

中央财政支持地方高校改革发展专项

辽宁省大型科学仪器设备共享服务平台项目（2016LD0112）

元素形态光谱分析及其应用

Spectral Analysis and Its Application of
Element Forms

吴瑶庆 孟昭荣 著



中国纺织出版社有限公司


国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

中央财政支持地方高校改革发展专项
辽宁省大型科学仪器设备共享服务平台项目 (2016LD0112)

元素形态光谱分析及其应用

YUANSU XINGTAI GUANGPU
FENXI JIQI YINGYONG

吴瑶庆 孟昭荣 著

 中国纺织出版社有限公司

内 容 提 要

本书就样品的元素形态分析预处理技术、元素形态分析
的分离富集、元素形态光谱分析的定量手段、各类样品和
各种元素形态分析应用实例及相关的前沿理论进行了系统梳理，
结合多年的科研、教学与生产实践经验，概括出元素形态光
谱分析的有效方法，并对目前元素形态光谱分析新技术等进
行了归纳总结和展望。

本书适合从事元素形态光谱分析技术的人员阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

元素形态光谱分析及其应用/吴瑶庆, 孟昭荣著

. --北京: 中国纺织出版社有限公司, 2021. 5

ISBN 978-7-5180-8275-9

I. ①元… II. ①吴… ②孟… III. ①元素分析—光
谱分析—研究 IV. ①0656. 23

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2020) 第 250853 号

责任编辑: 孔会云 特约编辑: 陈怡晓 责任校对: 王花妮
责任印制: 何 建

中国纺织出版社有限公司出版发行
地址: 北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码: 100124
销售电话: 010—67004422 传真: 010—87155801
<http://www.c-textilep.com>
中国纺织出版社天猫旗舰店
官方微博 <http://weibo.com/2119887771>
天津千鹤文化传播有限公司印刷 各地新华书店经销
2021 年 5 月第 1 版第 1 次印刷
开本: 710×1000 1/16 印张: 16.5
字数: 300 千字 定价: 88.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社图书营销中心调换

前 言

元素的毒性往往与元素存在的价态、化合态或有机态相关，为研究各元素对人体健康的影响，仅检测元素的总量是不科学的。随着食品、农产品进出口贸易的快速发展，世界各国越来越重视食品及农产品的安全问题，对食品和农产品中各元素的各种形态进行检测分析，发展高效、快速的化学形态学分析方法，对人类健康具有重大意义。目前，有关元素形态分析方面的研究主要包括三个方面：一是元素形态检测系统数学模型的建立与仪器性能优化研究，二是分析样品预处理方法研究，三是元素形态分析仪器的联用系统及数据处理方法研究。

近年来，现代分析技术中的元素形态分析向低污染、高效率、高精密度、高准确性、高自动化方向发展。各行业、各学科的发展大都离不开元素形态光谱分析。随着生活水平的不断提高，人们对赖以生存的食物和环境提出了更高的要求，对自身的生活品质越来越重视，因此对分析化学的要求已不能满足于元素总浓度的测定。由于元素总浓度不能反映元素在样品中存在的实际状态，因而不能给出元素的化学活性、生物活性以及毒性等在食品、生物、环保、临床医学和毒理学等各研究领域需要了解的信息。除了人们主观的体验以外，还需要先进的科学技术给予更直观、明了、客观的证明。

随着现代分析技术的高速发展和学科间的交叉，许多新的样品预处理方法、分离技术及检测技术相继出现，为样品的元素形态分析选择方法创造了良好的条件。对一项分析任务而言，元素形态分析的样品来自多方面，组成和结构也各不相同。由于样品元素形态分析的复杂性，要求样品在分析前必须选择适当的预处理方法，相应的样品预处理方法可使处理后样品中待测元素形态保持原始状态，且不含或少含干扰组分。预处理的方法是否得当，不仅关系到处理成本，也关系到样品预处理的速度和质量，从而决定了分析测试的效率、准确度和可靠性。

为了更好地帮助从事元素形态光谱分析工作者解决元素形态分析工作中遇到的问题，作者及辽东学院食品、农产品及满族中药质量安全检测技术研发团队，在中央财政支持地方高校改革发展专项、辽宁省科技厅大型仪器设备共享服务平台和丹东市科技局的支持下，结合 30 余年样品中元素形态预处理及光谱分析的实践经验和体会，对建立样品中元素形态分析的一般程序、样品元素形态预处理和分离富集的基本方法及其分析技术进行了系统的归纳总结；从元素的无机形态到元素的有机

元素形态光谱分析及其应用

形态、从传统方法到新技术、从理论探讨到实际应用等角度进行了系统的梳理总结，并以简明的文字和图表结合各种测试方法和各类分析对象，较详细地讨论了各种情况下样品中元素形态的预处理和检测特点、损失、沾污以及分析操作等有关问题，以满足元素形态光谱分析工作者对元素形态光谱分析样品预处理技术升级的迫切需要。本书在撰写过程中除了使用作者自己实验的数据和文献之外，还参考了国内外专家学者的论文和著作，在此表示诚挚的感谢。

由于作者及团队的能力和知识所限，加之元素形态分析技术在研究和实践过程中尚存在一定的局限性，而且元素形态分析又是多学科交叉的一个新兴领域，涉及的知识范围广泛，本书观点和论述难免存在错误和不足之处，敬请读者不吝指正。

本书在撰写过程中，得到了辽东学院化学工程与机械学院陈启凡教授和路艳华教授的鼓励、支持和帮助，在此表示衷心感谢。

吴瑶庆 孟昭荣

2020年5月

目 录

第一章 概论	1
第一节 概述	1
一、元素形态定义与分类	1
二、元素赋存形态	3
第二节 元素形态分析及其意义	6
一、元素形态分级分析	6
二、形态分析的意义	7
第三节 元素形态分析的应用	10
一、元素形态分析在职业健康研究中的应用	10
二、元素形态分析在医学中的应用	10
三、元素形态分析在营养科学中的应用	10
四、元素形态分析在环境科学中的应用	11
五、元素形态分析在食品和农产品中的应用	12
参考文献	13
第二章 元素形态分析样品的采集和保存	14
第一节 概述	14
一、元素形态分析的样品采集	14
二、样品的分类	14
三、样品采集的基本原则	15
四、样品采集的主要条件	15
五、样品采集的一般方法	16
六、样品采集的基本步骤	16
第二节 样品的采集	17
一、样品采集的前期准备	17
二、样品采集的主要方法	18

三、样品采集后的处理	23
第三节 样品的常规处理（物理处理）	24
一、粒状样品的粉碎与缩分	24
二、样品的过筛	25
三、样品的干燥及混匀	26
四、样品的溶解	27
五、样品的稀释	27
第四节 样品的保存与运输	27
一、样品保存的原则和条件	28
二、存放容器的选择和洗涤	28
三、样品常用的保存方法	29
四、样品运输的基本要求	30
第五节 样品的管理	30
一、现场采样记录	30
二、样品标识	30
三、样品标识系统及意义	30
参考文献	31

第三章 元素形态光谱分析的样品预处理方法（一）

第一节 概述	32
一、样品预处理的目及注意事项	32
二、元素形态光谱分析的样品预处理	32
第二节 萃取与分离法	36
一、概述	36
二、元素形态光谱分析的固—液萃取	38
三、固—液萃取的分离方式与步骤	40
第三节 浸提法与分级提取法	40
一、浸提法（浸泡法）	41
二、分级提取法（连续化学提取）	43
三、几种分级连续提取方案应用实例	44
第四节 液相萃取技术	48

一、溶剂萃取	48
二、液膜萃取技术	50
三、浊点萃取 (CPE) 技术	53
四、分散液—液微萃取技术	54
第五节 固相萃取	54
一、固相萃取 (SPE) 技术	55
二、固相微萃取 (SPME) 技术	62
三、离子交换预处理技术	64
四、固相萃取材料	67
五、免疫亲和固相萃取技术	70
六、加速溶剂萃取 (ASE) 技术	71
七、固化悬浮有机液滴微萃取 (SFO—LPME) 技术	72
八、固相萃取技术的展望	74
第六节 非完全消化法	74
一、样品预处理方法	75
二、非完全消化法适用范围	75
三、消解溶剂的选择及干扰的消除	75
四、应用实例	76
参考文献	77
第四章 元素形态光谱分析的样品预处理方法 (二)	81
第一节 沉淀及共沉淀分离富集	81
一、沉淀法的原理与分类	81
二、无机沉淀剂应用实例	82
三、有机沉淀或共沉淀剂的分离富集	83
四、离线或在线操作的沉淀及共沉淀分离富集	84
五、共沉淀分离富集的应用	86
第二节 室温离子液体萃取剂分离富集	87
一、离子液体的理化特性	87
二、离子液体作为萃取剂用于分离富集金属离子	88
三、离子液体萃取剂分离富集在原子光谱中的应用	91

第三节	微波处理技术和超声波处理技术	94
一、	微波消解	94
二、	微波辅助萃取 (MAE)	95
三、	超声波提取	96
四、	超声波辅助萃取	96
第四节	悬浮液法和连续稀释校正技术	98
一、	悬浮液进样原理及应用	98
二、	连续稀释校正技术	99
第五节	碳化—酸溶法	100
一、	碳化—酸溶法原理	100
二、	碳化—酸溶法操作步骤	101
三、	碳化—酸溶法适用范围	101
四、	碳化—酸溶法消解样品应用实例	101
第六节	碱消解法、湿式回流法和催化消解法	102
一、	碱消解法	102
二、	湿式回流消解法	102
三、	催化消解法	103
第七节	紫外光解法和酶水解法	103
一、	紫外光 (UV) 解法	103
二、	酶水解法	104
第八节	其他分离富集方法	105
一、	吸附法	105
二、	预分离法和超滤法	105
三、	元素形态分析中的衍生化预处理法技术及色谱法	106
四、	流动注射在线预富集	107
	参考文献	108

第五章 元素形态光谱分析方法 113

第一节 概述 113

一、元素形态的分离富集方法 113

二、元素形态的定量分析方法 113

三、非色谱分离富集与定量方法	114
四、元素形态光谱分析技术	114
第二节 元素形态定量分析中的计算法	115
一、元素形态定量分析计算法的特点	115
二、元素形态定量分析计算法应用实例	116
第三节 元素形态光谱定量分析中的实验法	117
一、元素形态定量分析中的显色分光光度法	118
二、原子光谱分析方法及特点	118
三、原子光谱法分析的样品种类及元素种类	123
四、光谱分析元素形态的色谱分离技术	124
五、原子光谱法分析元素形态的应用	126
六、实验法对元素形态分析的质量保证	127
参考文献	127
第六章 金属元素形态分析联用技术 (一)	130
第一节 概述	130
一、联用技术的优势	130
二、联用技术中的接口	131
三、联用技术的种类	131
第二节 高效液相色谱—原子吸收光谱 (HPLC—AAS) 联用技术	132
一、概述	132
二、HPLC—FAAS/AFS 联用技术	134
三、HPLC—GFAAS/ETAAS 联用技术	136
四、HPLC—HG—AAS 联用技术	139
第三节 高效液相色谱—原子荧光光谱 (HPLC—AFS) 联用技术	141
一、HPLC—AFS 联用技术简述	141
二、HPLC—HG—AFS 联用技术	143
三、HPLC—ICP—OES 联用技术	144
四、几种高效液相色谱与原子光谱联用技术比较	145
第四节 高效液相色谱与等离子体质谱 (HPLC—ICP—MS) 联用技术	146
一、HPLC—ICP—MS 联用技术概述	146

二、HPLC—ICP—MS 联用技术在元素形态分析的应用	147
第五节 CE—ICP—MS 联用技术和 SFC—ICP—MS 联用技术	148
一、CE—ICP—MS 联用技术	148
二、SFC—ICP—MS 联用技术	149
第六节 流动注射分析 (FIA) 联用技术	150
一、流动注射分析技术概述	150
二、FIA 联用技术在元素形态分析中的应用	152
参考文献	158
第七章 金属元素形态分析联用技术 (二)	161
第一节 气相色谱与原子吸收光谱联用技术	161
一、概述	161
二、气相色谱与原子光谱联用技术原理及特点	162
三、气相色谱与原子光谱联用技术种类	163
第二节 气相色谱与原子吸收光谱 (GC—AAS) 联用技术及其应用	164
一、概述	164
二、气相色谱—火焰原子吸收光谱 (GC—FAAS) 联用技术及应用	165
三、气相色谱与电热石英管原子吸收光谱 (GC—ETAAS) 联用技术及应用	167
第三节 GC—AFS 联用技术在元素形态分析中的应用	172
一、GC—AFS 联用技术特点	173
二、GC—AFS 联用技术的应用	173
三、GC—AFS 联用技术分析金属有机化合物	174
第四节 气相色谱与等离子体原子发射光谱联用技术及应用	175
一、GC—OES 联用技术特点	175
二、GC—OES 联用技术及应用	175
第五节 气相色谱与电感耦合等离子体质谱联用技术及应用	178
一、GC—ICP—MS 联用技术的特点	178
二、GC—ICP—MS 联用技术的接口技术	179
三、GC—ICP—MS 联用技术的样品制备	180
四、GC—ICP—MS 联用技术在元素形态分析中的应用	181

五、电感耦合等离子体与飞行质谱联用技术	183
六、非色谱分离技术在元素形态分析中的应用	184
七、GC 与其他检测器联用技术的比较	184
参考文献	185
第八章 样品中金属元素形态分析	189
第一节 概述	189
一、金属元素形态分析的意义	189
二、金属元素形态分析的必要性	191
第二节 环境样品中重金属元素形态分析	192
一、水样品中重金属元素形态分析	192
二、空气与废气中重金属元素形态分析	198
三、土壤及沉积物中重金属元素形态分析	200
第三节 食品和农产品中重金属元素形态分析	204
一、农产品、食品中元素形态分析样品的预处理	205
二、农产品与食品中元素的形态分析	206
第四节 中草药中金属元素形态的分析	211
一、中草药中金属元素形态概述	211
二、中草药中金属元素形态分类和分析流程	212
第五节 生物样品中重金属元素形态分析	213
一、毛发、血样和尿样中甲基汞分析	214
二、生物样品中甲基汞分析	214
第六节 涂料和油漆等样品的重金属形态分析	215
一、玩具涂料中铬元素形态原子光谱分析简述	215
二、油漆和油墨中重金属形态分析	216
参考文献	216
第九章 元素的形态分析应用	220
第一节 汞和砷元素形态分析	220
一、汞元素形态分析	220
二、砷元素形态分析	224

元素形态光谱分析及其应用

第二节 铅、镉和铬元素形态分析	226
一、铅元素形态分析	226
二、镉元素形态分析	229
三、铬元素形态分析	234
第三节 锡和铝元素形态分析	236
一、锡元素形态分析	236
二、铝元素形态分析	239
第四节 硒元素形态和锗元素形态分析	242
一、硒元素形态分析	242
二、锗元素形态分析	246
参考文献	248

第一章 概论

第一节 概 述

近年来,随着分析科学技术的高速发展,元素形态化学分析技术的应用也从最初的环境科学领域扩展到食品科学、医学、营养科学和地质学等领域。由于元素的化学形态种类繁多,表现出不同的化学性能,因此元素形态化学分析是环境安全评价、食品及农产品安全健康风险评价的必要手段,已成为当今环境科学、食品及农产品安全、生物化学、药物化学和生命科学领域中较为活跃的前沿性课题。传统化学分析只测定样品中待测元素的总含量或总浓度,但是生物毒性研究证明,环境中特定元素对生物的毒性或在生物体中的积累能力与该元素的形态密切相关。科研人员发现,一种元素的生理、毒理作用以及生物利用度、环境行为和迁移性,在很大程度上取决于它的元素形态。因此,仅测量体系中元素的总量已不能满足科研工作者在生物、环保、临床医学、毒理学等各个研究领域的需要。人们迫切需要了解元素在样品内的实际赋存形态以及化学活性、生物活性和毒性等重要信息,进一步揭示元素化学形态的生物生理、毒理作用以及生物利用度、环境行为和迁移性的规律,从而形成元素形态分析需求增长的内在动力;另外,由于现代光电分析技术的高速发展,不断出现新的气相、液相色谱和毛细管电泳等高效分离富集手段,结合原子光谱、质谱等高灵敏度检测器,为元素化学形态的分析提供了有利的技术支撑,可满足快速准确获得所需样品中元素形态分析相关数据。为定性、定量测定样品中特定元素形态的毒性评价,研究其分布、迁移和转化规律提供重要依据^[1]。因此开展元素形态分析的研究,已成为当今科学研究的活跃领域之一。

一、元素形态定义与分类

(一) 元素形态的定义

元素形态是指某一元素以不同的同位素组成、不同的电子组态或价态以及不同的分子结构等存在的特定形式。广义上讲,元素形态是指某种元素各个物理形态和化学形态的总和。

元素的不同形态使其化学、生物效应差别很大,决定了元素在生态环境中和生

物体内的化学行为，表现出不同化学、生物效应及在环境中的迁移特征，研究元素形态对于了解环境生态和人体健康具有重大意义。形态分析是指确定某种组分在所研究系统中的具体存在形式及其分布，包括三个方面。

(1) 精确分析化学形态：确定变价元素在被分析样品中以何种价态存在或几种价态共存等，以及元素的多种有机形态等。确定各种形态的含量分布，典型的研究领域主要集中在对环境、食品和农产品等的样品分析。

(2) 结合形态分析：确定元素在被分析样品中存在的形态。元素的存在形态可以是游离态、结合态（离子结合态、共价结合态、络合配位态、超分子结合态等）和不同结构态。

(3) 赋存状态分析：确定元素存在的物相，溶解态和非溶解态，胶态和非胶态，吸附态和可交换态等。典型的研究领域主要在中草药、茶叶和土壤中的元素形态分析。

(二) 元素形态的分类

1. 根据元素存在形态进行分类

(1) 根据元素在样品中的稳定程度，将其分为稳定态和不稳定态。

(2) 根据元素在水溶液中的电化学活性，将其分为活性态和非活性态。

(3) 根据金属（非金属元素）的形态，主要分为非金属有机化合物和金属配位络合物两类。

(4) 根据生物物质中的金属（非金属）形态分类：①具有“真”金属（非金属）碳键的生物合成分子；②与生物合成大环螯合剂的络合物；③核酸、碱基、寡核苷酸和核苷的络合物；④与氨基酸、寡肽及多肽（蛋白）的络合物；⑤与其他生物大分子（多糖、糖蛋白）的络合物和金属药物^[2]。

2. 根据元素的物理和化学形态进行分类

(1) 元素的物理形态：物理形态是指某元素在样品中的物理状态，如溶解（溶液）态、胶体和颗粒状（沉淀），或者固、液、气及大小（粒度）、吸附行为等；现在较公认的准则是将能通过 0.45 μm 孔径滤膜的称为溶解态，被截留的称为颗粒态，但这样划分的不足是在溶解态中可能出现可过滤的胶体微粒。

(2) 元素的化学形态：指某元素在真实样品中可能存在的特定状态或结构，即元素以某种离子或分子形式存在，其中包括元素的价态、结合态及聚合态等。通常所说的元素形态不同于元素价态，同一元素的相同价态可能有多种形态，如价态为五的砷元素，其元素形态有无机态和多种有机态。硒元素的无机形态通常有四价硒 [Se (IV)] 和六价硒 [Se (VI)]，而有机形态又分为蛋白硒或多糖硒。简言之，元素的化学形态是指在样品中实际存在的离子或分子形式。元素化学形态还可分为

筛选形态和分组形态，分配形态与个体形态。通常所说的形态是分组形态的简称，是指某一元素以特定的分子、电子和原子核结构存在的形式，包括同位素，不同价态无机化合物，有机络合物，有机金属化合物和大分子络合物等。

3. 根据样品体系中的元素形态进行分类

元素在样品体系中的形态有溶解态和非溶解态，胶态和非胶态，有机态和无机态，离子态和非离子态，络合态和非络合态以及价态。

(三) 元素形态分析层次

形态分析层次是指按不同的要求和复杂程度所划分的级别，划分依据由分离和测定的具体规模和内容来确定，一般分为初级形态分析、次级形态分析和高层次形态分析三个层次。

1. 初级形态分析

初级形态分析是指先用某种溶剂进行萃取，经 $0.45\mu\text{m}$ 膜过滤后，分别测定溶液和残渣中某元素的总量。这一级分析主要考察元素某种形态的溶解情况，解决并区分溶解态和非溶解态、部分有机态和无机态的问题。

2. 次级形态分析

次级形态分析指对残渣用不同溶剂进一步萃取，或对溶液进一步分离，再测出不同相中有关元素的含量，目的在于区分离子态和非离子态、络合态和非络合态、有机态和无机态，并确定相应量的范围。

3. 高层次形态分析

高层次形态分析是指对各种形态在分子水平上的研究，例如，对残渣进行表面分析以及确定溶液中的络合物组成、离子的电荷、元素的价态和各种成分的优势分布等。

二、元素赋存形态

(一) 环境中的元素形态赋存

元素存在形态是指被分析元素可能存在的形态种类及其浓度。在自然界中，元素的存在形态受离子强度、pH、盐度和温度等影响。环境中的痕量金属通过实验操作（能否通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜）被分为溶解态和颗粒态，而溶解态元素的存在形态又可被分为自由离子态、无机络合态和有机络合态等五种形式。

(1) 自由离子态：如 $\text{Na}^+(\text{aq})$ 、 $\text{K}^+(\text{aq})$ 、 $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ 、 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ 、 $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ 、 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 、 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 、 H^+ 、 Cl^- 等。

(2) 无机离子对和无机络合态：如 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ 和 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 等。

(3) 有机络合态及螯合物：如 Me—SR、Me—ODCR 和 CH—C=O 等。

(4) 金属—高分子有机键合物：Me—类脂化合物、Me—腐殖酸聚合物、Me—多糖化合物。

(5) 胶体化合物及吸附物：如 FeOOH、Al(OH)₃、Fe(OH)₃、Mn(IV) 的氧化物，Me_x(OH)_y、MeCO₃、MeS 等在黏土上吸附、FeOOH、Mn(IV) 氧化物的吸附。

(二) 农产品、食品和人体中赋存的元素形态

在自然界中存在 92 种天然元素，与生物体生命活动密切相关的有 26 种。根据它们在生物体内的含量和作用差异主要分为常量必需元素和微量必需元素^[3]。

微量元素指每天摄入量在 0.04g 以下、人体内含量在 0.01% 以下的元素。这些元素以一定的浓度分布在人的体液和各种器官中，在人体的生命活动中起着重要作用。微量元素虽少，但对人体的新陈代谢起着重要作用，是人体中酶、激素、维生素、核酸等活性物质的主要成分，参与生命的代谢过程。现代医学证明，人体所含微量元素的多少及其存在形态与癌症、心脑血管病等多种疾病及人类的寿命有着密切关系。对微量元素及其形态分析为人们预防和解决这一系列问题提供了参考，同时对食品质量安全检测、农业生产等有重大的指导意义。当人体中或者人体某一位位任何一种必需的微量元素缺乏时，人体就会出现相应的生理生化上的不正常状态；过量时，也会对人体产生危害，严重时危及生命^[4]。

(1) 常量必需元素：生物体的氢、碳、氮、氧、磷、硫、氯和金属元素钠、镁、钾、钙等 11 种常量必需元素，约占体重的 99.95%。

(2) 微量必需元素：钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钼、氟、硅、硒、锡和碘等 14 种为微量必需元素（铁又称半微量元素），合计不超过体重的 0.05%。这些元素中，每种微量元素都有多种存在形态，每种形态都有其特殊的生理功能，生物体中的必需元素形态可达数百种。

(3) 可能有益或辅助营养元素：例如，锂、锶、砷（有机形态）、铷、铯和对植物具有辅助营养作用的硼、稀土元素等。有益元素通常是指那些维持有机体生长或新陈代谢过程不可缺少的元素，或称为生命重要元素。

(4) 沾染元素：在生物体内浓度不恒定，生理效应暂未确定，有待确认的。如 V、Ni 等。

(5) 有毒元素：铅、汞、镉、砷（无机形态）、铊、铝和铍等。

(三) 元素形态与人体健康的关系

元素形态在人体中存在适量的平衡，各种元素形态间不仅有各自独立作用，而且相互协调、相互拮抗。元素形态只有在人体内的比例合适才能发挥其良性效应。同时许多元素的生理活性和毒性在很大程度上取决于它们的存在形态。目前常用的