

农产品样品无机元素分析测试技术探讨

陈素兰, 胡冠九

(江苏省环境监测中心,江苏 南京 210036)

摘要:对全国土壤污染状况调查农产品样品无机元素所选用的分析方法进行了探讨,提出了比较科学合理、先进快速、高效准确的元素监测分析方法,并对部分元素形态分析提出了相关建议。

关键词:农产品;污染状况调查;元素;分析测试技术

中图分类号:061;065 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-3636-(2008)004—0275—04

0 引言

《全国土壤污染状况调查农产品样品采集与分析测试(前处理)技术规定》,对10多项无机元素组分提出了一系列相应的监测方法。在此规定中,农产品样品中金属和有机物分析方法,主要等效采用GB/T5009—2003 食品卫生检验方法系列中植物样品分析方法,由于部分监测方法选择不够科学合理,造成监测分析任务重、分析效率低,工作成本也大大提高,工作进度不能很好的满足调查的要求。笔者对《全国土壤污染状况调查农产品样品采集与分析测试(前处理)技术规定》中无机元素组分监测分析方法的不足进行了探讨,并提出了相关建议。

1 存在问题

1.1 样品制备

1.1.1 对籽实类样品粒度要求 在参照的GB/T5009—2003 食品卫生检验方法系列方法中,对籽实类样品处理要求不一致。如铜要求磨碎,过20目筛;镍则要求30目筛;氟40目筛;无机砷的测定则要求过80目筛。同一项目分析方法选择不同,要求也不同,如镉的测定,在石墨炉方法中要求过20目筛,而在火焰原子吸收分光光度法中,则要求过40目筛;总汞的测定也存在同样的问题,原子荧光法中要求过40目筛,而在冷原子吸收法中则又要求过20目筛(表1)。如根据规范要求处理样品,不仅样品处理工作量大,而且对样品的需求量也大大增加,

同时对取样均匀性、代表性也都有一定的影响。

1.1.2 水分测定 技术规定各单项分析方法中对植物样要求打成匀浆之类,取新鲜样品,是否测定水分,没有具体要求(仅氟要求测定水分);在第一部分第8节中,样品长期保存应放在-20℃低温冰箱中,置于冰箱中的样品会有部分脱水,势必造成新鲜样、冷冻样与干燥样分析结果差异大,监测数据可比性差。

1.2 样品预处理

由于食品污染物分析测定方法由多家单位分别完成,这样各元素测定前处理方法存在一定的差异。GB/T5009—2003 系列方法中几乎每个元素都有2、3种测定方法,因而相应的前处理方法也不尽相同,如铅的测定,在石墨炉测定方法中,分别有压力消解罐消解法、干法灰化、过硫酸铵灰化法及湿式消解法等处理方法;而在火焰原子吸收光谱法中,仅用干法灰化法处理试样,而在灰化处理过程中,其灰化助剂、灰化温度及灰化时间也有所不同(表2)。如此进行样品前处理,不仅易造成工作量加大,且试剂耗材等分析成本也随之增加。

另外,同一元素用不同的检测方法,如无机砷,方法1和2的提取温度、时间不同,且在两方法中固液比也有所不同,尤其是方法1中固液比范围很宽,这势必会造成方法存在一定的缺陷,即不能确切地将某一形态分离并测定,只以在某一特定条件下分

收稿日期:2008-07-23;编辑:齐运铎

作者简介:陈素兰(1965—),女,江苏东台人,研究员级高级工程师,从事环境测试研究工作。

表 1 技术规定中不同分析项目样品制备要求

分析项目		籽实类	植物根茎叶类
铜	除去外壳磨碎至 20 目		将样品捣成匀浆
锌	磨碎,40 目筛		切碎或打碎混匀
镉	磨碎,20 目筛(火焰原子吸收法,40 目筛)		食品加工机或匀浆机打成匀浆
锡	磨碎,20 目筛(火焰原子吸收法,40 目筛)		食品加工机或匀浆机打成匀浆
铅	磨碎,20 目筛		食品加工机或匀浆机打成匀浆
铬	磨碎,20 目筛		食品加工机或匀浆机打成匀浆
镍	磨碎,30 目筛		食品加工机或匀浆机打成匀浆
总汞及有机汞	磨碎,40 目筛(原子荧光)、20 目筛(冷原子吸收)		食品加工机或匀浆机打成匀浆
总砷	粒度无具体要求		银盐法中要求打成匀浆,其它无具体要求
无机砷		干样,80 目筛;鲜样,匀浆	
锰		粒度无具体要求	
硒		粒度无具体要求	
氟化物	粉碎,40 目筛		80℃鼓风干燥,粉碎,40 目筛
稀土元素	磨碎,过 20 目筛		剁碎或捣碎后混匀

表 2 技术规定中不同分析项目样品灰化处理要求

分析项目	测定方法	籽实类		植物根茎叶类		基体改进剂
		灰化助剂	灰化温度	灰化助剂	灰化温度	
铜	火焰原子吸收光谱法 石墨炉原子吸收光谱法	无 同上	(500±25)℃ 同上	同籽实类 同籽实类	同籽实类 同籽实类	/ 硝酸铵或磷酸二氢铵
锌	原子吸收光谱法	无	(500±25)℃	磷酸	(500±25)℃	/
镉	石墨炉原子吸收光谱法	无 过硫酸铵	500℃ 500℃~800℃	同籽实类 同籽实类	同籽实类 同籽实类	磷酸铵
	火焰原子吸收光谱法	无	(500±25)℃	磷酸	(500±25)℃	/
锡	光度法	无	500℃以下	磷酸	500℃以下	/
铅	石墨炉原子吸收光谱法 火焰原子吸收光谱法	无 过硫酸铵 无	500℃ 500℃~800℃ 500℃以下	同籽实类 同籽实类 磷酸	同籽实类 同籽实类 500℃以下	磷酸铵
铬	石墨炉原子吸收光谱法	无	550℃	同籽实类	同籽实类	磷酸二氢铵
总砷	氢化物原子荧光光度法 银盐法 砷斑法 硼氢化钾还原光度法	硝酸镁+氧化镁 同上 无具体要求 未推荐干灰化法	550℃ 550℃	同籽实类 同籽实类	同籽实类 同籽实类	/
稀土元素	光度法	硫酸	250℃~600℃	同籽实类	同籽实类	/

别测定某几个形态,因而得不到确切可信的分析结果。笔者将两种提取方法做了比较(表3),分析结果表明,不同样本、同一方法、浸提剂用量不同及不同提取方法之间提取率有较大的差异。通过对海产品中无机砷的提取试验,结果证实用盐酸不仅能够提取无机砷,对有机砷也有很高的提取率,且仅靠简

单的还原不能完全消除有机砷的干扰。虽然海产品中有有机砷含量较高,农产品中无机砷相对较高,但海产品中无机砷的提取方法在一定程度上反映了此类提取方法的误差。

表 3 不同提取方法无机砷分析结果比较

样品	提取方法 1		提取方法 2
	(1+1) HCl 10ml	(1+1) HCl 20ml	
样本 1	0.032	0.062	0.173
样本 2	0.050	0.049	0.051
样本 3	0.057	0.091	0.086
样本 3 平	0.054	0.083	
样本 4	0.174	0.021	0.180

单位:As mg/kg

1.3 样品检测

在所规定的元素检测方法中,基本是火焰及石墨炉原子吸收光谱法、原子荧光光度法等,火焰法需加增感剂、去溶剂等,而石墨炉法则需使用不同的基体改进剂(表 2),操作繁琐,分析成本又进一步增加。

2 建 议

2.1 统一制备样品

由于分析不同项目对样品制备粒度要求不同,同一份样品分析多种元素组分,则要制备多份样品,不利于分析工作效率。现有国家有证参考物质,如稻谷、菠菜等样品处理粒度基本上为 80 目(油脂性样品 60 目),因而笔者建议分析人员可不必拘于标准方法,将籽实类样品统一制备为 80 目,植物根茎叶类等可干燥制备为 80 目(如方便的话),也可打成匀浆分析,但需同时分析测定样品的水分。冷冻样品取样分析时也需同时测定样品含水率。

2.2 整合元素分析方法,做到数据可比、高效

目前使用微波消解、高压密闭消解或某些敞开消解体系,均可满足多元素的同时测定。技术规定中针对锌、铅、镉等元素,提出可参考 GB/T18932.12-2002 与 GB/T18932.11-2002 方法,前者用硝酸-过氧化氢在聚四氟乙烯消化罐或微波消化罐内消化分解样品,原子吸收光谱法测定钾、钠、钙、镁、铁、

铜、锰、铬、铅、镉含量;后者则使用与前者相同的消解方法,电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定蜂蜜中 K、P、Fe、Ca、Zn、Al、Na、Mg、B、Mn、Cu、Ba、Ti、V、Ni、Co、Cr。李芳等人研究了利用 HNO₃-HClO₄-HF 处理土壤、沉积物和植物样品,端视与侧视观测方式相结合,多元光谱拟合(MSF)校正光谱干扰,同时测定了土壤、沉积物和植物中 Al、Ca、K、Mg、Na、Fe、Ti、As、Cd、Co、Cu、Mn、Mo、Ni、P、Pb、V、Zn 共 18 个常量、微量元素,蔬菜实际样品回收率在 87.8%~104% 范围,相对标准偏差为 0.26%~3.66%。

吴建之等对植物标样中 19 种元素测定的五种前处理方法进行了比较,比较后发现干灰化后可测定铅、锌等 13 种元素,而硝酸-硫酸-高氯酸消解体系则可测定铅、锌、铜、硼 4 种元素等,其他比较详见表 4。对于无压力罐和微波消解处理设备的实验室是一种较好的选择。

表 4 植物标样 19 种元素测定前处理方法比较表

测定方法	测定元素
干灰化	K、Na、Ca、Mg、Fe、P、Sr、Mn、Zn、V、Pb、Ba、B
HNO ₃ -H ₂ SO ₄ -HClO ₄	K、Na、Ca、Mg、Fe、P、Sr、Mn、Zn、V、Cu、Pb、Ba、B
HNO ₃ -H ₂ SO ₄ -HClO ₄ -HF	K、Na、Ca、Mg、Fe、P、Sr、Mn、Zn、V、Cu、Ti
H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂	K、Na、Ca、Mg、Fe、P、Sr、Mn、Zn、V、Cu、Ti、B
灰化-碱熔(NaOH)	Si、Al

王小平也认为不同分解方法对 ICP-AES 法测定植物样品中元素含量有影响,为此他比较了四种不同的分解方法处理植物标准参考物质 SRM1573a(西红柿叶)和 SRM1575(松针),然后用 ICP-AES 法测定了样品中 Al、B、Ba、Ca、Cu、Fe、K、La、Mg、Mn、Na、P、Pb、Sr、Ti 和 Zn 等元素的含量。4 种消解方法分别为 HNO₃-HClO₄ 法、HNO₃-H₂O₂-HF-HClO₄ 法、450℃ 灰化-HNO₃-HF 法及 500℃ 灰化-HNO₃-HF 法。结果表明:用氢氟酸除去样品基体中的 Si 至关重要;4 种分解方法中方法 2 最优,对于大多数元素均能给出较为准确的分析结果,值得推广;但测定 B 时宜采用方法 1,测定 Pb 时宜采用方法 4。

各实验室可根据各自仪器设备,选择合适的分

析方法,对植物中铜、铅、锌、镉等同时分析,在提高工作效率的同时,又能很好的满足土壤质量状况调查的要求。上述方法的引用,形成了简便高效的多元分析体系,不仅能提高环境分析监测能力,也可提高检测分析效率;同时可降低样品分析成本。

2.3 目前国内较新的无机砷分析方法

有关砷形态分析的方法研究较多,在分离方面有气相色谱分离技术、液相色谱分离技术,后者用于砷的形态分析较前者有许多优势;后续检测技术有火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、原子发射光谱法、等离子体发射光谱法及等离子体质谱法等,但这些仪器设备价格较贵,不利于方法的普及。国内原子荧光分析技术起步早,原子荧光法以其灵敏度高的优势用于测定汞、砷总量等,目前已有国内厂商开发的有关形态分析的商品化仪器,有关无机砷新的检测方法也有研究并公开发表,尽管这些研究多数针对海产品中砷形态分析测试,但对植物样品分析有一定的借鉴作用。韦昌金等人利用原子荧光形态分析仪测定了海藻中无机砷,文中使用甲醇提取、等度淋洗分离无机砷及有机砷,原子荧光法分析测定。闫军等人对 HPLC—HGAFS 联用技术

测定海产品中无机砷做了初步研究,以上研究关注的重点均为海产品中无机砷,对植物样品中无机砷实际研究较少。环境监测系统单位应借此次调查机会,借鉴海产品中无机砷的测定方法,研究开发出农产品中无机砷的分析方法,以此做到监测数据可比。

参考文献:

- [1] GB/T5009.13-2003 食品卫生检验方法·食品中铜的测定[S].
- [2] GB/T5009.138-2003 食品卫生检验方法·食品中镍的测定[S].
- [3] GB/T5009.11-2003 食品卫生检验方法·食品中总砷及无机砷的测定[S].
- [4] GB/T5009.12-2003 食品卫生检验方法·食品中铅的测定[S].
- [5] 韦昌金,徐浩,刘霁欣等. 原子荧光形态分析仪测定海藻中无机砷[S]. 农业质量标准,2007(增刊):43-47.
- [6] GB/T18932.12-2002 蜂蜜中钾、钠、钙、镁、铁、铜、锰、铬、铅、镉含量的测定方法 原子吸收光谱法[S].
- [7] GB/T18932.11-2002 蜂蜜中钾、磷、铁、钙、锌、铝、钠、镁、硼、锰、铜、钡、钛、钒、镍、钴、铬含量的测定方法 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法[S].

A preliminary discussion on analysis method for inorganic elements used in agricultural products

CHEN Su-lan, HU Guan-jiu

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036, China)

Abstract: The analysis method for inorganic elements used in the agricultural products were discussed, the monitoring methods for elements which were more reasonable, quick and accurate were proposed, and the methods for efficiency elements were suggested. Some related proposals were advanced in terms of the analysis of some element forms.

Keywords: Farm produce; Investigation of pollution situation; Elements; Analysis and testing technology