

# 重金属检测方法的研究进展

姚振兴,辛晓东,司维,赵杰,陈国栋,赵伟,杨健,杜斌

(济南大学资源与环境学院,山东济南 250022)

**摘要:** 重金属离子污染日益成为环境污染的重点,危害人体的健康.因此,对重金属的防治工作刻不容缓.对于重金属离子的检测就显得尤为重要.介绍了常见的用于重金属离子检测的技术,包括原子荧光光度法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、高效液相色谱法、酶分析法、生物传感器、免疫分析法.并讨论了现存重金属检测技术存在的问题和未来检测技术的发展方向.

**关键词:** 重金属;检测技术;发展方向

中图分类号: X830.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2011)01-0029-07

重金属是指比重大于5的金属,在人体中累积达到一定程度,会造成慢性中毒.重金属主要有 Au、Ag、Cu、Pb、Ni、Co、Cr、Hg、Cd、As 等45种,其中对人体危害最大的有 Pb、Hg、Cd、As、Cr 等.这些重金属在水中不能被分解,在微生物的作用下能够转化为毒性更强的金属化合物.生物从环境中摄取重金属,经过食物链的生物放大作用,在较高级生物体内富集,然后通过食物进入人体,危害人体健康.众所周知的水俣病(汞污染)和骨痛病(镉污染)就是由重金属污染造成的<sup>[1]</sup>.因此,对重金属的防治刻不容缓,从而对于重金属的检测又显得尤为重要.本文介绍了多种检测重金属的方法,并期待更高效、更灵敏、更方便的方法出现.

## 1 检测方法

### 1.1 原子荧光光度法

原子荧光光度法是通过待测元素的原子蒸汽在辐射能激发下所产生荧光的发射强度来测定待测元素的一种分析方法.原子荧光光度法的检出限比原子吸收法要低,谱线清晰干扰少,灵敏度较高,线性范围大,但是测定的金属种类有限.

许月辉<sup>[2]</sup>采用高锰酸钾溶液吸收、富集、氧化汞,用原子荧光光度法测定空气中的汞.测定0~10 ng/

mL的标准系列6次, $r$ 为0.9996,线性范围为0~30 ng/mL,方法检出限为0.02 ng/mL,回收率90.0%~98.0%,标准偏差为2.3%~4.5%.栾云霞等<sup>[3]</sup>用双道原子荧光光度法测定土壤中砷和汞的含量.实验结果表明,该方法对砷和汞的检出限分别为0.13和0.03  $\mu\text{g/L}$ ,回收率分别为96.1%~111.0%和90.0%~119.5%.该方法操作简便、灵敏度高,适用于土壤中砷、汞同时存在时的测定. Faouzia<sup>[4]</sup>等通过氢化物原子荧光光度法建立了一种高灵敏度和简便的方法来检测饮料中的总砷含量.用该方法分别检测了可乐、茶和果汁中总砷的含量,对三者的检出限范围为0.01~0.03 ng/L. Liu<sup>[5]</sup>等利用紫外诱导甲酸产生的羰基,使其与Ni结合,通过原子荧光光度法来检测超痕量的Ni的浓度,不使用有毒的CO,而是采用紫外光的照射单一反应物甲酸来产生不稳定的Ni(CO)<sub>4</sub>,该方法检出限为10 ng/L.

研究人员还利用氢化物原子荧光光度法测定了食品中总砷含量<sup>[6]</sup>、陆地水中痕量砷<sup>[7]</sup>、药品中砷的含量<sup>[8-9]</sup>、稻谷中的无机砷含量<sup>[10]</sup>、白酒中痕量铅<sup>[11]</sup>等.上述测定的共性在于利用了重金属氢化物的荧光特性,间接地测定重金属的含量.

### 1.2 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱法是将电感耦合等离子

收稿日期:2010-12-20; 修订日期:2011-01-22.

基金项目:国家自然科学基金(No.21075052)和山东省自然科学基金(No.ZR2010BM030,ZR2010EM063).

作者简介:姚振兴(1985-),男,硕士研究生,研究方向:环境污水处理及检测. E-mail: laoqq007@sina.com

通讯作者:杜斌,0531-82767761. E-mail: dubin61@gmail.com

体与质谱连用,利用电感耦合等离子体使样品汽化并原子化,将待测金属分离出来,从而进入质谱依据元素质量特征进行测定.电感耦合等离子体质谱法具有的检出限比原子吸收法更低,是最先进的痕量分析方法,但是其价格昂贵,易受污染.

孙明星等<sup>[12]</sup>采用酸消解高锰酸钾氧化、甲醇溶剂化,电感耦合等离子体质谱法同时测定化肥中的微量元素 Cr、Cd、As、Pb、Hg,克服了化学法、原子吸收法测定上述元素灵敏度不高、分析时间长等不足,也避免了汞需分离后单独测定的麻烦,该方法的回收率为 67% ~ 115%,完全能满足微量及痕量元素的分析要求.王娜<sup>[13]</sup>采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中砷的含量.样品经过微波消解,在线加入内标校正,通过修正方程校正质量干扰,测定砷元素的检出限为 0.01 mg/kg,样品分析结果的变异系数为 1.6% ~ 2.4% ( $n=6$ ),加标回收率在 84.0% ~ 96.8%.苏永祺等<sup>[14]</sup>采用微波高压消化仪消解奶粉样品,以电感耦合等离子体质谱法测定奶粉中的 Cr 含量.实验结果显示,当 Cr 浓度在 1 ~ 500  $\mu\text{g/L}$  时,呈良好的线性关系,测得的相对标准偏差为 0.92% ~ 4.21%,回收率为 95.6% ~ 102.2%,并且该结果与采用干灰化-原子吸收石墨炉法测定的结果一致.

电感耦合等离子体质谱法还用来检测 5 类木腐真菌中 Cd、Cu、Pb 和 Zn 的含量<sup>[15]</sup>,药物中重金属如 As、Cd、In、Sn、Sb、Pd 等的含量<sup>[16]</sup>,调味品中 As 的含量<sup>[17]</sup>,海带、紫菜中 Pd、Cd 的含量<sup>[18]</sup>,地球样品中 V 和 Cr 的含量<sup>[19]</sup>.

### 1.3 电感耦合等离子发射光谱法

高频感应电流产生的高温将反应气加热、电离,利用待测元素发出的特征谱线对其进行测定,特征谱线的强度与该重金属的量成正比.电感耦合等离子发射光谱法具有受干扰小、灵敏度高、线性范围宽、可同时测量或依次顺序测量多种重金属元素等优点.但是比起电感耦合等离子体质谱法,灵敏度略低,可用于除 Cd、Hg 等以外的绝大部分重金属的测定.

方刑有等<sup>[20]</sup>采用电感耦合等离子发射光谱法同时测定防腐处理后木材中可溶性 Cu、Cr、As,在最优化实验条件下,该方法在 0.5 ~ 10.0 mg/L 范围内线性良好,Cu、Cr、As 的检出限分别为 0.003、0.010、0.070 mg/L,相对标准偏差为 0.5% ~ 1.2%,加标回收率为 97% ~ 102%,与原子吸收光谱法的测定

结果相吻合.采用电感耦合等离子发射光谱法同时测定防腐处理后木材中可溶性 Cu、Cr、As,方法快速简便,灵敏度高,精密度与准确度均符合要求.

李海峰等<sup>[21]</sup>采用 DPTA 浸提剂提取土壤中有有效 Cu、Zn、Fe、Mn,然后用电感耦合等离子体-原子发射光谱法快速测定,Cu、Zn、Fe、Mn 的检出限依次为 0.011、0.017、0.006、0.013 mg/L,应用该方法对国家标准土壤样品的检测结果和标准值基本一致,相对标准偏差小于 3.9%.Karami 等<sup>[22]</sup>建立了一种流动注射分析系统,通过电感耦合等离子体发射光谱法实现对水溶中  $\text{Bi}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  浓度的检测.在最优化的条件下,该方法对  $\text{Bi}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的检测限分别为 1.3、1.0、0.8、0.3、14.7、0.5、5.5 和 0.1 ng/L,能够实现对这些阳离子同步检测.

另外,电感耦合等离子发射光谱法还用来检测蜂蜜和蔗糖中 Pb、Cd、Cu、Cr、Co、Ni、Mn 和 Zn 浓度<sup>[23]</sup>,检测环境水样中痕量的 Cd、Co、Cr、Ni、Pb 和 Zn<sup>[24]</sup>,检测  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{6+}$ <sup>[25]</sup>,矿石中的 Au、W 含量<sup>[26-27]</sup>,测定大气颗粒物中重金属 Mn、Ni、Cd、Cu、Pb 含量<sup>[28]</sup>等,都取得了不错的效果.

### 1.4 高效液相色谱法

高效液相色谱是色谱法的一个重要分支,以液体为流动相,采用高压输液系统,将具有不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱,在柱内各成分被分离后,进入检测器进行检测,从而实现了对试样的分析.目前,很多研究者将高效液相色谱法用于重金属离子的检测,并取得了一定的研究进展.痕量金属离子与有机试剂形成稳定的有色络合物,然后用高效液相色谱法分离,紫外可见检测器检测,可实现多元素同时测定.但是络合剂选择有限,给该方法带来了局限性.

台希等<sup>[29]</sup>研究了用固相萃取富集高效液相色谱法测定环境水样中痕量重金属 Ni、Cu、Ag、Pb、Cd 和 Hg 的方法.Ni、Cu、Ag、Pb、Cd 和 Hg 用四-(对二甲氨基苯基)-吡啶柱前衍生,用  $\text{C}_{18}$  固相萃取小柱萃取富集 Ni、Cu、Ag、Pb、Cd 和 Hg 的四-(对二甲氨基苯基)-吡啶的配合物,再用甲醇和四氢呋喃梯度洗脱流动相,WaterXter ra TMRP18 色谱柱为固定相分离,用二极管阵列检测器检测.Ni、Cu、Ag、Pb、Cd 和 Hg 的检测限分别为 3.0、2.0、4.0、3.0、1.5 和 3.0 ng/L.该方法的相对标准偏差为 1.8% ~

3.2%,标准回收率为92%~107%。该方法能够用于测定环境水样中痕量重金属。Amoli等<sup>[30]</sup>通过用高效液相色谱法,用10 cm长的反相C<sub>18</sub>分析柱,建立一种快速同步检测原油中V、Ni、Fe、Cu的浓度,采用8-羟基喹啉为萃取剂。V、Ni、Fe、Cu的平均回收率分别为99%、85%、94%、96%。该方法成功用于原油中重金属离子的检测,短时间内(4 min)就可得到V<sup>5+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和8-羟基喹啉络合物的分离图谱。

另外,还有很多研究人员利用高效液相色谱法测定食品中的重金属(Ni、Cu、Sn、Pb、Cd和Hg)<sup>[31]</sup>,烟草添加剂中的重金属(Ni、Cu、Sn、Pb、Cd和Hg)<sup>[32]</sup>,药材中的重金属(Hg、Cu、Pb)<sup>[33]</sup>等。

### 1.5 酶分析法

酶分析法的基本原理是重金属离子对于某些酶的活性中心具有特别强的亲和力,与之结合后会改变酶活性中心的结构与性质,引起酶活性下降,从而使底物-酶系统产生一系列的变化,诸如使显色剂的颜色、电导率、pH值和吸光度等发生变化,这些方法可以直接用肉眼加以辨别或者是通过电信号、光信号被检测到,这样可以判断重金属的存在或者测定其浓度。目前已经有多种酶用于重金属离子的测定,如脲酶、磷酸酯酶、过氧化氢酶、葡萄糖氧化酶等,最常用的是脲酶。

Shukor等<sup>[34]</sup>利用木瓜蛋白酶建立了一种测定重金属的方法。木瓜蛋白酶对多种重金属敏感,

Hg<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的IC<sub>50</sub>(具备50%抑制毒性浓度)值分别为0.39、0.40、2.16和2.11 μg/mL。对于Cu<sup>2+</sup>和Cd<sup>2+</sup>的LOQ(检出限量)分别为4和100 μg/mL。木瓜蛋白酶具有较高的有害物质相容性,较广的pH活性范围,较强的温度稳定性和相对较快的反应时间。采用该方法检测到的毒性被用原子发射光谱分析法证实是存在的。Shukor等<sup>[35]</sup>利用菠萝蛋白酶建立一种测定重金属的方法。该检测方法对于Hg<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的检测是灵敏的,Hg<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的IC<sub>50</sub>值分别为0.15和0.23 μg/mL。比起脲酶和木瓜蛋白酶测定上述2种离子的IC<sub>50</sub>值,该方法更低。

表1中给出了不同的酶检测重金属的检出限。不同的酶测定重金属的灵敏度是不一样的,比较可以看出,脲酶的灵敏度最高,这也是脲酶应用最广泛的直接原因。但是,酶分析法也有缺点,只能给出检出限的数值或某一个重金属浓度的数值,对于重金属对酶抑制作用与重金属浓度之间数量关系没有给出明确的答案,进一步明确这种关系,能够具体测量出重金属在某个浓度区间的浓度是研究的关键。这些重金属对酶抑制作用的探讨,有利于用各种酶作为识别元件,配上相应的转换元件制备出能够测量某个区间内重金属任意浓度的传感器,能够弥补单纯酶分析法的不足。与光谱分析法相比,酶法的特点是特异性强,操作简单,所需的仪器设备简单,但是由于可选择酶的种类有限,可测的重金属的种类较少。然而,光谱分析法可测得重金属的种类多,而且

表1 几种常用酶检测重金属的实例

Table 1 Detection of heavy metals in several common enzymes samples

酶的名称	检出限	IC <sub>50</sub> /(μg/mL)	测定对象	文献
木瓜蛋白酶	Cu <sup>2+</sup> : 4 μg/mL; Cd <sup>2+</sup> : 100 μg/mL	Hg <sup>2+</sup> : 0.39; Ag <sup>2+</sup> : 0.40; Pb <sup>2+</sup> : 2.16; Zn <sup>2+</sup> : 2.11;	Cu <sup>2+</sup> 、Hg <sup>2+</sup> 、Ag <sup>2+</sup> 、 Pb <sup>2+</sup> 、Zn <sup>2+</sup> 、Cd <sup>2+</sup>	[34]
菠萝蛋白酶		0.15; 0.23	Hg <sup>2+</sup> 、Cu <sup>2+</sup>	[35]
葡萄糖氧化酶	1.3 μg/mL; 0.4 μg/mL; 1.4 μg/mL		Cd <sup>2+</sup> 、Sn <sup>2+</sup> ; Pb <sup>2+</sup>	[36]
土壤酶			定性研究土壤的污染程度	[37]
过氧化氢酶	20 mg/Kg		土壤中Cr <sup>3+</sup> 、Cr <sup>6+</sup>	[38]
脲酶	0.007 2 μg/mL; 0.008 5 μg/mL; 0.000 3 μg/mL; 0.000 2 μg/mL;		Hg <sup>2+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> ; Cd <sup>2+</sup> 、Zn <sup>2+</sup>	[39]

检测结果的稳定性和重现性都较好,但仪器昂贵,操作复杂。酶生物分析法和光谱分析法相互弥补了其各自的不足,为今后检测重金属方面提供了多方面的选择。

### 1.6 生物传感器

生物传感器利用生物识别物质与待测物质结合,发生的变化通过信号转换器转化成易于捕捉和检测到的电信号或者光信号等,通过检测电信号、光

信号或者其他信号等来判断待测物质的量. 酶生物传感器、微生物传感器、免疫传感器、DNA 传感器、细胞传感器等在重金属检测方面都有应用(如表 2 中所示). 连兰等<sup>[40]</sup>以普鲁士蓝修饰的葡萄糖氧化酶电极为工作电极, 利用重金属对葡萄糖氧化酶的抑制作用来检测环境中微量的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  的浓度. 检测  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  时, 传感器的线性范围分别是  $5 \sim 40 \mu\text{mol/L}$  和  $2.5 \sim 22.5 \mu\text{mol/L}$ . 该传感器操作简单、分析速度快、灵敏度高、所需试样少. Liao 等<sup>[42]</sup>研制了一种绿色荧光蛋白质基细菌生物传感器用来检测  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ , 2 h 之内它们的检出限分别是  $1 \times 10^{-4}$ 、 $0.01$ 、 $1 \times 10^{-4} \mu\text{mol/L}$ . 这种传感

器已经被证实可以用于检测被污染的沉淀物和土壤中重金属离子的相对生物活性, 并有很高的灵敏度, 应用在相关样品中的检测成本较低. 该方法可以用于环境监测的连续在线监测, 但是其也有制作工艺困难、成本较高、难储存等缺点. 酶生物传感器在重金属检测领域有广泛的应用, 其制作的基本原理是基于重金属抑制酶的活性. 如表 2 中所示, 用不同的酶制备的传感器对于同一种离子的检出限是不同的, 例如文献<sup>[45]</sup>记载的用酸性脲酶制作的传感器检出限要比文献<sup>[40]</sup>记载的用葡萄糖氧化酶制作的传感器检出限低. 另外, 从表中可以看出, 总体来讲非酶生物传感器对于重金属检出限要低于酶生物

表 2 各种反应器的检测线性范围和检出限

Table 2 Linearity range and detection limit of various sensor reactors

生物传感器类别	线性范围/ $(\mu\text{mol/L})$	检出限/ $(\mu\text{mol/L})$	测定对象	文献
酶生物传感器 (葡萄糖氧化酶)	$\text{Cu}^{2+}$ : $5 \sim 40$ $\text{Hg}^{2+}$ : $2.5 \sim 22.5$	5 2.5	$\text{Cu}^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$	[40]
酶生物传感器 (脲酶)	$\text{Cu}^{2+}$ : $0.16 \sim 1.6$ $\text{Hg}^{2+}$ : $0.05 \sim 0.5$ $\text{Cd}^{2+}$ : $0.89 \sim 8.9$	0.125 0.045 0.27	$\text{Cu}^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$ $\text{Cd}^{2+}$	[41]
微生物传感器		$1 \times 10^{-4}$ 0.01 $1 \times 10^{-4}$	$\text{Cd}^{2+}$ : $\text{Pb}^{2+}$ : $\text{Sb}^{3+}$ :	[42]
细胞生物传感器	$\text{Cd}^{2+}$ : $10^{-6} \sim 1000$ $\text{Hg}^{2+}$ : $10^{-6} \sim 1000$	0.001 0.001	$\text{Cd}^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$	[43]
酶生物传感器(氨基乙 酰丙酸脱水酶)	$\text{Pb}^{2+}$ : $10 \sim 500$	10	$\text{Pb}^{2+}$	[44]
酶生物传感器(脲酶)	$\text{Cu}^{2+}$ : $10 \sim 230$ $\text{Cd}^{2+}$ : $10 \sim 230$	10 10	$\text{Cu}^{2+}$ $\text{Cd}^{2+}$	[45]
细菌生物传感器	$\text{Pb}^{2+}$ : $10^{-4} \sim 0.0125$	$0.5 \times 10^{-5}$	$\text{Pb}^{2+}$	[46]
DNA 生物传感器		$6.7 \times 10^{-4}$	$\text{As}^{3+}$	[47]
免疫生物传感器		$2.5 \times 10^{-4}$ $6 \times 10^{-3}$	$\text{Cd}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$	[48]

传感器, 即灵敏度更高.

### 1.7 免疫分析法

免疫分析法是一种特异性和灵敏度都较高的分析方法, 在环境分析领域有着较高的应用价值, 用其分析重金属离子得进行两方面的工作: 一是选择合适的化合物与重金属离子结合, 获得一定的空间结构, 产生反应原性; 二是将与重金属离子结合的化合物连接到载体蛋白上, 产生免疫原性. 其中选择适合与重金属离子结合的化合物是能否制备出特异性抗体的关键.

Xiang 等<sup>[49]</sup>建立一种测定 Pb 的免疫方法, 首先使 Balb/c 小鼠的免疫系统充分的接触铅螯合的蛋白质, 令其对这类蛋白质产生免疫. 通过脾细胞和 Sp2/c 细胞融合获得稳定的杂交瘤细胞株, 该细胞株对于 Pb-二乙烯三胺五乙酸的选择性和灵敏性要高于二乙烯三胺五乙酸, 其亲和常数为  $3.34 \pm 0.24 \times 10^9 \text{ mol/L}$ . 与其他金属的交叉反应除了 Fe 少于 5% 以外均低于 1%. 这种间接地酶联免疫吸附测定能够用于环境中 Pb 含量的测定, 检测结果与电感耦合等离子体质谱法检测的结果有高度的一致

性. Blake 等<sup>[50]</sup> 利用抗体能识别金属离子的螯合物的特性成功用免疫学方法检测了  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ . 以上 2 种免疫测定方法为环境污染的检测和管理提供了便利. Darwish 等<sup>[51]</sup> 建立了一种快速简便可靠的免疫测定方法来检测环境水样中  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度. 该方法用单克隆抗体来识别  $\text{Cd}^{2+}$  - EDTA 配

合物,用  $\text{Cd}^{2+}$  - EDTA 配合物来作为酶标签. 这个方法是基于酶结合物和  $\text{Cd}^{2+}$  - EDTA 之间竞争固定化抗体的结合位的竞争性反应. 通过 EDTA 配合物抑制酶结合物的结合能力来确定水样中  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度,随后会有颜色变化. 这种方法对  $\text{Cd}^{2+}$  测定具有很高的特异性,其对  $\text{Cd}^{2+}$  检出限为  $0.3 \times 10^{-9}$  g/mL.

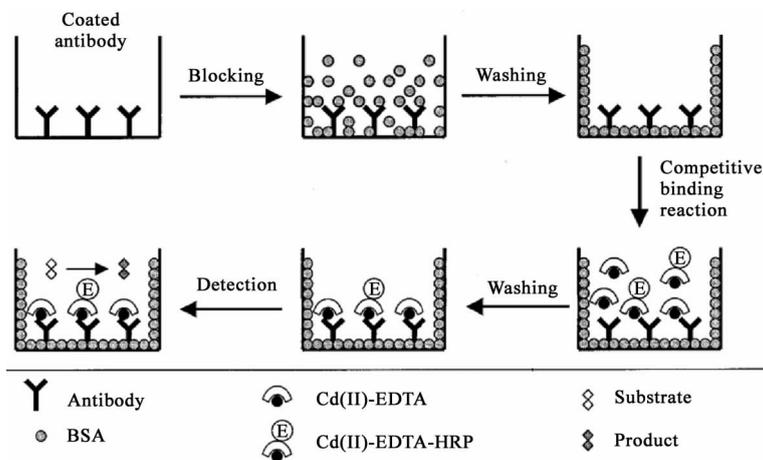


图1 竞争性免疫测定  $\text{Cd}^{2+}$  的示意图<sup>[51]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of competitive immunoassay for  $\text{Cd}^{2+}$  <sup>[51]</sup>

## 2 展望

本文综述了检测重金属的传统方法(原子荧光光度法、电感耦合等离子体质谱法、电感偶和等离子发射光谱法等)和新发展起来的方法(生物传感器等). 传统方法的应用比较成熟,但是其所需仪器价格昂贵,携带不方便. 随着电子技术、信息技术和遥感技术的发展,越来越迫切的需要能够实现连续在线监测重金属的方法,尤其是在环境监测方面显得尤为重要. 新兴检测重金属的方法,具有轻便、操作简单、灵敏度高等优点,特别是生物传感器的发展,为实现在线连续检测技术的应用提供了可能. 但这些新兴方法制作繁琐,检测结果重现性和稳定性不够好. 鉴于以上所述,未来重金属检测技术的发展方向应该向所需设备简单易携带、灵敏度高且稳定性强、检测结果重现性好、所需成本低的方向发展,并且应该着重致力于连续在线监测技术的研究. 愿以此文引起更多研究者对重金属检测技术的兴趣,开发出更先进的重金属检测技术.

### 参考文献:

[1] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京:高等教育出版社.

1997: 301 - 308.

- [2] 许月辉. 原子荧光光度法测定空气中的汞[J]. 中国卫生工程学, 2008, 7(1): 30 - 33.
- [3] 栾云霞, 李伟国, 陆安祥, 等. 原子荧光光谱法同时测定土壤中的砷和汞[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(12): 5344 - 5346.
- [4] Faouzia E H, Angel M R, Miguel G. Determination of total arsenic in soft drinks by hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Chemistry, 2007, 105(3): 1 195 - 1 200.
- [5] Liu L W, Deng H, Wu L, *et al.* UV - induced carbonyl generation with formic acid for sensitive determination of nickel by atomic fluorescence spectrometry [J]. Talanta, 2010, 80(3): 1 239 - 1 244.
- [6] 莫晓玲, 张志. 氢化物发生 - 原子吸收光谱法测定食品中总砷含量[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(2): 105 - 111.
- [7] 李丹, 于静, 钱玉萍. 氢化物发生原子荧光法测定陆地水中痕量砷[J]. 资源环境与工程, 2009, 23(3): 327 - 333.
- [8] 柳瑞明. 氢化物发生 - 原子荧光法测定牛黄解毒片中可溶性砷的含量[J]. 海峡药学, 2010, 22(4): 67 - 68.

- [ 9 ] 洪俩和. 氢化物发生 - 原子荧光光度法同时测定中草药中砷和汞的含量[J]. 海峡药学, 2007, 19(2): 62 - 63.
- [ 10 ] 史玮, 吴岩, 霍岩石. 氢化物原子荧光法定稻谷中无机砷的研究[J]. 谷物化学与品质分析, 2009, 38(2): 39 - 44.
- [ 11 ] 唐莲仙, 吴晓, 郑绍成. 氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定白酒中的痕量铅[J]. 化学分析计量, 2008, 17(2): 34 - 37.
- [ 12 ] 孙明星, 徐鑫, 屠虹, 等. ICP - MS 测定化肥中有害元素 Cr、Cd、As、Pb、Hg 的新方法[J]. 分析测试学报, 2009, 28(2): 243 - 246.
- [ 13 ] 王娜. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中砷的含量[J]. 当代化工, 2010, 39(1): 100 - 104.
- [ 14 ] 苏永祺, 李佩斯, 任露陆, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定奶粉中的铬[J]. 现代食品科技, 2010, 26(4): 415 - 419.
- [ 15 ] Čurdová E, Vavrušková L, Suchánek M, *et al.* ICP - MS determination of heavy metals in submerged cultures of wood - rotting fungi [J]. *Talanta*, 2004, 62(3): 483 - 487.
- [ 16 ] Lewen N, Mathew S, Schenkenberger M, *et al.* A rapid ICP - MS screen for heavy metals in pharmaceutical compounds [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2004, 35(4): 739 - 752.
- [ 17 ] 王玉萍, 庞艳华, 李军, 等. 微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定调味品中砷的含量[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 231 - 234.
- [ 18 ] 毛红, 张妮娜. 应用电感耦合等离子体质谱法测定紫菜、海带中铅、镉含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(11): 2 290 - 2 293.
- [ 19 ] 白金峰, 刘彬, 张勤, 等. 碰撞池 - 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钒和铬[J]. 冶金分析, 2009, 29(6): 17 - 22.
- [ 20 ] 方刑有, 邵秋荣, 张文. ICP - AES 法测定防腐处理后木材中可溶性铜铬砷[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(6): 56 - 60.
- [ 21 ] 李海峰, 林日强, 谢小玲. ICP - AES 法测定土壤中的有效铜、锌、铁、锰[J]. 广东农业科学, 2009, (4): 76 - 79.
- [ 22 ] Karami H, Mousavi M F, Yamini Y, *et al.* On - line preconcentration and simultaneous determination of heavy metal ions by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 509(1): 89 - 94.
- [ 23 ] Ioannidou M D, Zachariadis G A, Anthemidis A N, *et al.* Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Talanta*, 2005, 65(1): 92 - 97.
- [ 24 ] Faraji M, Yamini Y, Saleh Y, *et al.* A nanoparticle - based solid - phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma - optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 659(1 - 2): 172 - 177.
- [ 25 ] 伍娟, 龚琦, 杨黄, 等. 铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)的离子交换纤维柱分离和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定[J]. 冶金分析, 2010, 30(2): 23 - 29.
- [ 26 ] 谈建安, 黑文龙, 黄兴华, 等. 泡塑吸附 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中的金[J]. 岩石测试, 2009, 28(2): 147 - 150.
- [ 27 ] 倪文山, 姚明星, 张萍, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石样品中钨[J]. 冶金分析, 2009, 29(11): 57 - 60.
- [ 28 ] 邓继, 陈国海, 郑晓红, 等. 密闭微波消解 ICP - AEP 法测定大气颗粒物中金属元素[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(1): 28 - 32.
- [ 29 ] 台希, 李海涛, 李德良, 等. 固相萃取富集高效液相色谱法测定环境水样中的重金属元素. 干旱环境监测, 2004, 18(2): 65 - 68.
- [ 30 ] Amoli S H, Porgam A, Sadr Z B, *et al.* Analysis of metal ions in crude oil by reversed - phase high performance liquid chromatography using short column [J]. *J Chromatogr*, 2006, 1118(1): 82 - 84.
- [ 31 ] 吴献花, 林洪, 李海涛, 等. 用快速分离柱高效液相色谱法测定食品中的重金属元素的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(6): 218 - 221.
- [ 32 ] 王淑华, 李苓, 杨光宇, 等. 固相萃取富集高效液相色谱法测定烟草及烟草添加剂中的重金属元素[J]. 分析科学学报, 2004, 20(4): 385 - 389.
- [ 33 ] 董黎, 沙明. 高效液相色谱法测定独活等药材中重金属含量[J]. 时珍国医国药, 2000, 11(5): 398 - 399.
- [ 34 ] Shukor Y, Baharom N A, Rahman F A, *et al.* Development of a heavy metals enzymatic - based assay using papain [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 566(2): 283 - 289.
- [ 35 ] Shukor M Y, Masdor N, Baharom N A, *et al.* Determination Method for Heavy Metals Using Bromelain, A Cysteine Protease [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2008, 144(3): 283 - 291.
- [ 36 ] 刘京萍, 李金, 葛兴. 葡萄糖氧化酶抑制法检测食

- 品中镉、锡、铅的残留[J]. 北京农学院学报, 2007, 22(4): 59-62.
- [37] 和文祥, 陈会明, 冯贵颖. 汞铬砷元素污染土壤的酶监测研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3): 338-343.
- [38] Stpniewska Z, Wolińska A, Ziomek J. Response of soil catalase activity to chromium contamination [J]. Journal of Environmental Science, 2009, 21(8): 1142-1147.
- [39] Rodriguez B B, Bolbot J A, Tothill I E. Development of urease and glutamic dehydrogenase amperometric assay for heavy metals screening in polluted samples [J]. Biosens Bioelectron, 2004, 19(10): 1157-1167.
- [40] 连兰, 伍林, 易德莲, 等. 葡萄糖生物传感器检测重金属离子的研究[J]. 传感器世界, 2006, (4): 6-8.
- [41] 寇冬梅, 张进忠, 杨兵, 等. 检测重金属离子的酶膜生物传感器的构建[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(9): 24-38.
- [42] Liao V H C, Chein M T, Tseng Y Y, *et al.* Assessment of heavy metal bioavailability in contaminated sediments and soils using green fluorescent protein - based bacterial biosensors [J]. Environ Pollut, 2006, 142(1): 17-23.
- [43] Souiri M, Gammoudi I, Ben Ouada H, *et al.* Escherichia coli - functionalized magnetic nanobeads as an ultrasensitive biosensor for heavy metals [J]. Procedia Chemistry, 2009, 1(1): 1027-1030.
- [44] Ogunseitun O A, Yang S, Ericson J. Microbial  $\delta$  - aminolevulinic acid dehydratase as a biosensor of lead bioavailability in contaminated environments [J]. Soil Biol Biochem, 2000, 32(13): 1899-1906.
- [45] Tsai H C, Doong R A, Chiang H C, *et al.* Sol - gel derived urease - based optical biosensor for the rapid determination of heavy metals [J]. Anal Chim Acta, 2003, 481(1): 75-84.
- [46] Yüce M, Nazir H, Dönmez G. Using of Rhizopus arrhizus as a sensor modifying component for determination of Pb (II) in aqueous media by voltammetry [J]. Bioresour Technol, 2010, 101(19): 7551-7555.
- [47] Liu Y X, Wei W Z. Layer - by - layer assembled DNA functionalized single - walled carbon nanotube hybrids for arsenic(III) detection [J]. Electrochem Commun, 2008, 10(6): 872-875.
- [48] Blake D A, Jones R M, Blake R C, *et al.* Antibody - based sensors for heavy metal ions [J]. Biosens Bioelectron, 2001, 16(9-12): 799-809.
- [49] Xiang J J, Zhai Y F, Tang Y, *et al.* A competitive indirect enzyme - linked immunoassay for lead ion measurement using mAbs against the lead - DTPA complex [J]. Environ Pollut, 2010, 158(5): 1376-1380.
- [50] Blake D A, Blake R, Khosraviani M, *et al.* Immunoassays for metal ions [J]. Anal Chim Acta, 1998, 376(1): 13-19.
- [51] Darwish I A, Blake D A. One - step competitive immunoassay for cadmium ions: development and validation for environmental water samples [J]. Anal Chim Acta, 2001, 73(8): 1889-1895.

## Progress in Study on Detection of Heavy Metals

YAO Zhen - xing, XIN Xiao - dong, SI Wei, ZHAO Jie, CHEN Guo - dong, ZHAO Wei, YANG Jian, DU Bin  
(School of Resources and Environmental Sciences, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract:** Much attention has been paid on the heavy metal pollution, which threatens the humans the health, therefore, the prevention and control of heavy metals and the detection of heavy metal ions are of great importance. In the review, the common techniques for the detection of heavy metal ions is introduced, including atomic fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma emission spectrometry, high performance liquid chromatography, enzyme analysis, biosensors and immunoassay. The existing problems in the techniques of detection of heavy metals and the future developmental orientations of these methods are discussed.

**Key words:** heavy metal; detection techniques; development direction

**Classifying number:** X830.2

