

石墨炉原子吸收光谱法测定膨松剂中 微量铝的质量浓度

徐玉秀¹, 何金银², 曾常青¹

(1. 广东药科大学, 广东 广州 511800; 2. 广州中全产品检测有限公司, 广东 广州 510663)

[摘要] 目的: 建立石墨炉法测定膨松剂中微量铝的方法. 方法: 用湿法消解和微波消解法消解样品, 在 257.4 nm 共振线, 应用石墨炉原子吸收光谱法测定膨松剂中痕量铝. 结果: 湿法消解和微波消解法均适用于石墨炉原子吸收光谱法测定铝的质量浓度, 本方法的定量限(LOQ): 22.3 $\mu\text{g/L}$, 线性范围是: 6.0 ~ 200 $\mu\text{g/L}$, 加标回收实验的回收率 92% ~ 108%. 结论: 该方法准确、可靠, 灵敏度好, 可满足膨松剂中微量铝的测定.

[关键词] 膨松剂; 铝; 石墨炉原子吸收光谱法

[中图分类号] TP391.41 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1000-9965(2016)05-0398-05

doi:10.11778/j.jdx.2016.05.008

Determination of trace aluminum in leavening agents by graphite furnace atomic absorption spectrometry

XU Yuxiu¹, HE Jinyin², ZENG Changqing¹

(1. School of Chinese medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 511800, China;

2. Guangzhou Zhongquan Product testing Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

[Abstract] An improved method of Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) for the determination of trace aluminum in leavening agents was established. Methods The materials were digested using wet digestion and microwave digestion respectively, and aluminum was determined at 257.4 nm resonance line by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Results Wet digestion and microwave digestion were all suitable for the determination of aluminium by graphite furnace method. Quantitative limit of the method (LOQ) was 22.3 $\mu\text{g/L}$, the linear range of the method was 6.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 200 $\mu\text{g/L}$, the recovery rates were 92% ~ 108%. Conclusion The method was accurate, reliable and high sensitivity, which was suitable for determination of trace aluminum in leavening agents.

[Key words] leavening agents; aluminum; GFAAS

人每天对铝的摄入量约 10 ~ 100 mg, 食品中铝的质量分数不得超过 0.1 mg/g. 人体长期摄入过量

的铝会对健康造成危害. 据研究表明, 铝可在脑组织中蓄积, 引起中枢神经功能紊乱, 透析性脑病, 如

[收稿日期] 2016-08-29

[基金项目] 广州市科技计划项目(201601010210)

[作者简介] 徐玉秀(1992-), 女, 研究方向: 中药质量控制

通信作者: 曾常青, 女, 教授, 研究方向: 食品药品质量控制, Mobile: 13527729559, E-mail: gdzcq@163.com

老年痴呆症;铝直接作用于骨组织,引起骨病理改变,如骨软化;铝也可引起红细胞低色素性贫血,影响多种酶系统的活性,对造血系统产生毒性;铝对免疫功能有明显抑制作用;铝还具有胚胎毒性和致畸性等^[1-2].近年来,面制食品中铝过量超标问题频频出现,戴京品等^[3]研究表明,面制食品中铝含量超标是与制作过程中使用含铝膨松剂有关.且我国成人铝摄入量明显高于发达国家,约是发达国家的5~9倍.这主要是我国含铝较高的面制食品消费量远高于发达国家^[4].故对日常生活中各种食品铝含量的测定显得尤为重要.2014年国家卫生和计生委等五部门发布公告,规定禁止使用含铝膨化剂;因此无铝膨松剂(复合膨松剂)的使用已经成为共识;由于复合铝膨松剂一般有多种无机化合物和有机物组成,应用国标法^[5]测定膨松剂中的铝易产生干扰、测定结果误差大,同时该法也不适用于微量铝的监测;因此本实验研究膨松剂及其应用食品中的微量铝监测方法.

铝的测定方法主要是分光光度法、石墨炉原子吸收光度法、ICP质谱法(ICP-MS)、荧光分析法以及极谱法.ICP-MS法是食品中铝测定的权威性方法^[6-7],该法灵敏、准确且检出限低^[8],但仪器昂贵,成本高,使其应用受限.石墨炉原子吸收法检测限度虽不如ICP-MS,但比光度法高5倍^[9].本实验采用微波消解与湿法消解两种前处理消解方式,利用石墨炉原子吸收测定食品中膨松剂中痕量铝含量.该方法操作简便、实用、灵敏度高和准确性较好,适宜于大批量样品的测定.

1 方法与结果

1.1 仪器与试剂

硝酸(GR) 硫酸(GR) 铝标准使用液(质量浓度为1 000 $\mu\text{g/L}$);硝酸镁溶液(质量浓度为0.5 g/L),日立Z-2000石墨炉原子吸收光谱仪;铝空心阴极灯;热解涂层石墨管;高纯度氩气(纯度>99.99%);可调式控温电热炉;上海屹尧EXCEL微波消解仪.

1.2 试样处理

将不同型号膨松剂及原材料面粉粉碎均匀,置于85 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥4 h,备用.

(1)微波消解 取样品质量0.5 g,精密称定,置于微波消解罐中,加入4 mL硝酸,旋紧罐盖后进行消解.消解程序如下:85 $^{\circ}\text{C}/10$ min;

160 $^{\circ}\text{C}/10$ min; 190 $^{\circ}\text{C}/10$ min.冷却后取出,于控温电热板上160 $^{\circ}\text{C}$ 驱赶余酸,放冷后将消化液转移至50 mL容量瓶中,用少量水多次洗涤罐和内盖,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用;同时做试剂空白试验.

(2)湿法消解 取样品质量约0.5 g,精密称定,置于100 mL三角锥形瓶中,加入8 mL硝酸,浸泡过夜,在可调式控温电热炉上180 $^{\circ}\text{C}$ 消解2 h,然后升至220 $^{\circ}\text{C}$,若变棕黑色,再加硝酸并加热直至冒白烟,消化液呈无色透明或略带黄色,取出冷却后直接用水定容至50 mL,混匀备用;同时做试剂空白试验.

1.3 测定方法的考察

(1)灵敏线的选择 实验过程中发现,采用铝的最灵敏共振谱线309.3 nm测定时,灵敏度太高,线性范围太窄(质量浓度0.3~20.0 $\mu\text{g/L}$),样品空白值偏高,故不适宜选用309.3 nm的灵敏线测定.采用铝的257.4 nm第4次灵敏谱线测定虽灵敏度下降,但拓宽了线性范围,线性范围为质量浓度6.0~200 $\mu\text{g/L}$,较为适合于面制食品中铝本底值的测定.

(2)升温程序的选择 将仪器性能调至最佳状态,分别做吸光度与灰化温度和原子化温度曲线.在最大的吸光度处得到最佳的灰化温度为700 $^{\circ}\text{C}$,最佳的原子化温度为2 700 $^{\circ}\text{C}$,结果见图1,具体仪器测定参数见表1.

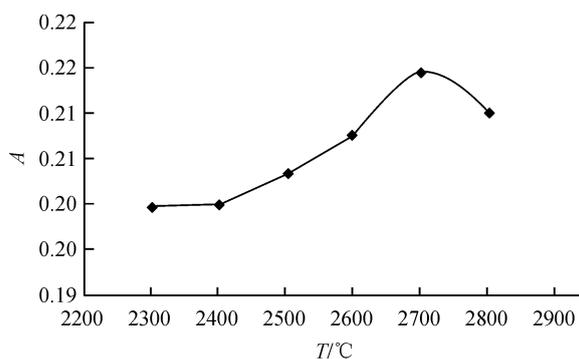


图1 吸光度与原子化温度曲线

Fig. 1 Absorbance and atomization temperature curve

表1 仪器条件参数

Table 1 The instrumental parameters

Stage	T/ $^{\circ}\text{C}$	t/s			
		StartZ	End	Ramp	Hold
Dry	80	140	40		
Ash	700	800	20		
Atomize	2700	2700			5
Clean	2800	2800			4

(3) 基体改进剂的选择 由于样品成分比较复杂,基体干扰严重,因此应加入基体改进剂降低干扰,提高测定的灵敏度.经过多次在模拟基体和实际样品中重复实验,选用质量浓度 0.5 g/L 硝酸镁作为基体改进剂.基体改进剂用量与样品体积比为 1:10.

(4) 样品进样体积 样品按照 1.2 方法进行前处理,进样体积 20 μL ,基体改进剂质量浓度 0.5 $\mu\text{g/L}$ 硝酸镁 2 μL .按照表 1 已优化的仪器条件进行测定.

1.4 方法学考察

(1) 铝标准曲线的制备与测定方法 将质量浓度为 1.000 mg/mL 铝标准储备液用 1% 硝酸逐级稀释至 500.0 $\mu\text{g/L}$,作为标准使用液.标准曲线质量浓度梯度为 0.0、8.0、20.0、50.0、100.0、150.0、200.0 $\mu\text{g/L}$,取铝标准系列溶液 20 μL ,质量浓度 0.5 g/L 硝酸镁溶液 2 μL ,注入石墨炉中测定,测吸光值并绘制标准曲线.按 1.3 优化的条件测得铝标准曲线: $y=0.0019x-0.0034$, $r=0.9998$.

(2) 方法检出限测定 按照 1.2(1) 方法制备标准空白溶液,按照 1.3 方法测定该溶液 11 次,样品质量浓度分别为 11.05、12.21、14.84、11.21、15.68、13.00、14.90、14.00、17.95、15.11、11.05 $\mu\text{g/L}$,可计算出该方法的检出限为质量浓度 6.68 $\mu\text{g/L}$,方法定量限为质量浓度 22.3 $\mu\text{g/L}$,线性系数

为 0.9998, $\bar{x} \pm s$ 为 $(13.73 \pm 2.23) \mu\text{g/L}$.

(3) 方法精密度实验 取铝标准液 ($\rho = 100 \mu\text{g/L}$),按 1.3 优化的仪器条件进行 6 次重复测定,RSD 为 3.4%,精密度良好.

(4) 重复性实验 取泡打粉冷冻 III 型质量 0.5 g、6 份,精密称定,分别按 1.2(2) 方法进行样品处理,按照 1.3 方法测定,计算平均铝质量分数为 6.003 mg/kg,RSD 为 4.2%,结果见表 2.

(5) 样品加标回收率实验 取同批样品分别做低、中、高质量浓度的加标回收率试验,每质量浓度各 6 份.加入标准溶液的样品按 1.2(2) 方法进行样品前处理,按照 1.3 已优化好的方法测定该样品中铝质量浓度,结果见表 3.

表 2 泡打粉 III 型含量测定 ($n=6$)

Table 2 Determination of the content of leaving agents type III

样品	取样 质量/g	$m_{\text{铝}}/$ μg	$w_{\text{铝}}/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/%
1	0.5068	3.049	6.016		
2	0.4998	3.094	6.190		
3	0.5023	2.889	5.752	6.003	4.3
4	0.5004	3.064	6.124		
5	0.5078	2.867	5.646		
6	0.5031	3.165	6.292		

表 3 样品加标回收率 ($n=6$)

Table 3 Test recovery ($n=6$)

样品	m/g	$\rho_{\text{铝}}/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$m_{\text{本底值}}/\mu\text{g}$	$m_{\text{加标值}}/\mu\text{g}$	$m_{\text{测定值}}/\mu\text{g}$	回收率/%	平均值/%	RSD%
1	0.5036	61.50	3.08	1.50	4.58	100.1	108.1	5.7
2	0.5021	61.00	3.05		4.62	104.9		
3	0.5089	61.09	3.05		4.80	116.2		
4	0.5075	60.98	3.05		4.65	106.7		
5	0.5088	60.60	3.03		4.63	106.6		
6	0.5046	61.02	3.05		4.76	114.1		
7	0.5038	61.14	3.06	3.00	6.10	101.4	102.7	5.7
8	0.5042	61.08	3.05		5.99	97.94		
9	0.5098	61.97	3.10		6.14	101.5		
10	0.5043	61.54	3.08		6.49	113.9		
11	0.5012	61.02	3.05		6.11	102.1		
12	0.5044	60.93	3.05		6.28	107.9		
13	0.4998	61.62	3.08	6.00	8.68	93.26	92.81	5.5
14	0.5043	61.41	3.07		8.21	85.71		
15	0.5012	61.43	3.07		8.72	94.12		
16	0.5023	61.76	3.09		8.61	92.09		
17	0.4998	61.54	3.08		9.07	99.81		
18	0.5023	61.45	3.07		8.59	91.91		

(6)样品测定 取泡打粉冷冻 I 型, III 型, 小麦粉质量约 0.5 g, 各 2 份, 精密称定. 按 1.2(2) 方法进行样品处理, 按照 1.3 方法测定, 结果见表 4.

表 4 样品中铝含量测定 ($n=2$)

Table 4 Determination of aluminum in samples ($n=2$)

样品	$m_{\text{铝}}/\mu\text{g}$	$w_{\text{铝}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	RSD/%
冷冻 I	5.782	11.50	4.1
冷冻 III	3.034	6.020	4.7
小麦粉	1.044	3.391	5.5

1.5 石墨炉原子吸收法与 ICP-MS 铝测定方法^[7]的比较

将冷冻 I 型、冷冻 III 型和小麦粉送样到中国广州测试中心, 按方法 GB/T23374-2009 检测各样品中的铝, 测定结果冷冻 I 型质量分数为 7.92 mg/kg, 冷冻 III 型质量分数为 5.63 mg/kg, 小麦粉未检出.

结果表明: 石墨炉原子吸收仪所测定的铝值介于定量限、检测限附近, 与 ICP-MS 法测定值基本一致, 说明建立的石墨炉原子吸收法是可行的.

1.6 两种消解方式的比较

取泡打粉冷冻 I 型质量约 0.5 g, 3 份, 精密称定. 按 1.2(1) 方法进行样品处理, 按照 1.3 方法测定, 结果见表 5. 湿消解法和微波消解法均适用于原子吸收光谱法.

表 5 不同消解方式的铝测定结果 ($n=3$)

Table 5 Aluminum determination results from different digestion methods

消解方式	$m_{\text{样品}}/\text{g}$	$m_{\text{铝}}/\mu\text{g}$	$w_{\text{铝}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$w_{\text{平均值}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	RSD/%
湿法消解	0.503 6	5.482	10.88	11.21	3.3
	0.502 1	5.824	11.60		
	0.508 9	5.676	11.15		
微波消解	0.503 6	5.657	11.23	10.81	3.9
	0.500 5	5.417	10.82		
	0.506 0	5.257	10.39		

2 讨论

2.1 实验前准备

痕量分析过程中, 始终保持实验室中试剂、容器、通风橱以及环境的洁净. 所有实验器具在使用前均用 10% 酸水浸泡过夜, 然后用超纯水超声处理, 使用 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水. 实验前, 先做试剂

的空白实验, 避免试剂空白值偏大影响样品中铝的测定. 待测溶液、各种试剂以及标准溶液的配制和储存必须小心处理, 一般是储存在聚乙烯塑料瓶中, 少用玻璃器皿; 最好使用一次性材料, 尽量避光和缩短在空气中暴露的时间, 要保持好通风橱的清洁卫生和通风良好.

2.2 消解方式的选择

微波消解和湿法消解均适用于原子光谱分析法. 微波消解具有消解速度快、使用试剂少、污染小且元素不易损失等优点; 但实验过程中发现, 消解罐易引入污染, 酸液浸泡过夜也很难除去污染, 一般采用酸水加热煮消解罐的方法处理. 在试验前期研究发现, 泡打粉在仅有硝酸的情况下也能消解完全, 避免了湿法消解加入高氯酸对石墨炉原子吸收光谱法测定铝产生的负干扰^[10].

2.3 石墨炉检测方法的评价

石墨炉原子吸收法测定食品中铝的方法存在着非光谱干扰, 会导致测定的灵敏度降低和干扰的增加, 因此, 石墨炉原子化法测定铝质量浓度时, 对仪器的要求较高; 另外, 石墨炉原子吸收法测定铝, 若采用第一灵敏度线, 则方法灵敏度高, 但线性范围较窄, 因此, 本实验选用次灵敏线, 扩大了该方法的线性范围; 但该方法线性范围仍然有限, 因此对环境以及实验器材的前处理要求非常高, 否则易导致测定值偏大. ICP-MS 具有谱图简单、干扰少、灵敏度高、检出限低、准确度高、精密度高、线性范围宽、操作简单、易于进行多元素同时分析等特点. 王岩^[11] ICP-MS 的方法检出限为质量浓度 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$, 线性范围质量浓度宽达 0.1 ~ 5 000 $\mu\text{g}/\text{L}$, 该方法快速灵敏, 可在 2 h 内完成待测样品的定量测定, 可为规范食品行业生产经营活动. 在实际测定中, 若实验条件允许, 应优先选择 ICP-MS 法测定样品中铝质量浓度.

湿法消解与微波消解方式均适用于原子吸收光谱法, 对于泡打粉和小麦粉这类易消解的样品, 湿法消解即可. 微波消解方法虽然缩短了消解时间, 但是消解罐和实验器具的前处理比较繁琐, 不建议使用. 石墨炉法方法线性范围质量浓度 6.0 ~ 200 $\mu\text{g}/\text{L}$, 方法检出限质量浓度 6.69 $\mu\text{g}/\text{L}$, 满足膨松剂及一般食品中铝质量浓度的测定.

[参考文献]

- [1] 王红华. 饮用水中铝的来源危害与防治[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(1): 60-63.

- [2] 张芹,张兆果. 铝尘的危害及其研究进展[J]. 江苏预防医学,1996,10(3):45-46.
- [3] 戴京晶,刘奋,丘汾,等. 深圳市售食品膨松剂中铝含量监测结果分析[J]. 2009,19(5):1095-1096.
- [4] 张佳玲,刘桂英. 人体铝摄入的主要来源研究[J]. 中国卫生检验,2007,17(11):1934-1935.
- [5] 中华人民共和国卫生部中国国家标准化管理委员会. GB/T23374-2009《食品添加剂 复合膨松剂》. 标准资料网,http://www.biaozhun8.cn/
- [6] NAGAOKA M H, MAITANI T. Binding patterns of co-existing aluminum and iron to human serum transferrin studied by HPLC-high resolution ICP-MS[J]. Analyst, 2000,125(11):1962-1965.
- [7] 中华人民共和国卫生部中国国家标准化管理委员会. GB/T23374-2009《食品中铝的测定-电感耦合等离子体质谱法》. 标准资料网,http://www.biaozhun8.cn/
- [8] 张榕杰. 婴幼儿食品中铝含量的 ICP-MS 法测定[J]. 中国检验卫生杂志,2014,12(24):3525-3529.
- [9] 钱国英,李钢. 铬天青 s 分光光度法与石墨炉原子吸收法测定水中铝的比较[J]. 中国卫生检验杂志 2007, 11(11):34-35.
- [10] 张坤,彭科怀. 石墨炉原子吸收法与分光光度法测定面制食品中的铝[J]. 预防情报杂志,2015,8(31):611-615.
- [11] 王岩. 食品中铝元素测定的国标方法改进研究[D]. 吉林:吉林大学,2014.

[责任编辑:刘蔚绥]

(上接第 393 页)

- [8] PEI Y, CATTRAN D, GREENWOOD C. Predicting chronic renal insufficiency in idiopathic membranous glomerulonephritis[J]. Kidney International, 1992,42(4):960-966.
- [9] MASSY Z A, KHOA T N, LACOUR B, et al. Dyslipidaemia and the progression of renal disease in chronic renal failure patients[J]. Nephrology Dialysis Transplantation, 1999,14(10):2392-2397.
- [10] BABOOLAL K, EVANS C, MOORE R H. Incidence of end-stage renal disease in medically treated patients with severe bilateral atherosclerotic renovascular disease[J]. American Journal of Kidney Diseases, 1998,31(6):971-977.
- [11] HANNEDOUCHE T, ALBOUZE G, CHAUVEAU P, et al. Effects of blood pressure and antihypertensive treatment on progression of advanced chronic renal failure[J]. American Journal of Kidney Diseases, 1993, 21(5 Suppl 2):131-137.
- [12] 王永钧,何立群,孙伟,等. 中药辨证组方对慢性肾脏病 3 期的肾保护作用[J]. 世界中医药,2013,8(9):1001-1005.
- [13] 戴芹,曲晓璐,唐咏华. 黄芪对慢性肾衰竭大鼠 SOD,MDA 的影响[J]. 中国中西医结合肾病杂志, 2008,9(12):1083-1084.

[责任编辑:朱颖媛]