



安捷伦土壤污染大米重金属
镉检测整体解决方案

The Measure of Confidence



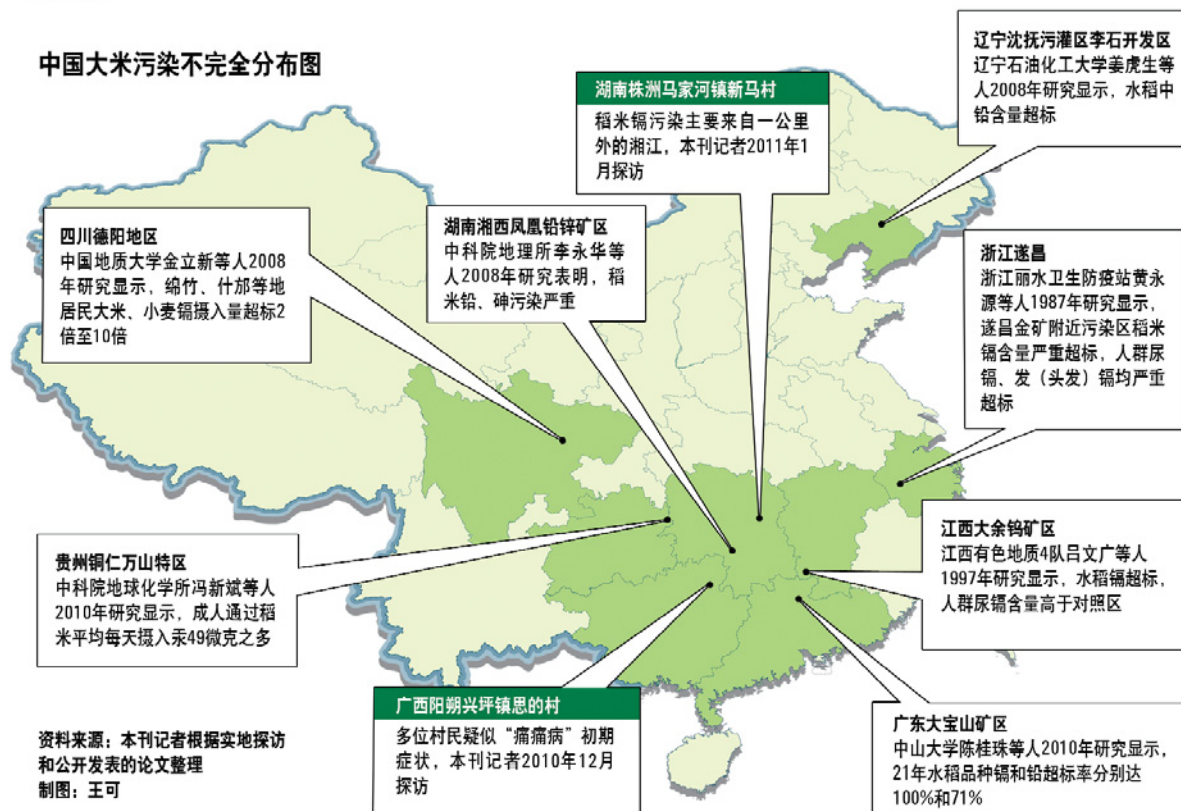
Agilent Technologies

大米镉超标事件

镉污染超标，将会对人体的骨骼、肾脏造成危害，会发生“骨痛病”，造成肾脏无法正常工作，而且对镉的过多摄入，还会产生“颞颥作用”，妨碍吸收人体必不可少的微量元素——锌的吸收。



中国大米污染不完全分布图



镉的来源

土壤关系着食用大米的品质，水稻自身的独特的水稻“基因”，也影响着水稻米粒吸收土壤中特殊物质的能力，而其中稻米对于镉污染的吸附作用明显强于玉米、大豆等其他的作物品种。

中国各食品法规规范的重金属和浓度限值

中国食品法规：GB 2762-2005

—食品类型包括奶粉、肉、面粉、红酒、果汁、酱油等

—规范元素包括 Pb, Cd, Hg, As, Se, Cr, Al 和稀土 (REE) 等

—浓度限值低至 0.01mg/kg Hg，高至 100 mg/kg of Al

—对仪器分析能力提出巨大挑战

元素	Pb	Cd	Hg	As
最高浓度限值(mg/kg)	0.02~5	0.05~1	0.01~1	0.05~1.5
元素	Se	Cr	REE	Al
最高浓度限值(mg/kg)	0.03~3	0.3~2	0.5~2.0	100

目 录

安捷伦土壤污染大米重金属镉检测整体解决方案光谱部分	5
安捷伦土壤污染大米重金属镉检测整体解决方案石墨炉原子吸收 (GFAAS) 部分	6
安捷伦土壤污染大米重金属镉检测整体解决方案电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 部分	10
安捷伦土壤污染大米重金属镉检测整体解决方案电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 部分	10
GFAAS 测定大米中的重金属镉的方法应用	24

安捷伦土壤污染大米重金属镉检测整体解决方案

光谱部分

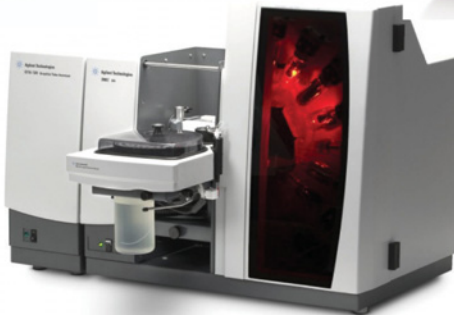
ICP-OES



ICP-MS



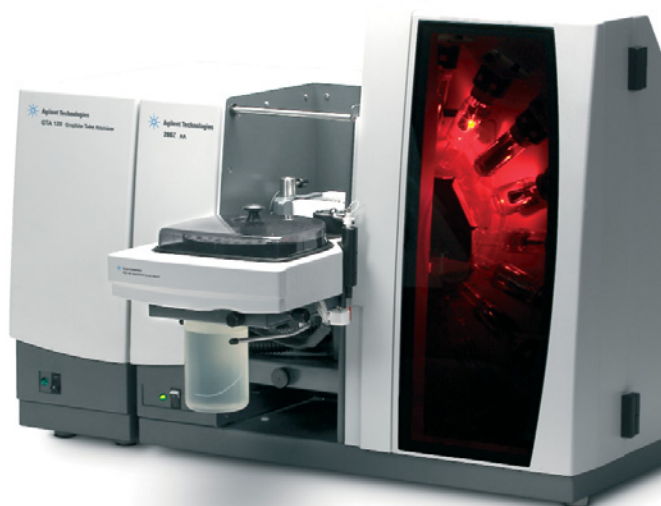
AA



大米重金属镉检测方法标准

安捷伦土壤污染大米重金属镉检测整体解决方案

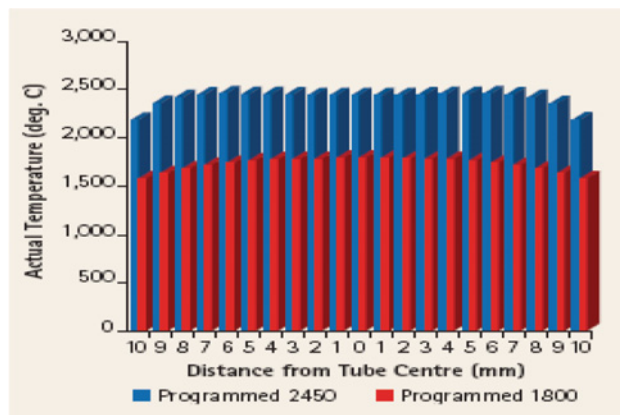
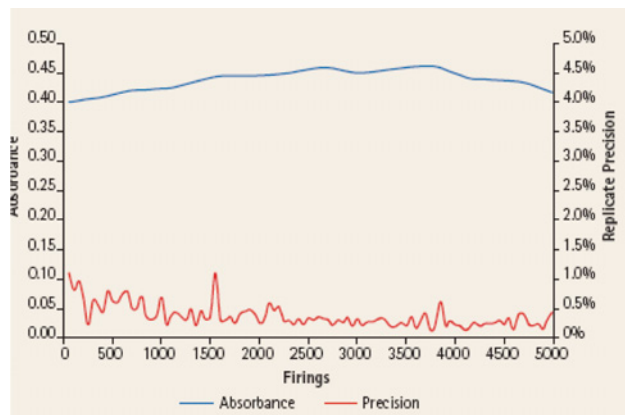
石墨炉原子吸收 (GFAAS) 部分



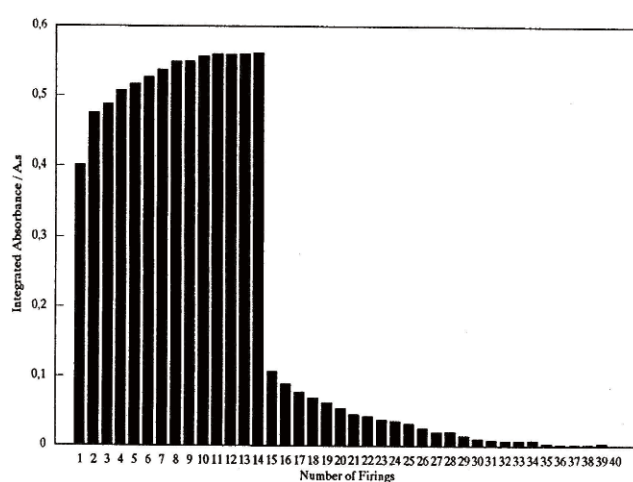
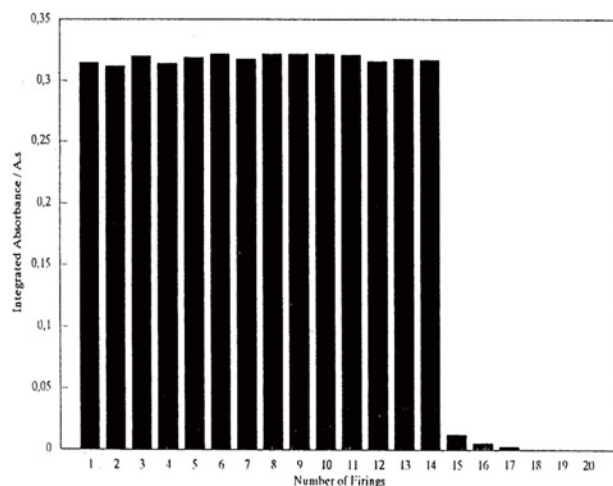
世界上灵敏度最高的石墨炉

杰出的石墨炉性能

延长石墨管使用寿命 Cu 2300 °C



杰出的石墨炉性能—温度稳定技术记忆效应小



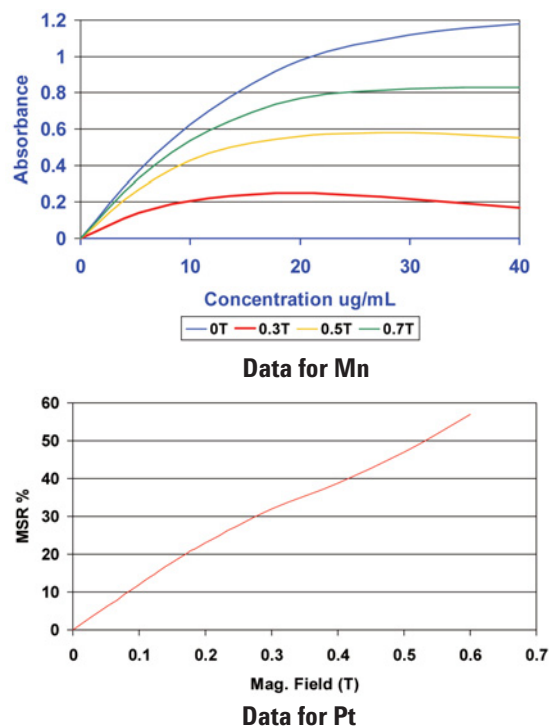
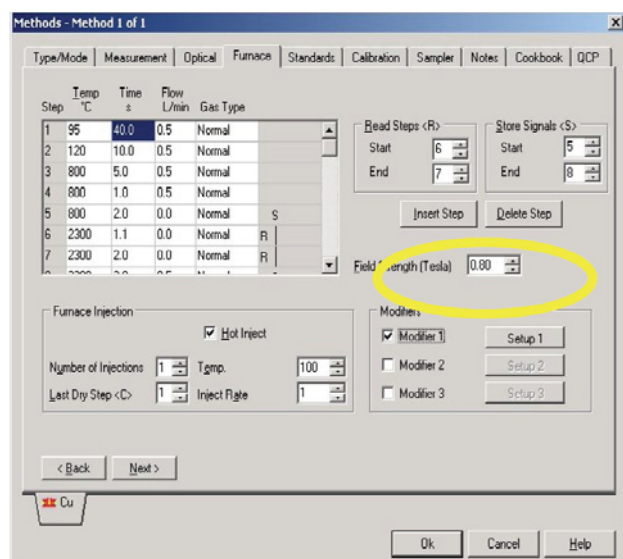
稳定温度区域技术加热的记忆效应小

0.8 ng 的 Mo，吸光度为 0.33A，记忆效应仅 0.01A 为 3.3%。原子化温度 2500℃，测定 14 次后，不加样空烧石墨管，只有很小的吸光度，且烧三次后就沒有残留。

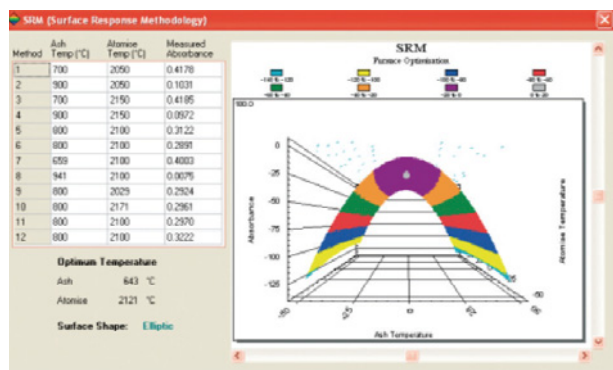
传统纵向加热方式有严重的记忆效应

0.8ng 的 Mo，吸光度为 0.55A，记忆效应为 0.1A 为 18%。（使用管壁）原子化温度 2650℃，测定 14 次后不加样空烧石墨管有较大的吸光度，空烧 20 次后才沒有残留的 Mo。

可变磁场强度



石墨炉自动优化功能



石墨炉自动优化功能



- 1、在调整或操作期间观察石墨管内的状态：设置馈液高度在方法开发时，检查石墨炉条件例如：优化干燥条件等
- 2、监测分析过程

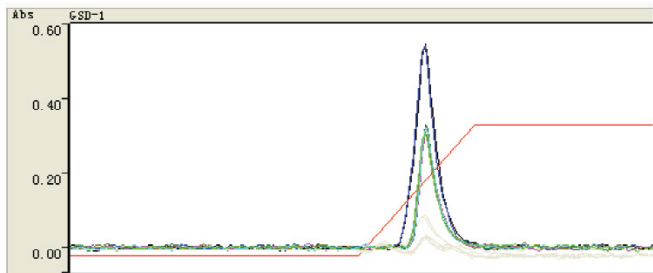
AA240Z 测定大米粉中重金属镉的方法

样品前处理过程如下：

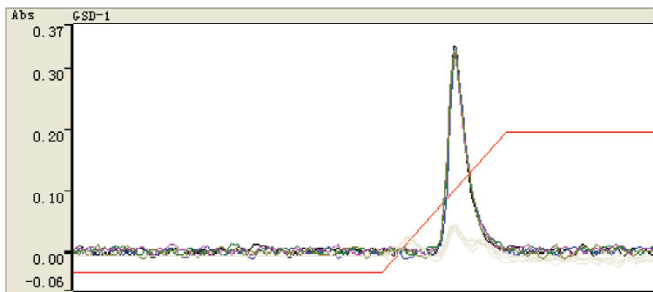
- 称取 0.5 g 大米粉（精确到 0.0001g）置于用硝酸蒸煮过的消解罐中,缓慢加入 6 mL 硝酸,在平板加热电板上加热预消解 20 min 左右，冷却后移入微波消解炉中设置升温程序消解大米样品。消解完成后，待消解罐内温度降至室温，取出，冷却后转移至 25 mL 容量瓶中，用水定容至刻度。



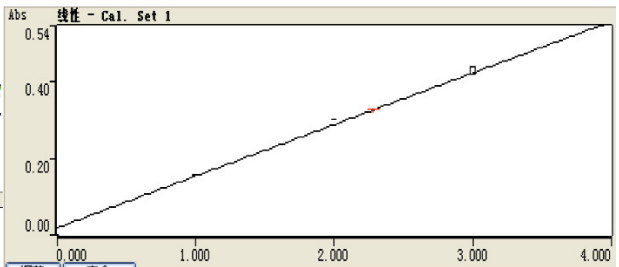
AA240Z 测定大米粉中重金属镉的分析数据



Cd 标样和样品的叠加谱图



Cd 样品 5 次进样叠加谱图(RSD=0.3%)



Cd 校正曲线（相关系数 r=0.9998）

AA240Z 测定大米粉中重金属镉的分析数据

	Cd 测定值 ppb	Cd 证书值 ppb	方法检出限 ppb
GBW10010	89	87±5	0.05
GBW10010	93		
GBW10010	92		
GBW10010	91		
GBW10010	88		
重复性(n=25)	2.3		

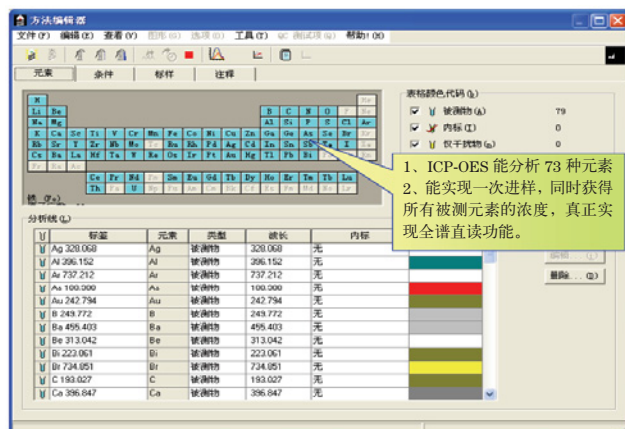
安捷伦土壤污染大米重金属镉检测整体解决方案

电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-OES) 部分

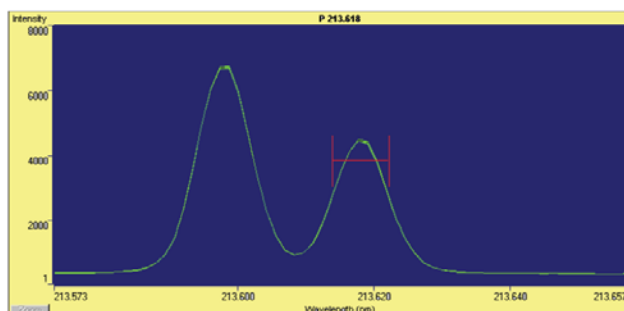


世界上产能最大的真正的全谱直读型 CP-OES

ICP-OES700 系列分析的元素

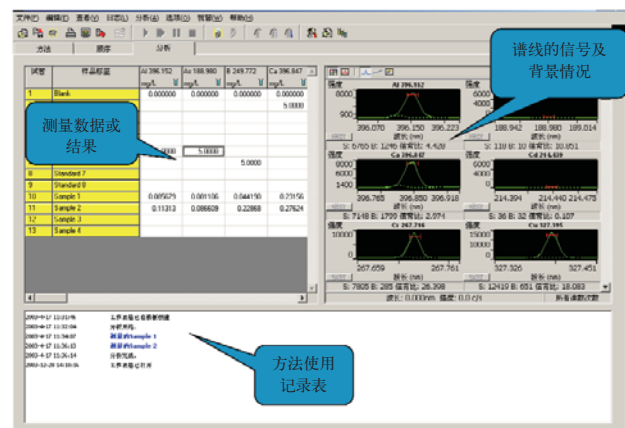


极高的光学分辨率

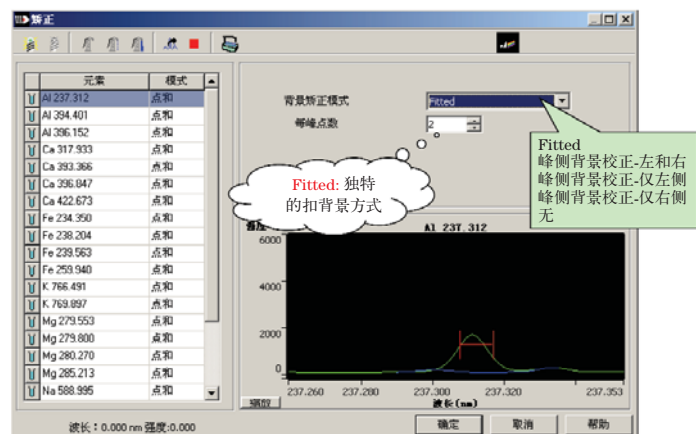


P 213.618nm 和 Cu 213.598nm 完全分离

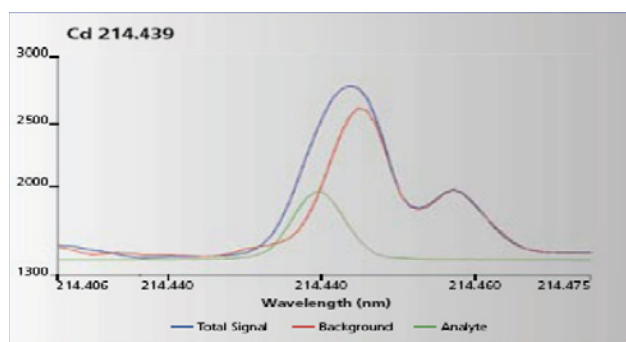
友好的工作界面



多种背景校正技术

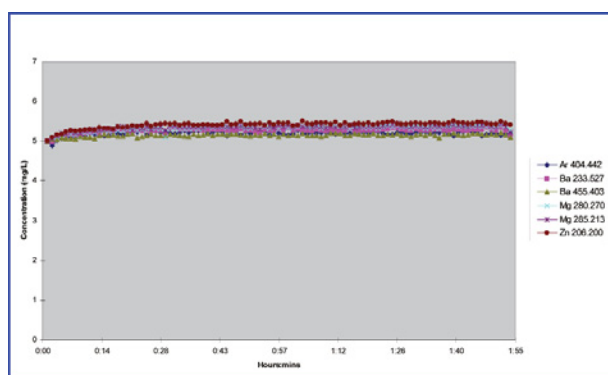


FACT 功能应用实例



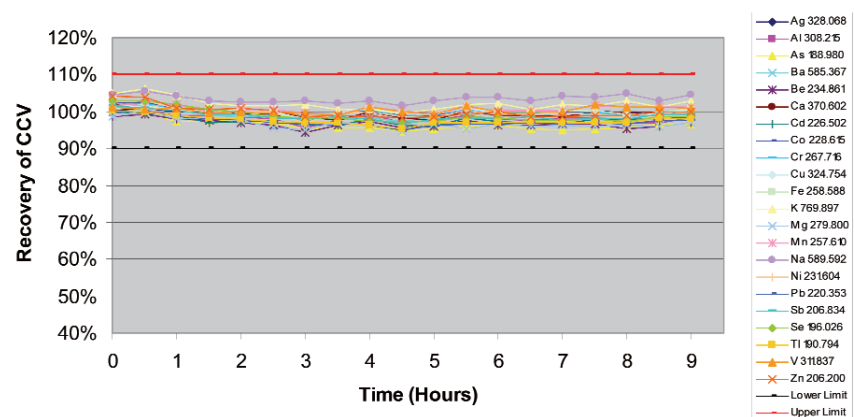
FACT 功能应用：有效地消除土壤中 Fe 对痕量 Cd214.439 的干扰

极短的稳定时间



稳定时间不超过 10 分钟，即可进行正常分析

优异的长期稳定性



长期稳定性(RSD) < 1%

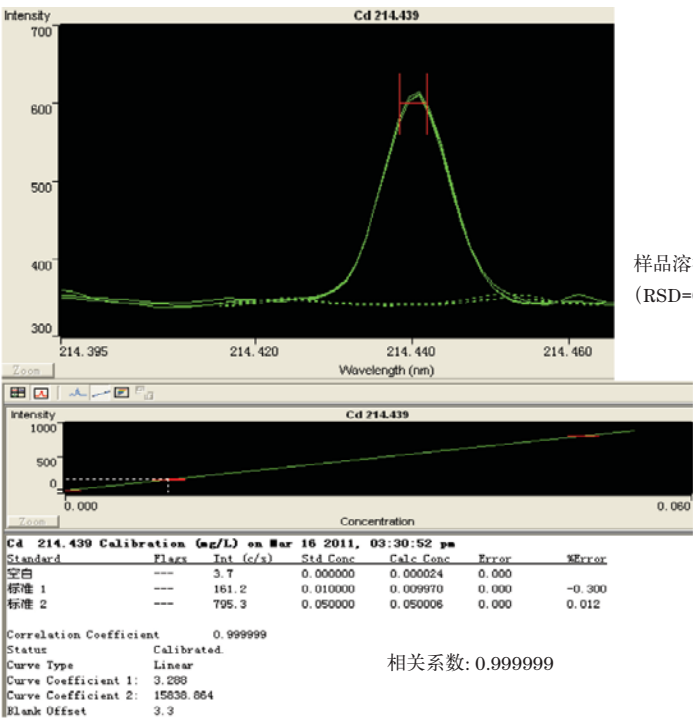
ICP-OES 测定大米粉中重金属镉的方法

样品前处理过程如下：

- 称取 2 g 大米粉（精确到 0.0001 g）置于瓷坩埚中，与可调电炉上缓慢碳化
- 碳化完全后，将其移入马弗炉中，490 ℃灰化 2 h，取出，加入数滴硝酸于电炉上蒸干，再放入马弗炉中灰化 2 h，如此反复，直至样品碳化完全
- 取出灰化完全的样品，加入 3 mL 硝酸和 1 mL 高氯酸于电炉上加热溶解残渣并蒸至白烟冒尽，溶液近干，取下，冷却后转移至 10 mL 容量瓶中，用水定容至刻度



ICP-OES 测定大米粉中重金属镉的分析数据



样品溶液 Cd 谱图
(RSD=0.7%)

ICP-OES 测定大米粉中重金属镉的分析数据

	Cd 测定值 ppb	Cd 证书值 ppb	方法检出限 ppb
GBW10010	86	87±5	0.08
GBW10010	85		
重复性(n=3)	0.69		

安捷伦土壤污染大米重金属镉检测整体解决方案

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 部分



ICP-MS 的检出限相当于或低于 GFAAS，而分析速度可与 ICP-AES 媲美

什么是 ICP-MS? — 一种无机 (元素) 分析技术

ICP -Inductively Coupled Plasma 电感耦合等离子体

质谱的高温离子源

样品蒸发、解离、原子化、电离等过程

MS - Mass Spectrometer, 质谱

- 四极杆快速扫描质谱仪
- 通过高速顺序扫描分离测定所有元素 (Li to U...)
- 高速双通道模式检测器对四极杆分离后的离子进行检测
 - ppt 至 ppm
 - 可提供同位素信息

ICP-MS 能测食品中什么元素?

1. 有毒元素

As, Cd, Hg, Pb, Tl, Cr(VI) - low level analysis (ppt to ppb)

2. 常量元素、超量有毒

Al, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Sn, etc.

3. 必须常量营养元素(100 ppb to 1000 ppm)

Na, Mg, P, S, K, Ca, Fe

4. 必须微量元素(100 ppt to 10 ppb)

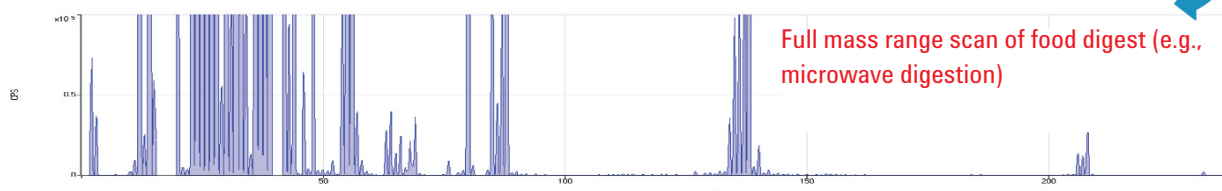
V, Cr(III), Co, Se, I

5. 某些元素根据化学形态决定其生物毒性和生物有效性

Chromatographic separation before ICP-MS analysis

6. 半定量分析，全谱图扫描

ICP-MS can measure almost every element at ng/L levels and is virtually free from interferences – ideal screening tool



7700x – 线性范围最宽的 ICP MS

校准曲线范围

Hg (10 –200ppt) –He Mode

As (10 –200 ppt) –He Mode

Se (10 –200 ppt) –He Mode

Na (0.05 –1000 ppm) –He Mode

同一方法下同时测定 10ppt (Hg, As, Se) 至 1000 ppm (Na)

– 无需为扩大线性工作范围而降低离子传输效率

Na

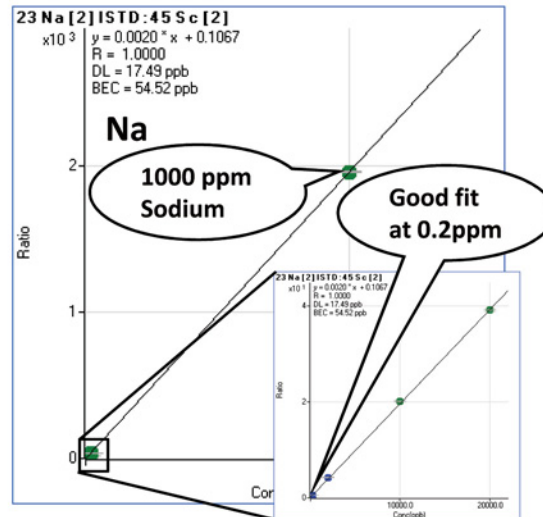
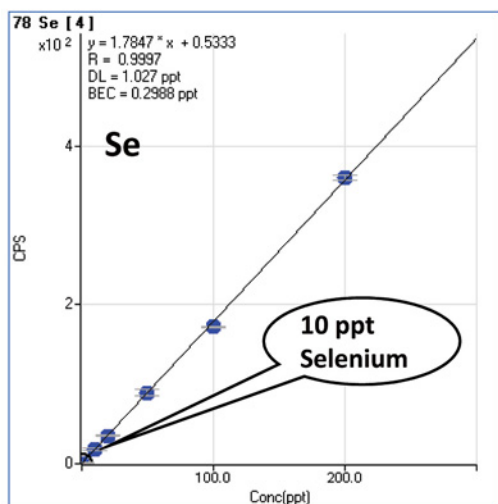
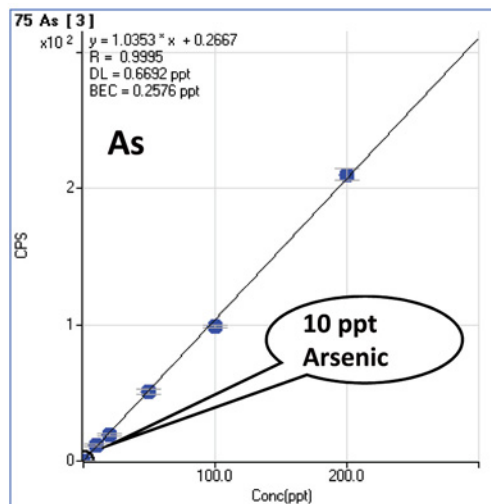
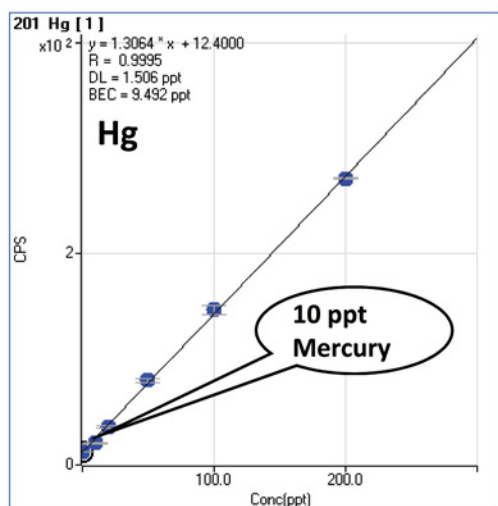
若不改变四极杆分辨率或离子透镜设置, ICP MS 通常不能测定 200ppm 以上的 Na

Hg

7700x 对 Hg 的检出限约 2ppt – 7700x 可准确定量 10ppt!

7700x 一次测定即可实现上述元素的同时分析!

These 4 plots were obtained under the same analytical conditions on the 7700x



Analysis of Food CRM Digests Using Agilent 7700 with He Mode Only (单模式)

样品前处理过程如下：

- 食品标准品加入 6ml HNO_3 + 2ml H_2O_2 后进行微波消解
- 加入少量 HCl，稳定某些元素
- 最后定容到 100 mL
- 最终酸含量为： 6% nitric 1% HCl



Single analysis by 7700x ICP-MS for all analytes in helium mode only

ICP-MS 分析数据

	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	标准偏差 ($\mu\text{g/g}$)	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	检出限
GBW(E)080684-大米粉成分分析标准物质	0.009	0.004	0.008	
GBW08502-大米粉成分分析标准物质	0.020	0.002	0.021	
GBW08511-大米粉中镉成分分析标准物质	0.504	0.018	0.499	
GBW08512-大米粉中镉成分分析标准物质	0.0069	0.0014	0.00058	1.6ug/kg
GBW08510-大米粉中镉成分分析标准物质	2.062	0.052	2.087	
实际样品（检出样品 1）			0.083	
实际样品			0.032	

土壤分析方法： 分析标准参考物质：

两种标准物质分析方法：

- BCR-144R Domestic Sewage Sludge, IRMM, Belgium
- FeNeLab River Clay, FeNeLab, Netherlands

标准物质按照土壤标准方法进行处理：

传统上不需要样品全消解，一般需要评定有毒元素

- 一般样品处理过程是王水回流浸出液
(eg amount of acid in final preparation and even the ratio of the HCl and HNO₃)
- 浸出液： 3:1 HCl to HNO₃ 基本步骤如下：
 - 1g soil + 21mL HCl + 7mL HNO₃
 - 1/2 小时电热板
 - 过滤，定容到 100mL (一般的 TDS 最大达到 1%)
 - 稀释 10 倍一般可达到 0.1% TDS (and 2.1% HCl)
 - 稀释 5 倍一般达到 0.2% TDS (and 4.2% HCl)
 - 这些 TDS 在 ICP-MS 上都可运行

Certified Reference Material Analysis FeNeLab

Analyte	ORS Mode	FeNeLab River Clay (mg kg ⁻¹)		
		Measured (ave, n=10)	Certified	Rec. % (ave)
Be 9	He	1.6		
V 51	He	59.6		
Cr 52	He	191.9	187	103
Co 59	He	19.8	18.7	106
Ni 60	He	55.7	52.9	105
Cu 63	He	153.9	156	99
Zn 66	He	1031.6	970	106
As 75	He	44.7	44	102
Se 78	H ₂	2.0		
Se 78	He	2.4		
Mo 95	He	1.3		
Ag 107	He	2.9		
Cd 114	He	8.5	8.07	105
Sn 118	He	0.02		
Sb 121	He	1.6		
Te 125	He	0.3		
Ba 135	He	828.3	817	101
Hg 201	He	4.1	3.83	107
Tl 203	He	1.1		
Pb 208	He	297.0	274	108

Replicate (n=10)
analyses (mg kg⁻¹) of
FeNeLab Reference Clay
Recoveries 99 – 108%
Regulatory requirement
80 - 110%.

By permission
Wim Proper
Eurofins Analytico
Barneveld
Netherlands

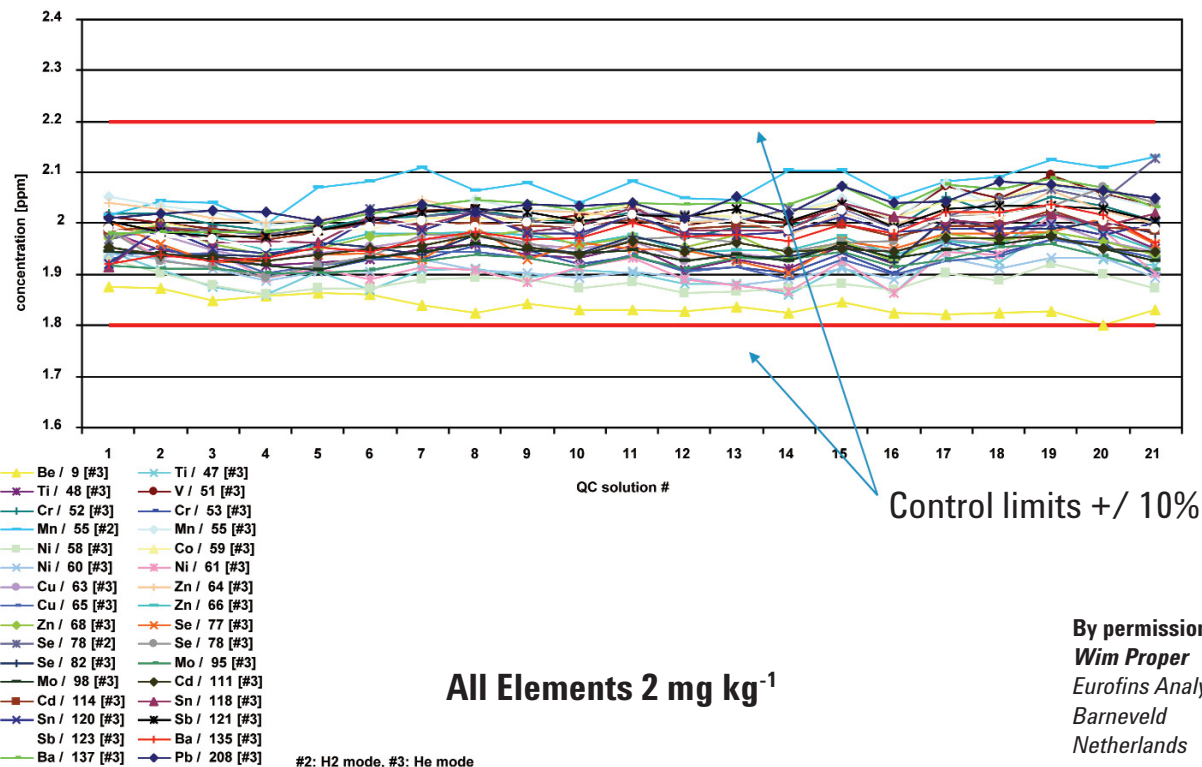
Certified Reference Material Analysis BCR144R

BCR144R Sewage Sludge				
Analyte	ORS Mode	Measured (ave, n=10)	Certified	Rec. % (ave)
Be 9	He	0.2		
V 51	He	13.9		
Cr 52	He	88.8	90	99
Co 59	He	13.6	13.3	102
Ni 60	He	40.7	44.9	91
Cu 63	He	270.0	300	90
Zn 66	He	825.1	919	90
As 75	He	3.2		
Se 78	H ₂	1.7		
Se 78	He	1.5		
Mo 95	He	6.9		
Ag 107	He	8.2		
Cd 114	He	1.7	1.84	90
Sn 118	He	36.0	40.8	88
Sb 121	He	2.8	3.05	92
Te 125	He	0.1		
Ba 135	He	319.2	367	87
Hg 201	He	3.2	3.11	102
Tl 203	He	0.1	0.14	
Pb 208	He	94.9	96	99

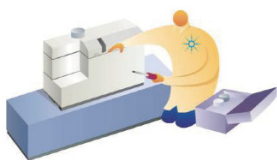
Replicate (n=10)
analyses (mg kg⁻¹) of
BCR144R Reference
Sewage Sludge
Recoveries 87 – 102%
Regulatory requirement
80 - 110%.

By permission
Wim Proper
Eurofins Analytica
Barneveld
Netherlands

CCV Stability – 235 Soil Samples



Service and Applications Support



Extensive Worldwide teams of Hardware and Applications Support staff, covering all time zones and with extensive industry expertise

Communication and updates via Web Site. Web-based training tools also utilized.

Agilent is World #1 in ICP-MS units supplied since 1994. Largest user base community gives unprecedented expertise and support for new users

Agilent ICP-MS Journal - the only regular ICP-MS users newsletter - produced 4 times/year featuring applications techniques, user stories, news, features and product information



Agilent ICP-MS training - extensive schedule of training classes and customized on-site training available



Agilent ICP-MS Website - www.chem.agilent.com



Products
Literature
Service
Applications
Support
User Forum
Much more

ICP-MS 总结

低检出限、宽动态范围

- 可替代传统仪器分析各种样品

多数样品都能用标准的 ICP-MS 进行分析

- 碰撞反应池实现了更低的检出限（消除多原子离子的干扰）sub ppb levels
 - 可用于海水分析、生物材料和环境样品

作为新的样品引入技术，HMI 扩展了 ICP-MS 在特殊环境样品中的应用。

ICP-MS 作为色谱的检测器

- 灵敏度
- 深入的形态分析研究

Agilent is the world leading supplier of ICP-MS

- 扩展能力
 - 八级杆碰撞反应池
 - LC 和 GC 的商业化接口
 - 色谱软件
- The ONLY chromatography software dedicated to ICP-MS



GFAAS 测定大米中的重金属镉的方法

应用

食品（镉米）

作者

倪英萍，欧阳昆

摘要

GB 1354-2009 大米标准中规定了卫生指标和检验按 GB2715-2005 规定执行。粮食卫生标准 GB2715-2005 中规定了污染物限量指标及方法，其中稻谷包括大米中的有毒有害元素 $Cd \leq 0.2 \text{ mg/kg}$ 。本实验根据国标 GB5009.15-2010 规定的方法，采用 Agilent AA240Z 石墨炉原子吸收测定大米中的毒害元素镉。Agilent 石墨炉原子吸收具有灵敏度高，稳定性好，精密度高，重复性好等优点，此方法准确可靠，操作简单，解决了准确定量测定的问题，取得了令人满意的结果。

2011 年 2 月 14 日《新世纪》财新网的一篇名为《镉米杀机》的报道揭露了重金属镉正通过污染土壤侵入稻米；学者抽样调查显示中国多地市场上约 10% 大米镉超标；镉主要与锌矿、铅锌矿、铜铅锌矿等共生。在焙烧上述矿石及湿法取矿时，镉被释放到废水废渣中。如开矿过程及尾矿管理不当，镉就会主要通过水

源进入土壤和农田。除此之外，在工业用途上，镉也是提炼锌的副产品，主要是用来作为镍镉电池、染料、涂料色素以及制造塑胶的稳定剂，但其具强烈的毒性。此外，镉本身亦运用于制造合金、电镀金属用来达到防锈的目的，其化合物又可用于制造燃料以及电池。故工业废水处理不当任意大肆排放会污染灌溉农田的水源，而导致植物的污染。美国农业部专家研究表明，水稻是对镉吸收最强的大宗谷类作物。已有研究表明，镉主要在肝、肾部积累，并不会自然消失，经过数年甚至数十年慢性积累后，人体将会出现显著的镉中毒症状。镉使人中毒的最通常路径是，损坏肾功能，导致人体骨骼生长代谢受阻，从而引发骨骼的各种病变。上世纪 60 年代日本富山县神通川流域的骨痛病患者，影响人群达数百人。

本文采用安捷伦 AA240Z 石墨炉原子吸收仪准确的测定大米粉中镉，铅，铬等有毒有害元素。安捷伦 AA240Z 石墨炉原子吸收仪结构坚实稳定，测定大米中的毒害元素稳定性好，灵敏度高，检出限低，精度高，重复性好，获得令人满意的、可靠的结果。

实验部分

实验仪器

石墨炉原子吸收仪：Agilent AA240Z；
平板加热电板；
微波消解仪（屹饶）；
分析天平；
effendorf 移液枪；

实验试剂及器皿

纳克单元素标准溶液：镉 1000 mg/kg、
铅 1000 mg/Kg，Cr 1000 mg/Kg；
生物成分大米粉标准物质 GBW10010；
硝酸 (HNO3)：65% HNO3 (优级纯)；
25 ml，50 ml 容量瓶若干个；

实验条件

样品处理方法

称取 0.5g 大米粉（精确到 0.0001 g）置于用硝酸蒸煮过的消解罐中，缓慢加入 6 mL 硝酸，在平板加热电板上加热预消解 20 min 左右，冷却后移入微波消解炉中设置升温程序消解大米样品。消解完成后，待消解罐内温度降至室温，取出，冷却后转移至 25 mL 容量瓶中，用水定容至刻度，待测。消解后的溶液，均一，透明。微波消解程序升温条件见下表 1。

表 1. 微波消解程序

步骤	温度 (°C)	时间 (min)
1	120	5
2	140	10
3	160	8
4	180	5

按以上步骤，对同一试样同时进行平行试验测定。

除不加试样外，其它均按试样处理和测定步骤进行，准备一个制备空白。

仪器及样品分析条件

作为世界上第一个推出原子吸收分光光度计的仪器公司，美国安捷伦一直保持着在该领域的技术领先优势，Agilent AA 240Z 是一款高性能，高可靠的原子吸收光谱仪，结构坚实稳固，稳定性极好；灵敏度高、检出限低、稳定性好和极佳的重复精度。获奖的软件操作系统，操作方便灵活，并可提供中、英文操作软件，以及提供在线帮助功能。

大米样品的分析条件见表 2。



表 2. Agilent AA240Z 的分析条件

元素	灯电流 (mA)	波长 (nm)	狭缝宽度 (nm)
Cd	4.0	228.8	0.5
Cr	7.0	357.9	0.2
Pb	10	283.3	0.5

石墨炉程序升温条件见表 3。

表 3. Agilent AA240Z 程序升温条件

元素	Cd		Cr		Pb	
进样体积 μL	10.0		10.0		10.0	
步骤	°C	sec	°C	sec	°C	sec
1	85	5.0	85	5.0	85	5.0
2	95	40.0	95	40.0	95	40.0
3	120	10.0	120	10.0	120	10.0
4	250	5.0	1000	5.0	400	5.0
5	250	1.0	1000	1.0	400	1.0
6	250	2.0	1000	2.0	400	2.0
7	1800	0.8	2600	0.8	2100	0.9
8	1800	2.0	2600	2.0	2100	2.0
9	1800	2.0	2600	2.0	2100	2.0

校准曲线浓度及相关系数

本实验采用安捷伦石墨炉自动进样器自动配置标准溶液。浓度见下表 4。

表 4. 标准溶液浓度

母液浓度	Cd/ppb	Cr/ppb	Pb/ppb
标样 1	1.0	4.0	4.0
标样 2	2.0	8.0	10.0
标样 3	3.0	12.0	16.0
标样 4	4.0	16.0	20.0

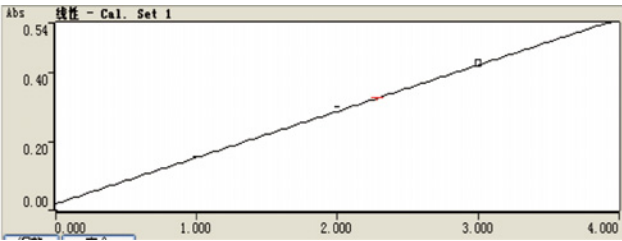


Figure 3. Cd 校正曲线（相关系数 $r=0.9998$ ）

结果与讨论

方法检出限、样品结果及重复性

方法检出限、样品结果及重复性见表 5。

表 5. 方法检出限、结果、重复性、精密度

	Cd 测定值 ppb	Cd 证书值 ppb	方法检出限 ppb
GBW10010	89	87±5	0.05
GBW10010	93		
GBW10010	92		
GBW10010	91		
GBW10010	88		
重复性 (n=25)	2.3		

标样和样品谱图及校正曲线：

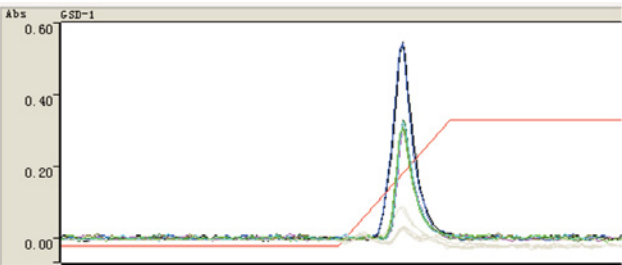


Figure 1. Cd 标样和样品的叠加谱图

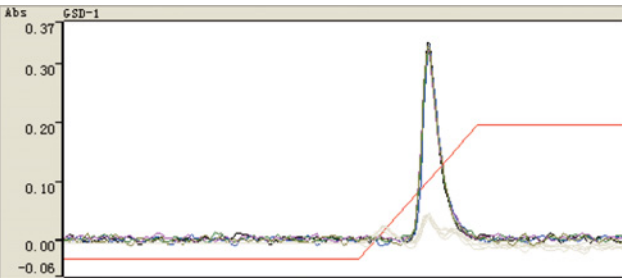


Figure 2. Cd 样品 5 次进样叠加谱图 (RSD=0.3%)

结论

安捷伦 AA240Z 石墨炉原子吸收仪拥有专利的适用于全波长范围的塞曼背景校正技术，可进行结构背景、光谱干扰和高背景吸收的校正。稳定温度区域控制 (CTZ) 技术保证石墨炉具有卓越的 ppb 级性能；安捷伦独特的磁场校正技术使其具有最精确的校正能力，采用多项式插入法拟合采样数据，该技术比纵向塞曼仪器背景校正的响应速度提高了一倍；设置简单，操作方便。T-CAM 石墨炉摄像系统和表面响应技术 (SRM) —— 石墨炉优化向导帮助您进行方法开发，帮助您选择分析的最佳条件。安捷伦 AA240Z 石墨炉原子吸收仪结构坚实稳定，测定大米中的毒害元素稳定性好，灵敏度高，检出限低，精度高，重复性好，获得令人满意的、可靠的结果。

参考文献

1. GB 1354-2009 大米标准
2. GB2715-2005 粮食卫生标准
3. GB5009.15-2010 食品中镉的测定
4. 镉米杀机 《新世纪》财新网