、1.5%、2.5%、5.0%的硫酸溶液。信号强度的变化结果见图1(测定结果为10次连续测定值的平均值)。实验结果表明, 反应介质的最佳酸度为0.75%的硫酸溶液。

### 3.2 硼氢化钾浓度的选择

配制浓度分别为0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、4.0%的硼氢化钾溶液, 测定同一锡标准溶液信号强度的变化, 结果见图2。实验结果表明, 硼氢化钾的最佳浓度为2.0%。

### 3.3 载流液酸度的选择

配制浓度分别为0.2%、0.75%、1.5%、2.5%、5.0%的硫酸溶液, 测定同一锡标准溶液信号强度的变化, 结果见图3。实验结果表明, 载流液的最佳酸度为0.75%的硫酸溶液。

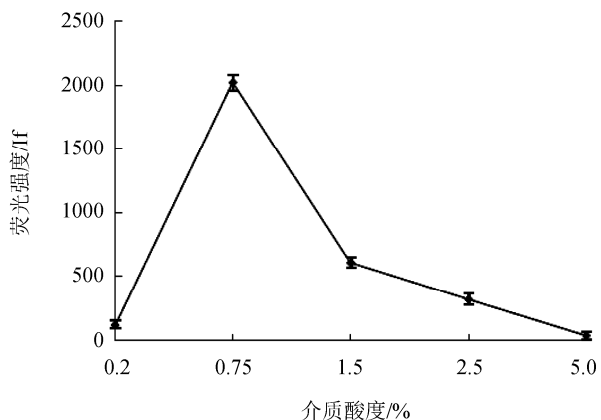


图 1 介质酸度与锡荧光强度的关系(n=10)

Fig. 1 The relationship between medium acidity and tin fluorescence intensity (n=10)

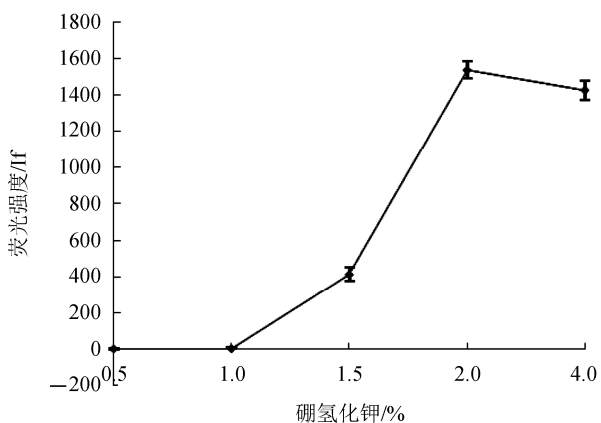


图 2 硼氢化钾浓度与锡荧光强度的关系

Fig. 2 The relationship between concentration of potassium borohydride and tin fluorescence intensity

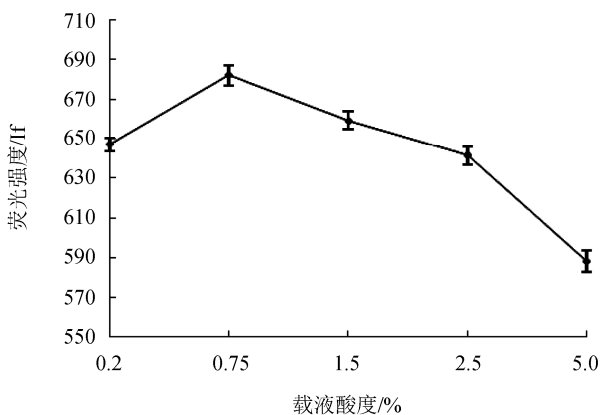


图 3 载液酸度与锡荧光强度的关系

Fig. 3 The relationship between carrier liquid acidity and tin fluorescence intensity

### 3.4 标准曲线实验

锡浓度与荧光强度的关系为  $I_f = 52.910 \times C - 88.319$  ( $r^2=0.9992$ ) (图 4)。考虑到仪器的灵敏度及实际样品中锡的含量, 选用 0~80 ng/mL 为本方法的标准曲线浓度范围, 在最佳仪器条件下进行测定。

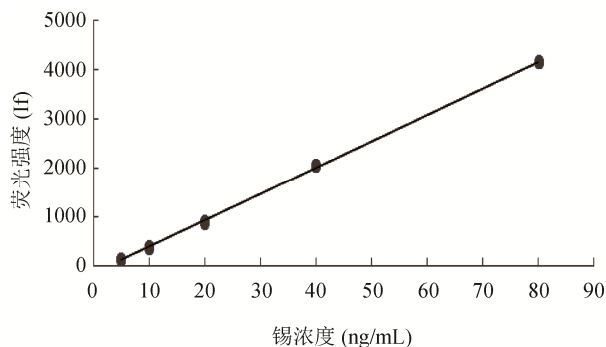


图 4 标准曲线

Fig. 4 Standard curve

### 3.5 线性范围、检出限与精密度

锡在 0~200 ng/mL 范围内线性良好。交替测定空白液 11 次, 仪器自动进行统计测量, 并做标准曲线, 微机自动计算出仪器的检出限。DL=3SD/K (其中 SD 为连续 11 次测定空白液所得数据的标准偏差, K 为工作曲线的斜率)=0.05 μg/L。若取 1.00 g 样品, 消化定容至 25 mL, 最低检出限为 1.25 μg/kg。

以最低检出限 100 倍浓度的标准溶液进行连续 11 次测定的荧光值的标准偏差除以测量平均值。得相对标准偏差即精密度为 0.8%。

### 3.6 回收率

实验取进口婴幼儿罐装辅食 1.00 g, 按本文预处理方法消化后定容至 25 mL, 进行实验。结果见表 2。平均回收率为 93.6%

表 2 回收率实验结果(n=5)

Table 2 Recovery experiment results (n=5)

样品名称	样品测定值 (μg/mL)	加标量 (μg/mL)	加标样品测定值(μg/mL)	回收率 (%)
进口婴幼儿罐装辅食	5.6	0.20	5.79	95.2
	5.6	0.40	5.98	90.5
	5.6	0.80	6.39	95.2

## 4 结 论

本文采用 AFS-9800 型双道原子荧光光度计对进口婴幼儿罐装辅食的微量锡进行了测定。并探讨了仪器的测试条件、试剂的浓度对锡测定的影响,标准曲线在 0~200 ng/mL 范围内线性关系良好,曲线的相关系数为 0.9992。该方法的最低检出限为 1.25  $\mu\text{g}/\text{mg}$ ,平均回收率为 93.6%。该方法灵敏度高,操作简便、快速,可以推广应用。

### 参考文献

- [1] 朱力. 微波消解氢化物发生-原子荧光光谱法测定罐头食品中汞和锡[J]. 理化检验-化学分册, 2007, (03): 185-186.  
Zhu L. Microwave digestion hydride-atomic fluorescence spectrometry determination of mercury in canned food and tin [J]. Phys Testing Chem Anal(Part B: Chem Anal), 2007, (03): 185-186.
- [2] 赵飞蓉. 微波消解原子荧光光谱法同时测定罐头食品中硒和锡的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, (11): 1295-1297.  
Zhao FR. Microwave digestion atomic fluorescence spectrometry determination of selenium and tin in canned food at the same time the research [J]. Chin J Health Lab Technol, 2006, (11): 1295-1297.
- [3] 陈恒武. 氧化物原子光谱法的新增效试剂 L-半胱氨酸[J]. 分析化学, 2000, (03): 368-373.  
Chen HW. Oxide atomic spectrometry new synergistic reagents L-cysteine [J]. J Anal Chem, 2000, (03): 368-373.
- [4] 李明容. 酸度对氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷汞铅锡的影响[J]. 理化检验-化学分册, 2006, (11): 939-940.  
Li MR. Acidity for hydride atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic, cadmium - mercury lead the effects of selenium [J]. Phys Testing Chem Anal(Part B: Chem Anal), 2006, (11): 939-940.
- [5] 魏永义, 王晓宁. 午餐肉罐头中锡含量的测定[J]. 肉类工业, 2013, (9): 132-133 .  
Wei YY, Wang N. The determination of tin content in the canned luncheon meat [J]. Meat Ind, 2013, (9): 132-133.
- [6] 马恩亮. 微波消解—氢化物原子荧光法测定婴幼儿配方奶粉中总砷[J]. 预防医学情报杂志, 2009, 25(4):356-358.  
Ma EL. Microwave digestion-hydride atomic fluorescence determination of total arsenic in infant formula milk powder [J]. J Prev Med Inform, 2009, 25(4): 356-358.
- [7] 孙卫明, 张海龙. 熟玉米中砷和锡的微波消解-原子荧光光谱同时测定法[J]. 职业与健康, 2009, (12): 87-89.  
Sun WM, Zhang HL. Cooked corn of arsenic and tin in microwave digestion-atomic fluorescence spectrum measurement at the same time [J]. Occup Health, 2009, (12): 87-89.
- [8] 刘斌. 氢化物发生-原子荧光光谱法的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2012, (5): 435-436.  
Liu B. Development of Hydride atomic fluorescence spectrometry [J]. Technol Dev Chem Ind, 2012, (5): 435-436.
- [9] 邓银, 杨富民. 关于食品中锡含量测定方法优化[J]. 甘肃科技, 2013, 29 (12): 57-59.  
Deng Y, Yang FM. Optimize the detection method of tin content in food [J]. Gansu Sci Technol, 2013, 29(12): 57-59.
- [10] 丘红梅, 陈湘莹. 罐头食品中锡的微波消解-氢化物原子荧光测定法[J]. 职业与健康, 2004, 20(6): 46-48.  
Qiu HM, Chen XY. Detection tin in the canned food by microwave digestion - hydride atomic fluorescence assay [J]. Occup Health, 2004, 20 (6): 46- 48.
- [11] 汪正花. 微波消解-双道原子荧光光度计测定沙棘汁、沙棘果粉中的铅、砷、汞[J]. 当代化工, 2013(11): 146-148.  
Wang ZH. Microwave digestion - double line AFS determination of trace lead, arsenic and mercury in sea- buckthorn juice and sea-buckthorn-furit-powder [J]. Contemp Chem Ind, 2013, (11): 146-148.
- [12] 焯建文, 胡亚奇, 张冬民. 尿汞的微波消解--原子荧光测定法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2006, 24(5):298-299.  
Zu JW, Hu YQ, Zhang DM. Determination of HgU by microwave digestion-atomic fluorescence assay [J]. Chin J Ind Hyg Occup Dis, 2006, 24 (5): 142-144.
- [13] 陈坚, 潘伟才, 郭冠浩. 血汞的微波消解—原子荧光测定法[J]. 职业与健康, 2008, 24(5): 430-431.  
Chen J, Pan WC, Guo GH. Determination of blood mercury with microwave decomposition atomic fluores [J]. Occup Health, 2008, 24 (5): 36-38.
- [14] 张晓伟. 介质辅助微波消解用于原子荧光测定蔬菜中的汞[J]. 生命科学仪器, 2009, 7(5): 215-215.  
Zhang XW. Application of dielectric assisted microwave digestion for determination of sodium in Zeolite by flame atomic absorption spectrometry [J]. Life Sci Instrum, 2009, 7 (5): 215-215.
- [15] 陈超, 陈妍召, 张草, 等. 动物性食品中氯化亚汞、硝酸亚汞和醋酸汞的总汞残留测定方法研究[J]. 华南农业大学学报, 2013, 34(3): 411-415.  
Chen C, Chen YZ, Zhang C, et al. Animal foods mercurous

chloride, mercurous nitrate, and the total mercury mercury acetate residue determination method research [J]. J South Chin Agric Univ, 2013, 34(3): 411-415

(责任编辑: 金延秋)

### 作者简介



于 丽, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: y19862@sina.com

---

## “食品加工中的安全控制”专题征稿函

食品安全问题一直是公众最关心的话题之一。而且随着发展已经出现了很多食品安全事件, 自 2015 年 10 月 1 日起实施的新《食品安全法》也从“加大处罚力度、特殊食品特殊对待、监管网络食品交易”等方面对食品安全实行了更加严格的管控, 食品在加工中的安全控制是食品安全的重要环节。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品加工中的安全控制”专题, 由西北农林科技大学岳田利教授担任主编, 岳教授现任西北农林科技大学食品科学与工程学院院长, 兼任现任国务院学位委员会食品科学与工程学科评议组成员, 国家杨凌农业综合试验工程技术研究中心主任, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(杨凌)主任, 农业部食品质量监督检验测试中心(杨凌)常务副主任, 农业部植物 DUS 测试中心(杨凌)常务副主任。农业部农产品质量安全专家组成员, 国家食品药品监督管理总局餐饮食品安全专家组成员等职。专题主要围绕**食品加工全链条中安全危害因子的来源识别与过程节点的存在状态解析(微生物污染, 毒素污染, 植物源农药残留, 动物源兽药残留, 植物激素, 过量添加剂等)**、**加工全链条中有毒有害物质的控制方法**、**加工全链条的安全控制体系及系统解决方案**等或您认为本领域有意义的问题展开讨论, 计划在 2016 年 3 月出版。

本刊编辑部和岳田利教授欢迎各位专家为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2016 年 2 月 20 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)

E-mail: [jfoodsq@126.com](mailto:jfoodsq@126.com)

《食品安全质量检测学报》编辑部