

北京部分地区粮食作物和土壤中重金属分布研究

朱平丽

西安理工大学

分类号	
UDC	
密 级	
学 号	1008170120

西安理工大学

硕士学位论文

北京部分地区粮食作物和土壤中重金属分布研究

朱平丽

学 科 门 类: 工 学

学 科 名 称: 应用化学

指 导 教 师: 姚秉华 教授

申 请 日 期: 2013 年 6 月

独创性声明

本人所呈交的学位论文是在导师指导下进行的研究工作及取得的成果。尽我所知，除特别加以标注的地方外，论文中不包含其他人的研究成果。与我一同工作的同志对本人的研究工作和成果的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并已致谢。

本论文及其相关资料若有不实之处，由本人承担一切相关责任。

论文作者签名：米平刚 2013年 6月 19日

学位论文使用授权

本人作为学位论文作者了解并愿意遵守学校有关保留、使用学位论文的规定，即：在导师指导下创作完成的学位论文的知识产权归西安理工大学所有，本人今后在使用或发表该论文涉及的研究内容时，会注明西安理工大学。西安理工大学拥有学位论文的如下使用权，包括：学校可以保存学位论文；可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文；可以查阅或借阅。本人授权西安理工大学对学位论文全部内容编入公开的数据库进行检索。本学位论文全部或部分内容的公布（包括刊登）授权西安理工大学研究生学院办理。

经过学校保密办公室确定密级的涉密学位论文，按照相关保密规定执行；需要进行技术保密的学位论文，按照《西安理工大学学位论文技术保密申请表》内容进行保密（附《西安理工大学学位论文技术保密申请表》）。

保密的学位论文在解密后，适用本授权。

论文作者签名：米平刚 导师签名：张新 2013年 6月 19日

论文题目：北京部分地区粮食作物和土壤中重金属分布研究

学科名称：应用化学

研 究 生：朱平丽

签名：_____

指导教师：姚秉华 教授

签名：_____

摘 要

金属元素作为酶的核心，对生理活动起到调节作用。国家 GB 2762—2005 食品中污染物限量将铅、镉、汞、砷、铬、铝、硒和稀土纳入食品污染物管理，并制定了相应的限量要求；国际食品法典委员会（CAC）将铅、镉、砷、汞、甲基汞、锡等纳入食品污染物管理。我国只对粮食作物中的重金属总量铅、镉、砷、汞、铬的作了规定，如铅的限量标准在 0.2 或 0.4mg/kg，汞的限量标准在 0.02mg/kg 以下，总砷的标准限量在 0.7mg/kg 以下，镉的标准限量在 0.05mg/kg 或 0.2mg/kg 以下，铬的限量标准在 1.0mg/kg 以下。

本论文主要工作如下：

1、研究了北京部分地区（如房山、大兴、顺义、石景山、门头沟、昌平、密云和怀柔）小麦、玉米、大豆以及土壤样品的制备，根据样品的特点和重金属的性质，分别建立了农作物样品中铅、镉、铜、锌分析的湿法消解样品处理方法、微波消解方法、干法灰化方法；农作物样品中汞、砷、硒的湿法消解方法和微波消解方法；土壤中铅、铜、镉、锌总量测定的消解处理方法；土壤中铬总量测定的消解处理方法以及土壤中铅、铬、镉、砷、汞、铜、锌的微波消解处理方法。

2、以北京部分地区为考察对象，采用本文建立的样品处理方法，分别建立了粮食作物和土壤样品中各种重金属同时测定的电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）分析新方法，并对测量结果进行了分析和评价。实验结果表明，粮食作物中铅含量 0.01~0.1mg/kg、汞含量 0.001~0.006mg/kg、铬含量 0.19~0.5mg/kg、镉含量 0.02~0.047mg/kg、砷含量 0.003~0.068mg/kg、锌含量 23.64~60.27mg/kg、铜含量 1.21~10.25mg/kg 以及锰含量 3.13~44.40mg/kg 之间。北京郊区土壤中铅的含量 20.68~28.65mg/kg、铬的含量 59.09~62.67mg/kg、镉的含量 0.14~0.42mg/kg、汞的含量 0.056~0.089mg/kg 以及砷的含量 8.23~9.90mg/kg。由此发现，采样的这些地区粮食作物和土壤重金属总量都没有超过限量标准，各区域土壤中重金属含量相差不大，只是不同的粮食作物中各种重金属富集的程度不同，如玉米中锌、锰、铜的含量要低于小麦和大豆；而大豆中镉的含量要略高于小麦和玉米，铅、汞、砷这三种元素各农产品中差别不太大。

3、采用色谱分离和质谱检测相结合，分别研究了砷、汞、硒三种元素在粮食作物中的存在形态，并建立了这三种元素的形态分析方法。实验结果证明，各种形态的砷、汞、硒的提取率都超过 67%。北京地区中小麦、大豆、玉米中无机砷含量极低，远远小于国家限量标准。在砷的形态提取过程中发现三价砷和五价砷有相互转化的现象，但它们的总量是比较稳定的，所以最终以三价砷和五价砷的加和无机砷的表示方式给出。各种形态的砷加标回收率在 57.1%~108.9%。汞的提取形式，是以硫脲和盐酸为提取液，以这样方式提取的汞的形态不易发生改变，并且提取效率较高。北京地区粮食作物中几乎没有甲基汞存在，汞的各个形态加标回收率在 67.2%~119.4%。硒的形态分析柱采用戴安的阴离子分析柱 AS11，不同形态的硒实现了基线分离分开，流动相使用碳酸氢铵。硒的加标回收率在 66.8%~126.8%。定量分析的校准曲线相关系数都大于 0.999。

关键词：农作物；粮食；土壤；重金属；形态分析

**Title: DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN FOOD CROPS AND SOIL
IN SOME AREAS OF BEIJING**

Major: Applied Chemistry

Name: Pingli ZHU

Signature: _____

Supervisor: Prof. Binghua YAO

Signature: _____

Abstract

Metal elements act as core of enzyme, which can adjust biological activities. The elements such as lead, cadmium, mercury, arsenic, chromium, aluminum, selenium, rare earth elements and their minimum limit are documented in GB 2762-2005. The Codex Alimentarius Commission also regulates lead, cadmium, arsenic, mercury, methyl mercury, tin as food contaminants. In China, lead, cadmium, arsenic, mercury and chromium in food crops are regulated, for instance, the minimum limit of lead is 0.2 or 0.4 mg/kg, the minimum limit of mercury is 0.02 mg/kg, the minimum limit of total mercury is 0.7 mg/kg, the minimum limit of cadmium is 0.05 mg/kg or 0.2 mg/kg and the minimum limit of chromium is 1.0 mg/kg.

The main work of this thesis is as follows:

1. The preparation of wheat, corn, soybean and soil samples in some areas of Beijing (Fangshan, Daxing, Shunyi, Shijing Shan, Mentou Gou, Changping, Miyun and Huairou) was studied. According to the characteristics of the samples and the properties of the heavy metals, the pretreatment methods of lead, cadmium, copper and zinc in food crops are established, such as wet digestion, microwave digestion and dry ashing methods. The pretreatment methods of mercury, arsenic and selenium in food crops are established, such as wet digestion and microwave digestion. The digestion method for lead, copper, cadmium, zinc and the total chromium in soils, and the microwave digestion method for lead, chromium, cadmium, arsenic, mercury, copper, zinc in soils are established.

2. In some areas of Beijing as the object of investigation, using the established sample treatment methods, the ICP-MS method for the determination of heavy metals in food crops and soils are established, and the results were evaluated. The results show that the lead content is 0.01-0.1 mg/kg, the mercury content is 0.001-0.006 mg/kg, the chromium content is 0.19-0.5 mg/kg, the cadmium content is 0.02-0.047 mg/kg, the arsenic content is 0.003-0.068 mg/kg, the zinc content is 23.64-60.27 mg/kg, the copper content is 1.21-10.25 mg/kg and the manganese content is 3.13~44.40 mg/kg in the food crops. The heavy metal contents in the soil of the

suburb of Beijing are as follows: the lead content is 20.68-28.65 mg/kg, the chromium content is 59.09-62.67 mg/kg, the cadmium content is 0.14-0.42 mg/kg, the mercury content is 0.056-0.089 mg/kg and the arsenic content is 8.23-9.90 mg/kg. The results indicate that the heavy metal in these food crops and soil are under the limits and the differences between the heavy metals in different soil samples are small. The content of heavy metal in food crops are different, for instance, the content of zinc, manganese and copper in corn are lower than wheat and soybean, the content of cadmium in soybean is higher than wheat and corn, and the content of lead, mercury and arsenic in the three crops are similar.

3. The existing form of arsenic, mercury and selenium in the food crops were studied using chromatography separation and mass determination, and the analysis method of the three elements were established. The results indicated that the extracting rate of each exiting form of arsenic, mercury and selenium are exceeded than 67%. The inorganic arsenic of wheat, soybean and corn in the areas of Beijing are lower than its limit. During the extracting of arsenic experiment, the As^{3+} and As^{5+} can be change into each other, but the total content are stable. So the existing form of arsenic is As^{3+} , As^{5+} and inorganic arsenic. The extracting of mercury, the thiourea and HCl are used as extracting solution. Using this extracting method, the form of mercury could not change and the extracting rate are high. The methyl mercury is not in the food crops of Beijing areas. The recovery rate of the existing form of mercury is from 67.2 % to 119.4 %. The separation of different existing form of selenium is achieved using AS11 column and Ammonium bicarbonate mobile phase. The recovery rate of selenium is from 66.8 % to 126.8 %. The correlation coefficient for the calibration curve was better than 0.999.

Key words: food crops; food; soil; heavy metals; existing form analysis

目 录

1 绪 论	1
1.1 研究目的及意义	3
1.2 国内外研究进展	2
1.2.1 重金属对人体的危害	2
1.2.2 农作物中重金属的测定方法	4
1.3 本文的主要研究内容	9
2. 北京部分地区粮食作物和土壤中重金属含量的测定	11
2.1 引言	11
2.2 实验部分	12
2.2.1 仪器和试剂	12
2.2.2 样品的制备	12
2.2.3 样品的前处理	13
2.2.4 土壤中铅、铜、镉、锌总量测定的消解处理	14
2.2.5 土壤中铬总量测定的消解处理	14
2.2.6 土壤中铅、铬、镉、砷、汞、铜、锌的微波消解处理	14
2.2.7 仪器条件的选择	14
b.ICP-MS 的优化图	15
2.3 分析结果	17
2.3.1 粮食作物样品中重金属总量分析	17
2.3.2 土壤样品中重金属总量分析	19
3 粮食作物和土壤中砷的形态分析	21
3.1 引言	21
3.2 实验部分	21
3.2.1 试剂与仪器	21
3.2.2 实际样品的前处理	22
3.3 结果与讨论	22
3.3.1 前处理方法的选择	22
3.3.2 水煎次数和提取试剂的选择	24
3.3.3 粮食作物中形态砷的分析	25
3.3.4 土壤中形态砷分析	34
4 粮食作物中汞的形态分析	37
4.1 引言	37

4.2 实验部分	37
4.2.1 试剂与仪器	37
4.2.2 实际样品的前处理	37
4.2.2 实际样品测试情况	40
4.3 小 结	44
5 粮食作物中硒的形态分析	47
5.1 引言	47
5.2 实验部分	47
5.2.1 试剂与仪器	47
5.2.2 流动相的选择	48
5.2.3 ICP-MS 条件的选择	49
5.2.4 样品前处理	49
5.2.5 方法的回收率和精密度	50
6 结论与建议	55
6.1 结论	55
6.2 建议	56
致 谢	57
参考文献:	59

1 绪 论

1.1 研究目的及意义

由于重金属在自然界广泛存在,随着科技的进步和工农业生产的飞速发展,人类对自然资源的过度开采和使用,加剧了重金属对农业生产环境的污染。《2011 中国环境状况公报》指出“随着农村经济社会的快速发展,农业产业化、城乡一体化进程的不断加快,农村和农业污染物排放量大,农村环境形势严峻。突出表现为部分地区农村生活污染加剧,畜禽养殖污染严重,工业和城市污染向农村转移。”因此,农业环境污染带来的农产品质量安全问题一直受到高度关注^[1-4]。

重金属一般指相对密度在 5 以上的金属^[5]。重金属包括金、银、铜、汞、镉、铬等约 45 种元素,由于化学性状相似,砷元素也通常被归于重金属一类。重金属物质并非都具有毒性,如锰、铜、锌等是生命活动必需的微量元素,只有在过量食用后才会危害人体健康。目前,国际上公认影响比较大、毒性较高的重金属有 5 种,即汞、镉、铅、铬、砷。这些有毒重金属类物质进入人体后,不易排出或者分解,达到一定浓度后,会危害人体健康。导致农产品重金属含量超标的原因,主要是种植环境的污染。个别地区工矿企业环保措施不到位,长期大量排污,使土壤重金属含量严重超标,在这种土壤上种植的农产品,就有出现重金属含量超标的可能。

人体中的不同重金属元素对人体的作用不同,有些是人体发育必须的元素,有些是非必需的,有些是有害的。体内缺乏某些元素时会引起机体的正常代谢,当摄入过量时会产生毒害作用。人们在长期食用有毒有害、有机农药污染的食品后,重金属和有机农药就会在体内慢慢的积累,引起人身体内重金属或有机农药中毒。土壤中的重金属主要来自于经污水灌溉、污泥、城市垃圾、工业上的废水、废气、废渣未经处理就任意的排放、汽车尾气以及肥料、地膜等农业化学投入品的大量使用。造成土壤和大气中汞、镉、铅、砷、铬等重金属元素及其化合物的累积,进而造成食品重金属含量的增加或超标。大气中的重金属主要来源于煤、石油、天然气等燃料的燃烧,冶金、建筑材料等行业生产所产生的气体和粉尘,汽车尾气的排放。这些气体和粉尘中的重金属离子进入大气中,经过自然沉降和降水进入土壤。农业上施用的农药和化肥是造成食品污染的另一渠道。磷肥含有镉,其施用面广而且量大,可造成土壤、作物和食品的严重污染。另外垃圾肥的使用量超过 150t/hm² 时,也会造成重金属在土壤中的积累^[6]。重金属在农作物通过根系从土壤中吸收并富集重金属,也可通过叶片从大气中吸收气态或尘态铅和汞等重金属元素。有报道,汽车尾气中 Pb 污染导致蔬菜中 Pb 含量过高。作物中积累的重金属可通过食物链进入人体,给人们健康带来潜在危害。另外有机汞农药中含苯基汞和烷氧基汞,在体内会分解成

无机汞化合物。虽然目前国内外都已禁止生产和使用有机汞农药,除拌种常用的醋酸苯汞、氯化乙基汞外,但过去大量使用残留在土壤环境中含汞农药仍不容忽视,还有民间剩余的农药,仍在间断性使用。因此,研究农产品中重金属的含量,并进行形态分析,建立有效地快速测定方法,不仅对控制农产品质量安全具有重要现实意义,而且对农产品产地的土壤重金属污染状况进行评价具有重要指导意义。

近年来随着工业的飞速发展,化肥、农药的大量使用,大气受到工业废气、汽车尾气污染,工业和生活污水的随意排放,不同地区环境受到不同程度的影响,导致不同地区或同一地区的不同地方土壤、水、大气中重金属含量有明显不同,以至于不同地区的农作物重金属的含量不同。如平原地区和山区农产品重金属的含量不同,公路两旁和离公路较远的地方某些重金属含量如铅的含量有显著的不同。工业区和非工业区重金属含量也有明显的差别。北京位于华北平原的西北部,从西北到东南依次是山地、丘陵、岗台、冲积平原分布。北京周边的八个郊区,房山、昌平、延庆、怀柔、密云、门头沟、石景山属于山区,大兴、通州、顺义属于平原地区。如果按照工业区和非工业区分类,房山、顺义、大兴、昌平等属于工业区。北京农作物的种植类型分为菜地、果园、粮田和经济作物等。本文就北京郊区的不同区域农产品中粮食中的重金属的总量以及砷、汞、硒的不同形态进行研究,建立重金属及其形态同时测定新方法,并将测定结果与土壤中重金属含量进行对比,从而相应地区农作物被污染的程度,为有效控制重金属污染提供科学依据。

1.2 国内外研究进展

认识农产品中的重金属污染程度,需要视具体情况而定。有时土壤重金属超标,但农作物并不超标,原因是重金属元素在环境中比较稳定,难以降解,且迁移能力也较差。不同的重金属向农作物的迁移规律是不尽相同的。同时重金属向作物的迁移活性也受到土壤性质的影响,如在酸性土壤中,重金属的活性就会增强,作物转化率也会提高^[7]。因此,南方的土壤相对于北方,引起产品污染的概率会高一些。因此,并不是环境中的重金属含量越高,农产品中的重金属污染程度也越高,研究不同地区的土壤特点和植物特性,对于指导本地区农业生产具有极其重要的意义。

1.2.1 重金属对人体的危害

目前,国际上公认影响较大、毒性较高的重金属有5种,即汞、镉、铅、铬、砷。这些有毒重金属类物质进入人体后,不易排出或者分解,达到一定浓度后,会危害人体健康。

铅是元素周期表第Ⅳ主族元素,铅的单质是银灰色的软金属。铅通过呼吸道和消化道进入人体中。铅不是人体必须的微量元素,但是是人体经常存在的元素之一。铅通常是以蒸汽、烟尘和粉尘的形式进入,一般来说吸入的70%~75%铅仍随呼气排出,只有30%~

35%的铅留在体内^[8]。铅进入人体后，一部分经胆汁排出肠外，经粪便带出体外；另外一部分进入血液，随着血液的流动分布在人体各个组织里，进入血液的铅形成二盐基磷酸铅及蛋白质结合物，然后被送到肝、肾、肺、脑中，尤其在肝肾中浓度最高，随后以不溶于水的磷酸铅的形式沉淀积聚在骨骼和头发处。铅进入人体后，对机体的影响是全身性的和多系统的。

汞是一种对人类和高等生物具有危害的有毒元素之一。因汞具有持久性、易迁移性、高度的生物富集性和高生物毒性等特点，对人类健康和生态环境构成很大危害。它可以通过呼吸道、食道和皮肤进入人体内并引起人体汞中毒。汞的不同形态毒性差别很大。有机汞的毒性大于无机汞的毒性，尤其是有机汞中甲基汞的毒性最大，乙基汞的毒性虽然不如甲基汞大，但它环境中也会存在，并且甲基汞和乙基汞均是脂溶性的，容易被生物体所吸收。无论哪种形式的汞通过皮肤、食道、呼吸道进入生物体后，在一定条件下都可转化为剧毒的甲基汞。并且汞在人体内不容易被排出，即使是少剂量也可累积中毒。

砷是一种非金属，但由于其许多理化性质类似于金属，故常称其为类金属。砷的化合物包括无机砷和有机砷。长期低剂量摄入砷化物达一定程度，会导致慢性砷中毒，引起神经衰弱症候群等。As（III）的溶解度较大，易吸入血液中，从而不容易排出体外。而 As（V）中毒症状缓慢，但在人体内先被还原为 As（III）后，中毒症状明显。一般正常人每日尿砷含量为 0.170 $\mu\text{g/L}$ ，如果超过 1~2 $\mu\text{g/L}$ 时，就被认为有砷接触史，当接近 8 $\mu\text{g/L}$ 时，则表示为砷中毒。因此，从安全性考虑，粮食中对砷的形态检测方法的制定是迫切需要的。

铬是人体必须的 14 种微量元素之一。六价铬为剧毒致癌物质，如果人长时间食入会发生肾衰竭，极易发生癌症。铬盐在现在的皮革工业中常被用来做皮革柔软剂，因此靠近皮革工业区某些蔬菜基地区域表层土壤综合污染指数在 3.6~5.04 mg/kg 之间，Cr 含量在 156.98~1258.95 mg/kg 之间。有些农户在江边种植农产品，例如豌豆、蚕豆和苋菜(298)等铬含量达到 2.8~7.2 mg/kg 。另外，有些玩具和家电中常有六价铬存在，在玩具工厂附件的土壤中铬的含量也会增高。从而导致附近的农作物中铬的含量也会增高。

镉在自然界中常用锌、铜、锰等矿并存，分布很广但含量极小。不同的土壤中同一农作物对镉的吸收系数不同。曹仁林等对不同土壤中对镉的吸收做了研究，发现农作物对镉的吸收不仅与土壤有关，还与土壤的 PH 值、地理环境、气候、元素组合与含量比例等有关。镉进入人体后在生物体内蓄积，且半衰期较长，进入人体后在体内慢慢沉积在体内，造成镉慢慢中毒。据权威机构统计，全世界每年向环境中释放的镉达 3 万吨左右，其中 82%至 94%的镉会进入到土壤中。科学研究证实，土壤中镉超标，可能对农作物和人体都带来危害。有关部门在制定环境质量标准时，就需要充分考虑镉对植物生长产生毒害作用的阈值，以及对人体健康产生危害的阈值。

硒是人体必需的微量元素之一，在体内充当含硒酶的活动中心，在众多硒的形态中，硒化氢的毒性最大，亚硒酸的毒性略大于硒酸，而有机硒的毒性大约是无机硒的一半。

目前,流行的富硒食品有富硒食用菌、富硒茶叶、富硒大米、富硒鸡蛋、富硒牛奶及富硒茶以及富硒酵母片等[9]。硒酸盐在土壤中含量很少,然而在碱性和干旱土壤中,它是主要的存在形态,具有较高的溶解度,易被植物吸收利用,在土壤中还原为亚硒酸盐,植物的硒毒主要是吸收硒酸盐所致。而无机硒在人体内不仅不易被人体吸收,而且还易于破坏体内的维生素。因此研究硒的总量及硒的形态有重要意义。

锰是人体必须的14种微量元素之一,灌溉水中锰浓度1~10 mg/L对豆类有害;达5 mg/L对橙和柑桔幼苗有致毒作用;锰浓度5~10 mg/L对西红柿有致毒作用;锰浓度10~25 mg/L对大豆和亚麻有致毒作用。

铜是植物必需的微量元素。铜可促进铁的吸收、运输及利用,因此贫血也与缺铜有关;铜与骨骼及胶原组织关系密切,可促进生长发育;铜还能影响到内分泌和神经系统的功能;缺铜有碍智力发育等。铜是植物中重金属中毒性最高者,植物吸收铜离子后,固定于根部皮层,影响养分吸收。铜含量过高或过低都会对植物造成危害,抑制植物的正常生长。如幼叶尖端干枯,叶片脱落等。铜浓度太高会影响植物的生长发育,推迟生育期,造成果实不饱满。作物受害的程度,一般是随农业环境中铜的含量的增加而加重。铜被作物吸收后,以根部分布的最多,茎叶次之,籽粒中最少。

锌是植物生长必需的微量元素。锌是作物生长中不可缺少的元素。它参与植物的光合、呼吸、氮代谢、激素合成、植物生长等,在作物生长过程中起着不可代替的作用。锌可以间接影响植物生长素的形成,在缺锌的土壤里,作物生长常常受到抑制,并出现各种病症。含锌废水灌溉农作物,锌可以在土壤内累积,并能富集。土壤里含锌过高时,主要伤害作物的根系,使根的生长受到阻碍,表现在植物叶子呈黄绿色,并逐渐萎黄,而且分蘖少,茎短。植物缺锌会出现“小叶病”,或叶子变色,主要症状是叶子受影响,不同的植物植物病变的症状不一样。如小麦缺锌,会影响径、叶等生长发育,植株生育期推迟。被吸收的锌主要积蓄在植物的根部,也有一部分向茎叶中转移。锌在植物体内的移动性居于中等水平,向籽实中的转移不如镉。我国规定灌溉水中锌及其化合物的含量为不超过2.0 mg/L。

1.2.2 农作物中重金属的测定方法

通常认可的农作物中重金属测定方法有:紫外分光光度法(UV)、原子吸收法(AAS)、原子荧光法(AFS)、电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)、X荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)。电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES),是一种多元素分析方法,不仅分析速度快,并且检出限较低,尤其是ICP-MS分析法,可检测ppt含量的重金属离子。但对与大多数用户而言,仪器成本较高,测定大多数采用原子吸收法(AAS),但是原子吸收法一次只能测定一个元素,测定速度较慢。也有的采用X荧光光谱(XRF)分析,优点是无损检测,可直接分析成品,不需要复杂的前处理,可直接分析成品,但检测精度和重复性不如光谱法,可做为一种半

定量分析。最新流行的检测方法--阳极溶出法，检测速度快，数值准确，可用于现场等环境应急检测。

a.分光光度法

分光光度分析有两种，一种是利用物质本身对紫外及可见光的吸收进行测定；另一种是生成有色化合物，即“显色”，然后测定。虽然不少无机离子在紫外和可见光区有吸收，但因一般强度较弱，所以直接用于定量分析的较少。加入显色剂使待测物质转化为在紫外和可见光区有吸收的化合物来进行光度测定，这是目前应用最广泛的测试手段。显色剂分为无机显色剂和有机显色剂，而以有机显色剂使用较多。大多当数有机显色剂本身为有色化合物，与金属离子反应生成的化合物一般是稳定的螯合物。显色反应的选择性和灵敏度都较高。有些有色螯合物易溶于有机溶剂，可进行萃取浸提后比色检测。近年来形成多元配合物的显色体系受到关注。多元配合物的指三个或三个以上组分形成的配合物。利用多元配合物的形成可提高分光光度测定的灵敏度，改善分析特性。显色剂在前处理萃取和检测比色方面的选择和使用是近年来分光光度法的重要研究课题。

李付惠等[10]通过对云威灵药材生药学、内在质量方面的研究，最终建立规范性的云威灵药材质量标准草案。用紫外可见分光光度法进行重金属含量测定，对云威灵药材重金属含量的控制进行全面的质量监控。但是分光光度法测定过程中前处理需要的试剂较多，前处理过程复杂。

b.原子吸收光谱法

2004 年曹小勇等^[11]用原子吸收分光光度法测定了 3 种中成药中铜铅砷汞的含量。2009 年张月秋等^[12]建立了原子吸收光谱测定方法测定化妆品中有害重金属。用 DDTC-APDC 络合铅、镉、镍、铜、砷，经 MIBK-正己烷萃取进步浓缩，采用空气-乙炔火焰原子吸收分光光度法测定铅、镉、镍、铜、砷的含量。5 种重金属元素的线性关系、精密度和回收率均满足测定要求。考察了化妆品中重金属的前处理方法，结果令人满意。Nowka 等[13]用 SS-GFAAS 法无需要前处理，直接把化妆品样品研磨成 100 目以下的固体粉末，。固体样品（进样量为 0.031~0.686 mg）利用该原子吸收光谱仪有机机械进样系统和微量分析天平，用一个优化的石墨平台作为样品舟，而进入原子化器。直接测定重金属极好地解决了基体复杂等问题。采用氘灯扣背景方式和横向加热石墨炉原子化器用来进行重金属分析。用标准加入法进行校正。另外，还讨论了与信号变形相关的问题，如：杂峰、拖尾或平头峰及解决方法。也讨论了在实际测定中固体样品均匀性对实验精度和准确度的影响。将 SS-GFAAS 法的实验结果和其他方法进行了比较，如：X 射线荧光光谱法（XRF），微波消解样品处理火焰原子吸收光谱法。

2007 年孙楠等^[14]用原子吸收法测定了中药中 6 中重金属的残留量。用微波消解法对样品进行前处理，相对于传统的干法消解和湿法消解样品，此法是密闭消解，对于易挥发元素更适合，并且相对于干法消解和湿法消解，消解时间更短，更方便。Pb、Cd、Sb 含量比较低的重金属采用了石墨炉原子吸收法，而 Cu 采用了火焰法，As 采用了氢化物和

石墨炉联用的方法, Hg 采用了冷汞原子蒸气法。该方法的回收率在 79.0%~125.8%之间, 方法比较简单, 易操作。

c. 原子荧光法(AFS)

1969 年 Holak 把经典的砷化氢发生反应与原子光谱相结合, 建立了氢化物发生—原子光谱分析的联用技术。此方法是在一定的反应条件下, 利用某些元素能产生初生态的氢作还原剂或者发生化学反应, 将样品溶液中的分析元素还原成挥发性的共价氢化物, 借助载气流将其导入原子光谱分析系统进行定量测定。1972 年, Braman 等人首次采用 NaBH_4 代替金属作为还原剂发生了 AsH_3 和 SbH_3 , 进行直流辉光光谱测定。 NaBH_4 —酸体系比金属—酸还原体系有较大改善, 在还原能力、反应速度、自动化操作、干扰程度以及适应元素数目等诸多方面表现出极大的优越性。1974 年, Tsujii 和 Kuga, 又将氢化物技术和无色散原子荧光光谱技术结合, 建立了氢化物发生-无色散原子荧光光谱分析技术 (HG-AFS)。20 世纪 70 年代, 我国一批专家学者致力于原子荧光的理论和应用研究。西北大学杜文虎、上海冶金研究所、西北有色地质研究院郭小伟等均作出了贡献。尤其郭小伟致力于氢化物发生(HG)与原子荧光(AFS)的联用技术研究, 取得了杰出成就, 成为我国原子荧光商品仪器的奠基人。后来郭小伟把反应条件改为在氯化物体系中进行测定, 把原来的原子荧光技术 (HG-AFS) 发展为化学蒸汽发生原子荧光分析技术 (CVG-AFS)。目前的氢化物分析技术分为三种, 即间断法、连续流动注射法、连续流动注射法。目前原子荧光法在食品、环境、医药、农业、轻工业、及地矿业等行业中建立了多个国家标准方法。

成红砚等^[15]用原子荧光光度法测定了炉甘石中砷、汞的含量。何柳艳^[16]利用原子吸收分光光谱法和原子荧光光谱法对广西不同产地和不同品种芒果叶中的主要重金属(Pb、As、Hg)进行测定研究。他们采用火焰原子吸收光谱法对样品中的铅进行测定, 色谱条件: 波长 283.3 nm, 灯电流 8 mA, 空气流量 8 L / min; 采用氢化物原子荧光光度法对样品中的砷进行测定, 色谱条件: 光电倍增管电压 400V, 原子化器高度 7 mm, 载气(氩气)流速 600 mL / min; 采用原子荧光光谱法(AFS)对样品中的汞进行测定, 色谱条件: 光电倍增管电压 240V, 原子化器高度 8mm, 载气(氩气)流速 500 mL / min。

d. 电化学伏安方法

阳极溶出伏安法是将恒电位电解富集与伏安法测定相结合的一种电化学分析方法。这种方法一次可连续测定多种金属离子, 而且灵敏度很高, 能测定 10^{-7} - 10^{-9} mol/L 的金属离子。此法所用仪器比较简单, 操作方便, 是一种很好的痕量分析手段。我国已经颁布了适用于化学试剂中金属杂质测定的阳极溶出伏安法国家标准。

Buffle 等^[17]用离子选择电极法技术测定法国的两个天然水样以及对这两个水样数据进行处理。发现水中无论是否含有富里酸, 都符合能斯特方程。且两次测量之差, 能与金属络合度建立对应关系, 从而可求得络合容量、络合物的平均分子量、化学计量数和条件稳定常数。

e. X 射线荧光光谱法(XRF)

X 射线是 1895 年由德国物理学家伦琴发现的。后来莫斯莱详细研究了各种元素特征 x 射线波长 λ 与原子序数 z 的关系, 只要测出了特征 X 射线的波长 λ , 即可求出产生该波长的元素, 这就是 X 射线荧光光谱定性分析方法的依据, 依靠样品对 x 射线的吸收随样品中的成分的多少变化来定量分析的一种方法。它具有分析迅速、样品前处理简单、可分析元素范围广(周期表中从 F-U 的所有元素)、谱线简单, 光谱干扰少, 试样形态多样性(液体、固体都可测定, 尤其是难溶的陶瓷、矿物、煤粉、煤渣等样品)及测定时的非破坏性等特点。它不仅用于常量元素的定性和定量分析, 而且也可进行微量元素的测定, 其检出限多数可达 10^{-6} 。与分离、富集等手段相结合, 可达 10^{-8} 。多道分析仪, 在几分钟之内可同时测定 30 多种元素的含量。X 射线荧光光谱分析的应用范围很广, 在钢铁、有色冶金、地质、材料、机械、石油化工、电子、农业、食品、环境保护等部门都被广泛使用。

晁岳建等人[18]对贵州六枝烟煤和遵义田沟烟煤, 采用浮沉试验对煤样进行密度段划分, 利用微波消解仪对样品预处理, 用原子荧光测汞仪测定了各密度段的汞含量。对两种烟煤采用空气重介质流化床(ADMFB)进行了分选试验, 对用低温灰化仪对各密度段煤样进行低温灰化后的低温灰进行 X 射线衍射分析与 X 射线荧光光谱法分析, 对高温灰进行预处理后, 用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)分析, 测定出灰中矿物成分及含量, 用于讨论去灰和脱汞的关联性。

f. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)是以等离子体为离子源的一种质谱型元素分析方法。样品由载气(氦气)在雾化器中被雾化后, 大的液滴在雾室中经过筛选也废液形式排出, 直径在一定的小液滴以气溶胶形式进入等离子体中心区, 在高温、常压下的等离子体中被去溶剂化、解离和电离, 转化成带正电荷的正离子, 经离子采集系统进入质谱仪, 通过四级杆根据不同质荷比把离子分离, 根据元素质谱峰强度测定样品中相应元素的含量。

电感耦合等离子体质谱法主要用于进行多种元素的同时测定, 并可与其他色谱分离技术联用, 进行元素价态分析。该法具有很高的灵敏度, 适用于各类样品中从痕量到微量的元素分析, 尤其是痕量重金属元素的测定。

陆翌欣等采用 ICP-MS 在不分离基体的前提下, 采用 Be、Sc、Rh、Re 为混合内标进行校正基体抑制效应和信号漂移带来的影响, 直接测定了高纯金属铌、钽中的痕量杂质元素如 Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Sb、Ba、Ce、Hf、Ta、W、Pb、Bi。并对仪器的工作条件进行了优化, 样品的加标回收率在 90.68%~120%之间, 取得了满意的结果。

温春辉[19]采用微波消解对白洋淀中的水样品进行预处理后, 用电感耦合等离子质谱法对水样中的 Pb、As、Cd、Cr、Mn、Cu、Zn、Co、Ni、Be 十种重金属元素进行检测,

检出限范围为 0.0026~0.40 微克/升,回收率在 95.21~106.8%之间,相对标准偏差小于 6.4%。电感耦合等离子体质谱法灵敏度高、检出限低、测定速度快、可多元素测定等优点,是重金属检测的一种先进技术。

g 电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)

电感耦合等离子体光谱仪法是一种多元素测定的方法,能够测定 70 多种元素。常军民等^[20]用电感耦合等离子体光谱法测定了天山花楸中的微量元素,采用硝酸和高氯酸湿法消解。同时测定天山花楸样品中 B、Ba、Cu、Sr、Ti、Zn、Mn、P、V、Ni、Mg、Ca、Co、C、Al、Fe 等多种微量元素。其相对标准偏差为 0.73%~2.2%,回收率为 93.7%~101.9%。ICP—AES 法测定简单、快速、灵敏度高、准确度高。

帕丽达·阿不力等^[21]改用硝酸—高氯酸进行消解,电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP—AES)同时测定新疆石榴皮样品中 B、Ba、Cu、Sr、Ti、Zn、Mn、P、V、Ni、Mg、Ca、Co、C、Al、Fe 等多种微量元素。其相对标准偏差为 0.38%~2.61%,回收率为 95.8%~101.3%。

h 高效液相和电感耦合等离子体质谱法联用技术

近年来,随着分析技术越来越先进,重金属测定以及定量更准确。以前对样品测定是对重金属总量测定或规定其限量,而现在越来越向着更为准确的元素的形态进行测量。而高效液相和电感耦合等离子体质谱法联用是形态分析的最佳手段。例如砷的形态至少有 34 种^[22],但是各种砷形态的毒性差异很大。亚砷酸盐(As^{3+})、砷酸盐(As^{5+})、一甲基砷(MMA)、二甲基砷(DMA)、砷甜菜碱(AsB)和砷胆碱(AsC)对实验小鼠的半数致死量(LD50)分别为 14、20、200~1800、200~2600、>10000、>6500 mg / kg^[23],而砷糖(AsS)和砷酯(AsL)通常被认为是无毒的^[24]。目前对很多种类食品中无机砷做了规定,比如鱼类、肉类、部分粮食作物等。而国家标准中采用到的国标 GB/T 23372-2009 食品中无机砷的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法^[25]。曹会兰^[26]和黄秋蝉^[27]等研究了不同形态得砷对人体的危害与防治。砷在人体内含量太高会影响人体的皮肤、肝脏、肾脏、神经系统等。

王玲梅^[28]用三氟乙酸提取水稻中的砷的形态,并比较了前处理方法。利用 HPLC-DRC-ICP-MS 技术检测了三价砷、五价砷、一甲基砷和二甲基砷,在 7min 内分离出这四种砷的形态,分析速度快。

高扬等利用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定了干海产品中砷化学形态,周瑛等^[29]利用 HLPC-ICP-MS 在食品中硒和砷形态分析进行了研究并且研究了砷和硒对生物有效性。余晶晶等^[30]利用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定浒苔中砷及砷化学形态。方军等^[31]利用 HLPC-ICP-MS 测定中药中砷的形态。滕久委等^[32]利用 HLPC-MS/MS 测定多宝鱼和紫菜中的砷甜菜碱。电感耦合等离子质谱(ICP-MS)和液相联用进行是一种非常令人满意形态检测技术,检测速度快,形态不易发生改变。从文献资料看,不同种类的样品,提取方式和效率不同,并且不同的提取液提取的形态和效率不同。

林燕奎等^[33]用液相色谱-原子荧光光谱联用监测海产品中不同形态砷的研究。原子荧光法是测定砷和汞常用的检测方法，与液相联用可以测定砷和汞的形态。

在汞的形态中，甲基汞毒性最大。目前国家标准 GB/T 17132-1997 环境甲基汞的测定^[34]是采用气相色谱法测定的。但是气相色谱法前处理复杂，需要多步萃取和净化。王征等^[35]利用高效液相和电感耦合等离子体质谱法联用 C18 反相柱和 2-巯基乙醇流动相测定水中的汞的形态，甲基汞、乙基汞和无机汞的回收率在 81.5%~102.1% 之间，检出限低，适用于形态汞检测。刘娜^[36]用同样的方法测定了模拟海水中的甲基汞、乙基汞和 Hg^{2+} ，加标回收率满意。张兰等^[37]等用 C18 反相柱和半胱氨酸盐酸盐、乙酸铵分离出甲基汞、乙基汞、二价汞离子和苯基汞，这四种汞形态的峰面积积分的精密度在 0.97%~2.13 之间。

硒的形态目前发现的有 17 种，牟仁祥等对硒的形态的方法做了综述，有荧光法、电泳法、高效液相色谱和电感耦合等离子体质谱法等，在上述提及的方法中，高效液相色谱和电感耦合等离子体质谱法联用，前处理方法简单，分析速度快。钟娜等^[38]利用高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱法联用技术用于胁迫富硒海带硒形态研究，Alltima C8 或 Alltima C18 分析柱，对比了 0.15% HCl、20 mmol/L 的乙酸铵和蛋白酶三种提取试剂对海带中亚硒酸、甲基硒代半胱氨酸、硒代蛋氨酸等的提取效率。张涛等^[39]用高同样的流动相和色谱柱分析了大米中的硒的形态，采用的 RP18 分析柱，流动相为 0.1% HFBA，采用 3 种非特异性蛋白水解酶断开蛋白链中的肽键，使之尽可能完全水解，用反相离子色谱柱和质谱联用测定大米中的硒的形态。喻宏伟等^[40]用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析生物样品中硒的形态，采用与张涛等相同的液相分析条件分离出尿液和血液中的硒代蛋氨酸、硒代胱氨酸、硒酸和亚硒酸根等硒的形态，此方法的加标回收率在 93%~117% 之间，此方法比较可靠。

1.3 本文的主要研究内容

粮食是我们生命之本，粮食的质量关系到人民健康、社会稳定和经济发展。随着人民生活水平的不断提高，科学技术的不断进步，食品行业的快速多元发展，人们对食品的质量、卫生、营养的要求越来越高。所以粮食安全问题已经成为国内外广泛关注的问题。中国是粮食大国，粮食的安全对我们尤其重要。本论文结合北京地区粮食作物的分布和种植特点，主要开展以下几方面的工作：

（1）样品的前处理研究

针对不同的农作物样品，比较不同的样品消解方法，主要建立粮食作物以及土壤中 Pb、Hg、As、Cr、Cd、Zn、Cu、Mn、Se 等金属离子测定的样品预处理方法。探讨同一消解液用于测定单个重金属及多个重金属离子同时测定的差异，尽可能在最短的时间里测定多个样品。

（2）北京地区不同区域的土壤和农作物中重金属含量的测定

研究电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）测定重金属含量的条件，通过条件优化，建立在最佳工作条件下同时测定粮食或土壤中重金属的含量。根据测定结果，分析粮食作物中重金属的含量及其分布，探讨粮食作物中重金属含量与土壤环境的关系。

（3）Hg、As、Se三种元素的形态分析

同一元素在自然界中可能有不同的存在形式，已有研究表明，有些重金属元素不同的存在形态其毒性不同。本论文主要针对Hg、As、Se三种元素的存在形态展开研究，建立不同存在形态的分离与测定方法，并考察影响测定的各种因素，优化测定条件。

2. 北京部分地区粮食作物和土壤中重金属含量的测定

2.1 引言

目前国家对粮食作物及土壤中的重金属的限量规定（GB15618-1995）中，除了砷以外对重金属的总量有规定。各重金属限量规定如表 2.1、表 2.2 和表 2.3 所示：

表 2.1 土壤环境质量标准值

土壤级别		一级	二级			三级
pH 值		自然背景	<6.5	6.5~7.5	>7.5	>6.5
砷	镉 ≤	0.20	0.30	0.30	0.60	1.0
	汞 ≤	0.15	0.30	0.50	1.0	1.5
	水田 ≤	15	30	25	20	30
	旱地 ≤	15	40	30	25	40
	农田等 ≤	35	50	100	100	400
铜	果园 ≤	—	150	200	200	400
铅	铅 ≤	35	250	300	350	500
	水田 ≤	90	250	300	350	400
	旱地 ≤	90	150	200	250	300
	锌 ≤	100	200	250	300	500
铬	镍 ≤	40	40	50	60	200
	六六六 ≤	0.05	--	0.50	--	1.0
	滴滴涕 ≤	0.05	--	0.50	--	1.0

表 2.2 无公害粮食作物中的重金属限量规定

编号	元素	限量/（mg/kg）
1	砷（以 As 计）	≤ 0.7（原粮）
2	汞（以 Hg 计）	0.02（成品粮）
3	铅（以 Pb 计）	≤ 0.4
4	铬（以 Cr 计）	≤ 1.0
5	镉（以 Cd 计）	≤ 0.2（大米）
		≤ 0.1（面粉）
		≤ 0.05（杂粮）

表 2.3 粮食作物中重金属限量规定

项 目	限 量/mg/kg)
铅 (Pb)	≤ 0.2
镉 (Cd)	
稻谷 (包括大米)、豆类	≤ 0.2
麦类 (包括小麦粉)、玉米及其他	≤ 0.1
汞 (Hg)	≤ 0.02
无机砷 (以 As 计)	
大米	≤ 0.15
小麦粉	≤ 0.1
其他	≤ 0.2

2.2 实验部分

2.2.1 仪器和试剂

本实验所用的实验仪器如下：电感耦合等离子质谱仪 (PE, 美国); 1000 μ L 移液枪 (Gilson, 法国); TE612-L 型电子天平 (德国); 容量瓶 (100 mL、50mL、25mL 和 10mL); MEA-3 型可调式电热板; MARSX 240/50 型微波炉 (美国); PHOENIX 马弗炉 (美国); CEM 微波消解仪 (美国); CEM 微波消解罐 (美国)。

本实验所用的试剂如下：硝酸 (BV-III或相当水平, 北京化学试剂研究所); 高氯酸 (优级纯或相当水平, 天津市鑫源化工有限公司); 盐酸 (分析纯或相当水平, 国药集团化学试剂有限公司); 双氧水 (分析纯或相当水平, 北京化学试剂公司); 氯化铵 (分析纯或相当水平, 国药集团化学试剂有限公司); 硫酸 (分析纯或相当水平, 国药集团化学试剂有限公司); 氢氟酸 (分析纯或相当水平, 国药集团化学试剂有限公司); 除非另有说明, 在分析中仅使用电阻率为 18.2 M Ω ·cm 的去离子水或相当纯度的水。

本实验所用的溶液：100 μ g/mL 硒标准溶液 (国家标准物质中心, GBW(E)080215); 100 μ g/mL 锡标准溶液 (国家标准物质中心, GBW(E)080546); 1000 μ g/mL 汞标准溶液 (国家标准物质中心, GBW08617)。

5 %硝酸溶液 (准确量取 50 mL 硝酸以去离子水定容至 1000 mL 容量瓶中, 混匀后备用); 5 %氯化铵 (准确称取 50g 氯化铵定容至 1000 mL 容量瓶中, 混匀后备用); 混合酸 (硝酸+高氯酸 (V/V=4+1)。取 400 mL 硝酸和 100 mL 高氯酸混合); 2 %硝酸溶液 (准确量取 20 mL 硝酸以水定容至 1000 mL 容量瓶中, 混匀后备用)。

2.2.2 样品的制备

小麦样品自然晾干、脱粒后, 混匀后用四分法缩分取 200 g 左右样品, 取 100 g 用去

离子水冲洗三遍后，自然晾干，另外 100 g 留存备用。将前面处理好的样品在 $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 环境中烘 4~5 小时至完全干燥后，经粉碎机粉碎过 20 目筛，保存在自封袋中待用。

玉米样品自然晾干、脱粒后，混匀后用四分法缩分取 200 g 左右样品，取 100g 用去离子水冲洗三遍后，自然晾干，另外 100 g 留存备用。将前面处理好的样品在 $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 环境中烘 4-5 小时至完全干燥后，经粉碎机粉碎过 20 目筛，保存在自封袋中待用。

大豆样品自然晾干、去壳后，混匀后用四分法缩分取 200 g 左右样品，取 100 g 用去离子水冲洗三遍后，自然晾干，另外 100 g 留存备用。将前面处理好的样品在 $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 环境中烘 4-5 小时至完全干燥后，经粉碎机粉碎过 20 目筛，保存在自封袋中待用。

土壤样品：为避免偶然污染，采集样品时使用多点采集的方法。在 $100\text{ m} \times 100\text{ m}$ 范围内，采集五点土壤样品混匀，样品均来自 0~20 cm 耕作层。并与自封袋中保存。土壤样品带回实验室后，去除杂质、风干，混匀后用四分法缩分获取 200 g 样品，取 100g 经研磨、过 100 目筛，保存在自封袋中待用；另外 100 g 留存备用。

2.2.3 样品的前处理

a. 农作物样品的湿法消解

称取 1g 左右样品于三角瓶中，放数粒玻璃珠，加入 10 mL~15mL 混合酸（硝酸：高氯酸=4:1），加盖浸泡过夜后，放在电热板上 $150^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 消解，若变棕黑色，再加混合酸，直至冒白烟，消化液呈无色透明或略带黄色，剩余 0.5~1mL 后，取下冷却后，转移到 10 或 25mL 的容量瓶中，用水少量多次洗涤锥形瓶，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白。

b. 农作物样品的微波消解

微波消解罐消解法：称取 0.5 g 试样（精确至 0.0001 g）（或按压力消解罐使用说明书称取试样）于聚四氟乙烯内罐，加硝酸 4~6 mL 浸泡过夜。再加过氧化氢（30 %）2 mL（总量不能超过罐容积的三分之一）。盖好内盖，旋紧外套，放入微波消解仪中按照微波消解程序消解大约 1 小时后，在箱内自然冷却至室温，放气后，将消化液转移到 10~25 mL 容量瓶中，用水少量多次洗涤罐和内盖，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白。

c. 农作物干法灰化

干法灰化：称取 1~5 g 样品（精确至 0.0001 g）（根据元素含量而定）试样于坩埚中，先低温在有温度控制的电热板上炭化至无烟，移入马弗炉 500°C 灰化 6 h~8 h 时，冷却。若个别试样灰化不完全，则加 1 mL 混合酸在电热板上加热，反复多次直到消化完全，冷却后，用硝酸（0.5 mol/L）将灰分充分溶解，把此溶液转移或过滤入（视消化后试样的盐分而定）10~25 mL 容量瓶中，用水少量多次洗涤瓷坩埚，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白。

2.2.4 土壤中铅、铜、镉、锌总量测定的消解处理

准确称取 0.5g (精确至 0.0001g) 土样于 50mL 聚四氟乙烯坩埚中, 用水湿润后加入 5mL 盐酸, 于通风橱内在有温度控制电热板上低温加热, 当蒸发至约 2mL 时, 取下稍微冷却后, 加入 5mL 硝酸, 5mL 氢氟酸, 2mL 高氯酸, 加盖后于电热板上中温加热 1 小时左右, 开盖, 保持中温继续加热除硅, 经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚白烟时, 加盖, 使黑色有机碳化物完全分解。待黑色消失后, 开盖驱赶白烟至坩埚内的液体呈粘稠状。如果消解不完全, 可再加入 2mL 硝酸, 2mL 氢氟酸, 1mL 高氯酸, 重复以上过程。当白烟再次基本冒尽且坩埚内的液体呈粘稠状时, 取下稍微冷却后, 用超纯水冲洗坩埚盖和内壁, 并加入 1mL 硝酸溶液低温溶解残渣。冷却后将溶液转移至 25mL 容量瓶中, 加入 5mL 5% 氯化铵溶液, 定容, 摇匀, 待测。

2.2.5 土壤中铬总量测定的消解处理

准确称取 0.5g (精确至 0.0001g) 土样于 50mL 聚四氟乙烯坩埚中, 用水湿润后加入 5mL 硫酸溶液 (1:1), 再加入 10mL 硝酸, 静置。待剧烈反应停止后, 加盖。于通风橱内在电热板上加热 1 小时后, 开盖, 土壤样品呈粘稠状, 加入 5mL 氢氟酸, 继续加热除硅, 经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚白烟时, 加盖, 使黑色有机碳化物完全分解。待黑色消失后, 开盖驱赶白烟至内容物呈粘稠状。如果消解不完全, 可再加入 2mL 硝酸, 2mL 氢氟酸, 1mL 高氯酸, 重复以上过程。当白烟再次基本冒尽且坩埚内液体呈粘稠状不动状时, 取下稍冷, 用超纯水冲洗坩埚盖和内壁后, 加入 3mL 盐酸溶液 (1: 1) 低温溶解残渣。冷却后将溶液转移至 25mL 容量瓶中, 加入 5mL 5% 氯化铵溶液, 定容, 摇匀, 待测。

2.2.6 土壤中铅、铬、镉、砷、汞、铜、锌的微波消解处理

准确称取 0.2g (精确至 0.0001g) 土壤样品于微波聚四氟乙烯消解罐中, 加入 4mL 硝酸和 2mL 氢氟酸, 盖上内盖, 旋紧外套, 放入微波消解仪中消解, 大约 1 小时后, 冷却后取出, 放气, 将消化液转移到 10~25mL 容量瓶中, 用水少量多次洗涤罐和内盖, 洗液合并于容量瓶中并定容至刻度, 混匀备用。同时作试剂空白。

2.2.7 仪器条件的选择

a. 仪器的操作参数

本实验采用 ICP-MS 进行重金属分析, 仪器操作条件如表 2.4 和表 2.5 所示。

表 2.4 ICP-MS 仪器操作条件

组件/参数	类型/值/模式
雾化器	Meinhard® 玻璃雾化器
雾化室	玻璃旋流雾室
三锥界面材料	镍/铝
等离子气体流量	16.0 L/min
辅助气流量	1.2 L/min
雾化气流量	1.00 – 1.05 L/min
样品提升速率	250 µL/min
RF 功率	1600 W
积分时间	500 – 1500 ms
样品重复测定次数	3
运行模式	标准模式、碰撞模式（使用氦气）、反应模式（使用氦气）

表 2.5 方法中涉及的全部元素及推荐测定质量数

测定元素	元素符号	推荐质量数 (amu)	模式
铬	Cr	52	反应
锰	Mn	55	反应
铜	Cu	63	碰撞
锌	Zn	66	碰撞
砷	As	75	碰撞
硒	Se	78	反应
镉	Cd	111	碰撞
汞	Hg	202	标准
铅	Pb	206, 207, 208	标准

b.ICP-MS 的优化图

在使用电感耦合等离子体质谱仪测定样品时，存在质谱干扰和非质谱干扰，非质谱干扰可采用加入内标等方式解决，质谱干扰则视具体情况而定。在测定砷时，考虑到样品基质与流动相中有 Cl 元素的存在，由于 ³⁵Cl 和仪器所使用的高纯氩气易形成 ⁴⁰Ar³⁵Cl 干扰 ⁷⁵As 的测定，因此在 ICP-MS 上使用标准模式、碰撞模式和 DRC 模式进行了对比实验，结果发现二者有明显差别。碰撞模式能够消除体积较大 ⁴⁰Ar³⁵Cl 的干扰。

每次测定前，用 1µg/L 的 In、Ce、Mg、Ba 混合调谐溶液对仪器进行校正，通过调节等离子体的功率、载气流速、离子透镜的电压、x、y 坐标的位置、雾化器流量等参数，使进样系统在一定的提升量下维持较高的雾化效率和足够的信号强度，使 ICP-MS 灵敏度、氧化物、双电荷等各项指标达到测定要求，下图是采用美国 PE 公司生产的 ICP-MS 仪器条件的优化图，具体优化谱图如下：

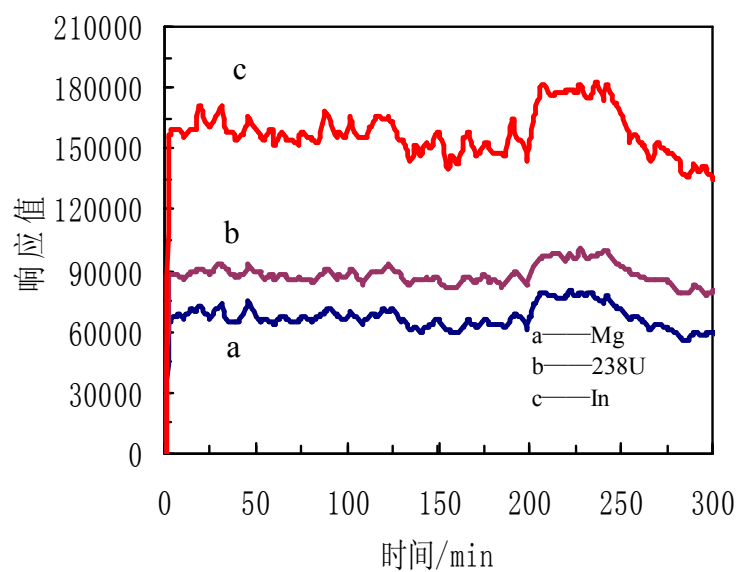


图 2.1 x、y 坐标位置优化

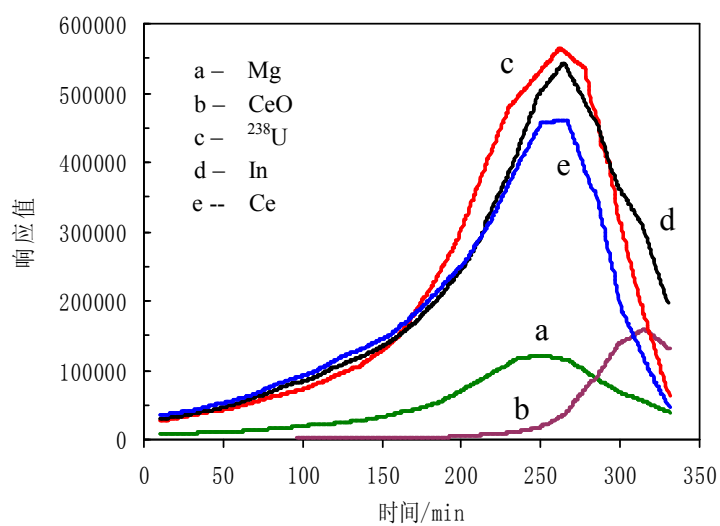


图 2.2 雾室气体流量优化

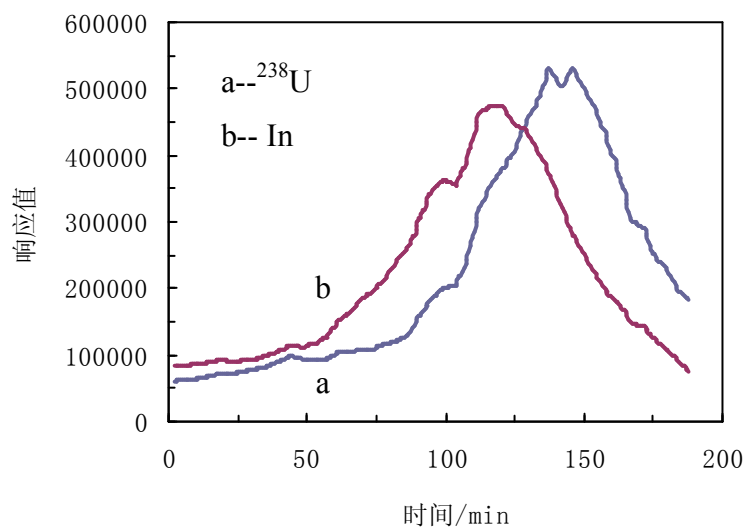


图 2.3 离子透镜优化

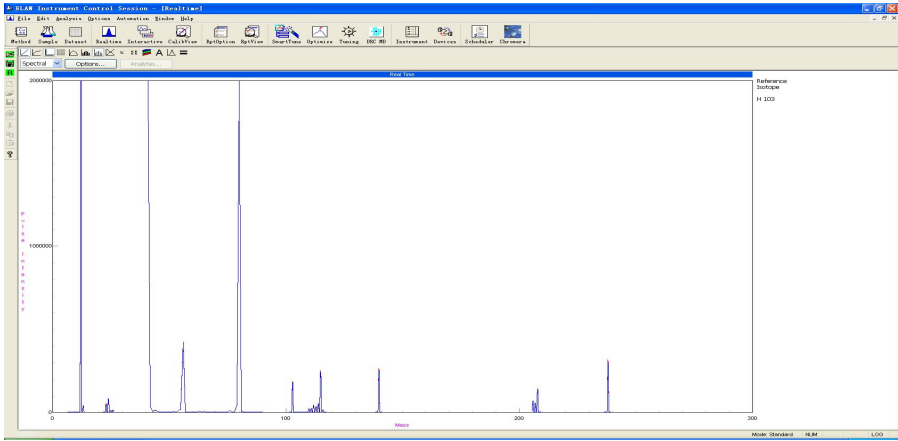


图 2.4 质谱校正和分辨率优化谱图

2.3 分析结果

2.3.1 粮食作物样品中重金属总量分析

按照 2.2.3 样品处理方法对北京地区不同郊区粮食作物中重金属含量进行了测定，结果如表 2.6 所示。

表 2.6 北京不同郊区粮食作物样品中重金属含量的对比

样 品			房山	大兴	顺义	石景山	门头沟	昌平	密云	怀柔
小麦 (mg/kg)	铅	1 号	0.035	0.055	0.042	0.011	0.059	0.093	0.033	0.010
		2 号	0.041	0.057	0.046	0.011	0.061	0.099	0.032	0.013
		平均值	0.038	0.056	0.044	0.011	0.060	0.096	0.033	0.012
	汞	1 号	0.004	0.001	0.002	0.007	0.004	0.002	0.002	0.001
		2 号	0.003	0.001	0.004	0.004	0.006	0.003	0.001	0.001
		平均值	0.004	0.001	0.003	0.006	0.005	0.002	0.002	0.001
	砷	1 号	0.036	0.065	0.066	0.039	0.036	0.066	0.030	0.032
		2 号	0.038	0.068	0.064	0.041	0.038	0.071	0.030	0.034
		平均值	0.037	0.066	0.065	0.040	0.037	0.068	0.030	0.033
	铬	1 号	0.24	0.30	0.35	0.40	0.22	0.31	0.30	0.20
		2 号	0.26	0.33	0.32	0.44	0.25	0.34	0.30	0.18
		平均值	0.25	0.32	0.34	0.42	0.24	0.32	0.30	0.19
	镉	1 号	0.017	0.035	0.044	0.037	0.028	0.029	0.022	0.020
		2 号	0.022	0.037	0.039	0.036	0.030	0.033	0.025	0.024
		平均值	0.020	0.036	0.042	0.036	0.029	0.031	0.024	0.022
	锌	1 号	38.92	45.31	40.13	43.17	35.69	50.73	39.24	46.18
		2 号	37.48	44.16	42.87	39.46	37.14	46.38	37.48	45.29
		平均值	38.20	44.74	41.50	41.32	36.42	48.56	38.36	45.74
	铜	1 号	5.63	6.14	4.88	4.76	5.13	4.76	4.87	5.11

玉米 (mg/kg)	锰	2 号	5.01	5.97	4.36	4.89	4.99	5.67	5.64	4.66
		平均值	5.32	6.06	4.62	4.83	5.06	5.22	5.26	4.88
		1 号	36.38	40.17	39.21	35.45	38.24	45.27	30.14	33.26
	铅	2 号	36.40	42.33	35.76	37.77	39.08	43.54	32.11	31.65
		平均值	36.39	41.25	37.49	36.61	38.66	44.40	31.12	32.46
		1 号	0.016	0.020	0.033	0.025	0.043	0.025	0.022	0.018
	汞	2 号	0.017	0.024	0.030	0.024	0.040	0.026	0.023	0.015
		平均值	0.016	0.022	0.032	0.024	0.042	0.026	0.022	0.016
		1 号	0.002	0.002	0.004	0.006	0.004	0.002	0.001	0.001
	砷	2 号	0.004	0.005	0.003	0.004	0.002	0.001	0.001	0.001
		平均值	0.003	0.004	0.004	0.005	0.003	0.002	0.001	0.001
		1 号	0.012	0.014	0.018	0.012	0.020	0.033	0.008	0.004
	铬	2 号	0.013	0.017	0.020	0.018	0.016	0.028	0.006	0.002
		平均值	0.012	0.016	0.019	0.015	0.018	0.030	0.007	0.003
		1 号	0.31	0.35	0.37	0.29	0.24	0.32	0.31	0.24
	镉	2 号	0.34	0.27	0.33	0.27	0.26	0.30	0.28	0.20
		平均值	0.32	0.31	0.35	0.28	0.25	0.31	0.30	0.22
		1 号	0.003	0.009	0.014	0.002	0.005	0.002	0.005	0.004
	锌	2 号	0.004	0.006	0.019	0.005	0.004	0.003	0.002	0.007
		平均值	0.004	0.008	0.016	0.004	0.004	0.002	0.004	0.006
		1 号	29.21	34.13	25.89	35.14	26.13	29.31	29.15	26.18
	铜	2 号	24.54	35.62	28.43	32.14	23.45	31.02	30.34	24.44
		平均值	26.88	34.88	27.16	33.64	24.79	30.16	29.74	25.46
		1 号	1.14	2.33	1.21	1.28	1.24	1.17	2.23	1.31
	锰	2 号	1.31	2.31	1.34	1.44	1.52	1.25	1.93	1.29
		平均值	1.22	2.32	1.28	1.36	1.38	1.21	2.08	1.30
		1 号	4.47	7.99	3.19	4.66	3.48	8.53	3.25	3.14
大豆 (mg/kg)	铅	2 号	4.89	8.13	3.07	4.83	3.63	7.93	3.19	3.18
		平均值	4.68	8.06	3.13	4.74	3.56	8.23	3.22	3.16
		1 号	0.035	0.041	0.053	0.035	0.026	0.012	0.025	0.036
	汞	2 号	0.036	0.044	0.056	0.034	0.027	0.015	0.025	0.030
		平均值	0.036	0.042	0.054	0.034	0.026	0.014	0.025	0.033
		1 号	0.002	0.002	0.001	0.006	0.002	0.006	0.003	0.002
	砷	2 号	0.003	0.004	0.002	0.005	0.003	0.004	0.004	0.002
		平均值	0.002	0.003	0.002	0.006	0.002	0.005	0.004	0.002
		1 号	0.033	0.046	0.038	0.053	0.049	0.068	0.036	0.023
	铬	2 号	0.038	0.044	0.039	0.057	0.049	0.066	0.036	0.026
		平均值	0.036	0.045	0.038	0.055	0.049	0.067	0.036	0.024
		1 号	0.34	0.46	0.52	0.40	0.39	0.43	0.27	0.36
	镉	2 号	0.39	0.49	0.50	0.37	0.36	0.43	0.25	0.32
		平均值	0.36	0.48	0.51	0.38	0.38	0.43	0.26	0.34
		1 号	0.035	0.046	0.027	0.040	0.024	0.034	0.025	0.030

2 北京部分地区粮食作物和土壤中重金属含量的测定

	2 号	0.037	0.048	0.032	0.035	0.025	0.034	0.024	0.032
	平均值	0.036	0.047	0.030	0.038	0.024	0.034	0.024	0.031
	1 号	49.75	43.51	43.78	55.29	63.26	40.16	45.28	50.18
锌	2 号	50.48	46.17	45.16	53.27	60.27	36.17	44.39	53.27
	平均值	50.12	44.84	44.47	54.28	61.76	38.16	44.84	51.72
	1 号	8.87	13.17	7.90	9.43	10.17	8.34	9.15	9.98
铜	2 号	9.02	12.16	8.14	9.99	9.68	8.18	9.08	10.25
	平均值	8.94	12.66	8.02	9.71	9.92	8.26	9.12	10.12
	1 号	27.65	26.15	24.17	31.17	24.18	22.04	19.28	22.57
锰	2 号	26.98	25.18	23.96	30.16	27.14	22.19	18.87	22.19
	平均值	27.32	25.66	24.06	30.66	5.66	22.12	19.08	22.43

2.3.2 土壤样品中重金属总量分析

北京地区不同郊区农田土壤中重金属含量测定结果如表 2.7 所示。

表 2.7 北京不同郊区农田土壤重金属的对比(mg/kg)

元素	样品	房山	大兴	顺义	石景山	门头沟	昌平	密云	怀柔
	1 号	20.34	23.22	24.14	29.12	26.27	23.78	22.48	20.59
铅	2 号	21.01	23.42	24.25	28.17	25.98	24.27	23.09	21.23
	平均值	20.68	23.32	24.20	28.65	26.13	24.03	22.79	20.91
	1 号	0.076	0.071	0.065	0.12	0.088	0.085	0.065	0.058
汞	2 号	0.065	0.068	0.059	0.11	0.090	0.086	0.064	0.054
	平均值	0.071	0.070	0.062	0.12	0.089	0.086	0.065	0.056
	1 号	8.83	8.45	8.87	9.86	8.65	8.58	8.34	8.27
砷	2 号	8.76	8.03	9.01	9.94	8.74	8.43	8.26	8.19
	平均值	8.80	8.24	8.94	9.90	8.70	8.51	8.30	8.23
	1 号	58.73	60.41	61.29	62.16	62.26	60.18	61.18	59.67
铬	2 号	59.45	62.18	62.07	63.18	62.14	61.20	60.98	60.26
	平均值	59.09	61.30	61.68	62.67	62.20	60.69	61.08	59.97
	1 号	0.13	0.16	0.22	0.18	0.24	0.24	0.13	0.20
镉	2 号	0.14	0.19	0.24	0.23	0.27	0.22	0.15	0.21
	平均值	0.14	0.18	0.23	0.20	0.26	0.23	0.14	0.21
	1 号	58.19	59.43	63.17	60.34	60.15	64.19	62.19	61.76
锌	2 号	58.44	60.15	62.87	61.26	59.67	63.78	63.02	60.42
	平均值	58.32	59.79	63.02	60.80	59.91	63.99	62.61	61.09
	1 号	20.18	20.24	23.14	24.01	23.16	21.34	20.17	21.34
铜	2 号	19.76	20.17	22.48	23.56	22.97	21.47	20.32	20.76
	平均值	19.97	20.21	22.81	23.29	23.07	21.41	20.25	21.05

从表 2.6 可知，不同区域的粮食作物各重金属的含量相差不大，但不同作物中各重金

属的含量差别较大。例如，不同区域小麦中各重金属的含量为：Pb 0.011~0.096mg/kg，Hg 0.001~0.006mg/kg，As 0.030~0.068mg/kg，Cr 0.19~0.42mg/kg，Cd 0.020~0.042mg/kg，Zn 36.42~48.56mg/kg，Cu 4.62~5.32mg/kg，Mn 31.72~41.25mg/kg；玉米中各重金属的平均含量：Pb 0.016~0.042mg/kg，Hg 0.001~0.005mg/kg，As 0.003~0.030mg/kg，Cr 0.22~0.35mg/kg，Cd 0.002~0.016mg/kg，Zn 24.79~34.88mg/kg，Cu 1.21~2.08mg/kg，Mn 3.13~8.23mg/kg；大豆中各重金属的平均含量：Pb 0.014~0.054mg/kg，Hg 0.002~0.006mg/kg，As 0.024~0.055mg/kg，Cr 0.26~0.51mg/kg，Cd 0.024~0.047mg/kg，Zn 38.16~51.72mg/kg，Cu 8.02~12.66mg/kg，Mn 22.12~27.32mg/kg；由此可知，在所考察的 8 个区域，粮食作物中铅、汞、砷、铬的含量相差不大，与大豆和小麦相比，玉米中镉的含量最低，小麦和大豆中的锌、铬、铜含量较玉米中高，如房山的小麦中 Zn 的含量是玉米中的 1.4 倍，Cu 的含量是玉米中 4.2 倍，Mn 的含量是玉米中的 7.78 倍，大豆中 Zn 的含量是玉米中的 1.8 倍，Cu 的含量是玉米中 7.3 倍，Mn 的含量是玉米中的 5.8 倍。

从表 2.7 的数据上来看，不同郊区农田土壤中各金属含量的平均值分别为：Pb 20.68~28.65mg/kg，Hg 0.056~0.089mg/kg，As 8.23~9.90mg/kg，Cr 59.09~62.67mg/kg，Cd 0.14~0.26mg/kg，Zn 58.32~63.99mg/kg，Cu 19.97~23.79mg/kg，各区域土壤中重金属含量大都在标准限量范围内，只有少数几个地区的土壤中 Cd 的含量偏高（自然背景值 0.20mg/kg）。对于同一金属元素，不同分地区其含量不存在显著差异。这可能是由于样品采集都在北京的五环外，大气、污水等因素对土壤和粮食作物中的重金属含量的影响并不太明显。除了离市区比较近的郊区土壤中的汞含量稍高以外，其它重金属并无异常，并且土壤中的重金属含量的不同并没有对粮食作物中的重金属含量有明显影响。虽然现在北京郊区土壤中的重金属含量并不超国家限量，这与尤冬梅等^[41]研究北京郊区农产品和土壤重金属的污染结果相一致。但是随着汽车尾气、工业废气、生活取暖用燃料等燃烧气的排放，生活、工业废水、污染的雨水的渗透，以及垃圾肥的使用，对于有些重金属离子会沉积在土壤中，如果不及时处理好环境污染的问题，未来的土壤中重金属含量会不会超限量是一个值得注意的问题。

3 粮食作物和土壤中砷的形态分析

3.1 引言

对农产品中重金属含量不仅从总量上要分析,更重要的是从形态上进行分析。同一种元素在自然界中有不同的存在形态,不同的存在形态毒性也不一样。砷有30多种存在形态,但是真正有毒有害的是无机砷(三价砷和五价砷),因此有必要对不同农产品中砷的存在形态进行分析,有助于对砷污染的有效控制。

3.2 实验部分

3.2.1 试剂与仪器

本实验所用的实验仪器如下: ELAN DRC-E型电感耦合等离子体质谱联用仪(带动态反应池(DRC),美国PE公司); Series 200型高效液相色谱仪(美国PE公司); IonPanc AS19色谱柱(250 × 4 mm); IonPanc AG19保护柱(50 × 4 mm)(戴安,美国); 3K15型离心机(德国); 50 mL离心管(美国); 1.5 mL进样瓶(美国); Oasis HLB 3cc碳十八柱(美国); Dionex On Guard RP小柱(美国); Sep-Pak Vac Alum N 6cc氧化铝柱(美国); ENVI-CARB/LC-NH₂氨基柱(美国); SUPELLEAN ENVI-CARB石墨化碳黑柱(美国); 0.45 μm微孔滤膜(德国); PB-10 pH计(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司); 电热炉(天津市泰斯特仪器有限公司); BT 224S分析天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)。

本实验所用的试剂如下: 无水乙酸钠(北京化学试剂公司); 硝酸铵(北京试剂公司); 磷酸二氢钠(国药集团化学试剂有限公司); 乙二胺四乙酸二钠(国药集团化学试剂有限公司); 氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司); 除另有规定外,所用试剂均为分析纯,水为符合GB/T 6682规定的二级水。

本实验所用的标准溶液如下: 三价砷As(III)标准溶液(75.7 mg/kg(以砷计), BW08666, 中国计量科学研究院); 五价砷As(V)标准溶液(17.5 mg/kg(以砷计), GBW08667, 中国计量科学研究院); 一甲基砷(MMA)标准溶液(25.1 mg/kg(以砷计), GBW08668, 中国计量科学研究院); 二甲基砷(DMA)标准溶液(52.9 mg/kg(以砷计), GBW08669, 中国计量科学研究院。注: 由于三价砷As(III)和五价砷As(V)在一定条件下可以相互转化,还原环境中以三价砷As(III)为主,氧化环境中以五价砷As(V)为主,另外温度、酸度和砷化合物的浓度对二者的稳定性有显著影响,所以标准溶液应在0~4℃冰箱中保存,标准溶液现用现配,打开后放置时间不宜超过两天。

3.2.2 实际样品的前处理

a.试样的制备和保存

样品购置于北京各地区的农户，每种农产品样品约500 g，用捣碎机将样品加工成粉末状。混匀，均分成两份作为试样，分装入洁净的盛样袋内，密闭并标明标记。

b.色谱分离条件

色谱柱：IonPanc AS19分析柱（250 mm×4mm），IonPanc AG19保护柱（50 mm×4mm）；流动相：10 mmol/L无水乙酸钠，3 mmol/L硝酸铵，2 mmol/L磷酸二氢钠，0.2 mmol/L乙二胺四乙酸二钠，用4%氢氧化钠溶液调pH=10.7；流速：1.0 mL/min；进样体积：50 μ L。

电感耦合等离子体质谱仪的工作参数：离子透镜电压，6V；雾化室气体流量，0.70 L/min；RF功率，1100 W；辅助气体流量，1.2 L/min；等离子体气流量，16 L/min。

图 3.1 是砷的五种形态分离图。

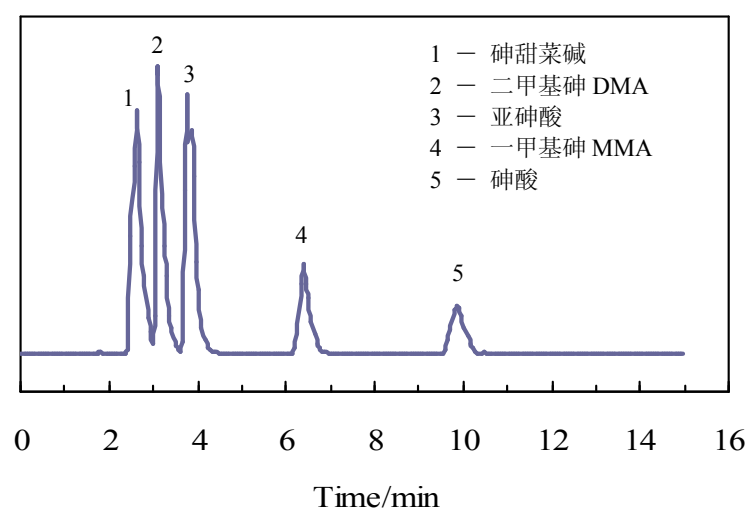


图 3.1 不同形态砷的分离图

3.3 结果与讨论

3.3.1 前处理方法的选择

本标准分别参考了国标与参考文献的前处理方法，整理合并出下列六种前处理方案对粮食中存在的砷化学形态进行提取。

方法1：准确称取2~5 g(精确至0.001 g)的样品溶解于50 mL的BD管中，加入50 mL去离子水后，在50 $^{\circ}$ C水浴中加热3小时，8000 r/min离心10 min，分离出上层清液，依次过0.45 μ m滤膜、HLB 3cc柱后，上机分析。

方法2: 准确称取2~5 g (精确至0.001 g) 的样品溶解于50 mL的BD管中, 加入50 mL去离子水后, 在超声仪中超声3小时, 8000 r/min离心10 min, 分离出上层清液, 依次过0.45 μ m滤膜、HLB 3cc柱后, 上机分析。

方法3: 准确称取2~5 g (精确至0.001 g) 的样品溶解于100 mL的小烧杯中加入50 mL去离子水后, 加热至沸腾后保持微沸1小时, 倒出上层清液, 再重复煎煮两次, 将三次水煎溶液合并, 过滤并定容至50 mL, 8000 r/min离心10 min, 分离出上层清液, 依次过0.45 μ m滤膜、HLB 3cc柱后, 上机分析。

方法4: 准确称取2~5 g (精确至0.001 g) 的样品溶解于50 mL的BD管中, 加入50 mL甲醇: 水 (1+1, v/v) 后, 在50 $^{\circ}$ C水浴中加热3小时, 8000 r/min离心10 min, 分离出上层清液, 依次过0.45 μ m滤膜、HLB 3cc柱后, 上机分析。

方法5 : 准确称取2~5 g (精确至0.001 g) 的样品溶解于50 mL的BD管中, 加入50 mL甲醇: 水 (1+1, v/v) 后, 在超声仪中超声3小时, 8000 r/min离心10 min, 分离出上层清液, 依次过0.45 μ m滤膜、HLB 3cc柱后, 上机分析。

方法6: 准确称取2~5 g (精确至0.001 g) 的样品溶解于50 mL的BD管中, 加入50 mL, 2 mol/L 三氟乙酸 (TFA) 后, 在超声仪中超声3小时, 8000 r/min离心10 min, 分离出上层清液, 依次过0.45 μ m滤膜、HLB 3cc柱后, 上机分析。

为了准确评价这6种方法的提取效率, 采用总砷含量为 0.57 ± 0.05 mg/kg的中草药黄芪标准物质 (GBW10028) 为试验样品 (是标准参考物质, 并且和粮食都属于植物性样品)。考察提取方法和提取方式对测定结果的影响。准确称取1 g (精确到0.001 g) 样品, 依照已优化的色谱和质谱分析条件, 分别采用6种方法进行处理, ICP-MS测定总砷量, 每种方法进行3个平行试验, 测定结果见表3.1。

表 3.1 不同提取方法对总砷溶出的影响 (n=3)

提取方法	溶出检测结果 (μ g/g)	溶出率 (%)	相对标准偏差 (%)
方法 1	0.092	16.4	2.3
方法 2	0.026	4.7	15.8
方法 3	0.25	44.8	4.0
方法 4	0.13	22.5	4.6
方法 5	0.15	27.4	3.8
方法 6	0.19	34.3	9.1

由表 3.1 可知, 不同的提取方法对砷形态溶出率不同, 相比之下, 方法 3 的一次溶出率较高, 达到 44.8%, 因此本文采用方法 3 进行砷的溶出分析。

3.3.2 水煎次数和提取试剂的选择

a. 水煎次数对砷提取效率的影响

以黄芪 (GBW10028) 为样品, 比较水煎次数对总砷溶出率的影响, 见图 3.2。

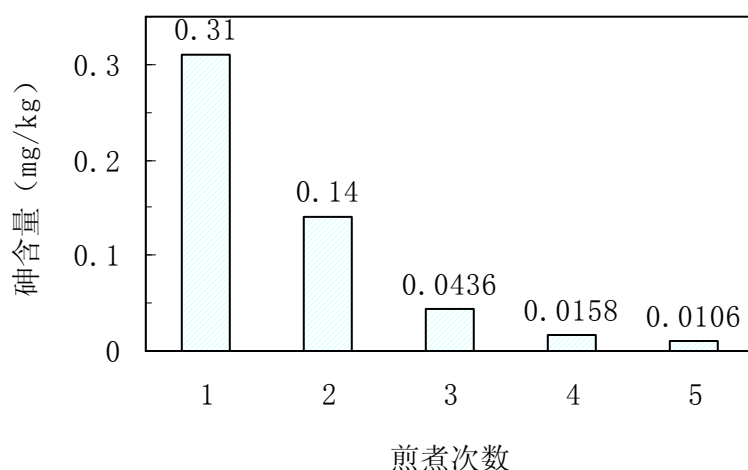


图 3.2 水煎次数对总砷提取效率的影响

由图 4.2 可见, 总砷的提取量随水煎次数的增加逐步降低, 水煎至四次时, 提取效率不足水煎第一次的 10 %, 可认为水煎三次后, 总砷可达到 78.9%, 且各种砷的形态不会发生变化, 已基本满足实验需要, 因此提取方法确定为水煎三次。

b. 空白提取试剂对不同砷形态的影响

按照上述实验条件, 对空白提取试剂 (去离子超纯水) 中加入亚砷酸 (As^{3+})、砷酸 (As^{5+})、一甲基砷 (MMA)、二甲基砷 (DMA) 的标准品, 模拟进行三次水煎实验, 结果见表 3.2:

表 3.2 空白提取试剂对不同形态砷回收率的影响 (n=3)

砷形态	加入量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
亚砷酸 (As^{3+})	0.083	0.070~0.077	84.3~92.7
砷酸 (As^{5+})	0.16	0.16~0.17	100.6~107.7
一甲基砷 (MMA)	0.11	0.10~0.11	98.1~100.9
二甲基砷 (DMA)	0.052	0.050~0.052	96.2~100.0

通过表 3-2 数据可以看出, 选择去离子超纯水作为提取试剂不会对砷形态和结果产生影响。因此本文选择去离子超纯水做为提取试剂。

3.3.3 粮食作物中形态砷的分析

在考虑到实际样品的代表性的情况下，我们选取了小麦、大豆、玉米进行了样品模拟添加实验。实验结果见表 3.3 至表 3.11。

表 3.3 小麦中形态砷的低浓度标准添加回收实验

砷形态	本底值 (μg/kg)	加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		相对标准 偏差 (%)
			6 次测定值	6 次平均 值	6 次回收 率	6 次平 均回收 率	
二甲基砷	0	125	129.8	120.2	103.8	96.1	9.1
			120.9		96.7		
			117.8		94.2		
			135.5		108.4		
			108.2		86.6		
			108.9		87.1		
亚砷酸	8.6	200.0	148.4	142.1	69.9	68.1	4.3
			139.2		65.3		
			152.6		69.0		
			142.4		66.9		
			134.6		63.0		
			135.4		63.4		
一甲基砷	0	250	265.8	246.6	106.3	98.6	4.3
			248.3		99.3		
			248.5		99.4		
			239.0		95.6		
			242.3		96.9		
			235.5		94.2		
砷酸	27.6	375	462.6	486.1	116.0	120.7	3.5
			500.5		126.1		
			503.1		126.8		
			488.1		122.8		
			471.2		118.3		
			491.1		123.6		
无机砷	36.2	575	611.0	627.2	100.0	102.6	2.8
			639.7		105.0		
			649.7		106.7		
			630.5		103.4		
			605.8		99.1		
			626.5		102.7		

表 3.4 小麦中形态砷的中浓度标准添加回收实验

砷形态	本底值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)		相对标准 偏差 (%)
			测定值	平均值	回收率	平均回 收率	
二甲基砷	0	250	186.2	213.7	74.5	85.5	12.8
			181.2		72.5		
			251.5		100.6		
			220.0		88.0		
			234.2		93.7		
			208.8		83.5		
			251.4		60.7		
			226.6		54.5		
亚砷酸	8.6	400	245.4	260.7	59.2	63.8	9.9
			280.2		67.9		
			295.4		71.7		
			265.4		64.2		
			448.0		89.6		
			405.5		81.1		
			540.0		108.0		
			469.0		93.8		
一甲基砷	0	500	442.5	460.5	88.5	92.1	9.7
			458.0		91.6		
			890.8		115.1		
			844.4		108.9		
			879.6		113.6		
			887.8		114.7		
			900.6		116.4		
			881.1		113.8		
砷酸	27.6	750	1142.3	880.7	96.2	113.3	2.3
			1071.0		90.0		
			1125.0		94.7		
			1168.0		98.4		
			1196.0		100.8		
			1146.5		96.6		
无机砷	36.2	1150		1141.5		96.2	3.8

3.粮食作物和土壤中砷的形态分析

表 3.5 小麦中形态砷的高浓度标准添加回收实验

砷形态	本底值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)		相对标准 偏差 (%)
			测定值	平均值	回收率	平均 回收率	
二甲基砷	0	625	594.4	587.5	95.1	94.0	6.6
			605.0		96.8		
			568.8		91.0		
			567.5		90.8		
			538.1		86.1		
			651.2		104.2		
			739.6		73.1		
			752.6		74.4		
亚砷酸	8.6	1000	606.6	711.7	59.8	70.5	7.8
			738.6		73.0		
			697.6		68.9		
			735.6		72.7		
			1343.8		107.5		
			1243.8		99.5		
一甲基砷	0	1250	1191.3	1243.6	95.3	99.5	5.0
			1191.3		95.3		
			1201.3		96.1		
			1290.0		103.2		
			2386.4		125.8		
			2176.4		114.6		
砷酸	27.6	1875	2208.2	2271.1	116.3	119.4	5.4
			2412.6		127.2		
			2324.5		122.5		
			2118.2		111.5		
			3126.0		107.5		
			2929.0		100.6		
无机砷	36.2	2875	2814.8		96.6	102.5	4.8
			3151.2		108.4		
			3022.1		103.9		
			2853.8		98.0		

表 3.6 大豆中形态砷的低浓度标准添加回收实验

砷形态	本底值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)		相对标准 偏差 (%)
			测定值	平均值	回收率	平均回收 率	
二甲基 砷	0	125	101.9	108.9	81.5	87.2	8.8
			122.4		97.9		
			95.2		76.1		
			114.5		91.6		
			108.7		87.0		
			111.2		89.0		
			128.3		57.0		
亚砷酸	14.35	200	131.2	146.9	58.4	68.5	8.9
			146.8		66.2		
			158.8		72.2		
			147.4		66.5		
			169.0		62.3		
			205.6		82.3		
			241.4		96.6		
一甲基 砷	0	250	221.3	226.6	88.5	90.6	5.4
			227.6		91.0		
			235.1		94.0		
			228.7		91.5		
			424.8		106.8		
			440.6		111.0		
			439.1		110.6		
砷酸	15.00	375	427.5	430.2	107.5	110.3	2.1
			430.5		108.3		
			418.5		105.1		
			553.2		91.1		
			571.8		94.3		
			585.8		96.8		
			586.2		96.8		
无机砷	29.35	575.00	577.8	572.0	95.4	94.7	2.6
			557.4		91.8		

表 3-7 大豆中形态砷的中浓度标准添加回收实验

砷形态	本底值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)		相对标准 偏差 (%)
			测定值	平均值	回收率	平均回 收率	
二甲基砷	0	250	240.4	217.5	96.2	87.0	8.4
			194.8		77.9		
			209.0		83.6		
			231.3		92.5		
			227.7		91.1		
			201.8		80.7		
			247.6		58.3		
			279.6		66.3		
亚砷酸	14.35	400	258.0	253.9	60.9	61.3	6.2
			240.4		56.5		
			258.0		60.9		
			239.6		56.3		
			496.2		99.2		
			454.0		90.8		
一甲基砷	0	500	416.2	451.0	83.2	90.2	6.1
			443.9		88.8		
			463.0		92.6		
			432.7		86.5		
			813.8		106.5		
			759.0		99.2		
砷酸	15.00	750	738.0	773.3	96.4	101.1	3.5
			779.2		101.9		
			759.8		99.3		
			789.8		103.3		
			1063.2		89.9		
			1040.4		87.9		
无机砷	29.35	1150	997.8	1028.9	84.2	87.2	2.2
			1021.5		86.3		
			1019.6		86.1		
			1031.1		87.1		

表 3.8 大豆中形态砷的高浓度标准添加回收实验

砷形态	本底值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)		相对标准偏差 (%)
			测定值	平均值	回收率	平均回收率	
二甲基砷	0	625	493.6	507.4	79.0	81.2	2.3
			523.6		83.8		
			496.9		79.5		
			516.7		82.7		
			508.4		81.3		
			505.3		80.8		
			585.4		57.1		
亚砷酸	14.35	1000	607.4	601.6	59.3	59.3	1.8
			600.4		58.6		
			602.4		58.8		
			617.4		60.3		
			596.4		58.2		
			1057.1		84.6		
			1098.3		87.9		
一甲基砷	0	1250	1115.7	1090.2	89.2	87.2	2.4
			1086.1		86.9		
			1121.3		89.7		
			1062.4		85.0		
			1946.2		102.5		
			1828.1		96.2		
			1852.5		97.5		
砷酸	15.00	1875	1846.8	1870.9	97.2	98.9	2.4
			1903.1		100.2		
			1848.7		97.3		
			2531.6		87.0		
			2435.4		83.7		
			2452.8		84.3		
			2449.2		84.2		
无机砷	29.35	2875.00	2520.4	2472.4	86.6	85.1	1.7
			2445.1		84.0		

表 3.9 玉米中形态砷的低浓度标准添加回收实验

砷形态	本底值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)		相对标准偏差 (%)
			测定值	平均值	回收率	平均回收率	
二甲基砷	0	125	124.9	112.5	99.9	89.9	6.9
			112.0		89.6		
			100.8		80.5		
			111.9		89.5		
			110.8		88.6		
			114.5		91.6		
			137.8		68.9		
			133.2		66.6		
亚砷酸	0	200	121.0	127.5	60.5	63.8	5.9
			124.6		62.3		
			130.2		65.1		
			118.4		59.2		
			225.5		90.2		
			219.0		87.6		
一甲基砷	0	250	176.6	211.8	70.7	84.7	8.7
			220.5		88.2		
			222.8		89.1		
			206.2		82.5		
			415.1		110.7		
			388.1		103.5		
砷酸	0	375	380.6	401.4	101.5	107.0	4.4
			421.9		112.5		
			414.0		110.4		
			388.5		103.6		
			552.9		96.12		
			521.3		90.7		
无机砷	0	575	501.6	528.9	87.2	91.9	4.2
			546.5		95.0		
			544.2		94.6		
			506.9		88.2		

表 3.10 玉米中形态砷的中浓度标准添加回收实验

砷形态	本底值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)		相对标准偏差 (%)
			测定值	平均值	回收率	平均回收率	
二甲基砷	0	250	188.9	211.9	75.5	84.7	6.5
			219.7		87.9		
			204.0		81.6		
			215.8		86.3		
			214.8		85.9		
			228.0		91.2		
			284.4		71.1		
			317.7		79.4		
亚砷酸	0	400	243.3	266.5	60.8	66.6	11.6
			232.8		58.2		
			252.8		63.2		
			268.0		67.0		
			413.4		82.9		
			483.0		96.6		
一甲基砷	0	500	351.5	431.8	70.3	86.4	11.2
			446.0		89.2		
			421.0		84.2		
			476.0		95.2		
			793.5		105.8		
			744.3		99.2		
砷酸	0	750	831.8	820.2	110.9	109.4	5.7
			843.8		112.5		
			880.5		117.4		
			827.2		110.3		
			1077.9		93.7		
			1062.0		92.4		
无机砷	0	1150	1075.0	1086.7	93.5	94.5	2.3
			1076.6		93.6		
			1133.3		98.6		
			1095.2		95.2		

表 3.11 玉米中形态砷的中浓度标准添加回收实验

砷形态	本底值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)		相对标准偏差 (%)
			测定值	平均值	回收率	平均回收率	
二甲基砷	0	625	446.6	492.7	71.4	78.8	8.4
			438.1		70.1		
			533.1		85.3		
			496.9		79.5		
			508.8		81.4		
			532.5		85.2		
			657.0		65.7		
亚砷酸	0	1000	654.7	664.6	65.5	66.5	2.6
			666.9		66.7		
			672.0		67.2		
			643.1		64.3		
			693.9		69.4		
			999.0		79.9		
			970.8		77.7		
一甲基砷	0	1250	1070.1	1041.9	85.6	83.3	6.2
			995.0		79.6		
			1076.2		86.1		
			1140.0		91.2		
			2023.1		107.9		
			1991.2		106.2		
			1884.4		100.5		
砷酸	0	1875	1865.6	1919.9	99.5	102.4	3.8
			1833.7		97.8		
			1921.9		102.5		
			2680.1		93.2		
			2645.9		92.0		
			2551.3		88.7		
			2537.6		88.3		
无机砷	0	2875	2476.8	2584.6	86.2	89.9	2.9
			2615.8		91.0		

由表 3.3~3.11 可知, 通过低浓度、中浓度和高浓度标准添加实验, 在小麦样品中, 二甲基砷的回收率在 85.5%~96.1%之间, 亚砷酸的回收率 63.8%~70.5%之间, 一甲基砷的回收率在 92.1%~98.6%之间, 砷酸的回收率在 113.3%~120.7%之间, 其中亚砷酸的标准添加回收率较低, 而砷酸回收率偏高。在大豆样品中, 二甲基砷的回收率在 81.2%~87.2%之间, 亚砷酸的回收率 59.3%~68.5%之间, 一甲基砷的回收率在 87.2%~90.6%之间, 砷酸的回收率在 98.9%~110.3%之间。在玉米样品中, 二甲基砷的回收率在 78.8%~89.9%之间, 亚砷酸的回收率 63.8%~66.6%之间, 一甲基砷的回收率在 83.3%~86.4%之

间, 砷酸的回收率在 102.4%~109.4%之间。同时发现亚砷酸的标准添加回收率较低, 而砷酸回收率偏高, 原因是在测定过程中亚砷酸有向砷酸转化的现象。而按照三价砷与五价砷添加量总和为无机砷添加量进行计算时, 无机砷回收率在 85.0~102.0%。考虑到实际植物样品基体较为复杂, 且三价砷与五价砷的毒性相近^[1], 因此最终结果以三价砷与五价砷的总量——无机砷来表述。总的来看, 小麦样品中, 只检测到亚砷酸和砷酸, 分别为 8.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 27.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 而没有检测到一甲基砷和二甲基砷; 在大豆样品中, 也只检测到亚砷酸和砷酸, 含量分别为 14.35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 15.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 玉米样品中没有检测到任何砷形态存在。按照 GB15618-1995 规定, 在无公害粮食中总砷的限量是小于 0.7mg/kg, 而粮食中无机砷的限量是小于 0.15mg/kg, 小麦粉中无机砷的限量是小于 0.10mg/kg, 从测定结果上北京地区粮食作物中无论是总砷的含量还是无机砷的含量都远远小于国家规定的限量。

3.3.4 土壤中形态砷分析

a.测定土壤中砷的形态 标准溶液用到四种标准溶液, 即一甲基砷、亚砷酸、二甲基砷、砷酸, 分离的色谱图如下:

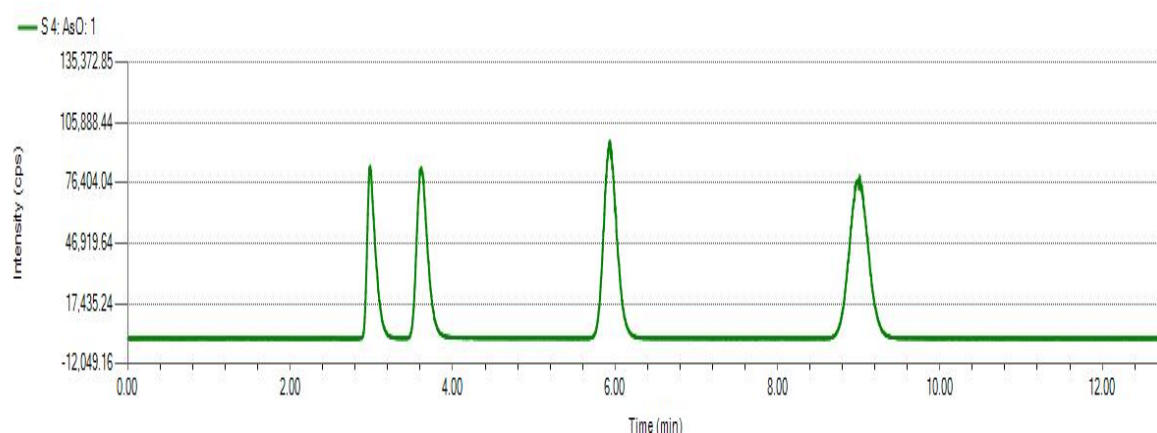


图 3.2 砷的形态分离的色谱图

从左至右的峰依次为: 一甲基砷 (DMA)、亚砷酸 (As^{3+})、二甲基砷 (MMA)、砷酸 (As^{5+})

b.土壤样品谱图

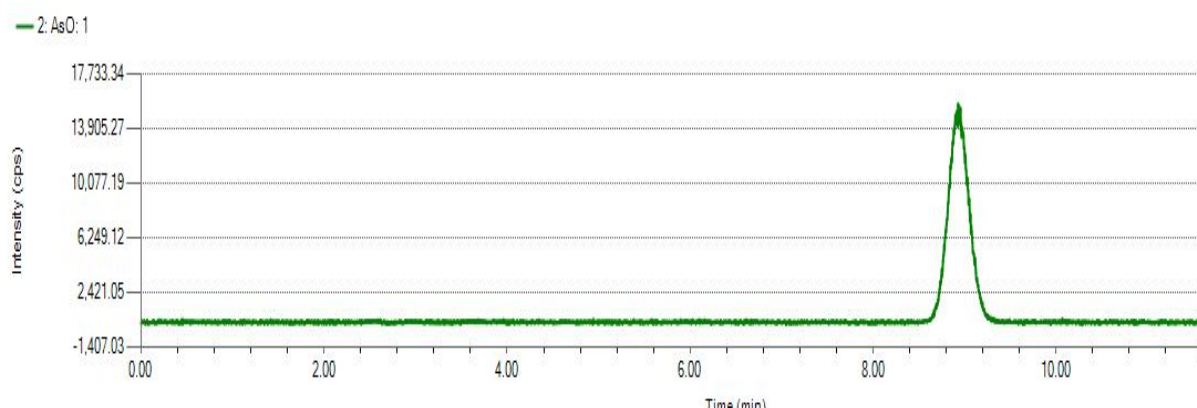


图 3.3 房山土壤

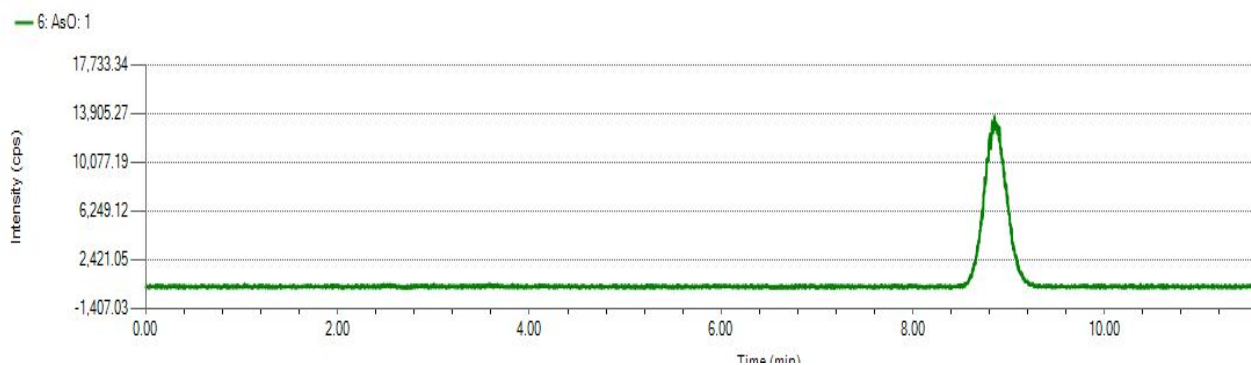


图 3.4 大兴土壤

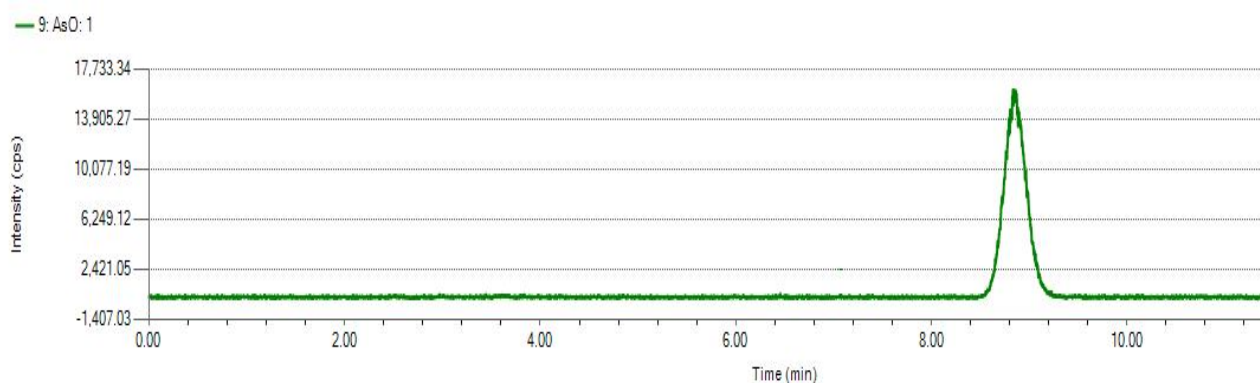


图 3.5 顺义土壤

表 3-12 无机砷含量测定结果 (n=3)

提取方法	溶出检测结果 (μg/g)	溶出率 (%)	相对标准偏差 (%)
房山土壤	4.07	46.3	3.3
大兴土壤	3.97	48.2	5.6
顺义土壤	4.08	45.6	4.2

本文主要对北京周边的房山、大兴和顺义的土壤中的砷进行了形态分析,测定结果如图 3.4、图 3.5 和图 3.6 所示。由图可见,房山、大兴和顺义的土壤中砷的形态主要以五价砷的形式存在,其含量如表 3.12 所示,由表 3.12 可知,土壤中无机砷的含量在 3.97mg/kg~4.08mg/kg,远低于国家限量标准(15mg/kg)。

4 粮食作物中汞的形态分析

4.1 引言

汞是一种对人类健康危害较大重金属元素之一。汞在自然界中有多种存在形态，不同的存在形态其毒性不同，因此，对农产品中重金属含量不仅从总量上要分析，更科学的是从形态上分析，本章主要对汞在不同农产品中的形态进行分析。

4.2 实验部分

4.2.1 试剂与仪器

本实验所用的实验仪器如下：ELAN DRC-E型电感耦合等离子体质谱联用仪（带动态反应池（DRC），美国PE公司）；Series 200型高效液相色谱仪（美国PE公司）；phenomenex C18柱（250×4.6mm，5 micron，美国phenomenex公司）；3K15型离心机（德国）；50 mL离心管（美国）；1.5 mL进样瓶（美国）；Oasis HLB 3cc碳十八柱（美国）；Dionex On Guard RP小柱（美国）；Sep-Pak Vac Alum N 6cc氧化铝柱（美国）；ENVI-CARB/LC-NH₂氨基柱（美国）；SUPELLEAN ENVI-CARB石墨化碳黑柱（美国）；0.45 μm微孔滤膜（德国）；PB-10 pH计（赛多利斯科学仪器(北京)有限公司）；电热炉（天津市泰斯特仪器有限公司）；BT 224S分析天平（赛多利斯科学仪器(北京)有限公司）。

本实验所用的试剂如下：L-半胱氨酸盐酸盐（BR，国药集团化学试剂有限公司）；乙酸铵，国药集团化学试剂有限公司）；乙腈（色谱纯，fisher公司）；盐酸（国药集团化学试剂有限公司）；硫脲（国药集团化学试剂有限公司）；25 %氨水（国药集团化学试剂有限公司）；甲醇（色谱纯，fisher公司）；除另有规定外，所用试剂均为分析纯，水为符合GB/T 6682规定的二级水。

本实验所用的标准溶液如下：甲基汞标准溶液（ 86.2 ± 3.3 mg/kg，GBW08675，中国计量科学研究院）；乙基汞标准溶液（ 77.3 ± 2.8 mg/kg，GBW(E)081524，中国计量科学研究院）；Hg²⁺标准溶液（1000 mg/kg，GBW08617，中国计量科学研究院）。

4.2.2 实际样品的前处理

a.试样的制备和保存

取粮食样品约 500 g，将其切碎后，用粉碎机将样品加工成粉末状。混匀，均分成两份作为试样，分装入洁净的盛样袋内，密闭并标明标记。

b.样品的前处理

准确称取约 1g (精确至 0.0001 g) 的样品溶解于 50 mL 的离心管中中加入 25 mL 提取液 (2% 盐酸+1% 硫脲), 放入水浴振荡器中 20℃ 转速为 200 r/min 震荡 1.5 个小时, 然后以 8000 r/min 离心 10 min, 分离出上层清液, 过 0.22 μm 滤膜, 取一定体积的滤液加入氨水调节 pH 值调到 3.0 后, 采用电感耦合等离子体质谱仪进行测定。样品溶液如不能在 24 小时内测定, 应于 -20℃ 冰箱保存。

c. 色谱柱的选择

据报道, 几乎所有的文献中不同形态汞的分离都使用的是 C18 分析柱, 如 Agilent Zo Eclipse Plus C18、Bonus-RP C18、Eclipse XDB C18、ZORBAX SB-C18、Agilent ZORBAX XDB-C18 等, 这几种 C18 色谱柱均能使甲基汞、乙基汞和二价汞离子达到基线分离, 本标准采用的是 phenomenex C18 分析柱, 也能使三种不同形态的汞达到基线分离。图 4.1 是在流速为 1.0 mL/min, 甲基汞浓度为 10 $\mu\text{g/L}$, 乙基汞浓度为 20 $\mu\text{g/L}$, Hg^{2+} 浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 是色谱的分离图。

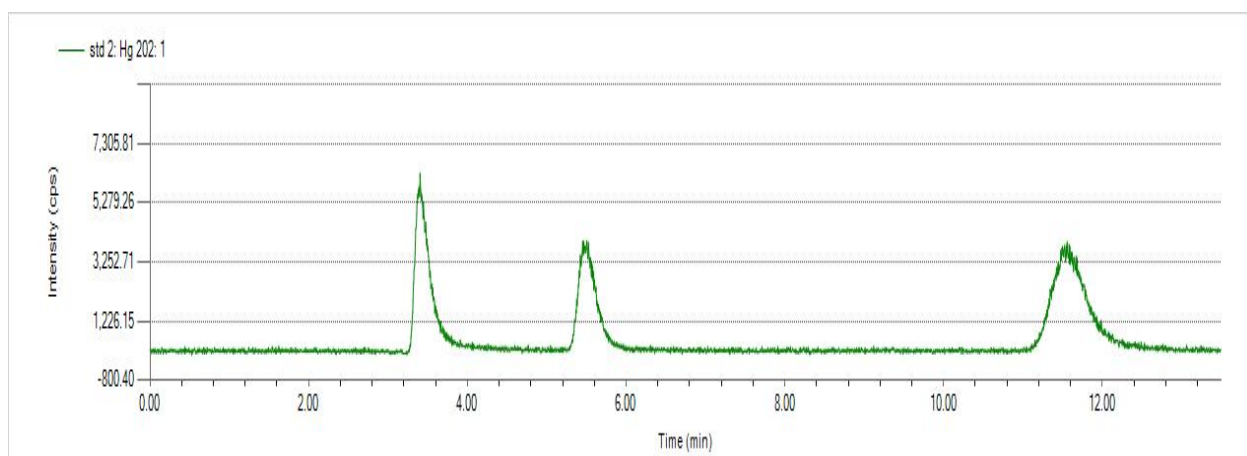


图 4.1 不同形态汞的色谱分离图
(从左至右的峰依次为 Hg^{2+} 、甲基汞、乙基汞)

d. 色谱分离条件

色谱柱: phenomenex C18 柱 (250×4.6mm, 5 micron); 流动相: 0.1% 半胱氨酸盐酸盐+5% 甲醇+0.01mol/L 乙酸铵; 流速: 1.0 mL/min; 进样体积: 50 μL ; 电感耦合等离子体质谱仪条件: 离子透镜电压, 6V; 雾化室气体流量, 0.70 L/min; RF 功率, 1200 W; 辅助气体流量, 1.2 L/min; 等离子体气流量, 16 L/min。

e. 前处理方法的选择

在对汞的提取方法上, 文献中介绍了很多种, 有的用酸提取、有的用碱提取。无论单独的使用碱提取还是用酸提取, 提取的时间都较长, 且提取效率不太高。Krishna 等采用硝酸+硫脲的方式。对比这三种提取方式, 酸提取较完全, 但提取时间长, 且形态容易发生变化, 碱提取效率较低。最后选用了酸+硫脲的方式。硫脲 ($\text{C}_2\text{N}_2\text{SH}_4$) 中的 S 与 Hg 结合 (结合的比例关系是 S:Hg=1:2), 在一定的酸度下, 把我們所需要的汞的不同形态提取出来。本文选择的是盐酸+硫脲的提取方式。本文从加入硫脲的量、加入酸的量和提取的时

间三个方面考察了提取效率和加标回收的情况。图4.2和图4.3是硫脲和甲基汞以及二价汞离子的结合示意图：

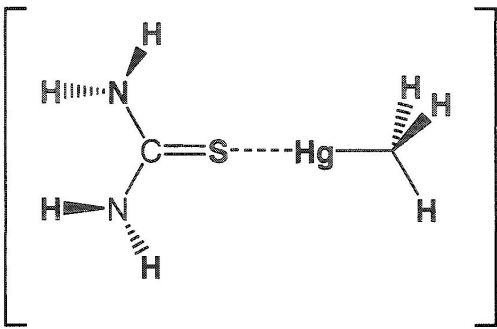


图4.2 甲基汞和硫脲的结合示意图

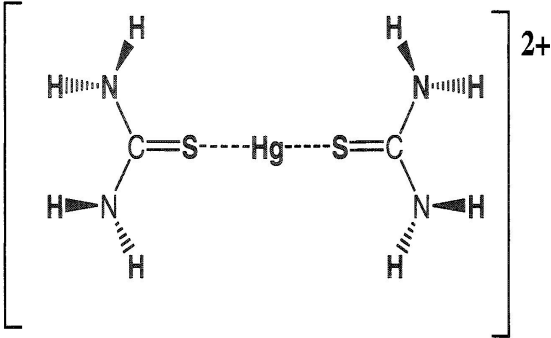


图4.3 二价汞和硫脲的结合示意图

本标准考察了柑橘叶标准参考物质（GBW10028），在硫脲用量为1%不变的情况下，所用盐酸浓度从1%~10%的对样品中所提取汞的总量进行测定（直接进入ICP-MS，对样液未进行中和），测定结果如表4.1所示。

表4.1 不同盐酸量的提取率

盐酸的用量	标准值（ $\mu\text{g/kg}$ ）	测定值（ $\mu\text{g/kg}$ ）	提取率（%）
1%	150 $\pm$ 20	140	93.3
2%		156	104.0
3%		159	106.0
4%		162	108.0
5%		153	102.0
6%		155	103.3
7%		164	109.3
8%		154	102.7
9%		153	102.0
10%		157	104.7

由表4.1所示可知，酸量越大提取的效率越高，但是酸度太大，样品上机前所需碱中和的量越大，因此样品溶液中盐份越大，不仅会干扰待测离子的测定的结果，而且仪器维护更加频繁。从表4.1测定结果上来看，当加入2%以上盐酸量时，提取的量在标准值范围内，综合盐浓度太大对样品的检测结果有影响，最后提取液的浓度选择是2%。

准确称取2g(精确到0.001 g)柑橘叶标准物质（GBW10028，总汞含量标准值0.150 $\pm$ 0.020 mg/kg），再加入25 mL的提取液，在不同盐酸用量、提取时间、硫脲用量等各

种条件下, 对同一样品按下面几种影响因素进行处理后ICP-MS测定总汞量, 每组平行测定3次, 在对仪器测定条件优化后测定。提取时间对总汞提取量的影响。如表4.2所示。从结果上, 最终提取液选择2%盐酸+1%硫脲, 提取时间1.5 h 最佳。

表 4.2 提取时间对总汞的提取率的影响 (n=3)

时间 (h)	标准值 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	提取率 (%)
0.5	150 $\pm$ 20	124	82.7
1.0		136	90.7
1.5		155	103.3
2.0		156	104.0
3.0		153	102.0
6.0		152	101.3

按照上述实验条件, 对空白提取试剂 (盐酸+硫脲) 中加入 Hg^{2+} 、甲基汞、乙基汞的标准品, 模拟进行提取实验, 结果见表

表 4.3 各形态汞的加标回收率 (t=1.5h n=3)

汞的形态	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)
Hg^{2+}	10	11.3	113.0
甲基汞	10	10.6	106.0
乙基汞	20	20.7	103.5

通过表4.2可知, 选择盐酸+硫脲作为提取试剂, 提取时间1.5小时, 各种形态汞的加标回收率分别为 Hg^{2+} 113.0%, 甲基汞106.0%, 乙基汞103.5%, 均可满足分析测定要求, 因此本文选择各形态汞的提取条件为: 盐酸+硫脲, 提取1.5小时。

4.2.2 实际样品测试情况

在选择样品种类时, 考虑目前常见的农产品, 以小麦、玉米、大豆为样品, 分别添加相当于样品中含 Hg^{2+} 为: 0.125 mg/kg、0.250mg/kg、0.500mg/kg; 甲基汞为: 0.125 mg/kg、0.250 mg/kg、0.500 mg/kg; 乙基汞为: 0.250 mg/kg、0.500 mg/kg、1.000 mg/kg。按实验步骤进行测定。按相同方法每个浓度的样品进行 6 次实验, 测定结果见表 4.4。

4 粮食作物中汞的形态分析

表 4.4 小麦中不同形态汞加标回收率

汞形态	本底值 (μg/kg)	加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)				
			测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率			
二价汞	0	125	110.4	99.5	88.3	79.6	250	190.3	180.7	76.1	72.3	500	423.0	417.2	84.6	83.4			
	0																		
	0																		
	0																		
	0																		
	0																		
甲基汞	0	125	110.1	107.9	88.1	86.4	250	204.0	200.4	81.6	80.2	500	370.8	384.6	74.1	76.9			
	0																		
	0																		
	0																		
	0																		
	0																		
乙基汞	0	250	218.3	216.4	87.3	86.6	500	387.4	396.1	77.5	79.2	1000	708.2	712.7	70.8	71.3			
	0																		
	0																		
	0																		
	0																		
	0																		

注：样品按稀释 25 倍计算

汞形态	本底值 (μg/kg)	加标量 (μg/kg)	二价汞				甲基汞				乙基汞					
			测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)	
			测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率
二价汞	0	125	114.8	115.5	91.8	92.4	250	231.3	227.6	92.5	91.0	500	566.6	523.7	113.3	104.7
	0		120.4		96.3			242.4		96.9			506.1		101.2	
	0		125.9		100.7			251.3		100.5			562.6		112.5	
	0		116.1		92.9			218.3		87.3			550.1		110.0	
	0		110.4		88.3			221.4		88.4			509.4		101.8	
	0		105.6		84.5			200.7		80.2			447.3		89.4	
甲基汞	0	125	72.6	75.4	58.1	60.3	250	238.8	250.1	95.5	100.0	500	515.6	515.9	103.0	103.2
	0		71.6		57.3			238.1		95.2			491.5		98.3	
	0		64.8		51.8			252.8		101.1			497.2		99.4	
	0		80.6		64.5			237.3		94.9			486.1		97.2	
	0		79.4		63.5			259.5		103.8			543.5		108.7	
	0		83.3		66.6			274.2		109.6			561.3		112.3	
乙基汞	0	250	243.6	263.9	97.2	105.6	500	536.5	518.2	107.3	103.6	100	987.6	960.5	98.8	96.0
	0		295.3		118.1			496.1		99.2			957.4		95.7	
	0		298.6		119.4			528.3		105.7			972.3		97.2	
	0		254.6		101.8			551.6		110.3			934.6		93.5	
	0		226.8		90.7			507.6		101.5			953.1		95.3	
	0		264.7		105.9			488.9		97.6			957.9		95.8	

表 4-3 大豆不同汞形态加标回收率

汞形态	本底值 (μg/kg)	加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		
			测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率	
二价汞	0	125	130.0		104.1		250	238.8		95.5		500	411.5		82.3		
	0			127.0		101.1			238.0		95.2			394.5		78.9	
	0		133.4	128.2	106.1	102.5		252.8	243.8	101.1	97.5		416.5	436.8	83.3	87.4	
	0		124.8		99.8			241.0		96.4			448.5		89.7		
	0		128.1		102.5			243.2		97.3			458.0		91.6		
	0		125.8		100.6			248.8		99.5			491.5		98.3		
	0		134.1		107.3			233.8		93.5			418.5		83.7		
甲基汞	0	125	136.6		109.3		250	245.0		98.0		500	401.5		80.3		
	0		128.2	128.7	102.6	102.9		235.5	241.6	94.2	96.6		443.0	436.7	88.6	87.3	
	0		126.8		101.4			240.5		96.2			436.0		87.2		
	0		124.5		99.6			246.8		98.7			457.5		91.5		
	0		121.9		97.5			247.8		99.1			463.5		92.7		
	0		271.8		108.7			473.5		94.7			882.3		88.2		
	0		264.0	105.6	448.0	89.6		841.1	84.1								
乙基汞	0	250	240.8	254.2	96.3	101.7	500	414.5	465.2	82.9	93.0	100	849.9	883.9	85.0	88.4	
	0		260.5		104.2		479.0	95.8		0		891.0	89.1				
	0		241.8		96.7		495.5	99.1		914.2		91.4					
	0		246.5		98.6		481.0	96.2		925.4		92.5					
	0																

由表 4.4~4.6 可知，在所选择的小麦、玉米和大豆粮食作物中，都未检测到汞的存在。这可能由于汞的含量很低，低于仪器的检出限。通过低浓度、中浓度和高浓度标准添加实验，在小麦样品中，二价汞离子的回收率在 71.3%~88.3%之间，甲基汞的回收率 69.7%~89.4%之间，乙基汞的回收率在 67.2%~97.2%之间。在大豆样品中，二价汞离子的回收率在 78.9%~106.7%之间，甲基汞的回收率 80.3%~109.3%之间，乙基汞的回收率在 82.9%~108.7%之间。在玉米样品中，二价汞离子的回收率在 80.2%~112.5%之间，甲基汞的回收率 51.8%~112.3%之间，乙基汞的回收率在 90.7%~119.4%之间。经过反复验证，盐酸和硫脲超声提取，不仅提取效率高,柑橘叶标准参考物质的提取率可达到 90%以上,而且以硫脲+盐酸的提取液超声方式提取,各种汞的形态不会发生变化。以小麦、大豆和玉米为代表性粮食作物样品，添加不同水平不同形态的汞标准溶液，由表 4.4~4.6 实验结果显示，在不同农产品中二价汞离子的加标回收率在 71.3%~112.5%，甲基汞的加标回收率在 51.8%~112.3%，乙基汞的加标回回收率在 67.2%~119.4%，说明此提取方法和测定方法是较为可靠的，可满足形态汞测定的要求。

4.3 小 结

下图(图 4.4)是福建省地方标准中的汞形态的分离图,对比本文的分离谱图(图 4.5),在分析时间相差不多的情况下,甲基汞、乙基汞、二价汞离子分离效果更好。

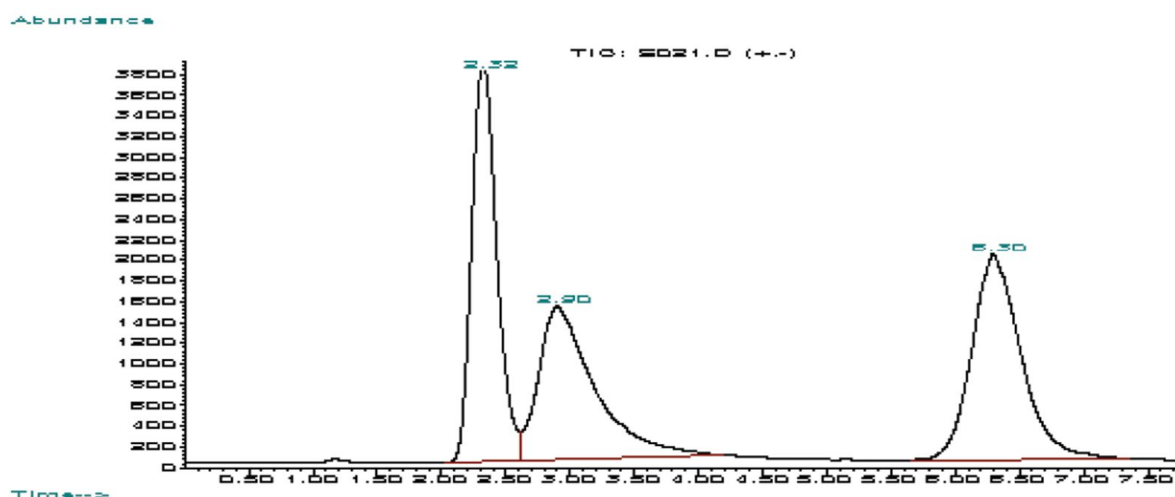


图 4.4 福建省地方标准采用的分离谱图

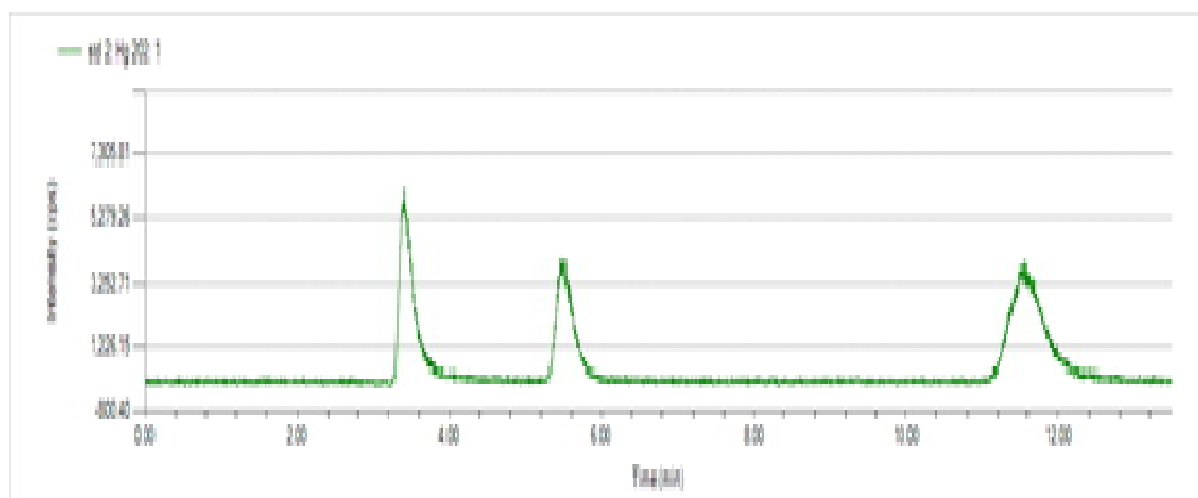


图 4.5 本文使用的方法测定不同汞形态的分离谱图

本文采用的流动相以乙酸铵为缓冲盐,半胱氨酸盐酸盐为络合剂,半胱氨酸盐酸盐的浓度会影响不同汞形态的保留时间和峰形,对比不同浓度的乙酸铵和半胱氨酸盐酸盐的浓度,选择了保留时间、峰形、分离效果以及灵敏度最高的条件。在对样品前处理上,因汞的形态很易变化,在选择提取剂和提取方式上采用的是盐酸和硫脲超声提取,此提取方法是利用硫脲中的硫与 Hg 原子以 2:1 的方式结合,该方法提取效果很好,不仅提取

效率高，可达到 90%以上，而且提取时间短，形态不易发生变化。对于农产品中目前国家标准中虽然限量是以总汞的形式给出，但是鱼类、虾类等食品对于其中的规定的是甲基汞的限量，所以本文也对粮食中的汞进行了形态分析，从结果上来看，目前北京部分地区的粮食产物汞的含量在安全范围内。

5 粮食作物中硒的形态分析

5.1 引言

目前发现的硒有17种形态，分为有机硒和无机硒，无机硒包括单质硒（Se）、硒化物（ Se^{2-} ）、硒酸（ SeO_4^{2-} ）和亚硒酸（ SeO_3^{2-} ），有机硒包括硒胱氨酸（SeCys）、硒蛋氨酸（SeMet）等十几种。硒是人体必需的微量元素之一，在体内充当含硒酶的活动中心，发挥着抗氧化，保护细胞膜免受氧自由基氧化损伤的作用。此外还具有提高机体免疫力，以及消除重金属积累和毒性等生理生化功能。在众多硒的形态中，硒化氢的毒性最大，亚硒酸的毒性略大于硒酸，而有机硒的毒性大约是无机硒的一半。由于无机硒强化剂（亚硒酸钠）的毒性大，亚硒酸钠在生产加工中的过多接触对人体也有害，并且无机硒在吸收前必须先与肠道中的有机配体结合才能被机体吸收，而肠道中存在着多种元素与硒竞争有限配体，从而大大影响无机硒的吸收，另外无机硒的稳定性差，特别是与多种维生素复合在一起时，容易与维生素发生反应，生物利用率低，也降低维生素的生物效价。粮食作物中总硒的含量不同地区差别很大，作为人体必须的微量元素之一，硒缺乏或过量对人体的危害都很大。尤其无机硒人为摄入量太大会破坏人体对维生素的吸收。因此通过进行硒的形态分析，对进一步了解硒的生态效应具有重要意义。

5.2 实验部分

5.2.1 试剂与仪器

本实验所用的实验仪器如下：ELAN DRC-E型电感耦合等离子体质谱联用仪（带动态反应池（DRC）（美国PE公司）；Series 200型高效液相色谱仪（美国PE公司）；IonPac AS11分析柱（ $250 \times 4 \text{ mm}$ ）；IonPac AG11保护柱（ $50 \times 4 \text{ mm}$ ，美国戴安公司）；3K15型离心机（德国）；50 mL离心管（美国）；1.5 mL进样瓶（美国）；Oasis HLB 3cc碳十八柱（美国）；Dionex On Guard RP小柱（美国）；Sep-Pak Vac Alum N 6cc氧化铝柱（美国）；ENVI-CARB/LC-NH₂氨基柱（美国）；SUPELLEAN ENVI-CARB石墨化碳黑柱（美国）；0.45 μm 微孔滤膜（德国）；PB-10 pH计（赛多利斯科学仪器(北京)有限公司）；电热炉（天津市泰斯特仪器有限公司）；BT 224S分析天平（赛多利斯科学仪器(北京)有限公司）。

本实验所用的试剂如下：碳酸氢铵（BR，国药集团化学试剂有限公司）；甲醇（色谱纯，fisher公司）；盐酸（国药集团化学试剂有限公司）；氢氧化钠（国药集团化学试剂有限公司）；25 %氨水（国药集团化学试剂有限公司）；乙酸（国药集团化学试剂有限公司）；

EDTA（国药集团化学试剂有限公司）；碳酸钠（国药集团化学试剂有限公司）；除另有规定外，所用试剂均为分析纯，实验用水为符合GB/T 6682规定的二级水。

本实验所用的标准溶液如下：Se(VI)标准溶液（mg/kg，GBW08675，中国计量科学研究院）；硒胱氨酸标准溶液（1000 mg/kg，GBW08617，中国计量科学研究院）；硒蛋氨酸标准溶液，1000 mg/kg，GBW08617，中国计量科学研究院）。

5.2.2 流动相的选择

分离形态硒的方法有很多种，归结起来分为两类。一类是通过样品前处理手段，把不同形态的硒逐步分离，再选用检测器（如原子荧光、原子吸收、ICP-MS等）测定其含量；另外一类就是用萃取液把各种形态的硒一次性萃取出来，然后用色谱柱根据不同形态的硒在色谱柱上的保留时间不同使其分离，进而用原子荧光、ICP-MS等检测器来检测。对比这两种方法，第二种分析方法具有前处理简单、分析速度快、灵敏度高、分离度高等优点做为我们首选，因此选择合适的色谱柱至关重要。本文采用的是戴安AS11的离子色谱柱，AS11的分析柱可以不加入有机溶剂。从ICP-MS与高效液相联用角度看，使用的有机溶剂越少越好，长时间测定可以不加氧气也不会堵塞锥孔。在使用液相色谱柱分离目标化合物时，有机溶剂、缓冲盐、络合剂以及pH值的量和种类，是必然要考虑的因素。对于液相色谱柱来说，为了更好的保护色谱柱，在流动相中需要加入至少5%的有机溶剂。而对于AS11分析柱而言，可以不使用有机溶剂，并且有机溶剂的含量最多只能含有30%。另外选择合适的缓冲盐和络合试剂起着决定性的作用。在对硒的不同形态分离时，pH值的影响也非常大。通过对流动相中有机溶剂、缓冲盐和pH值得考察，最后确定流动相为：2%甲醇+10 mmol/L碳酸氢铵，用氨水调节pH=11。

不同形态硒的标准分离谱图，如图 5.1 所示：色谱条件：AS11 分析柱+AG11 保护柱；流动相：20mmol/L 碳酸氢铵+2%甲醇 pH 值=9.94。图中从左至右的峰依次为硒代蛋氨酸、亚硒酸根、硒代胱氨酸、硒酸根。

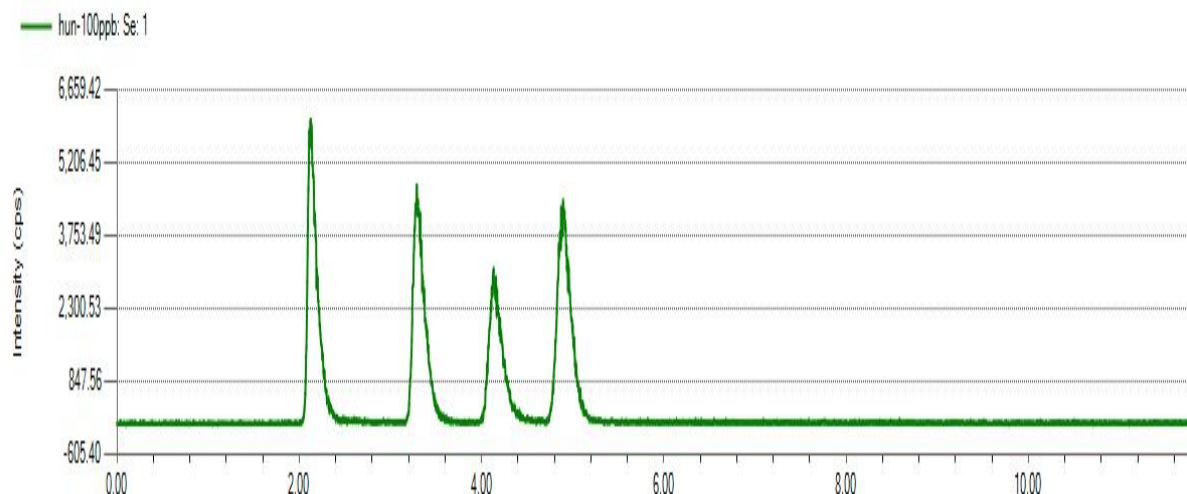


图 5.1 不同形态硒的标准分离图

由图5.1可见, 在本实验所选择流动相条件下, 不同形态硒都可达到基线分离。

5.2.3 ICP-MS 条件的选择

在使用电感耦合等离子体质谱仪测定样品时, 有两种干扰形式, 一种是质谱干扰, 另外一种是非质谱干扰, 两者中非质谱干扰我们可以采用加入内标等方式解决, 重要的是怎样避免质谱干扰。质谱干扰分为以下几种: ①同量异位素重叠②多原子或加合物离子③难熔氧化物干扰④双电荷离子。硒有 6 种同位素, 有 ^{74}Se 、 ^{76}Se 、 ^{77}Se 、 ^{78}Se 、 ^{80}Se 和 ^{82}Se , 其中丰度较高的有 ^{77}Se 、 ^{78}Se 、 ^{80}Se 和 ^{82}Se , 在这几种同位素中主要的质谱干扰有带两个电荷的稀土元素离子、惰性气体氦原子、双原子氩原子 (Ar_2)、氩氢三原子 (Ar_2H) 和溴氢双原子 (BrH)。这几种干扰中一般样品中稀土元素和惰性气体氦含量很少可以忽略不计, 主要干扰因素是产生和维持等离子体的氩气。除去氩气的干扰的手段是利用在接口和四极杆之间加一个碰撞反应池 (DRC), 在等离子体进入检测器之前, 室内通入电离电位低于氩气的气体 (如 NH_3 、 CH_4 等), 这种气体在与 Ar 的多原子离子的碰撞过程中发生解离和电荷转移, 从而在不改变等离子体工作状态的情况下, 有效的除去此干扰。在我们分析 Se 元素时, 我们是在碰撞反应池 (DRC) 中通入 CH_4 气体。为了提高灵敏度, 我们可以选择丰度较高的 ^{82}Se 。

另外, 流动相中含有有机试剂时, 会影响样品的雾化效率, 因此在每次测定前, 用流动相定容浓度为 $10\mu\text{g/L}$ 的 In, Ce, Pb, Ba 混合调谐溶液对仪器进行优化仪器, 通过调节等离子体的功率、载气流速、离子透镜的电压、x、y 坐标的位置、雾化器流量等参数, 使进样系统在一定的提升量下维持较高的雾化效率和足够的信号强度, 使 ICP-MS 灵敏度、氧化物、双电荷等各项指标达到测定要求。

5.2.4 样品前处理

选择标准参考物质扇贝 (GBW10024, 总硒含量标准值 $1.50\pm 0.30\text{ mg/kg}$), 加入不同的提取液, 从提取效率上以及加标回收率上看, 选择 NaOH 溶液为最佳提取液。提取方式选择超声提取。实验条件如表 5.1 所示。

样品平行测定 2 次, 每平行最后一个为加标, 加标量为: 硒代蛋氨酸、硒代胱氨酸、四价硒、六价硒各加入 1 mg/L 0.25 mL , 用提取液定容到 20 mL 。

表 5.1 硒的形态分析实验条件 (t=1h 单位: mg/kg)

提取液	提取方式	样品测定 值 1	样品测定 值 2	样品平 均值	提取率 (%)	加标测 定值	回收率 (%)
0.1mol/LHCL	水浴	0.278	0.215	0.246	16.4	1.144	43.3
	超声	0.177	0.145	0.161	10.7	1.401	51.6
0.1mol/LNaOH	水浴	1.139	1.284	1.212	80.8	3.001	73.1
	超声	1.431	1.531	1.481	98.7	3.264	73.2
甲醇: 水=1: 1	水浴	-	-	-	-	-	-
	超声	-	-	-	-	-	-
水	水浴	0.094	0.100	0.097	6.5	1.413	52.7
	超声	0.108	0.106	0.107	7.1	1.763	66.5

由图 5.1 可知, 选择标准参考物质扇贝 (GBW10024) 为样品考察不同提取液对硒的提取率。另外采用 1:1 的甲醇溶液做提取液时, 因为甲醇沸点低, 易挥发, 并且易结碳堵塞锥孔, 样品如果直接进入 ICP-MS 中测定, ICP-MS 在正常做样时就会熄火, 需要在雾化室中通入氧气把甲醇中的有机物去除。考虑到简单易操作, 并且提取率和加标回收率都要高, 用 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液采用超声提取方式, 提取时间为 1 小时, 样品中硒的提取率可达到 98.7%, 加标回收率为 73.2%, 因此, 用 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液采用超声提取方式 1 小时时样品前处理条件最佳。

5.2.5 方法的回收率和精密度

以小麦、玉米、大豆为样品, 以 0.1mol/LNaOH 溶液为提取液, 分别添加相当于样品中含 Se^{4+} 为: 0.125 mg/kg、0.250mg/kg、0.500mg/kg; Se^{6+} 为: 0.125 mg/kg、0.250 mg/kg、0.500 mg/kg; 硒代蛋氨酸为: 0.125 mg/kg、0.250 mg/kg、0.500 mg/kg; 硒代胱氨酸为: 0.125 mg/kg、0.250 mg/kg、0.500 mg/kg。按实验步骤进行测定。按相同方法每个浓度的样品进行 6 次实验, 测定结果见表 5.2。

5.粮食作物中硒的形态分析

表 5.2 小麦中不同硒形态加标回收率

硒形态	本底值 (μg/kg)	加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)	
			测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率
亚硒酸	60.8	125	157.0	150.0	78.3	121.6	250	274.4	264.5	86.1	105.8	500	482.1	470.5	84.6	94.1
	58.7		148.2		71.3			265.6		82.6			467.0		81.6	
	57.8		149.9		72.6			260.4		80.5			481.6		84.5	
	58.5		155.8		77.4			257.4		79.3			456.4		79.4	
	59.1		149.7		72.5			265.1		82.4			460.7		80.3	
	59.7		151.5		73.9			263.9		81.9			472.5		82.7	
硒酸	0	125	110.1	86.0	88.1	68.8	250	204.0	201.9	81.6	80.7	500	370.2	368.2	74.1	73.6
	0		103.3		82.4			195.8		78.3			348.7		69.7	
	0		101.9		81.5			197.8		79.1			356.4		71.3	
	0		103.0		82.4			208.2		83.2			379.9		75.9	
	0		98.2		78.6			201.4		80.4			401.3		80.2	
	0		99.6		79.7			203.9		81.6			352.5		70.5	
硒代胱氨酸	0	125	109.1	112.3	87.3	89.8	250	193.8	200.2	77.5	80.0	500	354.5	389.0	70.8	77.8
	0		108.3		86.6			192.3		76.9			387.8		77.5	
	0		121.5		97.2			188.2		75.3			386.4		77.2	
	0		110.6		88.5			210.7		84.3			416.9		83.2	
	0		111.4		89.1			214.0		85.6			392.1		78.4	
	0		113.0		90.4			202.2		80.8			396.3		79.3	
硒代蛋氨酸	0	125	119.8	99.3	95.8	79.4	250	231.0	225.2	92.4	90.1	500	524.3	509.2	104.8	101.8
	0		89.3		71.4			226.5		90.6			506.4		101.2	
	0		100.6		80.5			221.8		88.7			502.3		100.4	
	0		107.1		85.7			211.3		84.5			531.4		106.2	
	0		90.1		72.1			230.8		92.3			492.4		98.4	
	0		88.6		70.9			230.0		91.9			498.5		99.7	

注：样品按稀释 25 倍计算

表 5.3 玉米不同硒形态加标回收率

硒形态	本底值 ($\mu\text{g/kg}$)	加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)		加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)		加标量 ($\mu\text{g/kg}$)	测定值 ($\mu\text{g/kg}$)		回收率 (%)	
			测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率
亚硒酸	0		104.4		83.5			201.7		80.4			427.0		85.4	
	0		103.9		83.1			287.6		115.0			410.4		82.1	
	0	125	986.3	98.6	78.9	79.7	250	235.8	236.3	94.3	94.5	500	396.5	429.5	79.3	85.9
	0		105.7		84.5			248.3		99.2			448.8		89.7	
	0		86.1		68.9			226.8		90.7			451.3		90.3	
	0		99.4		79.5			217.6		87.0			442.7		88.5	
	0		112.9		90.3			255.8		102.3			476.5		95.3	
	0		111.8		89.4			207.2		94.2			488.3		97.6	
硒酸	0		114.0		91.2			216.0		86.4			517.5		103.5	
	0	125	108.4	128.1	86.7	102.5	250	220.8	232.8	88.3	93.1	500	447.2	484.3	89.4	96.9
	0		107.4		85.9			236.7		94.7			444.8		88.9	
	0		214.2		95.2			260.1		104.0			531.4		106.2	
硒代胱氨酸	0		126.3		101.1			273.3		109.3			413.7		82.6	
	0		147.4		121.9			276.8		110.7			342.1		68.4	
	0	125	138.6	134.7	110.9	107.8	250	271.3	268.3	108.4	107.3	500	362.6	391.7	72.5	78.3
	0		130.8		104.6			255.8		102.3			401.5		80.3	
	0		138.5		110.8			286.3		114.5			429.5		85.9	
	0		126.7		101.2			246.3		98.5			400.7		80.1	
硒代蛋氨酸	0		136.8		109.4			233.8		93.5			515.6		103.0	
	0		127.8		102.2			222.2		88.9			491.5		98.3	
	0		134.1		107.3			225.8		90.3			497.2		99.4	
	0	125	140.8	128.5	112.6	102.8	250	248.5	220.5	99.4	88.2	500	486.1	515.9	97.2	103.2
	0		118.1		94.5			191.3		76.5			543.5		108.7	
	0		113.4		90.7			201.3		80.4			561.3		112.3	

5.粮食作物中硒的形态分析

表 5.4 大豆不同硒形态加标回收率

硒形态	本底值 (μg/kg)	加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)		加标量 (μg/kg)	测定值 (μg/kg)		回收率 (%)	
			测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率
			测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率		测定值	平均值	回收率	平均回收率
亚硒酸	0		102.1		81.7			220.3		88.1			414.4		82.9	
	0		87.2		69.7			201.8		80.7			429.0		85.9	
	0	125	94.6	95.9	75.7	76.7	250	191.3	194.9	76.4	77.9	500	404.7	390.7	80.8	78.0
	0		90.3		72.2			211.3		84.5			428.1	7	85.6	
	0		97.3		77.8			177.3		70.9			361.5		72.3	
	0		103.9		83.1			167.1		66.8			350.7		70.1	
硒酸	0		119.5		95.6			275.8		110.2			474.4		94.8	
	0		123.4		98.7			256.5		102.6			488.9		97.7	
	0	125	113.0	120.6	90.4	96.5	250	234.2	249.2	93.7	99.7	500	466.9	491.7	93.2	98.3
	0		124.4		99.2			256.1		102.4			507.8	5	101.4	
	0		126.8		101.4			239.8		95.9			514.5		102.8	
	0		116.7		93.2			232.8		93.1			496.2		99.3	
硒代胱氨酸	0		116.4		93.2			225.2		90.1			460.6		92.1	
	0		110.1		88.1			223.7		89.5			469.2		93.9	
	0	125	100.4	107.6	80.3	86.1	250	209.2	223.6	83.7	89.4	500	425.9	436.7	85.0	87.2
	0		99.8		79.8			212.2		85.0			403.4	1	80.6	
	0		108.3		86.7			232.7		92.8			421.6		84.2	
	0		110.5		88.4			238.5		95.4			435.6		87.0	
硒代蛋氨酸	0		108.8		87.0			254.1		101.7			513.2		102.6	
	0		104.2		83.4			242.3		96.8			479.8		95.8	
	0	125	102.4	105.0	81.9	84.0	250	225.5	233.9	90.2	93.6	500	445.6	471.7	89.0	94.4
	0		103.3		82.6			191.2		86.9			426.7	8	85.3	
	0		112.8		90.2			255.7		102.3			466.0		93.2	
	0		98.6		78.9			234.7		93.8			499.6		99.8	

目前就测过的北京地区的粮食作物中总硒的含量几乎接近于没有。由表 5.2~5.4 可知，在所选择的小麦、玉米和大豆粮食作物中，都未检测到硒的存在。通过低浓度、中浓度和高浓度标准添加实验，在小麦样品中，亚硒酸的回收率在 71.3%~84.5%之间，硒酸的回收率 69.7%~88.1%之间，硒代胱氨酸的回收率在 70.8%~97.2%之间，硒代蛋氨酸的回收率在 70.9%~106.2%之间。在大豆样品中，亚硒酸的回收率在 66.8%~88.1%之间，硒酸的回收率 93.1%~110.2%之间，硒代胱氨酸的回收率在 79.8%~95.4%之间，硒代蛋氨酸的回收率在 78.9%~102.6%之间。在玉米样品中，亚硒酸的回收率在 68.9%~115.0%之间，硒酸的回收率 85.9%~106.2%之间，硒代胱氨酸的回收率在 68.4%~114.5%之间，

硒代蛋氨酸的回收率在 76.5%~112.6%之间。在对不同形态硒的提取方法中的选择中选择了同是总硒含量较高的扇贝来提取,从提取率上和加标回收率上来看,用碱液来超声提取的提取率可 95.4%~102.0%,加标回收率可达到 70%多。以小麦、大豆和玉米为代表性粮食作物样品,添加不同水平不同形态的硒标准溶液,实验结果显示,在不同农产品中亚硒酸的加标回收率在 66.8%~115.0%,硒酸的加标回收率在 69.7%~106.2%,硒代蛋氨酸的加标回收率在 70.9%~112.6%,硒代胱氨酸的加标回收率在 68.4%~121.9%。表明此提取方法和测定方法可靠。

6 结论与建议

6.1 结论

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）用于重金属测定，不仅检测速度快，可多元素同时测定，而且检出限低，可以达到 ppt 级，对于农产品中含量比较低的元素如汞、砷、镉等元素可以准确定量，是目前重金属测定中最先进的一种定性和定量技术。本论文以北京地区部分郊区的粮食作物和土壤为研究对象，采用不同的消解方式，用（ICP-MS）对粮食作物和土壤中的重金属总量进行了分析，同时对粮食作物中的砷、汞和硒进行了形态分析，取得了以下研究结果：

（1）以粮食作物和周边土壤环境中铅、铬、镉、砷、汞、铜、锌、锰、硒和锡的含量及其分布为研究对象，选取了北京郊区房山、大兴、顺义、石景山、门头沟、昌平、密云和怀柔的小麦、玉米、大豆以及土壤样品，根据样品的特点和重金属的性质，分别建立了农作物样品中铅、镉、铜、锌分析的湿法消解样品处理方法、微波消解方法、干法灰化方法；农作物样品中汞、砷、锡的湿法消解方法和微波消解方法；土壤中铅、铜、镉、锌总量测定的消解处理方法；土壤中铬总量测定的消解处理方法以及土壤中铅、铬、镉、砷、汞、铜、锌的微波消解处理方法。

（2）采用本文建立的样品处理方法，分别建立了粮食作物和土壤样品中各种重金属同时测定的电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）分析新方法，并对测量结果进行了分析和评价。实验结果表明，粮食作物中铅含量 0.01~0.1mg/kg、汞含量 0.001~0.006mg/kg、铬含量 0.19~0.5mg/kg、镉含量 0.02~0.047mg/kg、砷含量 0.003~0.068mg/kg、锌含量 23.64~60.27mg/kg、铜含量 1.21~10.25mg/kg 以及锰含量 3.13~44.40mg/kg 之间。北京郊区土壤中铅的含量 20.68~28.65mg/kg、铬的含量 59.09~62.67mg/kg、镉的含量 0.14~0.42mg/kg、汞的含量 0.056~0.089mg/kg 以及砷的含量 8.23~9.90mg/kg。由此发现，采样的这些地区粮食作物和土壤重金属总量都没有超过限量标准，各区域土壤中重金属含量相差不大，只是不同的粮食作物中各种重金属富集的程度不同，如玉米中锌、锰、铜的含量要低于小麦和大豆；而大豆中镉的含量要略高于小麦和玉米，铅、汞、砷这三种元素各农产品中差别不太大。

（3）采用色谱分离和质谱检测相结合，分别研究了砷、汞、锡三种元素在粮食作物中的存在形态，并建立了这三种元素的形态分析方法。实验结果证明，各种形态的砷、汞、锡的提取率都超过 67%。北京地区中小麦、大豆、玉米中无机砷含量极低，远远小于国家限量标准。在砷的形态提取过程中发现三价砷和五价砷有相互转化的现象，但它们的总量是比较稳定的，所以最终以三价砷和五价砷的加和无机砷的表示方式给出。各种形态的

砷加标回收率在 57.1%~108.9%。汞的提取形式,是以硫脲和盐酸为提取液,以这样方式提取的汞的形态不易发生改变,并且提取效率较高。北京地区粮食作物中几乎没有甲基汞存在,汞的各个形态加标回收率在 67.2%~119.4%。硒的形态分析柱采用戴安的阴离子分析柱 AS11,不同形态的硒实现了基线分离分开,流动相使用碳酸氢铵。硒的加标回收率在 66.8%~126.8%。定量分析的校准曲线相关系数都大于 0.999。

(4) 从检测结果上看,北京部分地区的粮食作物和土壤重金属含量均在国家规定限量范围内,说明北京市粮食作物和土壤整体质量较好。随着重金属监测技术的发展,对重金属限量规定越来越科学,如从样品重金属砷的总量的规定到只规定毒性较大的无机砷的限量,汞的限量也是从总汞到甲基汞,硒从总量的规定到毒性较大无机硒的限量等。但是对于我们每日都食用的粮食作物鲜有重金属形态方面的分析,本文建立了粮食作物中砷、汞和硒形态的前处理方式,从提取效率上看,提取效率均在 60%以上。检测手段采用液相和电感耦合等离子体质谱仪联用,先用液相分析柱把不同形态的离子分开,再用 ICP-MS 作为检测手段。ICP-MS 检测速度较快,并且检出限较低,对于粮食作物中含量较低的砷、硒、汞等元素适合。由于砷、硒中质谱分析中会有 ArCl 、 ArC 离子的干扰,采用反应气去除掉干扰离子,使测定结果更加准确。测定结果表明,粮食作物中毒性较大的无机砷、甲基汞和无机硒含量极低。但土壤中砷的形态几乎都是以五价砷形态存在,是否在一定条件下,这种砷的形态会向植物中迁移量会加大,这是值得研究的新课题。

6.2 建议

目前北京市的农产品的重金属污染并不太严重,但是随着环境污染越来越严重,重金属在土壤中的积累越来越多,重金属在农产品中的含量会不会在以后会升高,影响我们的健康。我们需要在以后几年中连续监测土壤、大气、农产品中重金属总的含量。不仅如此,我们更应找出污染的源头,从源头上杜绝农产品的污染,严格控制工业“三废”和城市生活垃圾对农业环境的污染。比如加强对垃圾肥制造过程的监测、对大气的监测、饮用水或灌溉水的监测等。对垃圾肥、灌溉水、土壤、大气等连续监测过程中,找出规律性的影响因素,共同保护自然生态环境从而建立绿色的自然生态环境,更好的保护我们的身体。

粮食质量安全关系到国计民生。近几年来,随着国家对食品安全的越来越重视,人民的饮食安全性认识水平的提高,对化学药品毒副作用的了解不断加深,媒体对食品安全曝光率力度的加大,粮食的质量越来越被更多的人所关注。对原粮的各项指标的限量要求检测技术越来越高。如何快速准确对粮食中的重金属进行检测与分析,是现代粮食安全面临的主要课题和重要任务。另外,土壤中重金属的含量及其分布的研究对于避免粮食污染、提高粮食安全具有重要的指导意义。因此,建议在对粮食作物中重金属的含量分析基础上,进一步探讨粮食作物中重金属的分布与土壤中重金属含量的相关性,保证粮食的安全性,是未来研究的重点。

致 谢

本课题研究过程是在导师姚秉华教授的悉心指导和关怀下完成的。他的言传身教和谆谆教导，让我在求学、工作和生活上都满载而归。在姚老师的悉心指导和大力支持下我的硕士学习和科研课题才得以顺利完成，从课题的选择到论文的最终完成，姚老师都始终给予我细心的指导和不懈的支持。

感谢姚老师在我硕士学习期间的帮助和支持，使我在科研道路上少走了很多弯路。在此论文完成之际，谨向恩师表示衷心的感谢！同时也感谢我的所有亲人和朋友的支持与帮助！

朱平丽

2013 年 6 月 19 日

参考文献:

- [1] Pekey H. The distribution and sources of heavy metals in izmit bay surface sediments affected by a polluted stream[J]. Mar Pollut Bull, 2006, 52(10): 1197-1208
- [2] Rodrigues S, Pereira M E, Duarte A C, et al. Mercury in urban soils: a comparison of local spatial variability in six european cities[J]. Sci Total Environ, 2006, 368(2-3): 926-936
- [3] 汤洁, 天琴, 李海毅, 等. 哈尔滨市表土重金属地球化学基线的确定及污染程度评价[J]. 生态环境学报, 2010, 19(10): 2408-2413
- [4] 戴斯迪, 马克明, 宝乐, 等. 北京城区公园及其邻近道路国槐叶面尘分布与重金属污染特征[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1): 154-162
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988
- [6] 潘洁, 毛建华, 陆文龙, 等. 垃圾肥对土壤和农产品的重金属含量的影响[J]. 农业环境保护, 1998, 17(3): 109-112
- [7] 李想, 张勇. 我国农产品和农用土壤的重金属污染现状与一般规律[J]. 四川化工, 2008, 11(1): 44-47
- [8] 韩禹. 重金属对食品的污染危害及控制污染的建议[J]. 吉林蔬菜, 2010, 4(1): 85-86
- [9] 彭祚全, 张欣, 牟敏, 等. 富硒食品含硒量范围标准的研究[J]. 微量元素与健康研究, 2013, 30(1): 41-42
- [10] 李付惠. 云威灵药材质量标准的规范化研究[J]. 云南中医学院学报, 2008, 26(8): 22-30
- [11] 曹小勇, 李新生, 冯晓东. 原子吸收分光光度法测定3种中成药中铜铅砷汞的含量[J]. 中成药, 2004, 26(5): 9-10
- [12] 张月秋, 孟繁姝, 李丹, 等. DDTC-APDC-MIBK-正己烷络合萃取测定化妆品中的铅和镉[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(3): 218-221
- [13] Nowka R, Marr I L. 石墨炉原子吸收光谱法固体样品直接分析-重晶石中痕量重金属的测定[J]. 现代科学仪器, 2000, 13(2): 44-46
- [14] 孙楠, 金红宇, 薛健. 原子吸收法测定中药中6种重金属及有害元素的残留量[J]. 药物分析杂志, 2007, 27(2): 256-259
- [15] 成红砚, 杨刚. 原子荧光光度法测定炉甘石中砷, 汞的含量[J]. 贵阳中医学院学报, 2008, 30(5): 66-67
- [16] 何柳艳. 广西芒果叶的质量分析研究[J]. 广西中医学院学报, 2005, 26(5): 2-10
- [17] Buffle J. Measurement of complexation property of HA and FA in natural waters with lead copper ion selective electrodes [J]. Anal Chem, 1977, 4(9): 216-222
- [18] 晁岳建. 贵州高汞煤中汞与矿物及灰分之间相关性的研究[J]. 贵阳中医学院学报, 2008, 20(7): 56-60

- [19] 温春辉. 白洋淀地区重金属的检测及分布[J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(108): 40-42
- [20] 常军民, 孙莲, 开丽曼, 等. 电感耦合等离子体光谱法测定天山花楸中的微量元素[J]. 微量元素与健康研究, 2007, 24(4): 44-46
- [21] 帕丽达·阿不力孜, 热娜·卡斯木, 丛媛媛, 等. 电感耦合等离子体光谱法测定新疆石榴皮中的微量元素[J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25(2): 42-43
- [22] 牟仁祥, 陈铭学, 朱智伟, 黄鹏程. 硒的形态分析方法总述. 光谱实验室, 2004, 21(1): 28-35
- [23] 土壤环境质量标准, GB15618-1995
- [24] GB/T 23372-2009, 食品中无机砷的测定, 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法
- [25] 高扬, 曹煊, 余晶晶, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定干海产品中砷化学形态[J]. 分析化学研究报告, 2009, 12(37): 1738-1742
- [26] 曹会兰. 砷对人体的危害与防治. 化学世界, 2003, 10(1): 559-560
- [27] 黄秋婵, 韦友欢, 吴颖珍. 砷污染对人体健康的危害效应研究[J]. 微量元素与健康研究, 2009, 7(4): 65-67
- [28] 王玲梅, 魏朝阳. 利用高效液相色谱-动态反应池模式-等离子体质谱法测定水稻中砷的形态[J]. 环境化学, 2010, 29(4): 730-733
- [29] 周瑛, 叶丽, 竹鑫平. HPLC-ICP-MS 在食品中硒和砷形态分析及其生物有效性研究中的应用[J]. 化学进展, 2007, 6(19): 982-995
- [30] 余晶晶, 曹煊, 崔维刚, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱测定浒苔中砷及砷化学形态[J]. 食品科学, 2009, 16(30): 223-227
- [31] 方军, 舒永红, 滕久委, 等. HPLC-ICP-MS 测定中药中砷的形态[J]. 分析实验室, 2007, 9(27): 34-37
- [32] 滕久委, 李德良, 吴庆晖, 等. HPLC-MS/MS 测定多宝鱼和紫菜中的砷甜菜碱[J]. 分析测试学报, 2008, 7(27): 755-757
- [33] 林燕奎, 李勇, 王丙套, 等. 液相色谱-原子荧光光谱联用监测海产品中不同形态砷的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 9(16): 1955-1958
- [34] GB/T 17132-1997, 环境甲基汞的测定气相色谱法
- [35] 王征, 游飞明, 邱秀玉, 等. HPLC-ICP-MS 法测定水样中的甲基汞, 乙基汞和无机汞[J]. 福建分析测试, 2009, 18(1): 28-31
- [36] 刘娜, 张兰英, 杜连柱, 等. 高效液相色谱法-电感耦合等离子体质谱法测定汞的三种形态[J]. 分析化学研究简报, 2005, 8(33): 1116-1118
- [37] 张兰, 陈玉红, 施燕支, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定二价汞, 甲基汞, 乙基汞与苯基汞[J]. 环境化学, 2009, 28, (5): 773-775
- [38] 钟娜, 王小茹, 杨黄浩, 等. 高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱法联用技术用于胁迫富硒海带硒形态研究[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(1): 77-80
- [39] 张涛, 高愈玺, 李柏, 等. 高效液相色谱和电感耦合质谱法联用方法研究富硒大米中硒的形态[J].

分析化学研究报告, 2008, 36(2): 206-210

[40] 喻宏伟, 陈春英, 高愈玺, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析生物样品中硒的形态[J]. 分析化学研究报告, 2006, 34(6): 749-753

[41] 尤冬梅, 王纪华, 马智宏, 等. 北京郊区小尺度农产品产地土壤重金属污染性评价[J]. 上海农业学报, 2011, 27(3): 89-93