

- 398 .
- [17] 殷居易,谢东华,刘永明,等.蜂产品中9种硝基咪唑类药物原药及代谢物残留量的HPLC-APCI(+)-MS/MS分析[J].分析测试学报,2009,28(8):935-939.
- [18] 殷居易,谢东华,李佐卿,等.HPLC-APCI(+)-MS/MS分析动物源性食品中的硝基咪唑类药物残留量[J].分析测试学报,2007,26(3):385-388.
- [19] 杨成对,宋莉晖.家禽肌肉组织中硝基咪唑类药物残留的液相色谱串联质谱测定[J].分析测试学报,2006,25(4):101-103.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 21318—2007 动物源性食品中硝基咪唑残留量检验方法[S].北京:中国标准出版社,2007.

实验技术与方法

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定面制食品中的铝

赵馨, 马兰, 周爽, 杨大进

(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京 100021)

摘要:目的 根据以往实际应用中发现的分光光度法操作繁复、干扰因素多,电感耦合等离子体质谱法仪器昂贵、运行成本较高等问题有针对性地建立微波消解石墨炉原子吸收法测定面制食品中的铝。方法 试样经微波消解后导入原子吸收分光光度计石墨炉中,原子化后吸收 257.4 nm 共振线,测得试样吸光度与标准系列比较定量。结果 铝在 0~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数大于 0.999;方法检出限为 2 mg/kg;定量限为 6 mg/kg。结论 该方法测定面制食品中的铝快速、简便、结果准确。

关键词:微波消解;石墨炉原子吸收光谱;铝;面食;食品污染物;食品安全

中图分类号:O657.31;R155.5 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2011)06-0549-04

Microwave digestion and GFAAS assay for the detection of aluminium in flour foods

Zhao Xin, Ma Lan, Zhou Shuang, Yang Dajin

(National Institute for Nutrition and Food safety, China CDC, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective Considering the disadvantages of complicated operation steps for spectrophotometry methods with plenty of influencing factors, and the high cost for ICP-MS, an applicable determination method for aluminium in flour foods was established by microwave digestion and GFAAS assay. **Methods** After digested in microwave, the sample was introduced into GFAAS for analysis. The absorption resonance line at 257.4 nm of samples and standard series was compared and the content of aluminium was measured quantitatively. **Results** The absorbance of aluminium at 0~500 $\mu\text{g/L}$ was in good linear relation ($r > 0.999$); The limit of detection was 2 mg/kg and the limit of quantification was 6 mg/kg. **Conclusion** The method of detecting aluminium in flour foods with microwave digestion and GFAAS detection is fast, simple and accurate.

Key words: Microwave; GFAAS; aluminium; flour foods; food contaminants; food safety

铝虽然属于低毒元素,但被人体摄入后,大部分蓄积在体内,能与多种蛋白质、酶等结合,影响体内生化反应,长期摄入会损伤大脑,还可能出现贫血、骨质疏松等疾病^[1]。由于俗称明矾的硫酸铝钾具有特有的加工效果,在我国一直作为油条、油饼、馒头等面制食品和粉条等的加工辅料,目前硫酸铝

钾和硫酸铝铵被国家批准作为食品添加剂—膨松剂在食品工业中广泛应用,其结果是使加工后的食品口感更好的同时,也会使得加工后的终产品中铝含量增加。鉴于铝的潜在危害,各国都加强了对铝的检测,我国也制定了食品中铝含量测定方法的国家标准,现行的国标方法分别为 GB/T 5009.182—2003《面制食品中铝的测定》和 GB/T 23374—2009《食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》。其中《面制食品中铝的测定》中的分光光度法操作繁复、干扰因素多、费时费力;而电感耦合等离子体质

收稿日期:2011-06-23

作者简介:赵馨 女 主管技师 研究方向为食品安全

通信作者:杨大进 男 研究员 E-mail: ydj66513@sina.com

谱法仪器昂贵、运行成本较高在基层实验室难以普及。石墨炉原子吸收光谱仪是我国当前使用最普遍的仪器之一,但以往采用此方法测定铝含量的文献报道中大多数需要对样品进行较复杂的前处理,且多数使用 309.3 nm 的灵敏线^[2-4],由于其灵敏度较高所以受空白值的影响大,导致重现性较差,此外在测定铝含量较高的样品时需要稀释近千倍,从而影响检测结果的准确度。本研究除利用石墨炉原子吸收光谱法测定铝的次灵敏线外,同时采用微波消解法代替以往的前处理方法测定面制食品中的铝,方法具有快速、简便、稳定性和准确度高的特点,适用于面制食品中铝的实际检测需要。

1 材料与方 法

1.1 试剂与仪器

所用试剂均为优级或优级以上纯度,水为新鲜的重蒸去离子水。

原子吸收分光光度计;铝空心阴极灯;微波消解仪(CEM-Mars5);超高压聚四氟乙烯消解罐。

硝酸;铝标准储备液(购于国家标物中心) 100 μg/ml。

1.2 标准溶液配制

吸取 100 μg/ml 铝标准储备液 0.50 ml 于 100 ml 容量瓶中,用 5% (V/V) 硝酸定容至刻度,混匀,此溶液浓度为 500 ng/ml。

1.3 样品前处理

称取 0.3 g 试样于消解罐中,加入 3~5 ml 硝酸,放入微波消解仪中消解,微波消解程序见表 1。消解完成后开盖赶酸,用水定容,并使定容后样液的硝酸浓度保持在 5% 左右,混匀备用,如样品含量过高则用 5% 硝酸进行稀释。在样品预处理过程中避免使用含铝器具。

表 1 微波消解程序

Table 1 Program of microwave digestion

功率(W%)	升温时间(min)	控制温度(℃)	恒温时间(min)
600	10:00	105	10:00
1200	10:00	140	10:00
1200	10:00	170	10:00

1.4 测定

分别取铝标准使用液和样品消化液于进样杯中,按所设仪器条件依次测定。波长 257.5 nm;狭缝 0.7 nm;灯电流 25 mA;进样体积 20 μl;计算方式峰面积。石墨炉升温程序见表 2。

1.5 计算

$$X = \frac{(C_1 - C_0) \times V \times F \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000}$$

式中: X: 试样中铝的含量,mg/kg; C₁: 试样消化液中铝的含量,ng/ml;

C₀: 试剂空白液中铝的含量,ng/ml; V: 试样消化液体积,ml;

F: 样品稀释倍数; m: 试样质量,g。

表 2 石墨炉升温程序:

Table 2 Temperature programming of graphite furnace

步骤	温度(℃)	坡升时间(s)	保留时间(s)
1	110	10	20
2	130	10	30
3	1200	10	20
4	2400	0	4
5	2500	1	5

2 结果与讨论

2.1 谱线的选择

铝在原子吸收分光光度计上显示有 4 条谱线,分别为 309.3、308.2、394.4 和 257.5 nm,本方法分别对这 4 条谱线的线性范围进行了测试,结果见表 3。

表 3 不同谱线测定铝的线性范围

Table 3 The linear range for aluminium detected at different wavelength

波长(nm)	线性范围(μg/L)
309.3	0~30
308.2	0~60
394.4	0~250
257.5	0~600

在线性范围内 4 条谱线对同一浓度铝溶液的信号响应比值依次为 12:6:4:1。虽然 309.3 和 308.2 nm 两条谱线灵敏度非常高,但受空白值的影响较大,对所用试剂的纯度要求也较高且线性范围较窄;与前两条谱线相比 394.4 和 257.5 nm 的灵敏度稍差,但线性范围较宽,受外部环境、试剂、水等试验因素的影响较小,257.5 nm 时其峰型和重现性两方面均优于 394.4 nm。综合考虑灵敏度、线性范围和稳定性等因素,特别是考虑一般面制食品中铝含量较高的特点,确定采用 257.5 nm 测定样品中铝含量。

2.2 酸的浓度对吸光度的影响

为观察不同种类的酸及酸的浓度对吸光度的影响,本实验选取了实验室常用的硝酸、高氯酸、硫酸和盐酸,分别稀释成不同浓度,并以此为介质配制 200 μg/L 的铝标准溶液,测定其对铝溶液的吸光度的影响,结果见图 1。

由图 1 可见高氯酸和盐酸对铝溶液的吸光度会产生强烈的负干扰,吸光度与酸的浓度成反比且细微的浓度变化就会对铝溶液的吸光度产生较大的影响,因此,试验过程中应避免使用高氯酸和盐酸。浓度在 5% (V/V) 以内的硫酸基本上不会对铝溶液

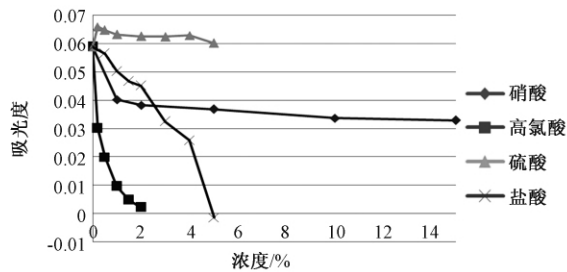


图1 酸的浓度对吸光度的影响

Figure 1 Affects of acid concentration on absorbance in the detection of aluminium

的吸光度产生影响;硝酸对铝溶液的吸光度会产生一定的负干扰,但在1%~15%(V/V)之间这个较宽的浓度范围内数值基本稳定,所以只要将样液中硝酸的浓度控制在这一范围内就能得到相对准确、稳定的数据。综上所述,铝的测定液中不应含有高氯酸、盐酸,硫酸的浓度不应大于5%(V/V),硝酸的含量应控制在1%~15%(V/V)之间。

2.3 样品前处理方法的选择

金属元素前处理方法一般为3种:传统湿法消

表4 不同消解方法测定标准物质比较

Table 4 Effect of different digestion methods on the results of quality control materials(mg/kg)

	SRM1515			SRM1547			INCT-TL-1		
	测定值	平均值	标示值	测定值	平均值	标示值	测定值	平均值	标示值
微波消解	277 277 282	279		234 250 253	246		0.227% 0.220% 0.225%	0.224%	
干灰化	277 285 274	279	286 ± 9	297 305 281	294	249 ± 8	0.201% 0.206% 0.225%	0.211%	0.229% ± 0.028
传统湿法	331 338 334	334		284 292 284	287		0.213% 0.221% 0.217%	0.217%	

2.4 基体改进剂的选择

在石墨炉原子吸收(GFAA)法中,常采用基体改进技术^[5-6],目的在于改变被测元素与样品基体的蒸发特性或增加它们之间蒸发特性的差别,使大部分基体物质在分析元素原子化前挥发掉,有效消除基体干扰,从而保证目标元素测量结果的准确性。为保证铝的检测效果,本实验也针对常用的硝酸镁、磷酸二氢铵、硝酸钡等基体改进剂对铝的测定结果进行了比较,结果表明,在相同条件下添加或不添加基体改进剂,除前者峰型略好外,两种情况下结果和背景干扰均无明显差别,见图2~5。因此为防止引入外来污染本实验不使用基体改进剂。

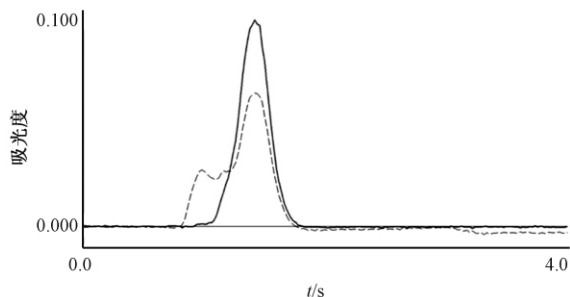


图2 不添加基体改进剂铝的样品峰

Figure 2 Absorption spectrum of aluminum without matrix modifier

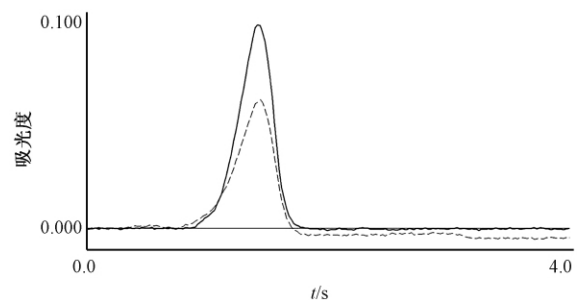


图3 硝酸镁作为基体改进剂铝的样品峰

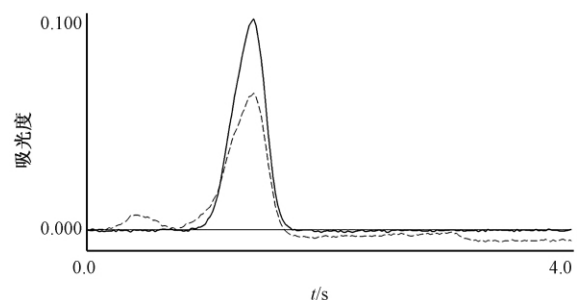
Figure 3 Absorption spectrum of aluminum with $Mg(NO_3)_2$ as the matrix modifier

图4 磷酸二氢铵作为基体改进剂铝的样品峰

Figure 4 Absorption spectrum of aluminum with $NH_4H_2PO_4$ as the matrix modifier

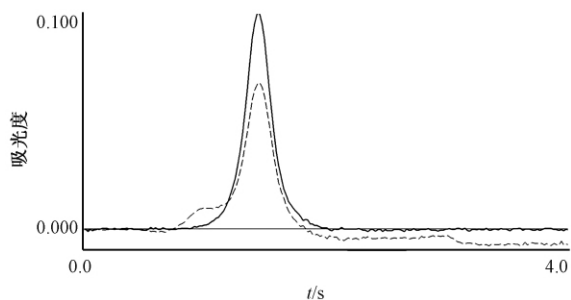


图 5 硝酸钯作为基体改进剂铝的样品峰

Figure 5 Absorption spectrum of aluminum with Pd(NO₃)₂ as the matrix modifier

2.5 干扰离子的影响

为考察食品样品中众多共存离子对铝测定的可能影响,在已确定的测定条件下,对浓度为 200 μg/L 的铝标准溶液分别加入各 100 μg/L 的砷、镉、铬、钼、铅和硒;各 500 μg/L 的锰、铜、锌和铁;各 2 000 μg/L 的钙和镁,结果显示,虽然加入不同离子,但对铝的测定误差不大于 ±10%,说明这些食品中常存的离子对铝的测定无明显干扰。

2.6 检出限、定量限

在最佳实验条件下,按实验方法测定铝标准溶

液 ρ ~ 500 μg/L 范围内线性关系良好,绘制标准曲线(见图 6),得到线性方程为 $y = 0.00025x - 0.00051$, $r = 0.9992$ 。

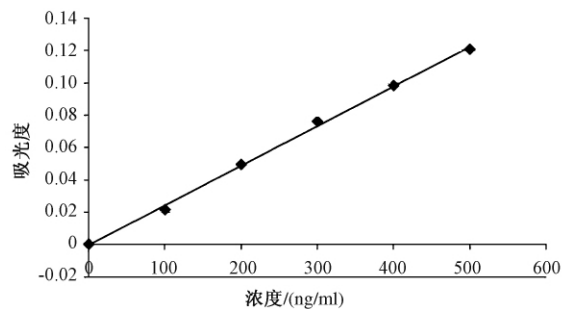


图 6 铝标准曲线

Figure 6 Aluminum standard curve

根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)对检出限和定量限作出的规定,测得 20 次试剂空白值,结果见表 5,计算得出所用原子吸收分光光度计对本方法的检出限(LOD)为 6 μg/L;定量限(LOQ)为 18 μg/L。根据本方法测定了一些面食食品,当称样量为 0.3 g、定容体积为 50 ml 时,试样中的铝含量达到 2 mg/kg 时可以被检出;当达到 6 mg/kg 时可以被准确定量。

表 5 空白测定结果

Table 5 Absorbance of reagent blanks

次数(n)	吸光度	次数(n)	吸光度	次数(n)	吸光度	次数(n)	吸光度
1	0.0011	6	-0.0002	11	0.0008	16	-0.0003
2	0.0004	7	0.0002	12	0.0006	17	0.0001
3	0.0006	8	0.0002	13	0.0002	18	0.0005
4	0.0008	9	0.0004	14	-0.0003	19	0.0006
5	0.0001	10	0.0004	15	0.0000	20	0.0006

2.7 与铬天青比色法结果比对

为了验证原子吸收石墨炉光谱法与当前使用较普遍的铬天青比色法对同一样品的测定是否存在差别,本文用上述两种方法分别测定相同的样品,结果表明,两种方法在测定不同种类、不同含量样品时测定结果基本一致,见表 6。

表 6 两种方法对同一样品的测定结果比对

Table 6 Comparison of the results of the same sample determined by different methods(mg/kg)

样品类型	石墨炉法	铬天青比色法
馒头	38.3	36.9
馒头	89.9	93.4
油饼	829.0	838.0
桃叶	253.0	250.0
苹果叶	277.0	294.0

3 小结

本文采用原子吸收石墨炉法应用非灵敏线测

定食品中的铝,样品选用微波消解,降低了外界污染对数值的影响,通过对不同种类、不同浓度酸的筛选避免了酸对测定的干扰,避免了样品基质的干扰,使得方法具有较好的使用效果和较为宽广的使用范围,适用于面食食品中不同含量水平铝的测定。

参考文献

[1] 杨惠芬. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1996: 167-171.
 [2] 郇春娇, 刑文. 石墨炉原子吸收光谱法测定面食食品中铝[J]. 光谱实验室, 2008, 25(3): 428-430.
 [3] 张柯, 梁晶辉, 苏敏. 石墨炉原子吸收法测定化妆品中的铝[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(10): 1155.
 [4] 樊津江. 石墨炉原子吸收法快速测定食品中铝和镍[J]. 河南科学, 2008, 26(1): 35-38.
 [5] 方荣. 原子吸收光谱法在卫生检验中的应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991: 90-94.
 [6] 邓勃, 何华. 原子吸收光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 264.