

食品中无机元素分析方法研究进展

杨红本*, 杨凡, 胡赠彬, 白祥

(云南省产品质量监督检验研究院, 昆明 650223)

摘要: 食品中所含的无机元素, 对人体的营养健康和摄入安全有至关重要的作用, 研究和分析食品中的无机元素, 有利于评价食品的营养价值, 规避有毒有害食品; 了解食品被污染的情况和程度, 以便查清和控制污染源; 也有利于指导营养强化食品的生产和开发及食品加工工艺的改进和食品质量的提高。因此, 在食品生产过程都需要对无机元素含量进行监控和检测。本文综述了目前国内外食品中无机元素分析的主要方法及其特点和质量控制水平, 既包含了传统的化学法、物理法, 也涵盖了近些年才兴起的纳米技术法、生物技术法等, 并列出了这些分析检测方法在近年来的实际应用, 阐明了食品中无机元素分析方法的研究发展趋势, 旨在为食品中无机元素分析检测研究者和从业者提供一定参考。

关键词: 无机元素; 分析方法; 化学法; 物理法; 纳米技术法; 生物技术法

Advances in the analysis methods of inorganic elements in foods

YANG Hong-Ben*, YANG Fan, HU Zeng-Bin, BAI Xiang

(Yunnan Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Kunming 650223, China)

ABSTRACT: Inorganic elements in food are very important to human body both on nutrition and health safety. The study and analysis of inorganic elements in food can help to evaluate the nutritional value of food and avoid toxic and harmful foods, and understand the situation and extent of food contamination in order to identify and control pollution sources. It is also beneficial to guide the production and development of fortified foods and to improve food processing technology and food quality. Therefore, the content of inorganic elements should be monitored and detected in the food production process. In order to provide a reference for the analysis of inorganic elements in food, the main methods and characteristics of inorganic elements analysis in food and its quality control at home and abroad were reviewed, and the development trend of inorganic elements analysis methods in food were clarified, including traditional chemical and physical methods, as well as covered nanotechnology and biotechnology in recent years. The practical application of these analytical methods in recent years was enumerated.

KEY WORDS: inorganic elements; analysis methods; chemical methods; physical methods, nanotechnology methods; biotechnology methods

1 引言

食品中所含的无机元素有 50 多种, 按对人体的作用可分为必需元素、非必需元素和有毒元素 3 类^[1]。无机元

素的摄入和吸收状况对人体的营养和健康安全有至关重要的作用, 其中镉、铅、砷、汞等是对人体有毒害作用的无机元素, 极小的剂量即能抑制人体化学反应酶的活动, 使人体细胞质中毒。对食品中无机元素检测控制, 其目的在

*通讯作者: 杨红本, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为产品质量检测和计量检测。E-mail: ynyhb6269@163.com

*Corresponding author: YANG Hong-Ben, Senior Engineer, Yunnan Institute of Product Quality Supervision and Inspection, No.23, East Jiaochang Road, Wuhua District, Kunming 650223, China. E-mail: ynyhb6269@163.com

于:评价食品的营养价值,规避有毒有害食品;了解食品被污染的情况和程度,以便查清和控制污染源;有利于指导营养强化食品的生产和开发;有利于食品加工工艺的改进和食品质量的提高。

国内外对食品中无机元素的分析检测已有较为成熟的分析方法,如紫外分光光度法(ultraviolet spectrophotometry)、原子吸收分光光度法(atomic absorption spectrophotometry, AAS)、原子荧光法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES)、X荧光光谱(X-ray fluorescence spectrometry, XFS)、电感耦合等离子质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、氢化物发生-原子荧光光谱法、电化学极谱法等^[2-5]。本文综述了目前食品中无机元素分析的主要方法、发展趋势,旨在为食品中无机元素分析检测研究者和从业者提供一定参考。

2 无机元素分析化学方法

2.1 双硫腙比色法

双硫腙(dithizone),又名二苯基硫卡巴腙(diphenylthiocarbazone)。双硫腙比色法,也称二硫腙比色法,是检测和分析食品中的金属元素含量的一种常规方法。双硫腙比色法的原理是样品经消化处理后,在一定的pH环境下,某些金属离子与双硫腙形成有色络合物,采用分光光度计进行比色的一种定性定量测定金属离子的方法。

双硫腙比色法只需要分光光度计,不需要特殊的仪器设备,现仍是基层实验室用于测定食品中金属元素的常用方法。双硫腙光度法最大的不足是操作比较繁琐,灵敏度较低,重复性差、选择性差、稍有操作不当易造成实验结果的偏差,且试剂成本较高,检测元素种类受限制;此外双硫腙比色法还存在指示剂变色过程无明显突跃,难以准确控制最佳的pH值范围等缺点^[6,7]。

开启余^[8]建立了双硫腙分光光度法测定爆米花中微量铅的方法。采用双硫腙为显色剂,控制溶液的pH为8.5,在513 nm波长处测定吸光度,利用标准曲线求出铅含量;并讨论了溶液pH、反应时间、络合剂用量对吸光度的影响,测定结果表明样品中铅含量为5.0 mg/kg,明显高于国家标准0.5 mg/kg。

董树国^[9]以双硫腙为显色剂,利用浊点萃取-分光光度法测定茶叶中的痕量锌,在pH 4.6的醋酸-醋酸钠缓冲溶液中锌与双硫腙形成稳定配合物,其 $\lambda_{\max}$ =528 nm,方法的线性范围为0.2~1.0 $\mu\text{g/mL}$,回收率为96.50%~102.50%。研究表明该法可用于茶叶中痕量锌的测定。

吕会静^[10]探讨了双硫腙水相分光光度法测定水中锌含量的可靠性和适用性。应用双硫腙水相分光光度法对锌合成水样进行测定,同时与国标方法GB 5750-2006生活饮

用水检验方法进行比对实验。结果表明双硫腙水相分光光度法的精密度和准确性均符合要求,与国标法对加标水样进行比对,无显著性差异($P > 0.05$)。因此双硫腙水相分光光度法能够准确测定水样和锌标准物质,是一种操作更加简便、快捷、准确、环保、低成本的新方法。

王瑞斌^[11]研究了双硫腙目视比色法快速测定白菜中的微量铅,以期提供一种简捷、准确地检测蔬菜、食品、饲料等中微量铅的方法。样品消解,利用控制溶液酸度的办法加入掩蔽剂以消除共存离子的干扰。加入双硫腙的三氯甲烷溶液,由于铅与双硫腙在微碱性溶液中生成红色配合物,其在有机溶剂中的颜色深浅与铅含量在一定范围内成正比的关系,用目视比色法即可快速判断出样品中的铅含量。改进后的方法既保留了原双硫腙光度法消除干扰离子的优点,又不使用任何光学仪器,不需要绘制标准曲线图、不需要配制标准系列色阶,因而大大简化了检测条件和操作步骤,具有快速、准确、省时的优点。改进后的方法测定结果的相对偏差<5%,其相对标准偏差(RSD)<2.5%,完全能满足国家标准的限量要求,是一种快捷、灵敏、高效的测定微量铅的方法。

2.2 电化学分析法

用于食品中无机元素分析的电化学方法主要有循环伏安法、极谱法、离子选择性电极电位分析、溶出伏安法及流动注射结合电分析检测等。在这些电化学分析中,离子选择电极法和极谱法是较为常用的无机元素分析方法。离子选择电极法是利用指示电极把被测物的浓度变为电极电位值,再按能斯特方程计算被测物量的电化学方法。离子选择电极法具有仪器简单、轻便,操作方便,易于流动监测和自动化检测,迅速,不损及试液体系,适于一些不宜用其他方法分析的样品等特点。极谱法是通过测定电解过程中所得到的极化电极的电流-电位(或电位-时间)曲线来确定溶液中被测物质浓度的一类电化学分析方法,具有准确度高、灵敏度高、适用范围广、分析速度快、选择性好、可实现连续测定、设备简单等优点^[12]。

王庆茹建立了极谱法测定食品中的硒的方法^[13]。研究表明硒浓度在0.0005~0.008 mg/kg范围内与峰电流呈线性关系,标准系数为0.9990,检出限为0.0005 g/kg。实验证明,食品量为0.040 g时,硒浓度在0.10~1.0 mg/kg范围内有良好的线性关系,对含硒0.32 mg/kg样品进行10次平行实验,相对偏差为2.35%,回收率为94.5%~97.2%。该方法具有操作简单、灵敏度高等优点。

目前,溶出伏安法是食品样品元素分析中一种较为先进的电化学分析方法。溶出伏安法的原理是以表面不能更新的液体或固体电极(如悬汞电极或汞膜电极)作工作电极,用控制电势电解的方法使待测组分富集在工作电极上,逐步改变电极的电位(向反方向外加电压),使富集在工作电极上的物质重新溶出,进入溶液,根据溶出时的伏安曲

线的峰高(或峰面积)与金属离子浓度变化的线性关系进行定量分析。溶出伏安法具有灵敏度高(能分析 10^{-10} ~ 10^{-11} mol/L 的重金属元素)、选择性好和工作电极多样化的优点, 广泛适于重金属元素和超重金属元素的形态分析, 是近年来发展最快的方法。

习霞等^[14]利用石墨烯修饰玻碳电极, 通过优化支持电解质及 pH 值、修饰剂用量、富集电位及时间等测定条件, 建立了测定豆瓣酱中镉的线性扫描阳极溶出伏安分析法。在 pH 4.2 的 NaAc-HAc 缓冲液中, 富集 5 min 后, 在 1.0×10^{-8} ~ 5.0×10^{-5} mol/L 范围内溶出峰电流与镉浓度呈良好的线性关系, 检出限为 3.0×10^{-9} mol/L。对 5.0×10^{-6} mol/L 镉溶液平行测定 10 次, 相对标准偏差(RSD)为 2.8%。将该方法用于豆瓣酱中镉的测定, 平均回收率在 96.7%~105.0% 范围内, 结果满意。该方法灵敏度高、选择性好、电极制作方便、重现性好、简单可靠。

王志登等^[15]建立了 Nafion 汞膜修饰电极微分脉冲阳极溶出伏安法测定蔬菜中铅的新方法。在 0.1 mol/L NH_4NO_3 作为支持电解质, 富集时间 420 s, 搅拌速度 300 r/min, Nafion 修饰体积 10 μL 条件下考察了共存离子的干扰。铅在 0.01~14.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 89.5%~106%。铅酸电池厂附近蔬菜样品的测定结果与石墨炉原子吸收光谱法相吻合, 且电极连续使用一个月性能稳定。

电化学元素分析方法的仪器装置简单、操作方便、易于自动化和连续分析, 测定快速、灵敏度准确度高, 其测定的浓度可低至 10^{-29} g/L(金属离子)。电化学元素分析方法以其特有的优势适应现代分析简单快速、灵敏度高的要求, 所需仪器价格低廉、尤其适于现场实时检测和基层卫生防疫、商检、医疗卫生部门和中小食品生产企业使用。由于计算机技术的迅猛发展和交流极谱、方波极谱、脉冲极谱和线性扫描极谱等现代分析方法的出现, 电分析方法将在食品中元素分析领域发挥更加重要的作用。

3 无机元素分析物理方法

3.1 原子吸收光度法

原子吸收分光光度法(atomic absorption spectrometry, AAS)是基于蒸气相中被测元素的基态原子对其原子共振辐射的吸收强度进行元素定量分析的一种方法。原子吸收光谱法具有灵敏度高、准确度高、选择性好、分析速度快、测定元素种类多、使用的试剂成本低等优点。原子吸收光谱法作为微量金属元素测定的首选方法, 近年来被广泛用于食品中无机元素的分析检测。但是, 原子吸收光谱法存在不足: 多数非金属元素不能同时测定, 测定不同的元素需要换不同的元素灯, 多种元素测定的效率不高; 标准工作曲线的线性范围窄(一般在一个数量级范围), 对于复杂

试样, 干扰比较严重, 操作复杂, 仪器昂贵。火焰原子吸收光谱法的一般检测限可达到 10^{-9} g/L, 石墨炉原子吸收光谱法的一般检测限可达到 10^{-10} ~ 10^{-14} g/L。

萨仁高娃等^[16]用火焰原子吸收光谱法测定分析了辣椒及辣椒食品中 Cu、Na、Fe、K、Sr、Mg、Ca、Mn、Zn 9 种微量元素的含量。研究表明 Cu、Na、Fe、K、Sr、Mg、Ca、Mn、Zn 的标准曲线相关系数为: 0.9999、0.9820、0.9997、0.9927、0.9982、0.9965、0.9991、1.0000 和 0.9985。

邵春娇等^[17]利用混合酸对样品进行消解处理, 硝酸镁作为基体改进剂, 石墨炉原子吸收光谱法测定面制食品中铝的含量。在最佳实验条件下检出限为 4.8 $\mu\text{g/L}$, 回收率在 88.8%~105.5% 之间, 相对标准偏差(RSD)在 0.136%~0.188% 之间。

原子吸收光谱法操作简便, 但分析灵敏度较低, 因此在分析基体复杂、目标元素含量极低的样品时, 需在测定前辅以一定的分离富集技术。秦九红等^[18]研究了以二乙基氨基二硫代甲酸钠为螯合剂、非离子表面活性剂 Triton X-114 为萃取剂的浊点萃取体系-火焰原子吸收光谱法测定痕量铜的分析方法。考察了 pH、DDTC 浓度、Triton X-114 用量、平衡温度和时间等浊点萃取参数对浊点萃取效率的影响, 建立了浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定样品中痕量铜的新方法, 线性范围为 0~250 $\mu\text{g/kg}$, 并将该方法成功应用于茶叶、奶粉和矿泉水等样品中痕量铜的测定。

随着经济技术水平的提高, 人们对分析仪器的准确度、精确度等要求越来越高, 单一的原子吸收光谱仪并不能满足测试各方面需求。近年来, 有关专家在原子吸收光谱仪与其他仪器的联用技术方面做了大量的研究工作, 取得了一定进展, 如原子吸收光谱与电化学联用极大地提高了原子吸收光谱仪的灵敏度, 色谱能有效分离样品中金属元素, 进行待测元素的定性或定量分析工作。原子吸收光谱法与色谱联用发挥了原子吸收光谱法检测灵敏度高的优势和液相色谱分离效果好的优点。

张宏康等^[19]建立了流动注射在线预富集与火焰原子吸收光谱联用测定皮蛋中痕量铅的吸力洗脱新方法。实验表明浓集系数由传统方法的 3.7 提高到 11.6, 检出限为 3.91 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差($n=11$)为 1.8%。洗脱过程依靠蠕动泵的吸力而不是推力, 可明显降低被分析物在洗脱过程中的分散, 提高了原子吸收信号峰值和浓集系数, 增加剩余样品溶液排空步骤, 保证每次实验的准确性和重复性, 对样品的准确测定有着重要意义。

刘华瑚等^[20]运用自行设计的接口实现了高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)与 AAS 联用。通过对常见砷的元素形态进行分析, 考察了高效液相色谱-紫外在线消解-氢化物发生原子吸收光谱联用接口的性能, 研究了仪器的最优化分析条件。确定了快速、直接、连续、在线的元素形态分析方法。实现了分离后不

能直接用于氢化物发生的大分子通过紫外“在线”消解成小分子砷化合物的目的。

随着理论研究的日益深化与技术的发展进步,原子吸收光谱分析技术和设备日渐完善,特别是与其他仪器的联用拓展,原子吸收光谱将在食品中无机元素检测方面发挥更加积极的作用。

3.2 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)是依据气态原子受到一定特征波长的光源照射后,发射的荧光强度与分析物的原子浓度成正比进行定量分析的方法,通常使用的仪器是原子荧光光度计。原子荧光光谱法具有灵敏度高、选择性强、干扰小、线性范围宽、可实现几种元素同时测定、试样量少、方法简单、所用试剂毒性小、便于操作、实用性较强等特点。但是 AFS 也存在一些不足,使用范围不够广泛,存在荧光淬灭效应、散射光干扰等问题。原子荧光光谱法被广泛应用于测定食品中汞、砷、铅、硒、锑、锡、镉等微量无机金属。

砷是对人体有害的无机元素之一,长期误食含砷食品会引起细胞中毒,甚至会诱发恶性肿瘤,且无机砷是皮肤癌与肺癌的致癌物质。原子荧光光谱法是我国食品中砷含量检测的通用方法,食品中不同形态的砷含量可以用液相色谱-原子荧光光谱联用技术进行测定^[21]。

梁群珍等^[22]建立了样品在 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 或 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系中经微波消解处理,以硫脲-抗坏血酸混合液作预还原剂,用氢化物原子荧光光谱法测定罐头食品中锡的方法。结果表明,锡质量浓度在 $0\sim 100\ \mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,方法最低检出限为 $0.067\ \text{mg/kg}$,加标回收率在 $99.7\%\sim 108.3\%$ 之间。该法具有准确度高、灵敏快速、精密度好且安全环保等优点,适用于罐头食品中锡的测定。

食品检测国家标准方法中,砷、汞的检测须分别采用不同的方法消解。砷用湿法消解或干法灰化法消解,汞用微波消解。该标准方法的缺点为消解试剂用量大,易引入污染,高温时容易造成砷的损失,过程复杂和费时费力等。翟明霞等^[23]采用微量酸微波消解技术和高灵敏度的原子荧光光谱法同时测定了食品中砷、汞。该方法无需赶酸,直接加入预还原剂将五价 As 还原为三价后,用同一消解液同时测定砷、汞 2 种元素,方法简便快捷,能满足各类食品中砷、汞检测。

张锂等^[24]将样品经硝酸高压消解后,加入 $100\ \text{g/L}$ 硫氰酸钾、 $100\ \text{g/L}$ 草酸作为干扰抑制剂,重铬酸钾-铁氰化钾为氧化剂与 HCl 作介质的分析溶液混合进行氧化反应生成铅烷,用氢化物发生-原子荧光光谱法对铅进行测定。该方法线性范围为 $0\sim 80\ \mu\text{g/L}$,检出限为 $0.35\ \mu\text{g/L}$,相对标准偏差(RSD) $<2.7\%$,应用于实际样品的检测,加标回收率在 $98.0\%\sim 103.0\%$,精密度 $1.8\%\sim 3.6\%$ 。

3.3 电感耦合等离子体原子发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES)是通过高频电感耦合产生等离子体放电的光源为激发光源的原子发射光谱分析方法,可进行多元素的同时测定,是一种新型激发光源,性能优异,应用广泛。与其他方法相比,ICP-AES 具有分析速度快、时间分布稳定、干扰低、能够一次读出多种被测元素的特征光谱、线性范围宽和同时对多种元素进行定性和定量分析的优点。ICP-AES 的缺点为设备昂贵和操作费用较高,且对有些元素检测优势不明显。

毛红等^[25]建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-AES)同时测定 30 余种食品中铅、镉、铜等微量元素的方法。结果表明,线性相关系数均大于 0.999,方法的精密度均小于 8.0%,国家标准物质:小麦粉(GBW08503b)、杨树叶(GBW08513)、贻贝(GBW08571)测定值均在标准值范围内,与原子吸收分光光度法测定结果吻合。ICP-MS 法对 30 多种元素可同时分析,抗干扰强,但仪器及试剂成本高;原子吸收分光光度法需对元素进行分别测定,干扰较大,特别是高盐样品需稀释后测定,测定周期较长,但仪器成本低,普及率高。

陈伟珍等^[26]用微波消解法处理样品,ICP-AES 法测定蔬菜、茶叶、海产品等食品中的锌、铁、锰、铜、镉、铬、砷 7 种无机元素。实验结果表明,相对标准偏差 $\text{RSD}<6\%$,加标回收率在 $92.6\%\sim 106\%$ 之间,检出限在 $0.764\sim 1.537\ \mu\text{g/L}$ 之间。该方法具有简便快速、元素损失小、氧化剂的用量少、微波消解完全、消解时间短、同时测定多种元素、灵敏度高、稳定性高、精密度高及准确度好的优点。方法适合食品中重金属元素的测定,为及时、有效地进行食品检测与管理提供有力的技术保障。

茶叶中富含多种元素,其元素含量与生长环境密切相关,所以,用 ICP-AES 法测定茶叶中的元素含量对茶叶品质鉴定和产地识别有重要意义。Moreda 等^[27]采用 ICP-AES 法测定了亚洲和非洲等地的 85 个茶叶样本中的 17 种无机元素的含量,结合线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)和软独立模式分类法(soft independent modeling of class analogy, SIMCA),对茶叶地理原产地进行了分类研究。以主分量分析(principal component analysis, PCA)和分量分析(component analysis, CA)为探索性技术, LDA 和 SIMCA 为分类手段,得出在 5%的显著性水平, LDA 和 SIMCA 对非洲茶叶分类的正确率为 100%,对亚洲茶叶分类正确率分别为 94.4%和 91.7%。

McKenzie 等^[28]利用 ICP-AES 法测定了白茶、绿茶、红茶、乌龙茶和普洱茶中的 14 种无机元素含量,用结合线性判别分析和概率神经网络构建的分类模型对 5 种茶叶的

识别率分别达到 81%和 97%。

电感耦合等离子体原子发射光谱法作为一种成熟的分析方法,成功地应用于液、固食品中的金属元素检测,进样系统仍将是今后研究的重点。另外,诸如采用新型检测器,分析仪器联用技术的应用研究等都将推动 ICP-AES 向智能化、小型化适合野外现场分析的仪器等方向发展。

3.4 电感耦合等离子质谱法

近十几年来,电感耦合等离子体质谱分析技术(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)一直是微量无机元素分析研究和应用的重点方向之一。ICP-MS 是一种先进的可用于微量、痕量和超痕量的、并可实现多元素同时测定的方法,它具有检测限低、灵敏度高、分析元素范围广、分析速度快、线性范围宽、准确度高等优点^[29,30]

唐偲雨等^[31]采用微波消解技术和电感耦合等离子质谱法对来自重庆不同地区的 22 只茶鲜叶蒸青样中的 32 种无机元素进行了检测。结果表明,重庆地区茶鲜叶中稀土元素含量随区域不同差异较大,其余 17 种元素含量在几十 $\mu\text{g/kg}$ 到几千 mg/kg 不等,稀土元素的含量在产地识别中发挥着重要的作用,各地区的特征元素都有所不同。因此以无机元素为指标来判别茶叶不同产地是可行的。

李刚等^[32]以过氧化氢-硝酸作溶剂,采用密闭微波消解样品,以电感耦合等离子体质谱法同时测定植物样品中硼、镉、铜、钴、铬、钼、锂、镍、铅、镧、锆等 11 个元素。研究了微波消解仪和等离子体质谱仪的最佳工作参数,有效地解决了有机残留物和共存离子的干扰,选择了各元素的测定同位素,以 ^{45}Sc 和 ^{103}Rh 双内标补偿基体效应,建立了样品测定方法。方法适用于植物的果实、根、茎、叶等不同类型样品中多种微量元素的测定。

稀土元素属于人体非必需元素。由于稀土元素在工农业领域的广泛应用及生物体的富集作用,食用某些植物源性食品必然会导致人体内稀土元素的含量增加。人们普遍关注稀土元素对人体健康的影响。国家标准 GB 2762-2012 食品中污染物限量中已明确规定了植物性食品中稀土元素限量标准。目前,植物源性食品中稀土元素的检测已引起广泛关注。由于 ICP-MS 在稀土元素检测方面具有独特的优越性,因此 ICP-MS 在稀土分析方面的应用越来越普及,如国标 GB 5009.94-2012 植物性食品中稀土元素的测定中规定了植物性食品中稀土元素的 ICP-MS 测定方法。

王雅玲等^[33]采用电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中 15 种稀土元素,采取内标校正法,以 Rh、Re、Bi 为内标,结合优化仪器条件和干扰校正方程来消除干扰。方法具有干扰少、检出限低、精密度好、准确度高等优点,样品前处理过程简便,实现了多种痕量元素的同时测量,可以为饮用水源水生态环境调查提供快捷、准确的监控数据。

与其他方法相比,ICP-MS 检出限低,准确度高,动态范围宽,干扰少,分析精密度高,分析速度快,可进行多种元素的同时测定以及可提供精确的同位素信息等分析特性。但该仪器成本造价很高,到目前为止,ICP-MS 的应用仅局限于研究领域。

3.5 X 射线荧光光谱法

X 射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectrometry, XFS)是利用原级 X 射线光子或其他微观粒子激发待测样品,样品被激发后所发射的 X 射线随样品中的元素成分及元素含量的变化而变化进行物质成分分析和化学态研究的一种方法,其检测限可达到 $\mu\text{g/g}$ 。XFS 具有分析迅速、操作简便、可分析元素范围广、谱线简单、光谱干扰少、成本低、样品在激发过程中不受破坏、强度测量再现性好以及便于进行无损分析等优点。目前被大量用于食品的无损检测等。

王冬圻等^[34]采用能量色散 X 射线荧光光谱法建立了一种较为简便的奶粉中钙元素的检测方法。样品无需消化处理,直接压片测量,每个样品的测量时间为 160 s。结果表明,该方法的准确度、精密度、相对标准偏差与国标法火焰原子吸收法测量数值基本吻合。因能量色散 X 射线荧光光谱法可以对固体样品直接测量,实验过程中不产生有害气体,节省人力、物力、时间,因此能够作为一种方便快捷、快速有效的方法检测奶粉中的钙元素。

张红梅等^[35]采用 X 射线荧光光谱法对螺旋藻和阿胶样品的元素种类和含量进行了测定。结果表明,2 种药材均含有 K、Ca、Fe、Mg、Zn、Mn、S 等元素,为螺旋藻和阿胶药效功能的进一步研究提供一定的科学依据。

4 纳米技术检测食品中金属元素的方法

20 世纪 80 年代后,纳米技术得到了迅速发展。纳米技术具有创造新生产工艺、新物质和新产品的巨大潜能,因而纳米技术引起了世界科学家的广泛兴趣。纳米技术在检测重金属离子浓度方面具有广泛的应用前景。纳米粒子的表面原子数、表面积和表面结合能随粒径减小而迅速增大。纳米微粒具有大的比表面积,表面原子配位不足,与相同材质的大块材料相比较,有较强的吸附能力。纳米粒子的表面原子周围缺少相邻的原子,具有不饱和性,易与其他原子通过静电作用相结合^[36]。因而纳米粒子是进行痕量元素分析的较为理想的分离富集材料,提高了分析的灵敏度和选择性,可用于改进和提高食品中金属元素测定或形态分析的技术性能。刘辉等^[37]研究了纳米 TiO_2 对锰的吸附性能,确定了吸附和解吸的最佳条件。将该方法用于食品样品中锰的分离富集和石墨炉原子吸法测定,其回收率在 93.3%~105.5%之间,RSD 在 3.18%~5.21%之间。

由于纳米粒子在水溶液中易凝聚,仅依靠纳米粒子

表面的静电引力富集重金属离子具有一定的局限性,所以对纳米粒子进行表面修饰以提高稳定性和选择性将会是今后主要研究方向。但是大多利用纳米粒子富集和分析金属离子的方法仍然需要离心、过滤等繁杂的操作和大型分析仪器。近年来研究发现,在纳米粒子的表面上修饰荧光探针可以实现肉眼快速和现场分析金属离子^[38]。利用具有荧光开关功能的纳米粒子检测食品中的重金属的方法依然是人们关注的课题。

同时经过表面修饰的磁性纳米粒子既具有磁性,又具有表面活性基团,能进一步和金属离子、细胞、酶、蛋白质、抗体及核酸等偶联^[39,40]。在外加磁场的作用下,磁性粒子能够很方便地分离和富集,具有操作简便和分离效率高的优点。此外,磁性微球具有大的比表面积,为修饰多种高密度分子探针提供了基础,在金属离子分离检测等领域显示出广阔的应用前景^[41]。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米粒子由于具有比表面积大、比表面能大、对重金属离子吸附容量大、易分离、可重复回收使用等优点,在许多领域获得了广泛的应用。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米粒子兼有磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的独特的磁响应性和超细粒子的小尺寸效应,二氧化硅具有良好的生物相容性和稳定性, Fe_3O_4 纳米粒子表面的二氧化硅层提高了 Fe_3O_4 纳米粒子抗氧化能力,改善了纳米粒子在溶液中的分散性。Xu 等^[42]采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米粒子作为检测、富集和消除重金属离子的新型基底材料。以 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子为基体,基于分子设计与剪裁,根据配体分子结构中的反应活性基团与纳米粒子表面官能团的相互作用,采用化学共价偶联的方法在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子表面修饰对重金属离子具有选择性作用的有机配体分子或生物大分子,实现纳米粒子表面修饰分子多样性和可调控性的特点,并将其应用于重金属离子的选择性检测、富集和消除。

罗丹明类衍生物在螺环状态下由于光诱导电子转移(photo-induced electron transfer, PET)效应的影响而保持荧光猝灭状态。当受到某种金属离子的诱导开环后, PET 效应被禁阻,表现出颜色或荧光强度方面的变化,呈现出“OFF-ON”型的荧光信号,从而可以起到检测该种金属离子的作用。通过化学共价偶联的方法将六亚甲基二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate, HDI)嫁接到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子表面,合成异氰酸根表面修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子,记作 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NCO}$,将合成的罗丹明 6G 衍生物(Rho6G-EDA)与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NCO}$ 反应,最后制备出的功能化纳米材料,记作 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Rho}$ 。该纳米传感器在受到 Hg^{2+} 的诱导后呈现出肉眼可识别的橘黄色的荧光变化,而其他重金属离子加入后没有任何变化,故该功能化的纳米材料可以作为选择性检测 Hg^{2+} 的传感器^[43]。并且 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Rho}$ 纳米传感器对 Hg^{2+} 的具有较好的吸附能

力(吸附率高达 85.44%)。

罗丹明 B 酰肼与 2-羟基-1-萘甲醛反应,生成含有酚羟基的罗丹明 B 衍生物(RhoB-en),通过 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NCO}$ 表面的异氰酸根活性官能团将 RhoB-en 嫁接到纳米粒子表面,合成锌离子的纳米传感器^[44]。该功能化的纳米粒子对 Zn^{2+} 具有较好的选择性检测效果,在 365 nm 紫外光的激发下呈现粉红色的荧光变化。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Rho}$ 还可以用作锌离子的吸附材料,当锌离子的初始浓度为 50 ppm 时,10 mg 功能化的纳米粒子对锌离子的去除率高达 87.34%。

利用喹啉类衍生物对铜离子的荧光猝灭作用和对锌离子的荧光增强作用检测 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 。8-氨基喹啉与氯乙酰胺发生化学反应生成 8-氯乙酰氨基喹啉(CAAQ),将其嫁接到氨基修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APTES}$)表面,合成功能化纳米材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CAAQ}$,将其用于对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的选择性检测^[45]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-CAAQ}$ 复合材料对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 具有较好的吸附能力,其吸附率分别为 92.37%和 91.65%。

纳米材料应用于食品中金属元素的检测与分析是一个新兴的领域,探索合成新的纳米复合材料并将其应用于食品中金属元素的检测与分析已成为无机元素检测领域关注的热点。

5 生物技术检测食品中金属元素的方法

5.1 免疫检测技术

免疫检测技术是一种具有高度特异性、高灵敏度、经济、筛检量大、简便等特点的分析方法,依据抗体的种类可分为单克隆抗体免疫检测和多克隆抗体免疫检测。单克隆抗体免疫检测又有间接竞争性 ELISA 一步法免疫检测。自 1985 年 Reardan 等^[46]首次制备出重金属钢单克隆抗体并建立免疫分析方法以来,国内外金属元素的免疫检测技术研究非常活跃。

用免疫检测技术对重金属离子进行分析首先应选用合适的化合物与金属离子结合,使其获得一定空间结构,从而产生反应原性;其次是将结合了金属离子的化合物连接到载体蛋白上,产生免疫原性。其中与金属离子结合的化合物选择是能否制备出特异性抗体的关键。

近年来,食品镉污染免疫检测技术取得了长足的发展,也得到了较为广泛的应用;Khosraviani 等^[47]建立了水样中镉间接竞争 ELISA 检测方法,检测范围为 7~500 nmol/L,检测限为 7 nmol/L,与汞具有较强的交叉反应,与其他金属离子交叉反应较小。

胶体金免疫层析技术是将胶体金的标记技术与层析技术相结合建立起来的一种简单快速的方法。该方法具有很多优点:(1)检测速度快,只需要几分钟就可判定检测结果;(2)成本低,不需要任何仪器设备、所需试剂较少,裸眼

可读; (3)易于现场检测; (4)稳定, 胶体金可以稳定保存, 受外界影响较小^[48,49]。向军俭等^[50]采用免疫竞争法将抗 Cd^{2+} -EDTA 单克隆抗体-胶体金复合物包被于胶体金结合垫上, 并将人工合成的 Cd -iEDTA-BSA 检测抗原包被在硝酸纤维素薄膜表面制备了检测水样品中镉离子残留的胶体金免疫层析快速检测试纸条。制备的试纸条对镉离子的检测限为 100 ng/mL , 但是与 Hg^{2+} 离子有交叉反应外, 与 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等离子无交叉反应, 试纸条在常温下放置 8 周稳定性好, 检测添标水样的结果与 ICP-AES 的检测结果一致。胶体金免疫层析法可作为水样中重金属镉离子残留现场检测和监控的有效手段。

金属离子的免疫检测技术较传统检测方法而言, 具有速度快、灵敏度高、特异性强、成本低廉等优点, 可作为金属元素快速检测的方法, 但它只是一种辅助方法, 并不能代替传统的方法。近年来, 重组单克隆抗体建构技术的进步为免疫检测技术提供了广阔的应用前景。筛选特异性好的新型化合物、单克隆抗体都将是今后的发展方向。这对于食品中金属离子的检测有很大的意义。

5.2 酶传感器

金属离子能定量抑制酶的活性, 从而可以快速检测金属在食品中的浓度。目前检测金属元素使用的国标方法虽然灵敏度高、特异性强但存在操作复杂、仪器成本高等缺陷。刘京萍等^[51]选择葡萄糖氧化酶(glucose oxidase, GOD)—辣根过氧化物酶(horse radish peroxidase, POD)催化体系建立快速、简便、比色即可测定镉、锡、铅的酶抑制法。利用金属离子对酶活的抑制作用测定镉、锡、铅等金属离子对葡萄糖氧化酶活力的影响。该方法的镉、锡、铅检出限分别为 1.3 、 0.4 、 $1.4 \text{ } \mu\text{g/mL}$, 加标回收率分别为 92.7% ~ 105.7% , 标准差 $\leq 1.0\%$ 。李因等^[52]利用 Hg^{2+} 对辣根过氧化物酶的抑制作用检测 Hg^{2+} , 测定范围为 1.0 ~ 5.0 mg/L , 检出限为 0.58 mg/L 。寇冬梅^[53]将脲酶共价偶联于尼龙网并覆盖于 pH 复合电极上, 制成了一种基于抑制脲酶的电位型生物传感器, 对金属离子 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的可检测出浓度大于 9 、 8 和 $30 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 等金属离子的干扰影响可利用掩蔽剂消除影响。该传感器稳定性好、重现性高和精密度高, 再生后可重复使用数次, 同时检测多个样品, 时间可大大缩短。因此该方法可作为检测环境中重金属离子残留的一种灵敏、快速和可靠的方法, 能够初筛选出被金属污染的食品, 有望在实际检测中扩大应用。

酶传感器检测方法自身所具有的优势使其具备了能同时满足这些条件的潜力。酶传感器的发展应该通过使用各种新技术尽可能提高自身的性能, 克服材料受环境因素影响大、不易保藏等缺点, 并且发挥其易于自动化操作和小型化的优势, 开发出实用性强的专门检测仪器。

6 结语与展望

综上所述, 食品中无机元素的检测方法很多, 除上述方法外, 还有同位素稀释法、中子活化分析法等, 但实际应用较少。目前这些方法也正从传统意义的化学分析手段向着前处理操作简化、能耗成本降低、背景干扰消除等方面进行突破和发展。相信随着人民群众消费水平的不断提高及对饮食健康要求的日益关注, 食品中人体所需微量元素及污染性、危害性重金属元素、无机元素的检测方法也正朝着快速、安全、精确的方向发展, 并将在规范提升食品及农产品质量安全方面起到越来越关键的作用。

参考文献

- [1] 赵杰文, 孙永海. 现代食品检测技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008.
Zhao JW, Sun YH. Modern food detection technique [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2008.
- [2] 安建博, 张瑞娟. 食品中有毒元素的分析[J]. 国外医学(医学地理分册), 2008, 29: 133-137.
An JB, Zhang RJ. Analysis of poisonous elements in food [J]. Foreign Med Sci, 2008, 29: 133-137.
- [3] 万宇. 食品中元素形态检测分析方法的研究[J]. 现代测量与实验室管理, 2013(3): 20-21.
Wan Y. Determination and analysis of elemental speciation in foods [J]. Mod Measure Lab Manage, 2013(3): 20-21.
- [4] 易军鹏, 殷勇, 李欣. 食品中微量元素的现代检验方法[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2004, 25: 89-92.
Yi JP, Ying Y, Li X. Modern test method for trace elements in foods [J]. J Henan Sci Technol Univ (Nat Sci Ed), 2004, 25: 89-92.
- [5] 杨一刚. 食品中重金属元素检测方法的研究[J]. 科技情报开发与经济, 2009, 18: 217-218.
Yang YG. A method for determination of heavy metals in foods [J]. Sci Technol Inf Dev Econ, 2009, 18: 217-218.
- [6] 吴方琼. DBM-MSA 光度法测定皮蛋中的铅[J]. 光谱实验室, 2004, 21: 99-101.
Wu FQ. DBM-MSA photometric determination of lead in preserved eggs [J]. Spectrosc Lab, 2004, 21: 99-101.
- [7] 石邦辉, 孔生祥, 康云华. 双硫腙分光光度法测定水中微量铅的改进[J]. 中华预防医学杂志, 2003, 37: 273-275.
Shi BH, Kong SX, Kang YH. Improvement of dithizone spectrophotometric method for determination of trace lead in water [J]. Chin J Prev Med, 2003, 37: 273-275.
- [8] 开启余. 双硫腙分光光度法测定爆米花中微量铅[J]. 辽宁化工, 2012, 41: 21-25.
Kai QY. Determination of trace lead in popcorn by dithizone spectrophotometry [J]. Liaoning Chem Ind, 2012, 41: 21-25.
- [9] 董树国. 浊点萃取-分光光度法测定茶叶中的痕量锌[J]. 光谱实验室, 2011: 3125-3128.
Dong SG. Determination of trace zinc in tea by cloud point extraction spectrophotometry [J]. Spectrosc Lab, 2011: 3125-3128.
- [10] 吕会静. 水相双硫腙分光光度法测定水中锌方法探讨[J]. 科技致富向导, 2011, 30: 251-251.

- Lv HJ. Determination of zinc in water by water phase dithizone spectrophotometry [J]. Guide o Sci Technol, 2011, 30: 251–251.
- [11] 王瑞斌. 双硫脲目视比色法快速测定白菜中的微量铅[J]. 西北农业学报, 2006, 15: 109–111.
- Wang RB. Rapid determination of trace lead in Chinese cabbage by dithizone colorimetric colorimetric method [J]. Northwest Agric J, 2006, 15: 109–111.
- [12] 王林, 张榕. 极谱分析方法在食品卫生监测领域中的应用与探讨[J]. 中国食品卫生杂志, 2001, 13: 42–44.
- Wang L, Zhang R. Application and discussion of polarographic analysis in food hygiene monitoring field [J]. Chin J Food Hyg, 2001, 13: 42–44.
- [13] 王庆茹. 极谱法检测食品中的总硒[J]. 齐齐哈尔医学院学报, 2007, 28: 1081–1082.
- Wang QR. Determination of total selenium in food by polarography [J]. J Qiqihar Med Coll, 2007, 28: 1081–1082.
- [14] 习霞, 杨威, 明亮. 线性扫描溶出伏安法测定豆瓣酱中镉的研究[J]. 中国调味品, 2012, 37(10): 77–79.
- Xi X, Yang W, Ming L. Determination of cadmium in bean paste by linear sweep stripping voltammetry [J]. China Condim, 2012, 37(10): 77–79.
- [15] 王志登, 孙汝东. Nafion 修饰汞膜电极微分脉冲阳极溶出伏安法测定蔬菜中的铅[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25(1): 30–32.
- Wang ZD, Sun RD. Determination of lead in vegetables by differential pulse anodic stripping voltammetry with modified mercury film electrode [J]. Environ Monit Manage Technol, 2013, 25(1): 30–32.
- [16] 萨仁高娃, 马瑛, 胡文忠, 等. 原子吸收光谱法测定辣椒及辣椒食品中的微量元素[J]. 食品工业科技, 2013, 33: 68–70.
- Sa RGW, Ma K, Hu WZ, *et al.* Determination of trace elements in capsicum and chili foods by atomic absorption spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 33: 68–70.
- [17] 邵春娇, 邢文. 石墨炉原子吸收光谱法测定面制品中铝[J]. 光谱实验室, 2008, 25: 428–430.
- Tai CJ, Xing W. Determination of aluminum in flour food by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Spectrosc Lab, 2008, 25: 428–430.
- [18] 秦九红, 陈静, 向国强, 等. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定食品和饮料中的痕量铜[J]. 化学研究, 2010, 21: 72–75.
- Qin JH, Chen J, Xiang GQ, *et al.* Determination of trace copper in foods and beverages by cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry [J]. Chem Res, 2010, 21: 72–75.
- [19] 张宏康, 王中媛, 方宏达, 等. 流动注射与火焰原子吸收联用测定皮蛋中的铅[J]. 食品科学, 2012, 33: 233–236.
- Zhang HK, Wang ZR, Fang HD, *et al.* Determination of lead in preserved egg by flow injection and flame atomic absorption spectrometry [J]. Food Sci, 2012, 33: 233–236.
- [20] 刘华瑚, 赵蕊, 韦超, 等. 高效液相色谱-在线消解-氢化物发生原子吸收光谱联用技术研究[J]. 分析化学, 2005, 33: 1522–1526.
- Liu HH, Zhao R, Wei C, *et al.* Study on high performance liquid chromatography coupled with on-line digestion hydride generation atomic absorption spectrometry [J]. Anal Chem, 2005, 33: 1522–1526.
- [21] García-Salgado S, Quijano MA, Bonilla MM. Arsenic speciation in edible alga samples by microwave-assisted extraction and high performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2012, 714: 38–46.
- [22] 梁群珍, 黄土炎, 李元尊. 微波消解-氢化物原子荧光光谱法测定罐头食品中锡[J]. 广东微量元素科学, 2012, 19: 50–54.
- Liang QZ, Huang TY, Li YZ. Determination of tin in canned foods by microwave digestion and hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Guangdong Trace Element Sci, 2012, 19: 50–54.
- [23] 崔明霞, 李自强, 曹若明. 微量酸微波消解-原子荧光光谱法同时测定食品中砷、汞[J]. 中国食品卫生杂志, 2006, 18: 538–539.
- Zhai MX, Li ZQ, Cao RM. Simultaneous determination of arsenic and mercury in food by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry with trace acid [J]. Chin J Food Hyg, 2006, 18: 538–539.
- [24] 张锂, 韩国才. 流动注射-氢化物发生-原子荧光法测定食品添加剂中的铅[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31: 97–99.
- Zhang L, Han GC. Determination of lead in food additives by flow injection hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2005, 31: 97–99.
- [25] 毛红, 刘丽萍, 张妮娜, 等. 应用 ICP-MS 与 AAS 测定食品中铅、镉、铜方法研究及比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2007: 1954–1955.
- Mao H, Liu LP, Zhang NN, *et al.* Study and comparison of methods for determination of lead, cadmium and copper in foods by ICP-MS and AAS [J]. Chin J Health Lab, 2007: 1954–1955.
- [26] 陈伟珍, 陈永生, 赖惠琴. 微波消解 ICP-AES 法测定食品中重金属的研究[J]. 食品研究与开发, 2008, 29: 98–100.
- Chen WZ, Chen YS, Lai HQ. Determination of heavy metals in food by microwave digestion ICP-AES [J]. Food Res Dev, 2008, 29: 98–100.
- [27] Moreda PA, Fisher A, Hill SJ. The classification of tea according to region of origin using pattern recognition techniques and trace metal data [J]. J Food Compos Anal, 2003, 16: 195–211.
- [28] McKenzie JS, Jurado JM, Pablos FD. Characterization of tea leaves according to their total mineral content by means of probabilistic neural networks [J]. Food Chem, 2010, 123: 859–864.
- [29] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- Liu HS, Shao HX. Inductively coupled plasma mass spectrometry and its applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [30] Huerta VD, Sanchez ML, Alfredo SM. Qualitative and quantitative speciation analysis of water soluble selenium in three edible wild mushrooms species by liquid chromatography using post-column isotope dilution ICP-MS [J]. Anal Chim Acta, 2005, 538: 99–105.
- [31] 唐偲雨, 刘毅, 王晶, 等. 重庆地区茶叶矿质元素产地特性研究[J]. 食品科学, 2013, 34: 227–230.
- Tang SY, Liu Y, Wang J, *et al.* Study on the origin characteristics of mineral elements in tea in Chongqing area [J]. Food Sci, 2013, 34: 227–230.
- [32] 李刚, 高明远, 诸堃. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中微量元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29: 17–22.
- Li G, Gao MY, Zhu K. Determination of trace elements in plant samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. Rock Mineral Test, 2010, 29: 17–22.
- [33] 王雅玲, 王霞, 张晓华, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中 15 种稀土元素[J]. 环境监测管理与技术, 2013, 25: 37–39.
- Wang YL, Wang X, Zhang XH, *et al.* Determination of 15 rare earth elements in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environ Monit Manage Technol, 2013, 25: 37–39.

- [34] 王冬圻, 姜瞻梅, 田然, 等. 能量色散X射线荧光光谱法测定奶粉中的钙元素[J]. 食品科学, 2013, 34: 254–257.
Wang DQ, Jiang ZM, Tian R, *et al.* Determination of calcium in milk powder by energy dispersive X ray fluorescence spectrometry [J]. Food Sci, 2013, 34: 254–257.
- [35] 张红梅, 王文静, 李兴元. X射线荧光光谱法测定螺旋藻和阿胶中微量元素[J]. 光谱实验室, 2008, 25: 150–151.
Zhang HM, Wang WJ, Li XY. Determination of trace elements in spirulina and donkey hide gelatin by X ray fluorescence spectrometry [J]. Spectrosc Lab, 2008, 25: 150–151.
- [36] 常钢, 江祖成, 彭天右, 等. 溶胶-凝胶法制备高比表面积的纳米氧化铝及其对过渡金属离子吸附行为的研究[J]. 化学学报, 2003, 61(1): 100–103.
Chang G, Jiang ZC, Peng TY, *et al.* The preparation of nano-alumina with high specific surface area and its study on the adsorption behavior of transition metal ions were prepared by sol-gel method [J]. J Chem, 2003, 61: 100–103.
- [37] 刘辉, 周志贞. 纳米 TiO₂ 富集分离石墨炉原子吸收法测定食品中的锰[J]. 化工时刊, 2008, 22: 18–20.
Liu H, Zhou ZZ. Determination of manganese in food by graphite furnace atomic absorption spectrometry with enrichment and separation of nano TiO₂ [J]. Chem Ind Time, 2008, 22: 18–20.
- [38] Wang H, Wang Y, Jin J, *et al.* Gold nanoparticle-based colorimetric and “turn-on” fluorescent probe for mercury(ii) ions in aqueous solution [J]. Anal Chem, 2008, 80: 9021–9028.
- [39] Takafuji M, Ide S, Ihara H, *et al.* Preparation of poly(1-vinylimidazole)-grafted magnetic nanoparticles and their application for removal of metal ions [J]. Chem Mater, 2004, 16: 1977–1983.
- [40] Yoza B, Matsumoto M, Matsunaga T. DNA extraction using modified bacterial magnetic particles in the presence of amino silane compound [J]. J Biotechnol, 2002, 94: 217–224.
- [41] Böhmer V, Dozol J, Grüttner C, *et al.* Separation of lanthanides and actinides using magnetic silica particles bearing covalently attached tetra-CMPO-calix[4]arenes [J]. Organic Biomol Chem, 2004, 2: 2327–2334.
- [42] Xu Y, Zhou Y, Ma W, *et al.* Functionalized magnetic core-shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles for sensitive detection and removal of Hg²⁺ [J]. J Nanopart Res, 2013, 15: 1716–1722.
- [43] Xu Y, Zhou Y, Ma W, *et al.* Highly sensitive and selective OFF-ON fluorescent sensor based on functionalized Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles for detection of Zn²⁺ in acetonitrile media [J]. Appl Surface Sci, 2013, 276: 705–710.
- [44] Xu X, Zhou Y, Ma W, *et al.* A fluorescent sensor for zinc detection and removal based on core-shell functionalized Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles [J]. J Nanomater, 2013(6): 2527–2531.
- [45] 吴文俊, 吴镇洲, 吴文华. 普洱茶中茶多糖与茶多酚降血脂功能比较[J]. 福建茶叶, 2007(3): 42–43.
Wu WJ, Wu ZZ, Wu WH. Comparison of Pu'er tea polysaccharide tea polyphenols and lipid lowering function [J]. Fujian Tea, 2007(3): 42–43.
- [46] Reardan DT, Meares CF, Goodwin DA, *et al.* Antibodies against metal chelates[J]. Nature, 1985, 316(6025): 265–268.
- [47] Khosraviani M, Pavlov AR, Flowers GC, *et al.* Detection of heavy metals by immunoassay: optimization and validation of a rapid, portable assay for ionic cadmium [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 137–142.
- [48] 段亮, 叶曦, 江兰. 胶体金免疫层析技术及其在动物检疫中的应用前景[J]. 畜禽业, 2004, 1: 59–60.
Duan L, Ye X, Jiang L. Colloidal gold immunochromatographic assay and its potential application in animal quarantine [J]. Livestock Poult Ind, 2004, 1: 59–60.
- [49] 严华, 申厚凤. 胶体金免疫层析技术的应用与展望[J]. 微生物学免疫学进展, 2005, 33: 86–88.
Yan H, Shen HF. Application and prospect of colloidal gold immunochromatographic assay [J]. Prog Microbiol Immunol, 2005, 33: 86–88.
- [50] 向军俭, 陈耀强, 唐勇, 等. 胶体金免疫层析法快速检测水样品中的镉离子[J]. 中国生物制品学杂志, 2010, 23: 529–532.
Xiang JJ, Chen YQ, Tang Y, *et al.* Rapid determination of cadmium in water samples by colloidal gold immunochromatographic assay [J]. Chin J Biol, 2010, 23: 529–532.
- [51] 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, 2007: 59–62.
Liu JP, Li J, Ge X. Determination of cadmium, tin and lead in food by glucose oxidase inhibition method [J]. J Beijing Univ Agric, 2007, 2007: 59–62.
- [52] 李因, 姜子涛, 李荣. 辣根过氧化物酶催化动力学光度法测定汞[J]. 光谱实验室, 2006, 23: 1311–1313.
Li N, Jiang ZT, Li R. Kinetic spectrophotometric determination of mercury with horseradish peroxidase [J]. Spectrosc Lab, 2006, 23: 1311–1313.
- [53] 寇冬梅. 快速检测重金属离子的酶膜生物传感器及其应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011.
Kou DM. Enzyme membrane biosensor for rapid detection of heavy metal ions and its application [D]. Chongqing: Southwestern University, 2011.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



杨红本, 高级工程师, 主要研究方向为产品质检和计量检测。
E-mail: ynyhb6269@163.com