



模块六

食品中矿物质元素的测定

必须矿物质元素的测定

学习目标

知识目标：

掌握矿物质元素标准储备液和使用液的配制和使用方法；熟悉原子吸收分光光度计的使用和维护方法；掌握钙、铁、铜、锌、铅、镉、磷、砷等元素的测定原理和方法。

能力目标：

能准确测定食品中的钙、铁、铜、锌、铅、镉、磷、砷等元素的含量；能正确处理检验数据，并依据相关标准正确评价食品品质。



一、矿物质概述

1. 定义：

食物或机体灰分中那些为人体生理功能所必需的无机元素称为矿物质（无机盐）。

2. 组成元素：除 C、H、O、N 以外的

3. 存在：有机物和无机盐



一、矿物质概述

4. 分类

必需元素

非必需元素

有毒元素

微量元素



一、矿物质概述

4. 分类

大量元素或常量元素：含量 $\geq 0.01\%$

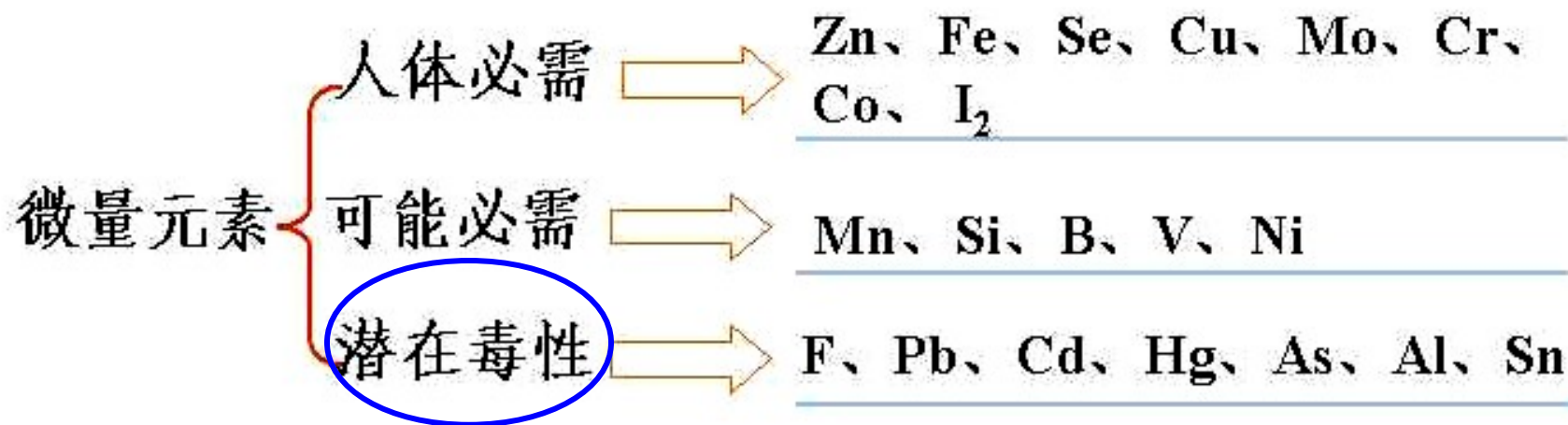
(每天至少需要 100mg) , (Ca、Mg、K、Na、P、S、Cl) 占总灰分 80%;

微量元素或痕量元素：含量 $\leq 0.01\%$,

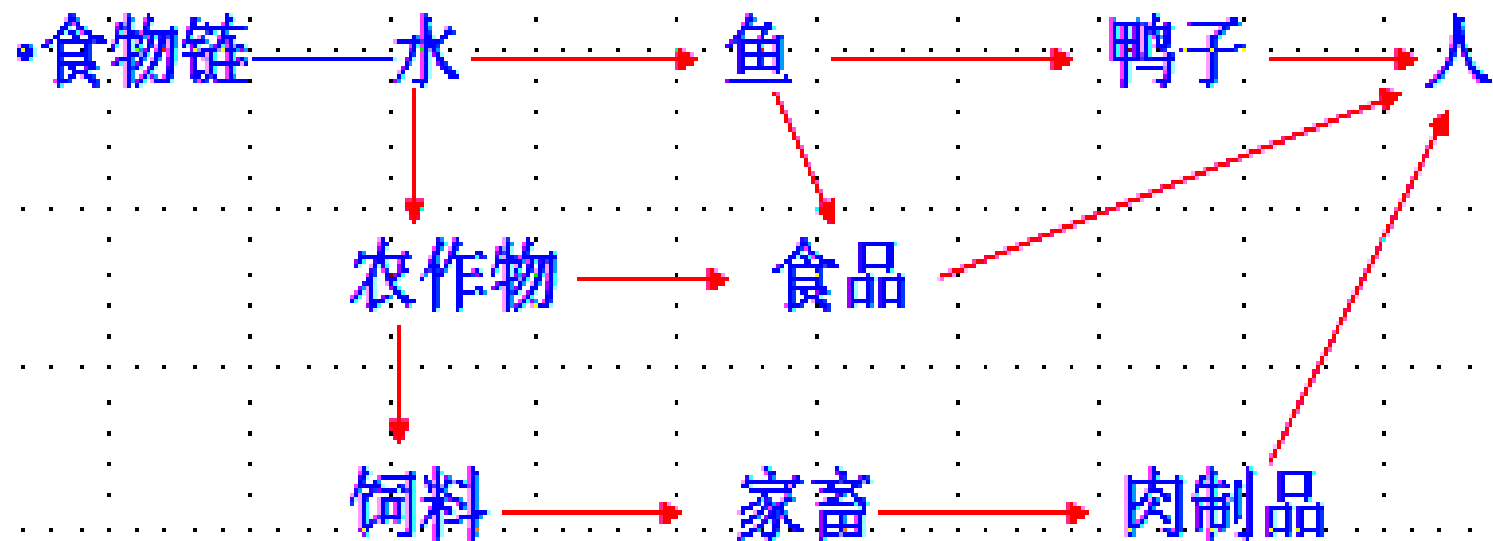
(Fe、Co、N、Zn、Cr、Mn、Al、Si、Se、Sn、I、F.....) 。

一、矿物质概述

1999年FAO / WHO新定义:



一、矿物质概述



■有毒元素：

1. 目前未发现对人体有生理功能、且人体耐受力极小、进入体内量稍大就中毒的元素。如 Hg、Cd、Pb、As、Sn、Cr 等，这些元素在体内不易排出，有积蓄性，半衰期都很长。

例：① 甲基汞：在体内半衰期为 70 天

② 铅：在体内半衰期为 1460 天。

在骨骼中为 10 年

③ 镉在体内半衰期为 16—31 年。

2. 微量元素与有毒元素合称限量元素。

3. 这些物质进入人体的渠道有：水源、土壤、环境、原料、辅料、添加剂、农药、化肥的使用、加工、制造、运输等带入；容器本身不纯，金属带入铅、锌；罐头中酸性锡的溶出；铜器带入过量铜；另外，还有呼吸、皮肤。

·日本，前几年流行含金食物，内含银、铜等杂质。

·饮水、食品、茶叶、烟草、化妆品等都可能被污染，环境污染已成为世界问题。

表 12-1 食品中汞、铅、砷的允许量标准

名 称	食品品种	指标 (mg/kg, 以单质计)
汞 (Hg)	粮食 (成品粮) 薯类 (土豆、白薯)、蔬菜、水果 牛乳、乳制品 (按牛乳折算) 肉、蛋、油、蛋制品 (按蛋折算) 鱼、其它水产食品	≤ 0.02 ≤ 0.01 ≤ 0.01 ≤ 0.05 ≤ 0.3

续表

名 称	食品品种	指标 (mg/kg, 以单质计)
铅 (Pb)	绿茶、红茶 糕点、炼乳 蒸馏酒、配制酒、食盐、味精、调味品、酱 腌菜、豆制品	≤ 2 ≤ 0.5 ≤ 1
砷 (As)	食盐、调味品、味精、酱腌菜 食用植物油 粮食 (成品粮)	≤ 0.5 ≤ 0.1 ≤ 0.7

表 12-2 生活饮用水水质标准中的无机元素允许浓度

项 目	标准 (mg/L)	项 目	标准 (mg/L)	项 目	标准 (mg/L)
铁	0.3	硒	0.01	铬 (六价)	0.05
锰	0.1	砷	0.05	铅	0.05
铜	1.0	汞	0.001	银	0.05
锌	1.0	镉	0.01		



二、样品的处理与制备

将元素从有机物中游离出来，或将有机物质破坏。

1. 干法消化

2. 湿法消化





1. 干法消化

- 将样品在一定温度下灼烧，有机物质变成水和二氧化碳，无机元素留在灰分中。
- 适用于含 Fe、Cu、Pb、Zn 的样品
- 样品 5g → 低温炭化 → 高温灰化 (500°C , 6-8h)
→ 2ml (1 : 1) HCl 或 HNO₃ 水浴蒸干 → 加水定容 50ml 。



2. 湿法消化

湿法消化

在强酸、强氧化剂并加热的条件下，有机物被分解，其中的C、H、O等元素 CO_2 、 H_2O 的形式挥发逸出，无机盐和金属离子则留在溶液中。

例如：

①硝酸+高氯酸（4+1）；②硝酸+高氯酸+硫酸。

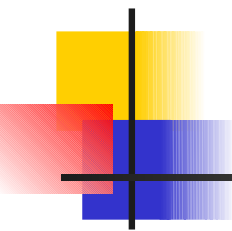
电炉加热、试剂消耗量大、时间长、污染环境。



2. 湿法消化

① HNO_3 — H_2SO_4 消化法

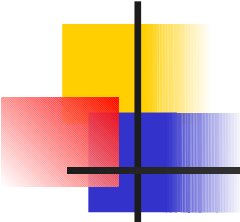
适用于含 Pb、As、Cu、Sn 元素的测定，
先加 HNO_3 10 ml，再加 H_2SO_4 10 ml，补
加 HNO_3 用混合酸（4 : 1）。



2. 湿法消化

② H_2SO_4 — H_2O_2 消化法

- 适用于含 Fe 和含脂肪高的食品；
- 先加 H_2SO_4 10 ml，冷却再加 2 ml 30% H_2O_2 ，滴加 H_2O_2 。

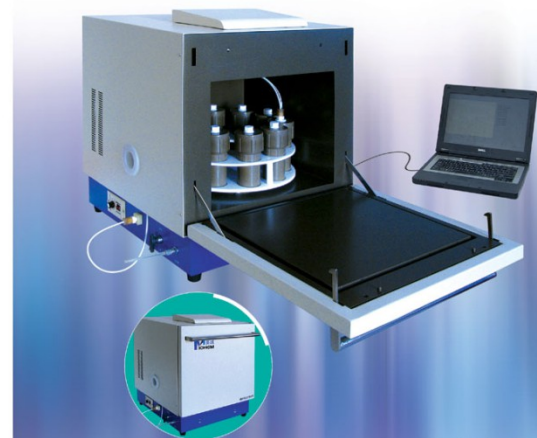


高压消解罐消化

**在聚四氟乙烯内罐中加入样品和消化液
，放入密封罐内，旋转不锈钢外套，放
入恒温烘箱，120-150℃保持3-4h**

微波消解器消化

将微波与聚四氟乙烯压力罐结合起来，被加热物质里外一起加热，瞬间可达高温。微波穿透力强，加热均匀，对难溶样品的分解尤为有效，且消化时间短，仅 3-5 min。



北京盈安美诚科学仪器有限公司
北京盈安美诚科学仪器有限公司



上海隆拓仪器厂 电话：021-58645

一种新的样品处理技术——微波密闭消解

高压消解

+

微波快速加热

- ◆ 样品和溶剂放在密闭容器里进行微波加热，产生高压。消解速度是传统方法的10-100倍，消解完全彻底，回收率高，易挥发元素损失少，环境污染少，操作简便等优点。

- **微波密闭消解仪器**
- **实际消解速度：**
- **食品样品 10 分钟 (2.5 MPa)**
- **化妆品 12 分钟 (3 MPa)**
- **药、保健品 10 分钟 (2.0 MPa)**
- **冶金类样品 20 分钟 (2.5 MPa)**

工作任务一

食品中必需矿物质元素的测定



(一) 食品中铜的测定方法

- 方法 {
- 二乙基二硫代氨基甲酸钠光度法 (DDTC)
 - 吡啶偶氮间苯二酚光度法
 - 原子吸收分光光度法



(一) 食品中铜的测定方法

GB/T5009.13—1996 (铜试剂比色法)

1 原理：在碱性溶液中 Cu^{2+} 与二乙基二硫代氨基甲酸钠（简称铜试剂）作用生成黄色配合物，溶于 CDCl_3 ，在 440nm 波长处比色。可加 EDTA 和柠檬酸铵掩蔽。

食品中铜的测定方法



2. 测定要素

条件：碱性溶液 pH为 9.0-9.2

用麝香草酚蓝指示剂，1：1氨水调节

显色剂：二乙基二硫代氨基甲酸钠

有机溶剂抽提：CCl₄

掩蔽剂：EDTA和柠檬酸

排除 Fe、Co、N 的干扰

测定吸光度：440 nm波长处

食品中铜的测定方法

3. 测定步骤

- 
- ① 样品处理
 - ② 标准曲线的绘制
 - ③ 样品分析

操作：

样品消化、定容

取样品消化液和铜标准溶液

加入掩蔽剂

调节溶液 pH

加入显色剂和 CD 4

在 440nm 波长处测定吸光度

食品中铜的测定方法



4. 结果计算

$$\text{Cu}(\text{mg/kg}) = \frac{C}{m \times \frac{V}{V_0}}$$

式中 C— 从标准曲线上查出铜的含量（微克）

m— 样品的质量（g）

V— 测定时所取试液的体积（ml）

V₀。—样品处理后定容的体积（ml）



(二) 食品中锌的测定方法

锌的功能：

- ① 酶的组成成分**
- ② 参加构成胰岛素和前列腺素**
- ③ 促进性器官发育和维持正常的性机能**
- ④ 保护皮肤、骨骼和牙齿**
- ⑤ 维护免疫功能**
- ⑥ 维持味觉的正常功能**

污染源和危害：

- 锌用在电镀、造纸、机械和自来水的制造等工业中应用，镀锌厂的废水，采用镀锌铁的容器包装食品，特别是酸性饮料，易沾有锌。
- 金属锌本身无害。
- 锌化合物可引起急性肠炎、肾损害，特别是氯化锌 3-5g 可导致死亡。

方法

原子吸收分光光度法（国标中第一法）

双硫腙比色法

用二硫腙分别提取 2 次

用二硫腙提取 1 次



(二) 食品中锌的测定方法

GB 5009.14—2003(双硫腙比色法)

- 1. 原理：在 pH4.5—5.0 时，锌与双硫腙作用生成紫红色配合物，它能溶于氯仿、四氯化碳等有机溶剂。可用硫代硫酸钠和盐酸羟胺掩蔽干扰离子。**

食品中锌的测定方法



2. 测定要素

pH条件：4.5—5.0

显色剂：双硫腙

有机溶剂萃取：氯仿、四氯化碳

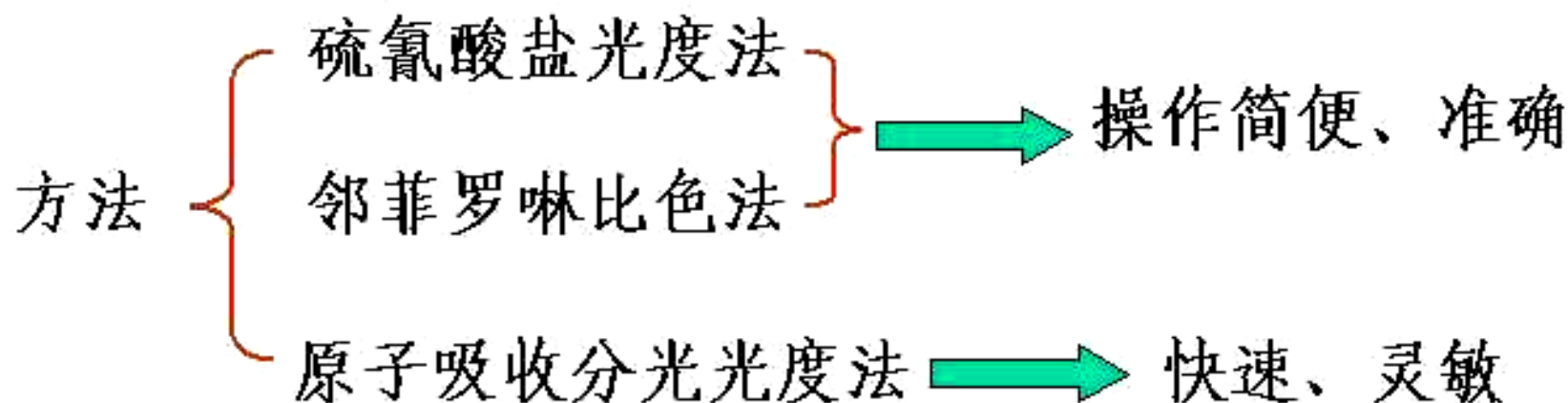
掩蔽剂：硫代硫酸钠和盐酸羟胺

Pb、Cd、Cu、Hg、Fe等离
子

测定吸光度 530nm波长处



（三）食品中铁的测定方法



食品中铁的测定方法



1. 硫氰酸盐比色法

- **原理**：在酸性条件下， Fe^{3+} 与 CNS^- 作用，生成血红色硫氰酸铁配合物，溶液颜色深浅与铁含量成正比，可以比色测定。



食品中铁的测定方法



1. 硫氰酸盐比色法

测定要素：

pH条件：酸性

显色剂：硫氰酸钾（20%）

氧化剂：过硫酸钾（2%）

测定吸光度： 485nm波长处

食品中铁的测定方法



2. 邻菲罗啉比色法

**邻菲罗啉与 Fe^{2+} 作用，生成稳定的橙红色配合物
显色之前应预先用盐酸羟胺或对苯二酚还原 Fe^{3+}**

pH条件： $\text{pH} = 5$

显色剂：邻菲罗啉

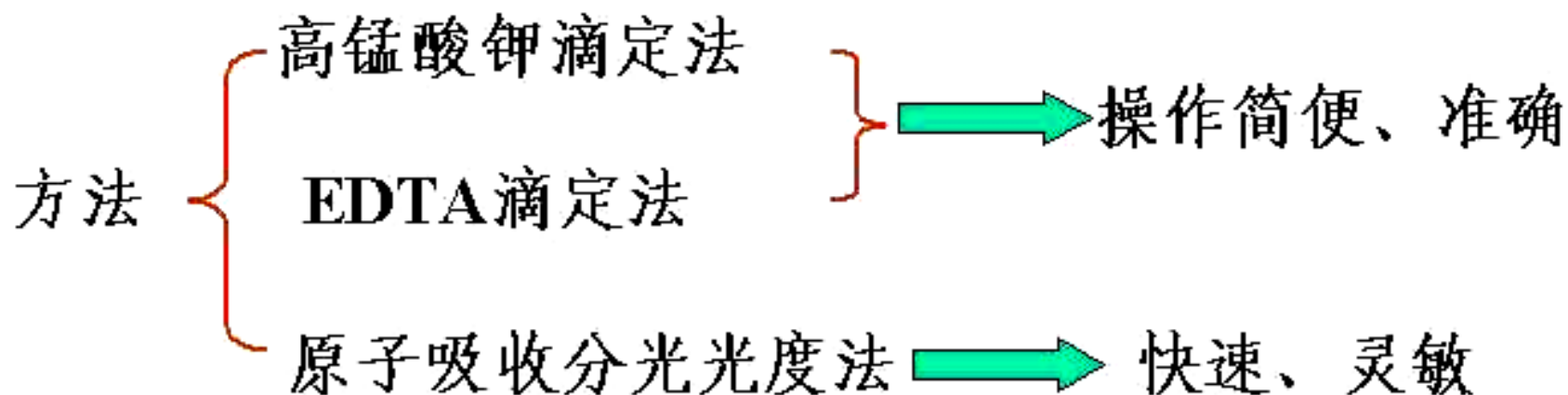
还原剂：盐酸羟胺或对苯二酚

测定吸光度 510 nm 波长处





(四) 钙的测定

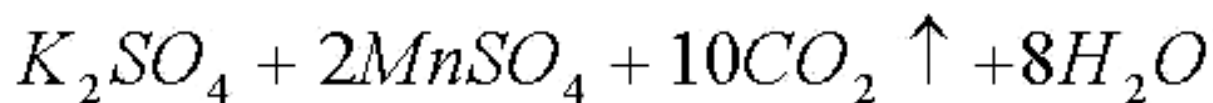
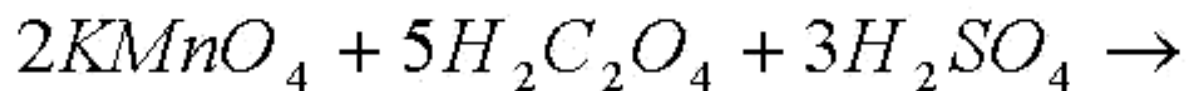
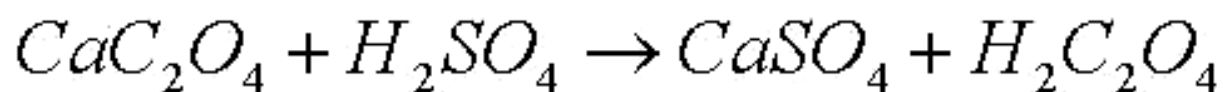
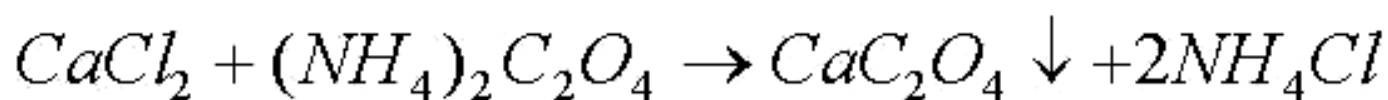


钙的测定



1. 高锰酸钾法

原理： Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作用，生成 CaC_2O_4 沉淀，用硫酸溶解后生成草酸，用高锰酸钾标准溶液滴定草酸，从而间接测定钙的含量。



钙的测定

1. 高锰酸钾法

结果计算

$$Ca(mg/100g) = \frac{CV_2 \times M}{m \times \frac{V_1}{V_0}} \times 100$$

式中：C — $KMnO_4$ 浓度 (mol/L)

V_2 — $KMnO_4$ 的体积 (ml)

V_0 — 样品处理后定容体积 (ml)

V_1 — 测定时所取试液的体积 (ml)

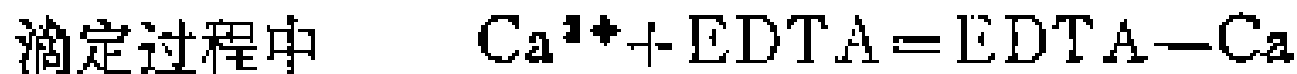
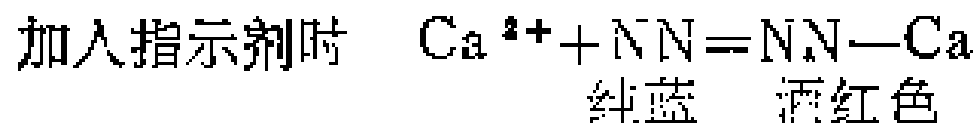
M — 钙的摩尔质量的 5/2

m — 样品的质量 (g)

钙的测定

2. EDTA滴定法

原理： 在 $\text{pH} > 10$ 时， Ca^{2+} 与 EDTA 定量作用，生成稳定的 EDTA—Ca 配合物，选用钙指示剂（简称 NN）可以直接滴定。



钙的测定



2. EDTA滴定法

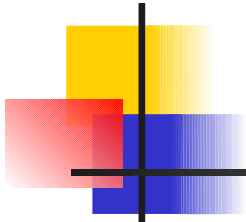
排除其它金属离子的干扰

$\text{pH}=12$ 此时 Mg^{2+} 沉淀为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

用 KCN 或 Na_2S 掩蔽少量

Zn、Cu、Co、Ni

用柠檬酸钠掩蔽 Fe



(五) 食品中碘的测定

功能缺乏症：

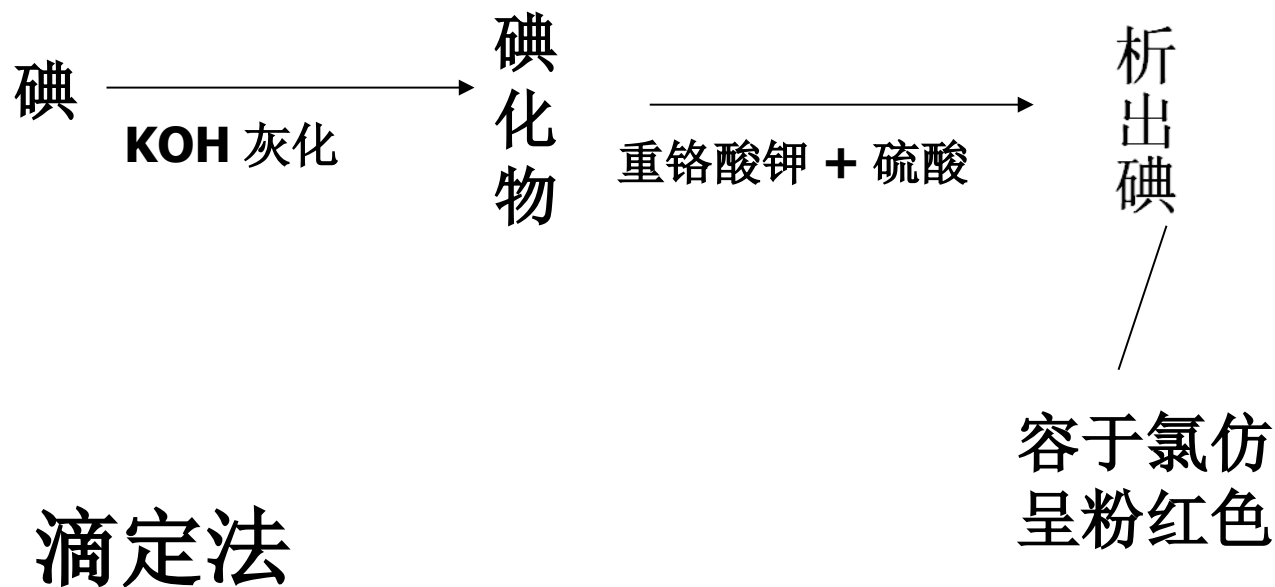
是合成甲状腺素作用的原料

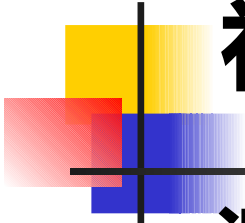
缺碘出现甲状腺肿大



(五) 食品中碘的测

定 比色法





补充：加碘食盐中碘的定性测定

混合指示剂：硫酸（ 1+3 ） 4 滴

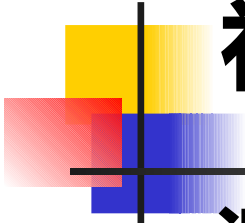
0. 5%亚硝酸钠溶液 8 滴

0. 5%淀粉溶液 20ml

临用时混合配制

原理：

**在酸性条件下碘化钾氧化而释放出为原来
样品中 6 倍的游离碘**



补充：加碘食盐中碘的定性测定

混合指示剂：硫酸（ 1+3 ） 4 滴

0. 5%亚硝酸钠溶液 8 滴

0. 5%淀粉溶液 20ml

临用时混合配制

原理：

**在酸性条件下碘化钾氧化而释放出为原来
样品中 6 倍的游离碘**