

# 食品中重金属检测快速前处理技术研究进展

袁嫣昊<sup>1</sup>, 胡曙光<sup>2\*</sup>, 苏祖俭<sup>2,3</sup>, 范建彬<sup>2</sup>, 黄伟雄<sup>2</sup>, 蔡文华<sup>2</sup>, 黄华铨<sup>2</sup>

(1. 江门市疾病预防控制中心, 江门 529000; 2. 广东省疾病预防控制中心国家食品安全风险监测重金属参比实验室, 广州 510300; 3. 中山大学公共卫生学院, 广州 510080)

**摘 要:** 目前食品中重金属的仪器分析方法大部分时间耗费在前处理步骤上。为提高检测效率, 快速前处理技术被不断发展并应用到食品中重金属的检测。食品中重金属常见的快速前处理技术主要包括溶剂提取、微波辅助样品前处理技术、无需前处理的直接进样技术以及其他技术。其中溶剂提取法主要利用酸、碱或有机溶剂选择提取样品中的待测元素; 微波技术利用微波电磁能转变为热能, 加速样品萃取过程或引燃样品; 直接进样技术无需消解处理, 可固体直接进样或以悬浮液方式进样。本文对食品中重金属的快速前处理技术进行了综述。展望了食品中重金属快速前处理技术的发展方向, 为今后快速前处理方法的开发和标准化提供了思路和借鉴。

**关键词:** 重金属; 快速前处理; 溶剂提取; 微波技术; 直接进样技术

## Research progress on rapid pretreatment of heavy metals detection in food

YUAN Yan-Hao<sup>1</sup>, HU Shu-Guang<sup>2\*</sup>, SU Zu-Jian<sup>2,3</sup>, FAN Jian-Bin<sup>2</sup>, HUANG Wei-Xiong<sup>2</sup>,  
CAI Wen-Hua<sup>2</sup>, HUANG Hua-Cheng<sup>2</sup>

(1. Center for Disease Prevention and Control of Jiangmen, Jiangmen 529000, China; 2. Reference Laboratory of National China Center for Food Safety Risk Assessment, Center for Disease Prevention and Control of Guangdong Province, Guangzhou 510300, China; 3. School of Public Health, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510080, China)

**ABSTRACT:** At present, instrumental analysis of heavy metals in foods spends most of its time in the pre-processing step. In order to improve the efficiency of detection, rapid pretreatment techniques have been continuously developed and applied to the detection of heavy metals in food. The common rapid pretreatment methods of heavy metals in food mainly included solvent extraction, microwave assisted technology, direct injection technology and other technologies. In the solvent extraction method, acid, alkali or organic solvent was used to extract the elements; in the microwave technology, microwave electromagnetic energy was converted into heat energy to accelerate the extraction process or ignite the sample; direct injection technology did not need digestion treatment, and it could be directly injected by solid or suspension. This paper reviewed the rapid pretreatment techniques of heavy metals in food, and prospected the development direction of rapid pretreatment technology of heavy metals in food, which provided ideas and references for the development and standardization of fast pretreatment methods in the future.

**KEY WORDS:** heavy metals; rapid pretreatment; solvent extraction; microwave technology; direct injection technology

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFC1601300)、广东省科技计划项目(2017B020221001)

**Fund:** Supported by National Key R&D Program of China (2017YFC1601300), and Science and Technology Plan Project of Guangdong (2017B020221001)

\*通讯作者: 胡曙光, 硕士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: tony\_hsg@163.com

\*Corresponding author: HU Shu-Guang, Master, Chief Technician, Centre for Disease Control and Prevention of Guangdong, No.160, Qunxian Road, Panyu District, Guangzhou 510300, China. E-mail: tony\_hsg@163.com

## 1 引言

重金属能通过污染的食物进入人体,在人体的某些器官中累积造成慢性中毒。为了保障人民的生命健康,避免摄入过量重金属,应加强对食品中重金属的风险检测和风险管理。为满足检测需求,还需进一步开展食品中重金属快速检测技术及相应快速前处理技术的研究和开发<sup>[1]</sup>。

目前食品中重金属检测常规的前处理方法包括湿法消解、微波消解、高压罐消解以及干法灰化。其中,湿法消解易受污染,微波消解能力不强,高压罐消解操作复杂,干法灰化易造成损失且耗时较长<sup>[2]</sup>,都会对样品的检测造成一定困难。为了节约成本和提高工作效率,及时有效地开展食品安全风险监测,各种便捷、有效的前处理技术被不断应用到食品检测中,成为当前食品快速检测技术的重要支撑。快速前处理技术是指能够快速完成,且满足仪器检测要求的前处理方法。与传统、常规的前处理方法相比较的优点:(1)步骤少,避免繁琐操作引入污染;(2)操作简单,节省时间;(3)节省试剂,对操作人员和环境危害小;(4)应用范围广,不仅适用于常规检测方法,如原子吸收光谱、电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等,也适用于新兴的现场快速检测方法。

目前食品中常见重金属检测快速前处理技术主要包括溶剂提取、微波技术、无需前处理的直接进样技术以及其他技术。其中溶剂提取法主要利用酸、碱或有机溶剂选择提取样品中的待测元素;微波辅助样品前处理技术利用微波电磁能转变为热能,加速样品萃取过程或引燃样品;直接进样技术无需消解处理,可固体直接进样或以悬浮液方式进样,简化了样品前处理过程。本文对这些快速前处理技术进行综述,为食品中重金属检测快速前处理技术研究提供思路 and 方向。

## 2 快速前处理方法

### 2.1 溶剂提取

溶剂提取法主要包括酸提取、碱提取和有机溶剂提取。溶剂提取法具有简单实用、污染小、无需专用设备等特点,在食品重金属快速检测和元素形态分析中有较广泛的应用。

#### 2.1.1 酸提取

酸提取利用稀酸在较温和的条件下,对食品中重金属元素进行提取,不需要完全破坏有机物。酸试剂用量少,温度要求低,在减少能源消耗的同时降低了样品被污染的概率,大大减少了样品的前处理时间和耗材成本。

酸提取法主要利用盐酸(HCl)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)等酸对金属元素具有强的溶解能力,使得样品中的重金属元素以盐的形式进入提取液中,从而能被仪器检测。酸的种类和浓

度会影响提取效率,对不同种类和形态的重金属阳离子也有不同影响。

酸的种类对提取效果有影响,Carrasco 等<sup>[3]</sup>用 5 mol/L HCl 对大部分金属元素进行酸提取,并得到了满意的回收率。因为氯离子能和金属阳离子络合形成金属阳离子-氯络合物。Juhász 等<sup>[4]</sup>使用酸提取方法测定了蔬菜可食部分中砷(As)的形态和分布。盐酸既可与无机砷生成氯化物被提取,又不与有机砷发生化学反应,保留了砷(As)在食品中的形态,实现无机砷和有机砷的分离,因此被广泛用于各类样品中无机砷的提取。

酸的浓度会影响提取效率,李海露等<sup>[5]</sup>发现硝酸浓度在 0.20%~0.50%可将稻米样中镉(Cd)提取完全。而在提取完全之前,稻米样品在 0.01%酸度下提取率为 17%,酸度增加至 0.20%时提取率达到 95%。这表明在提取完全之前,稻米样品中镉(Cd)的提取率与提取剂的酸度呈正相关。但酸提取的使用也有一定局限性,在较高温度下容易使低价的重金属发生氧化,改变元素的形态<sup>[6]</sup>。

汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)和镉(Cd)的酸提取方法中,样品种类、提取试剂、提取过程及测定的重金属等,如表 1 所示。

#### 2.1.2 碱提取

碱溶液提取可以防止低价形态发生氧化,甚至可以直接分离元素形态,在铬(Cr)的元素形态分离中已经得到应用。

Figureiredo 等<sup>[14]</sup>研究发现,将蘑菇样品在 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液中振荡 7 h,然后加入 1 mol/L 的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液稍加振荡,获取蘑菇样品中 Cr(VI)的提取液。以不同浓度的 Cr(III)溶液加标到蘑菇样品中进行同样的碱液提取,采用石墨炉原子吸收法测得的 Cr(VI)含量不变,充分表明 NaOH 溶液能具有选择性地只提取样品中的 Cr(VI)而不提取 Cr(III)。Soares 等<sup>[15]</sup>采用与 Figureiredo 等<sup>[14]</sup>相同的碱液提取方法,证实该碱液提取方法也适用于面包样品中的 Cr(VI)提取。

但由于重金属离子在碱性溶液中不稳定,容易产生沉淀,并且重金属检测设备如原子吸收光谱仪、原子荧光光谱仪、电感耦合等离子体质谱等只适用于酸性体系,因此碱提取在应用中有较大局限。汞(Hg)、砷(As)和铬(Cr)的碱提取方法中,样品种类、提取试剂、提取过程及测定的重金属等,如表 2 所示。

#### 2.1.3 有机溶剂提取

有机溶剂提取食品中重金属一般使用分散体系液-液微萃取等方法<sup>[18]</sup>。Lai 等<sup>[19]</sup>测定果汁中 As(III)、As(V),使用吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)与 As(III)形成 As(III)-(PDC)<sub>3</sub>。使用了 0.5mL 甲醇作为分散剂,并测试了 3 种提取剂 CS<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub> 和 CCl<sub>4</sub> 的提取效果。由于 CCl<sub>4</sub> 富集因子较大,乳液稳定性较好,易于操作,最终选择其作为提取剂。此外,也可利用重金属与有机溶剂的螯合作用,产生可溶于酸的沉淀物提取食品中重金属。Oymak 等<sup>[20]</sup>

采用 2-巯基苯并噻唑作为螯合剂, 铜作为共沉淀载体, 沉淀物用 5 mL 3 mol/L HNO<sub>3</sub> 溶液通过加热板加热溶解。该方法用于测定香肠、鸡肉、鱼、蔬菜、茶叶和大米样品中的铅(Pb)和镉(Cd), 提取效果较为理想。

同时, 有机试剂提取的提取液中盐分含量低, 对色谱柱的影响明显小于酸碱提取, 但有机溶剂使用量较大, 且回收率较差<sup>[21,22]</sup>。

汞(Hg)、砷(As)、铅(Pb)和镉(Cd)的有机溶剂提取方法中, 样品种类、提取试剂、提取过程及测定重金属等, 如表 3 所示。

表 1 Hg、As、Pb、Cd 的酸提取方法  
Table1 Acid extraction of Hg, As, Pb and Cd

| 样品         | 重金属                                 | 提取试剂                                                    | 提取过程                                                                                                                                                           | 提取效率<br>/%                     | 分析方法        | 参考文献 |
|------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------|------|
| 扇贝         | MeHg                                | 5 mol/L HCl                                             | 0.5 g 样品加入 10 mL5 mol/L HCl 和 0.25 mol/L NaCl。在 60 °C10 min。                                                                                                   | 94                             | GC-Py-AFS   | [3]  |
| 腹足类和双壳类海产品 | Hg <sup>2+</sup> , MeHg, PhHg, EtHg | 25% (m:V) KOH, 6 mol/L HCl, 酸性 KBr/CuSO <sub>4</sub> 溶液 | 1.0~2.0 g 样品中加入 3 mL 25%(m:V) KOH(甲醇溶液)并机械振动过夜。依次加入 3 mL 6 mol/L HCl, 4 mL 酸性 KBr/CuSO <sub>4</sub> 溶液和 5 mL CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 振摇 2 h。         |                                | HPLC-CVAFS  | [7]  |
| 鱼肉         | MeHg, Hg <sup>2+</sup>              | 5 mol/L HCl 和 0.25 mol/L NaCl                           | 0.5 g 样品加入 10 mL 5 mol/L HCl 和 0.25 mol/L NaCl 中。60 °C加热 10 min。                                                                                               | Hg <sup>2+</sup> :90, MeHg:110 | LC-ICP-MS   | [8]  |
| 鱼肉         | Hg <sup>2+</sup>                    | 5% HNO <sub>3</sub> 和 0.02%硫脲                           | 0.1~0.2 g 样品加入 5 mL 萃取剂(HNO <sub>3</sub> -硫脲)溶液。在室温下超声处理。                                                                                                      | 98                             | CVAAS       | [9]  |
| 萝卜         | As(III), As(V), DMA, MMA            | 2 mol/L 三氟乙酸(TFA)                                       | 0.25 g 植物组织用 2 mL 2 mol/L TFA, 100 °C提取 6 h。将提取液蒸发至干, 残留物溶于去离子水中。                                                                                              | 91.3±20.4                      | HPLC-ICP-MS | [4]  |
| 鱼肉         | 3 种汞形态                              | 5 mL 0.01 mol/L HCl                                     | 称取鱼肉 1 g, 加入 5 mL 0.01 mol/L HCl 溶液, 超声提取 30 min, 离心 10 min, 收集上清液。加入 5 mL 5 mol /L HCl 提取一次, 合并上清液。混匀后取 2 mL, 逐滴加入氨水至弱酸性, 加入 0.2 mL 10 g/L L-半胱氨酸, 并定容至 5 mL。 | 82~99                          | LC-ICP-MS   | [10] |
| 水产品        | Pb(II) Cd(II)                       | 2 mol/L HNO <sub>3</sub>                                | 0.5 g 样品加入 2 mol/L HNO <sub>3</sub> 5 mL, 浸泡反应 15 min。                                                                                                         | 98~111                         | HPLC-ICP-MS | [11] |
| 大米         | Cd(II)                              | 0.5% HNO <sub>3</sub> +0.1% 曲拉通混合液                      | 将粉碎的大米用 0.5%硝酸+0.1%曲拉通混合液提取、稀释定容, 摇匀待测。                                                                                                                        | 102.5                          | GFAAS       | [12] |
| 食醋         | Pb(II)                              | 0.2% HNO <sub>3</sub>                                   | 对市售的食醋由 0.2% HNO <sub>3</sub> 直接稀释 20 倍后, 进行 6 次平行测定                                                                                                           | 99.6~105                       | GFAAS       | [13] |

注: 气相色谱-热解-原子荧光光谱法(gas chromatography-pyrolysis-atomic fluorescence spectrometry, GC-Py-AFA); 高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC); 冷原子荧光法(cold atomic fluorescence spectrometry, CVAFS); 石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS)。

表 2 Hg、As、Cr 的碱提取法  
Table 2 Alkali extraction of Hg,Asand Cr

| 样品   | 重金属                   | 提取试剂                    | 提取过程                                                                                                          | 提取效率<br>/% | 分析方法      | 参考文献 |
|------|-----------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|------|
| 扇贝   | MeHg                  | 25%(m:m)KOH 甲醇          | 0.25 g 样品加入 10 mL 25%(m:m)KOH 的甲醇溶液。在 75 °C 的烘箱中加热 180 min。                                                   | 97±7       | GC-Py-AFS | [3]  |
| 扇贝   | MeHg                  | 25%(m:V)四甲基氢氧化铵(TMAH)甲醇 | 0.1 g 样品加入 4 mL 的 25%(m:V)TMAH。在 75 °C 的烘箱中加热 180 min。                                                        | 20~92      | GC-Py-AFS | [3]  |
| 蘑菇   | Cr(VI)                | 0.01 mol/L NaOH         | 样品中加入 2.5 mL 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液中振摇 7 h, 加入 0.5 mL 1 mol/L 的 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 溶液稍加振荡, 离心取上清液。 | 90         | ETAAS     | [14] |
| 面包   | Cr(VI)                | 0.01 mol/L NaOH         | 称取 1.0 g 样品加入 9 mL 0.01 mol/LNaOH 溶液振荡 17 h, 加入 1 mL 1 mol/L 的 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 溶液, 离心取上清液。    | 94.2~98.9  | AAS       | [15] |
| 婴儿食品 | 无机砷, MMA, DMA , AsB   | 0.01 mol/L TMAH         | 1 g 样品加入 10 mL 0.01 mol/L TMAH 溶液。将混合物加热至约 80 °C, 10 min, 然后超声处理 10 min。                                      |            | AAS       | [16] |
| 鱼组织  | MeHg、Hg <sup>2+</sup> | TMAH 或甲醇 KOH 溶液         |                                                                                                               | 102        | AAS       | [17] |

注: 原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)。

表 3 Hg、As、Pb、Cd 的有机溶剂提取法  
Table 3 Organic solvent extraction methods of Hg, As, Pb and Cd

| 样品      | 重金属                    | 提取试剂                                             | 提取过程                                                                                                                                                                                                                                        | 提取效率<br>/% | 分析方法        | 参考文献 |
|---------|------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------|------|
| 果汁      | As(III), As(V)         | CCl <sub>4</sub>                                 | 果汁过滤后将 1.0 mL 滤液用 HCl 或 NaOH 将 pH 调节至 3.0, 并用 pH 3.0 柠檬酸盐缓冲液填充至 5 mL, 加入 50 μL 5 mg/mL APDC, 随后涡旋。35 mL 消化的样品溶液, 加入 750 μg Cu(II)作为载体, 再加入 1 mL 1%(m:V)MBT 溶液。用氨/氯化铵缓冲溶液将溶液的 pH 调节至 pH=9。离心后沉淀物用 5 mL 3 mol/L HNO <sub>3</sub> 溶液通过加热板加热溶解。 | 92~102     | AFS         | [19] |
| 鱼、香肠、蔬菜 | Pb(II), Cd(II)         | 2-巯基苯并噻唑(MBT)                                    |                                                                                                                                                                                                                                             |            | GFAAS       | [20] |
| 欧洲鲈鱼    | MeHg                   | 0.15%(V:V)巯基乙醇和 0.01 mol/L HCl                   | 200 mg 均质的样品加入 10.0 mL 含 0.15%(V:V)巯基乙醇和 0.01 mol/L HCl, 60 °C照射 2 min。                                                                                                                                                                     | 97.6±1.6   | HPLC-ICP-MS | [22] |
| 鱼肉贝类    | MeHg, Hg <sup>2+</sup> | 0.1%(V:V) HCl, 0.1% (V:V)2-巯基乙醇和 0.15% (m:V) KCl | 样品 100 mg 加入 5 mL 提取剂, 在室温下摇动约 12 h。                                                                                                                                                                                                        | 100.5      | HPLC-ICP-MS | [23] |
| 鱼肉贝类    | MeHg, PhHg, EtHg       | 盐酸, 苯, 硫代硫酸钠                                     | 0.2 g 干样品加入 10 mL 超纯水, 5 mL 浓盐酸和 10 mL 苯, 超声萃取 25 min, 振荡 10 min。                                                                                                                                                                           | 129        | HPLC-ICP-MS | [24] |
| 海鱼      | MeHg, Hg <sup>2+</sup> | 5%(V:V)2-巯基乙醇                                    | 0.2 g 样品加入 5 mL 0.5%(V:V)2-巯基乙醇, 在微波炉中在 120 °C加热 15 min。                                                                                                                                                                                    | 92±3       | HPLC-ICP-MS | [25] |

续表 3

| 样品  | 重金属                           | 提取试剂            | 提取过程                                                                                                      | 提取效率 /% | 分析方法        | 参考文献 |
|-----|-------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------|------|
| 水稻  | As(III), As(V), MMA, DMA, AsA | 50%(V:V)甲醇水溶液   | 0.5 g 样品加入 10 mL 50%(V:V)甲醇水溶液, 在室温下进行超声辅助提取 30 min。.                                                     |         | HPLC-ICP-MS | [26] |
| 葡萄酒 | Pb(II)                        | 二硫代磷酸二乙酯 (DDTP) | 消化酒液加入 20 mL 0.5% $\text{HNO}_3$ , 5 mL 所得溶液加入 0.5 mL 0.5%的 DDTP 溶液, 随后加入 5 mL 己烷。摇动离心管 5 min 以将铅提取到己烷相中。 |         | ICP-TOF-MS  | [27] |

注: 原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectroscopy, AFS); 电感耦合等离子体-飞行时间质谱仪(inductively coupled plasmatime-of-flight mass spectrometer, ICP-TOF-MS)。

2.2 微波辅助样品前处理技术

微波辅助样品前处理技术包括微波辅助提取和微波氧燃烧。该方法耗时更短、效率更高、损失更少、污染更小。

2.2.1 微波辅助提取

微波辅助提取是指利用微波来加速溶剂对样品中目标成分的提取过程。与微波消解法相比, 微波辅助提取条件温和, 可在稀酸、低温条件下进行, 因此不易造成元素形态间的转化, 适用于形态分析。操作步骤少, 无须赶酸, 节省大量时间。

Vazquez 等<sup>[28]</sup>用稀酸微波低温提取甲基汞。通过优化提取温度、HCl 体积、溶剂体积和提取时间等条件, 发现在这几个因素当中, 对微波辅助提取影响最大的因素为酸的体积, 其次是提取温度。溶剂体积和提取时间对提取效率影响较小。熊文明等<sup>[29]</sup>采用微波辅助提取方法, 考察了不同提取温度和不同提取时间对水产品中的甲基汞和乙基汞提取效率的影响。当提取温度从 25 °C 上升到 75 °C 时, 甲基汞和乙基汞的回收率分别从 60.6% 和 71.2% 提高到 94.6% 和 96.8%。但当温度继续上升时, 甲基汞和乙基汞的回收率下降, 这与温度升高使得提取出来的有机汞稳定性下降, 在体系中向无机汞转化有关<sup>[30]</sup>。

镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)等元素微波辅助提取方法中, 样品种类、提取试剂、提取过程及测定重金属等, 如表 4 所示。

2.2.2 微波氧燃烧

相比于微波消解法, 微波氧燃烧同样作为一种利用微波辐射进行样品前处理的方法, 其在基体结构复杂的样品中显示出更加突出的优势。微波氧燃烧应用样品广泛, 尤其适用于一些油脂含量较高的样品, 而这些样品在微波消解时容易消解不完全<sup>[35]</sup>。

Maciel 等<sup>[36]</sup>采用微波氧燃烧法对鱼样品进行前处理,

用电感耦合等离子体质谱测定样品中砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、铁(Fe)、锰(Mn)、钼(Mo)、镍(Ni)和锌(Zn)含量, 回收率达 94% 以上。燃烧过程中有机物完全氧化, 样品中的碳元素在反应后大部分以  $\text{CO}_2$  形式排放, 既能减少测试过程中碳元素引起的干扰, 降低检测背景, 又能保护仪器。因此该法能达到更低的检出限, 获得更高的消化效率。随后的回流步骤也尤为重要, 吸收液在密闭的石英罐内回流, 可避免易挥发元素的损失, 从而提高待测元素的回收率。微波氧燃烧在食品中卤族元素和硫元素的检测中应用较多<sup>[37,38]</sup>, 而应用于重金属检测的报道较少, 见表 5。

2.3 无需前处理的直接进样技术

直接进样技术可采用固体直接进样或以悬浮液方式进样, 简化了样品前处理过程, 既可降低方法检出限、缩短分析时间、避免痕量元素在前处理过程中可能的损失, 又减少了有害化学试剂的使用, 更环保和安全, 越来越被广泛的应用。

2.3.1 固体直接进样

固体直接进样通常将粉碎或均质后的样品通过碳或金属材质进样器(管、舟、探针、槽等)直接进入蒸发装置、原子化器或电离源测定。固体进样技术主要包括电热蒸发<sup>[40-42]</sup>、激光烧蚀<sup>[43]</sup>、样品直接插入<sup>[44]</sup>及直接原子化技术等。由于该技术没有样品稀释, 仅需粉碎处理即可直接分析原始样品, 可有效降低方法检出限。同时无需消解, 不使用化学试剂, 避免样品在消解过程中多次转移, 降低分析过程中痕量元素损失和污染的风险<sup>[45]</sup>, 测定的回收率、精密度良好。目前该进样技术已成功应用于粮油、水产品、果蔬、肉品、茶叶、奶制品、加工食品及包装材料等样品的检测, 并准确测定了铅(Pb)、汞(Hg)、镉(Cd)、铬(Cr)、锡(Sn)、锌(Zn)、铁(Fe)、铜(Cu)、镍(Ni)等元素的含量<sup>[46-51]</sup>。

表 4 微波辅助提取法在元素分析中的应用  
Table 4 Application of microwave assisted extraction method in element analysis

| 样品   | 重金属                      | 提取过程                                                                                                                                                                    | 提取效率/%                          | 分析方法                | 参考文献 |
|------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------|------|
| 证书物质 | MeHg                     | 称取 0.2 g 样品, 加入 400 μL HCl 混合 10 mL 甲苯, 在 100 °C 微波辅助提取 10 min。                                                                                                         | 99.2                            | GC-ECD              | [28] |
| 水产品  | MeHg, EtHg               | 0.2~0.3 g 样品于微波消解管中, 加入 5 mL 5 mol/L HCl, 超声混匀后微波提取 10 min, 4 °C 8000 r/min 离心 15 min。                                                                                  | 84.0~94.5                       | HPLC-ICP-MS         | [29] |
| 稻米   | As(III), As(V), MMA, DMA | 称取 1 g 试样于微波管中, 加入 1:1(V:V)的甲醇溶液 10 mL, 于 70 °C 密闭式微波提取 20 min。                                                                                                         | 80~110                          | HPLC-AFS            | [31] |
| 小麦面粉 | 镉                        | 样品精确称取 1 g, 分别置于 100 mL 容量瓶中, 加 HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 混酸 9 mL, 用聚四氟乙烯薄膜封口后, 用微波炉 40% 功率档消解 5 min, 再用 60% 功率档消解至溶液完全澄清、无色。 | 86.5 ~ 101                      | 离子分析仪               | [32] |
| 稻米   | As(III), As(V)           | 以 0.3 mol/L 盐酸为提取剂, 在 60 °C, 固液比 1:20(m:V)的条件下微波加热提取 15 min, 并用 1% 的 L-半胱氨酸完成对 As(V)的预还原。                                                                               | As(III):94~108、<br>As(V):92~101 | AFS                 | [33] |
| 鱼    | 总汞, MeHg                 | 称取 0.5 g 冻干样品于 100 mL 微波罐中, 加入 10 mL 5 mol/L 盐酸和 0.25 mol/L NaCl。放入搅拌棒。密封微波 60 °C 10 min。                                                                               |                                 | ICP-MS<br>LC-ICP-MS | [34] |

注: 气相色谱(gas chromatography, GC); 电导检测器(electrical conductivity detector, ECD)。

表 5 微波氧燃烧法在元素分析中的应用  
Table 5 Application of microwave oxygen combustion method in elemental analysis

| 样品 | 重金属                                           | 提取过程                                                                                                                                | 提取效率/% | 分析方法             | 参考文献 |
|----|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------|------|
| 鱼  | As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn        | 用液压机压缩 500 mg 样品置于石英容器中。在微波氧燃烧系统中注入 6 mL 稀硝酸作为吸收液, 加入 10 mg 低灰分滤纸辅助燃烧。密封容器后, 用氧气加压至 20 bar。微波 1400 W 回流 5 min。冷却后, 在聚丙烯管中定容至 30 mL。 | 94     | ICP-MS           | [36] |
| 植物 | Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Sr, V, Zn | 称取 3 g 试样, 氧气流速 2~15 L/min, 10 mL 1~14 mol/L HNO <sub>3</sub> 作为吸收剂, 125 °C 微波加热 5 min。定容至 50 mL。                                   | 94     | ICP-OES 和 ICP-MS | [39] |

注: 电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma opticlemission spectrometer, ICP-OES)。

刘婷等<sup>[52]</sup>建立了固体直接进样测定扇贝中镉(Cd)的方法, 选用石墨粉作为固体基体改进剂, 使用基于多孔石墨管电热蒸发器和钨丝阱原子在线捕获技术, 测定了扇贝样品中痕量镉(Cd)。加入石墨粉是为了提高样品加热过程的均匀性, 延长样品舟的使用寿命。同时石墨粉作为一种固体基体改进剂, 抑制样品粉末在灰化过程产生气泡, 加快待测组分的逸出, 从而提高扇贝标物检测结果的准确性和稳定性。Araujo 等<sup>[53]</sup>使用固体直接进样-电热蒸发-石墨炉原子吸收光谱法对小麦粉中镉(Cd)进行测定。该方法中加入钯和硝酸镁(10 μg Pd+3 μg Mg)作为基体改进剂, 还添加了 0.05%(V:V)Triton X-100 以提高基体改进剂对固

体样品的渗透性, 并添加 0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以促进原位消化。但固体直接进样技术的发展还受诸多因子制约, 如微量样品代表性、称量误差、标准曲线制作困难、样品受热不均导致测定不稳定等。

2.3.2 悬浮液进样

悬浮液进样技术可用于粮食、蔬菜、水果、肉品、水产品、饮料、茶叶、草药等各类样品的快速制备<sup>[54-57]</sup>。样品制成细微粉末后, 在液体介质中通过涡旋、电磁搅拌等<sup>[58]</sup>将浊液均质后直接进样检测。均质过程常辅以琼脂、TritonX-100、甘油、丙三醇等提高悬浮液的稳定性。

张锂等<sup>[57]</sup>提出了悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法

直接测定铬的方法。采用琼脂溶液为悬浮剂, 将样品均匀悬浮于其中, 通过自动进样器将样品悬浮液直接注入石墨炉中, 方法的检出限为  $0.5 \mu\text{g/L}$ , 加标回收率为  $98.6\% \sim 103.2\%$ 。陈江等<sup>[59]</sup>提出了一种悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中镍(Ni)含量的方法, 并讨论了悬浮液制备等因素对测定结果的影响。该实验发现, 当琼脂浓度为  $0.10\%$  时, 悬浮液不能稳定, 摇匀后即刻出现沉降。当琼脂浓度为  $0.15\%$  时, 悬浮液至少能够稳定  $20 \text{ min}$ 。当琼脂浓度为  $0.20\%$  时, 悬浮液虽然稳定, 但由于其粘度增大, 致使进样时进样体积发生变化, 不能准确进样, 致使测定结果有较大偏差。

悬浮液进样也存在一些问题, 其无法完全消除基体干扰, 固液悬浮体系长时间存放的稳定性也难以保证, 需严格控制悬浮液介质、质量体积比、稳定剂种类、微粒粒径、均质方式等条件<sup>[60]</sup>。

## 2.4 其他方法

紫外光具有强氧化性, 可用于消解复杂样品基体中的有机物, 从而测定其中的无机离子。郭璇华等<sup>[61]</sup>使用紫外光解法处理奶粉样品, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钾(K)、钙(Ca)等 7 种金属元素的含量。光解过程需加入强氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 在光降解过程中可提供  $\cdot\text{OH}$ , 加速有机物的氧化过程, 使其充分降解。采用紫外光解法处理奶粉样品时, 紫外光辐照强度的影响最大, 其次是氧化剂的配比, 光照时间影响较小。Buldini 研究小组<sup>[62]</sup>发现采用氧化紫外光解法可克服基质中有机成分的干扰, 使基质在  $1 \text{ h}$  内降解。而大多数金属元素不受紫外线辐射的影响。

## 3 总结与展望

食品中重金属检测快速前处理技术向着消解能力更强、使用更便捷和技术更完善 3 个方向发展。将高效的便携仪器及车载仪器, 溶剂提取、微波技术等样品快速前处理技术与食品快速检测技术联用, 提高重金属元素现场检测的效率, 是目前发展准确度高、重现性好的食品中重金属快检技术的关键所在。

快速前处理技术不仅节省时间, 简化现场快速检测和实验室快速检测的工作步骤, 而且可以减少由于人员操作及样品多次转移带来的误差, 提高检测准确度, 这是未来食品安全快检技术的发展趋势。

## 参考文献

- [1] 王辉. 食品快速检测技术的应用概况[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(11): 2767–2774.  
Wang H. Application of food rapid detection technology [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(11): 2767–2774.
- [2] 胡曙光, 苏祖俭, 黄伟雄, 等. 食品中重金属元素痕量分析消解技术的进展与应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(5): 1270–1278.

- Hu SG, Su ZJ, Huang WX, *et al.* Progress and application in the digestion technology of trace heavy metal elements determination in food [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(5): 1270–1278.
- [3] Carrasco L, Vassileva E. Determination of methylmercury in marine biota samples: Method validation [J]. Talanta, 2014, 122: 106–114.
- [4] Juhasz AL, Smith E, Weber J, *et al.* Application of an *in vivo* swine model for the determination of arsenic bioavailability in contaminated vegetables [J]. Chemosphere, 2008, 71: 1963–1969.
- [5] 李海露, 唐友云, 杨茜, 等. 稀酸浸提稻米和秸秆中镉元素提取效率与浸提因子关系探究[J]. 湖南农业科学, 2018, (5): 89–91.  
Li HL, Tang YY, Yang Q, *et al.* Relationship between extraction efficiency and extraction factors of cadmium in dilute acid leaching rice and straw [J]. Hunan Agric Sci, 2018, (5): 89–91.
- [6] 周朗君, 古君平, 施文庄, 等. 食品中重金属元素形态分析前处理与检测研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(5): 1261–1269.  
Zhou LJ, Gu JP, Shi WZ, *et al.* Research progress of sample preparation and analysis techniques on speciation analysis of heavy metals in food [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(5): 1261–1269.
- [7] Liang LN, Jiang GB, Liu JF, *et al.* Speciation analysis of mercury in seafood by using high-performance liquid chromatography on-line coupled with cold-vapor atomic fluorescence spectrometry via a post column microwave digestion [J]. Anal Chim Acta, 2001, 435: 367–375.
- [8] Reyes LH, Rahman GMM, Kingston HMS. Robust microwave-assisted extraction protocol for determination of total mercury and methylmercury in fish tissues [J]. Anal Chim Acta, 2009, 631: 121–128.
- [9] Krishna MV, Ranjit M, Karunasagar D, *et al.* A rapid ultrasound-assisted thiourea extraction method for the determination of inorganic and methyl mercury in biological and environmental samples by CVAAS [J]. Talanta, 2005, 67(1): 70–80.
- [10] 张珂, 高舸, 张钦龙. 超声辅助酸提取-液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定鱼肉中 3 种汞形态[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(5): 581–584.  
Zhang K, Gao G, Zhang QL. Determination of inorganic mercury, methyl mercury and ethyl mercury in fish samples by liquid chromatogram-inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasound-assisted acid extraction procedure [J]. Chin J Food Hyg, 2017, 29(5): 581–584.
- [11] 汪慧, 江涛, 唐勇, 等. 稀酸浸提水产品中重金属铜、铅和镉[J]. 食品科学, 2014, 12(35): 88–92.  
Wang H, Jiang T, Tang Y, *et al.* Dilute acid extraction of heavy metals (copper, lead, and cadmium) in aquatic products [J]. Food Sci, 2014, 12(35): 88–92.
- [12] 肖竹青, 袁丽红, 张华, 等. 直接提取进样石墨炉原子吸收法测定大米中的镉含量[J]. 粮油食品科学技术, 2016, 24(1): 61–63.  
Xiao ZQ, Yuan LH, Zhang H, *et al.* Determination of cadmium content in rice by direct dilution injection graphite furnace atomic absorption [J]. Sci Technol Cereals, Oils Foods, 2016, 24(1): 61–63.
- [13] 王云, 吴婷婷, 蒋忠璐. 石墨炉原子吸收法直接进样测定食醋中的铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(4): 822–823.  
Wang Y, Wu TT, Jiang ZT. Determination of lead in vinegar by graphite furnace atomic absorption spectroscopy [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, 21(4): 822–823.
- [14] Figueiredo E, Soares M, Baptista P, *et al.* Validation of an electrothermal atomization atomic absorption spectrometry method for quantification of

- total chromium and chromium(VI) in wild mushrooms and underlying soils [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(17): 7192–7198.
- [15] Soares M, Vieira E, Bastos M. Chromium speciation analysis in bread samples [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(2): 1366–1370.
- [16] Lopez-Garcia I, Briceno M, Hernandez-Cordoba M. Non-chromatographic screening procedure for arsenic speciation analysis in fish-based baby foods by using electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1314: 86–93.
- [17] Tseng CM, Dediego A, Martin FM, *et al.* Rapid determination of inorganic mercury and methylmercury in biological reference materials by hydride generation, cryofocusing, atomic absorption spectrometry after open focused microwave-assisted alkaline digestion [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1997, 7(12): 743–750.
- [18] Kasa NA, Chormey DS, Buyukpinar C, *et al.* Determination of cadmium at ultratrace levels by dispersive liquid-liquid microextraction and batch type hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. *Microchem J*, 2017, 133: 144–148.
- [19] Lai GX, Chen GY, Chen TW. Speciation of AsIII and AsV in fruit juices by dispersive liquid-liquid microextraction and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Food Chem*, 2016, 190(1): 158–163.
- [20] Oymak T, Tokalioglu S, Yilmaz V, *et al.* Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method [J]. *Food Chem*, 2009, 113: 1314–1317.
- [21] Jagtap R, Krikowa F, Maher W, *et al.* Measurement of methyl mercury(I) and mercury(II) in fish tissues and sediments by HPLC–ICPMS and HPLC–HGAAS [J]. *Talanta*, 2011, 85(1): 49–55.
- [22] José SDS, Miguel DLG, Pastor A, *et al.* Determination of organic and inorganic mercury species in water and sediment samples by HPLC on-line coupled with ICP-MS [J]. *Talanta*, 2009, 80(1): 207–211.
- [23] Wang M, Feng WY, Shi JW, *et al.* Development of a mild mercaptoethanol extraction method for determination of mercury species in biological samples by HPLC–ICP-MS [J]. *Talanta*, 2007, 71: 2034–2039.
- [24] 王晓雯, 王炜, 李玉璞. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定生物样品中的有机汞[J]. *环境与可持续发展*, 2015, (4): 209–211.
- Wang XW, Wang W, Li YP. Simultaneous determination of organic mercury in biological samples by HPLC-ICP-MS [J]. *Environ Sustain Dev*, 2015, (4): 209–211.
- [25] Jagtap R, Krikowa F, Maher W, *et al.* Measurement of methyl mercury(I) and mercury(II) in fish tissues and sediments by HPLC-ICPMS and HPLC-HGAAS [J]. *Talanta*, 2011, 85: 49–55.
- [26] Geng AJ, Wang X, Wu LS, *et al.* Arsenic accumulation and speciation in rice grown in arsenic acid-elevated paddy soil [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2017, 137: 172–178.
- [27] Tian XD, Emteborg H, Barbaste M, *et al.* Accuracy and precision of lead isotope ratios in wines measured by axial inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2000, 15: 829–835.
- [28] Vazquez MJ, Abuin M, Carro AM, *et al.* Experimental design approach for the extraction of methylmercury from certified reference materials using microwave energy [J]. *Chemosphere*, 1999, 39(7): 1211–1224.
- [29] 熊文明, 冯敏铃, 李拥军, 等. 微波辅助提取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定水产品中甲基汞和乙基汞[J]. *广东农业科学*, 2013, 40(13): 101–103, 141.
- Xiong WM, Feng ML, Li YJ, *et al.* Determination of methylmercury and ethylmercury in aquatic products by microwave-assisted extraction coupled with high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2013, 40(13): 101–103, 141.
- [30] 潘晓东, 汤望, 马冰洁, 等. 鱼肉中甲基汞不同提取方法的比较[J]. *中国卫生检验杂志*, 2011, 21(1): 63–64.
- Pan XD, Tang Y, Ma BJ, *et al.* The comparison of different extraction methods of methylmercury in fish tissue [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2011, 21(1): 63–64.
- [31] 杨慧, 戴守辉, 毛雪飞. 微波萃取-原子荧光光谱法测定稻米中砷化学形态[J]. *广东农业科学*, 2012, 1: 98–101.
- Yang H, Dai SH, Mao XF. Speciation analysis of arsenic in rice by microwave extraction-atomic fluorescence spectrometry [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2012, 1: 98–101.
- [32] 高向阳, 陈启航, 冉慧慧, 等. 微波溶样快速测定南阳彩色小麥面粉中微量镉[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(7): 1893–1894, 1896.
- Gao XY, Chen QH, Ran HH, *et al.* Rapid determination of trace cadmium in nanyang color wheat by microwave digesting samples [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2007, 35(7): 1893–1894, 1896.
- [33] 何颖, 王世平. 稻米中无机砷的提取与测定[J]. *现代仪器*, 2011, 5(17): 87–90, 86.
- He Y, Wang SP. Extraction and determination of inorganic arsenic in rice [J]. *Mod Instrum*, 2011, 5(17): 87–90, 86.
- [34] Reyes LH, MRahman GM, Kingston HMS. Robust microwave-assisted extraction protocol for determination of totalmercury and methylmercury in fish tissues [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 631: 121–128.
- [35] 张艾蕊, 王海, 王海峰, 等. 微波氧燃烧样品前处理法在元素分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(12): 1654–1660.
- Zhang AR, Wang H, Wang HF, *et al.* Application of microwave-induced combustion as sample pretreatment method in elemental analysis [J]. *J Instrum Anal*, 2016, 35(12): 1654–1660.
- [36] Maciel JV, Knorr CL, Flores EMM, *et al.* Feasibility of microwave-induced combustion for trace element determination in engraulis anchoita by ICP-MS [J]. *Food Chem*, 2014, 145: 927–931.
- [37] Crizel MG, Hartwig CA, Novo DLR, *et al.* Bromine, chlorine, and iodine determination in soybean and its products by ICP-MS digestion using microwave-induced combustion [J]. *Food Anal Methods*, 2013, 6(4): 1065–1070.
- [38] Da Silva SV, Picoloto RS, Flores EMM, *et al.* Evaluation of bromine and iodine content of milk whey proteins combining digestion by microwave-induced combustion and ICP-MS determination [J]. *Food Chem*, 2016, 190: 364–367.
- [39] Barin JS, Pereira JSF, Mello PA, *et al.* Focused microwave-induced combustion for digestion of botanical samples and metals determination by ICP OES and ICP-MS [J]. *Talanta*, 2012, 94(6): 308–314.
- [40] Guo XQ, He M, Chen BB, *et al.* Phase transfer hollow fiber liquid phase microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace heavy metals in environmental and biological samples [J]. *Talanta*, 2012, 101: 516–523.
- [41] 邓勃. 电热原子吸收光谱分析中进样技术的进展(上)[J]. *现代仪器*, 2009, 15(5): 1–9.
- Deng B. Advance of sampling technique in electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Mod Instrum*, 2009, 15(5): 1–9.
- [42] Jiang X, Wu P, Deng D. A compact electrothermal-flame tandem atomizer

- for highly sensitive atomic fluorescence spectrometry [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2012, 27(10): 1780–1786.
- [43] Kantor T. Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples [J]. *Spectrochim Acta B*, 2001, 56(9): 1523–1563.
- [44] Chan GCY, Fan MN, Chan WT. Effects of sample probe insertion on plasma conditions in direct sample insertion-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Spectrochim Acta B*, 2001, 56(1): 13–25.
- [45] Vale MGR, Oleszczuk N, Dossantos WNL. Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry—A critical review of the development between 1995 and 2005 [J]. *Appl Spectrosc Rev*, 2006, 41(4): 377–400.
- [46] 孙普兵, 刘建宇, 刘文丽, 等. 直接固体进样石墨炉原子吸收光谱法测定食品包装纸中铅镉[J]. *检验检疫科学*, 2007, 17(5): 24–26.
- Sun PB, Liu JY, Liu WL, *et al.* Determination of Pb and Cd elements in paper for food-packing by SS-GFAAS [J]. *Inspect Quarant Sci*, 2007, 17(5): 24–26.
- [47] Virgilio A, Nóbrega JA, Rêgo JF, *et al.* Evaluation of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct determination of chromium in medicinal plants [J]. *Spectrochim Acta B*, 2012, 78: 58–61.
- [48] Török P, Žemberyová M. Comparison of chemical modifiers for direct determination of Cd, Cu and Zn in food stuffs by solid-sampling-ETAAS [J]. *Food Chem*, 2012, 132(1): 554–560.
- [49] Baysal A, Ozcan M, Akman S. A rapid method for the determination of Pb, Cu and Sn in dried tomato sauces with solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Food Chem Toxicol*, 2011, 49(6): 1399–1403.
- [50] Gao Y, Shi ZM, Long Z, *et al.* Determination and speciation of mercury in environmental and biological samples by analytical atomic spectrometry [J]. *Microchem J*, 2012, 103: 1–14.
- [51] Dos Santos LMG, Araujo RGO, Welz B, *et al.* Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2009, 78(2): 577–583.
- [52] 刘婷, 何涛, 孙梦寅, 等. 固体直接进样原子荧光光谱法测定扇贝中镉[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(15): 313–315.
- Liu T, He T, Sun MY, *et al.* Determination of cadmium in scallops by solid sampling atomic fluorescence spectrometry [J]. *Sci Tech Food Ind*, 2016, 37(15): 313–315.
- [53] Araujo RG, Oleszczuk N, Rampazzo RT, *et al.* Comparison of direct solid sampling and slurry sampling for the determination of cadmium in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2008, 77(1): 400–406.
- [54] 刘云. 原子吸收-石墨炉直接进样法同时测定浓缩果汁中的铅和铜[J]. *河南科技*, 2010, (8): 64.
- Liu Y. Simultaneous determination of lead and copper in concentrated juice by atomic absorption spectrum-graphite furnace direct injection method [J]. *Henan Sci Technol*, 2010, (8): 64.
- [55] Bezerra MA, Castro JT, Macedo RC, *et al.* Use of constrained mixture design for optimization of method for determination of zinc and manganese in tea leaves employing slurry sampling [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 670(1–2): 33–38.
- [56] 孙汉文, 苗媛媛, 刘晓莉. 悬浮液进样-氢化物发生原子荧光法直接测定面粉中三价砷和总无机砷[J]. *中国粮油学报*, 2009, 12: 138–142.
- Sun HW, Miao YY, Liu XL. Direct determination of trivalence arsenic and total inorganic arsenic in flours by suspension sampling and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *J Chin Cereals Oils Associat*, 2009, 12: 138–142.
- [57] 张锂, 韩国才. 悬浮液进样-石墨炉原子吸收光谱法测定生物样品中微量铬[J]. *理化检验-化学分册*, 2008, 44(4): 361–363.
- Zhang L, Han GC. Direct determination of trace chromium in biological samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry introduction [J]. *Phys Testing Chem Anal (Part B: Chem Anal)*, 2008, 44(4): 361–363.
- [58] De Paula CE, Caldas LF, Brum DM, *et al.* Development of an ultrasonic slurry sampling method for the determination of Cu and Mn in antibiotic tablets by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *J Pharmaceut Biomed*, 2012, 66: 197–203.
- [59] 陈江, 周李, 姚恩亲. 悬浮液进样石墨炉原子吸收法测定茶叶中镍含量[J]. *光散射学报*, 2011, 23(1): 70–74.
- Chen J, Zhou L, Yao EQ. Determination of concentration of nickel in tea by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling [J]. *J Light Scattering*, 2011, 23(1): 70–74.
- [60] 卢桂萍, 汪正, 邱德仁, 等. 悬浮液进样石墨炉原子吸收光谱分析进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 8: 2253–2259.
- Lu GP, Wang Z, Qiu DR, *et al.* Research advance in slurry introduction for graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2010, 8: 2253–2259.
- [61] 郭璇华, 李万霞, 龙蜀南. 紫外光解-ICP-AES 法测定奶粉中金属元素含量[J]. *现代预防医学*, 2007, 34(21): 4151–4152.
- Guo XH, Li WX, Long SN. Determination of metal elements in milk powder by uv-photolysis-icp-aes [J]. *Mod Prev Med*, 2007, 34(21): 4151–4152.
- [62] Buldini PL, Cavalli S, Mevoli A, *et al.* Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy and transition metals in honey [J]. *Food Chem*, 2001, 73(4): 487–495.

(责任编辑: 徐 梅)

## 作者简介



袁嫣昊, 硕士, 化学分析工程师, 主要研究方向为理化检验。

E-mail: yanhao.yuan@foxmail.com



胡曙光, 硕士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: tony\_hsg@163.com