

# 石墨炉原子吸收光谱法测定水产品中的铝

张美琴<sup>1,2</sup>, 罗玲<sup>3</sup>, 陈海仟<sup>4</sup>, 李萍<sup>1,2</sup>, 吴光红<sup>1,2,\*</sup>

(1.农业部渔业产品质量监督检验测试中心(南京), 江苏 南京 210017; 2.江苏省淡水水产研究所, 江苏 南京 210017;  
3.中国药科大学药学院, 江苏 南京 211198; 4.江苏同生科技有限公司, 江苏 南京 210042)

**摘要:**应用微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定水产品中铝的含量, 通过多次实验优化实验条件, 建立水产品中铝的测定方法, 对水产品及其标准物质中铝含量进行实样检测, 并且对铝的线性范围、最低检测限、回收率、精密度和准确度进行评价验证。结果表明: 铝在 1.63~40.0 μg/L 范围内, 与其吸光度呈良好的线性关系, 线性方程为  $Y=0.0204X+0.1461$ , 线性系数  $r=0.998$ ; 铝最低检测限为 1.63 μg/kg; 在鲈鱼、对虾和梭子蟹等水产样品中添加 5.00 mg/kg 的铝溶液, 回收率达到 100.20%~101.73%, 相对标准偏差为 3.98%~5.85%; 标准物质扇贝中铝含量的检测值在标准物的允许误差范围内。该方法灵敏度高, 准确可靠, 适合水产品中痕量铝的检测。

**关键词:** 水产品; 铝; 石墨炉原子吸收光谱法

## Determination of Aluminum in Aquatic Products by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

ZHANG Mei-qin<sup>1,2</sup>, LUO Ling<sup>3</sup>, CHEN Hai-qian<sup>4</sup>, LI Ping<sup>1,2</sup>, WU Guang-hong<sup>1,2,\*</sup>

(1. Fishery Products Quality Supervision and Testing Center (Nanjing), Ministry of Agriculture, Nanjing 210017, China;  
2. Freshwater Fisheries Research Institute of Jiangsu Province, Nanjing 210017, China; 3. College of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China; 4. Jiangsu Tongsheng Technology Co. Ltd., Nanjing 210042, China)

**Abstract:** In order to develop a microwave digestion followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) method to determine aluminum in aquatic products, sample pretreatment and instrumental conditions were optimized. The detection limit of the method was 1.63 μg/kg and the linear range was from 1.63 to 40.0 μg/L ( $Y=0.0204X+0.1461$ ,  $r=0.998$ ). Adding 5.00 mg/kg aluminum solution into perch, prawn and portunid samples, the recoveries were from 100.20% to 101.73%, and the RSDs from 3.98% to 5.85%. The contents in the scallop certified reference material determined by the method were in the allowable range. The method has high sensitivity and accuracy and, consequently is suitable for the determination of aluminum in aquatic products.

**Key words:** aquatic products; aluminum; graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)10-0156-04

铝在地球上有着丰富的储量, 仅次于氧、硅两元素, 居第三位<sup>[1]</sup>。有研究证明, 长期过量摄入含铝超标的食物, 大量铝被人体吸收并蓄积于各个器官。过量的铝积累于人脑组织及神经细胞内可干扰人脑的记忆功能, 使长期记忆减退, 严重者可造成老年痴呆症、唐氏综合症等疾病<sup>[2-4]</sup>。神经系统是铝作用的主要靶器官, Moore<sup>[5]</sup>、Campbell<sup>[6]</sup>等研究表明, 铝的过量接触和蓄积可能是导致老年性痴呆原因之一。铝的大量摄入还会干扰人体对磷的吸收及破坏钙磷平衡, 导致骨质疏松、骨营养不良等骨科疾病。近几年又有铝对生殖系

统、胚胎生长发育的毒性的文献报道<sup>[7]</sup>。

我国沿江滨海, 湖泊众多, 水产发达。但是, 由于环境污染, 水流变质, 企业违法生产与排放等原因, 增加了水体中的铝含量, 不可避免地增加了水产品中铝的含量<sup>[8]</sup>。因此对食品铝的检测已成为研究的热点, 而在国标中仅有面制食品中铝的检测方法, 且为铬天青 S 分光光度法, 该法存在着灵敏度低、空白值高、显色反应选择性差等弊端<sup>[9]</sup>, 水产品中铝的标准测定方法我国还未见提出。本实验对水产品中铝的检测进行摸索, 并对此方法在线性范围、最低检测限、准确度、精密

收稿日期: 2010-08-24

基金项目: 江苏省科技基础设施建设计划项目(BM2008158)

作者简介: 张美琴(1969—), 女, 高级工程师, 硕士, 主要从事水产品中重金属的检测研究。E-mail: mqz600@yahoo.com.cn

\* 通信作者: 吴光红(1956—), 男, 研究员, 博士, 主要从事水产品质量安全与加工研究。E-mail: ghwu2007@163.com

度等方面进行评价验证,表明该方法前处理简单、结果准确可靠、灵敏度高,完全适合水产品中痕量铝的测定。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

采用市场购买的鲜活鲈鱼、对虾和梭子蟹,其中鲈鱼 5 尾,体质量( $462.5 \pm 7.6$ )g;对虾 1kg,体质量( $25.3 \pm 5.4$ )g;梭子蟹 10 只,体质量( $164 \pm 8.9$ )g;质控样:扇贝标准物质(GSB-15) 地球物理地球化学勘查研究所。

1000  $\mu$ g/mL 铝标准溶液 国家标准物质研究中心;硝酸、过氧化氢(均为超纯试剂);磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、重铬酸钾、硝酸镁等(均为分析纯)。

### 1.2 仪器与设备

SOLAAR M6 原子吸收光谱仪(配石墨炉) 美国热电仪器公司;ETHOS1 微波消解仪 意大利 Milestone 公司;Elix-5+milli-Q 超纯水仪 美国 Millipore 公司;TEL612-L 电子天平 北京塞多利斯仪器有限公司;平板赶酸仪。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品制备

鲈鱼:去鳞、去皮,沿背脊取肌肉;对虾:去壳、肠衣,取肌肉;梭子蟹:去壳、鳃,取可食部分。均用高速万能试样粉碎机 10000r/min 匀浆 1min,于  $-20^{\circ}\text{C}$  冰箱保存备用。

#### 1.3.2 样品前处理

用电子天平准确称取 0.50g 混合均匀的样品,放入微波消解仪消解罐中,加硝酸 5mL,过氧化氢 1mL,加外罐密闭后放入微波消解炉中消解(表 1),待冷却后将内罐取出,于平板赶酸仪中赶酸至近干。用去离子水多次冲洗消解罐中的样液,并将冲洗液转至 25mL 刻度比色管中,定容至刻度,备上机检测<sup>[10]</sup>。同时做试样空白。

表 1 样品消解程序

Table 1 Microwave digestion program

步数	时间/min	功率/W	温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	5	1000	140
2	10	1000	200
3	10	1000	200
冷却		30min	

#### 1.3.3 检测条件

检测波长 309.3nm,灯电流 6mA,光谱通带宽度为 0.5nm,进样体积 20  $\mu$ L。塞曼背景校正,不添加基体改进剂,石墨炉干燥升温程序:分两步,第一步干燥

温度  $100^{\circ}\text{C}$ 、时间 20s,第二步干燥温度  $120^{\circ}\text{C}$ 、时间 20s。

## 2 结果与分析

### 2.1 基体改进剂筛选

基体改进剂已成为 STPF 技术的重要内容之一,合适的基体改进剂提高灰化温度,减少或消除样品复杂的背景干扰,提高测定的灵敏度和稳定性<sup>[4]</sup>。参考相关文献<sup>[11-13]</sup>,分别选择磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、硝酸镁、重铬酸钾,作为基体改进剂,测定 24.0  $\mu$ g/L 铝标准溶液,每组实验平行测定 3 次,计算其平均值与标准偏差,同时做空白对照,筛选出最佳基体改进剂。表 2 为在相同仪器条件下测定同一浓度的标准物质,使用不同的基体改进剂所得的校准后的信号值。

表 2 不同基体改进剂校准后的信号响应值

Table 2 Signal response values calibrated using different matrix

modifiers			
基体改进剂	信号响应值(峰面积)	响应值均值	RSD/%
—	0.384	0.378	1.47
	0.373		
	0.377		
	0.530		
2g/100mL 重铬酸钾	0.640	0.587	9.39
	0.592		
	0.367		
	0.337		
2g/100mL 磷酸二氢铵	0.340	0.348	4.75
	0.409		
	0.517		
	0.489		
2g/100mL 磷酸氢二铵	0.611	0.472	11.88
	0.556		
	0.618		
	0.687		
2g/100mL 硝酸镁	0.556	0.618	10.64
	0.687		

由表 2 可知,在相同仪器条件下测定同一标准物质,使用不同的基体改进剂测定结果明显不同:选用磷酸二氢铵和磷酸氢二铵时,信号响应值与空白相比变化不大,信号反而不稳定,且磷酸二氢铵的标准偏差偏大;当选用重铬酸钾和硝酸镁时,校准后的峰面积信号较大,能保证被测元素铝不受损失,但是,总的信号值(ABS)大于 1.0,存在较大误差,背景吸收反而变大,导致校准后的信号值出现双峰,且很不稳定(图 1)。这可能是因为水产品的基体比较复杂,不需要特别添加基体改进剂,另外采用基体改进剂反而会增加污染的可能性,因此,针对水产品,本实验建议不添加基体改进剂。

### 2.2 灰化、原子化温度的选择

灰化温度对原子吸收信号强度有很大的影响,灰化温度的升高,可以在原子化之前赶走大部分的干扰物

质<sup>[4]</sup>, 有助于共存物质的蒸发, 降低背景吸收, 提高灵敏度。但温度过高会造成铝的损失, 温度过低, 干扰成分不可能除去<sup>[14]</sup>。原子化温度取决于元素的性质, 铝属于高温元素, 原子化温度较高, 但过高的温度会造成石墨管的寿命缩短, 从而在没有完成检验任务前就必须更换石墨管, 对实验的重复性很不利<sup>[14]</sup>。按照石墨炉原子吸收光谱仪提供的最佳灰化原子化操作软件, 采用单因素法, 进行灰化温度及原子化温度范围的筛选: 改变灰化温度和原子化温度(递增步幅为 100℃), 测定 24.0 μg/L 铝标准溶液, 观察其信号值, 得出理论上的最佳仪器检测条件。图 1 和图 2 分别为按照石墨炉原子吸收光谱仪提供的最佳灰化原子化操作软件, 采用单因素法得出的灰化温度及原子化温度与吸光度的关系图。

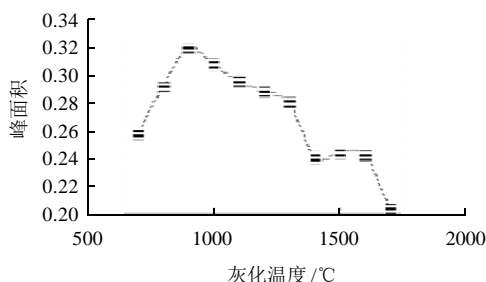


图 1 灰化温度与吸光度的关系

Fig.1 Relationship between ashing temperature and absorbance

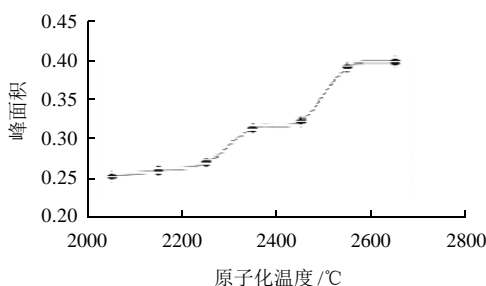


图 2 原子化温度与吸光度的关系

Fig.2 Relationship between atomization temperature and absorbance

由图 1 可以看出, 当温度在 1300℃左右时, 基体开始热解, 背景吸收急剧下降。当温度到达 1400℃时, 背景吸收下降到可塞曼扣除校正的最低程度。当温度达到 1600℃时, 原子吸收信号由于灰化损失而逐渐下降。因此, 灰化温度应选在 1400~1600℃之间。本实验选择 800℃、10s 和 1500℃、10s 两步灰化, 这样能阻碍复杂的水产品在高温快速升温时, 生成的炭垢包裹于无机物机体表面。有利于样品中杂质的挥发与消除, 可以使之充分灰化。由图 2 可以看出, 在 2600℃时信号

值最大, 但这样的高温会造成石墨管的寿命缩短, 对实验的重复性很不利, 经过多次实验发现热解涂层石墨管采用 2500℃的原子化温度, 使用 100 次左右时, 就发现石墨管的进样口发生了变形, 阻碍了进样。因此, 根据原子化曲线选择了略低的原子化温度 2350℃、时间 3.0s。

### 2.3 标准曲线线性范围及最低检出限

以吸光度对质量浓度做工作曲线, 结果表明: 铝质量浓度范围在 1.63~40.0 μg/L 时, 与其吸光度呈良好的线性关系, 线性方程为  $Y=0.0204X+0.1461$ , 线性系数  $r=0.998$ 。按公式  $L=k \times S_b/S$  计算<sup>[15]</sup>, 铝最低检测限为 1.63 μg/kg。

### 2.4 方法验证

#### 2.4.1 标准物质验证

用电子天平准确称取 0.20g 国家标准物质扇贝, 按 1.2.2 节的步骤进行前处理, 用已经优化好的最佳仪器条件进行检测, 考察检测结果的准确性。表 3 为根据选定的检测条件对国家标准物质扇贝进行验证的结果。

表 3 国家标准物质的测定值(n=5)

Table 3 Aluminum contents in the scallop certified reference material determined by the method (n=5)

样品名称	样品代码	标准参考值/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	合格性评价
扇贝	GSB-15	156 ± 27	158 ± 6.08	测定值在标准范围内, 合格

从表 3 可知, 国家标准物质扇贝的测定值在标准值允许误差范围内, 说明该方法准确、可靠。

#### 2.4.2 回收率和精密度

表 4 3 种水产品回收率测定结果

Table 4 Recoveries of aluminum from three species of samples spiked at three levels

样品名称	本底值/(mg/kg)	添加水 平/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	测定平均 值/(mg/kg)	回收 率/%	平均回收 率(±s)/%	RSD%
鲈鱼	3.49	5.00	8.56	8.56 ± 0.29	101.40	101.47 ± 5.70	5.62
			8.28		95.80		
			8.85		107.20		
对虾	8.61	5.00	13.95	13.62 ± 0.29	106.80	100.20 ± 5.86	5.85
			13.39		95.60		
			13.52		98.20		
梭子蟹	10.56	5.00	15.71	15.65 ± 0.20	103.00	101.73 ± 4.05	3.98
			15.81		105.00		
			15.42		97.20		

用电子天平准确称取对虾、鲈鱼、梭子蟹样品 0.50g, 分别添加 5 μg/mL 的铝标准溶液 500 μL (添加量为 5.00 mg/kg), 按 1.3.2 节方法进行处理并做试剂空白, 用已经优化好的最佳仪器条件进行检测。表 4 为分别在鲈鱼、对虾和梭

子蟹等水产样品中添加 5.00mg/kg 的铝标准溶液进行回收率实验的测定结果。

由表 4 可见, 当各样品中加入标准溶液 5.00mg/kg 时, 样品的回收率达到 100.20%~101.73%, 相对标准偏差在 3.98%~5.85%, 方法的准确度和精密度均符合残留分析的要求。

### 3 结 论

本实验建立了水产品中铝的石墨炉原子吸收光谱法的测定。通过多次实验, 选择不添加基体改进剂并进一步优化了相应的检测条件: 波长 309.3nm; 灰化分两步: 第一步灰化温度 800℃、灰化时间 10s, 第二步灰化温度 1500℃、灰化时间 10s; 原子化温度 2350℃, 原子化时间为 3s。向 3 种水产样品中添加浓度为 5.00mg/kg 的铝含量时, 回收率达到 100.20%~101.73%, 相对标准偏差在 3.98%~5.85%; 利用本方法, 铝的最低检测限可达到 1.63 $\mu$ g/kg, 且铝质量浓度范围在 1.63~40.0 $\mu$ g/L 时, 与其吸光度呈良好的线性关系, 线性系数  $r=0.998$ 。实验结果表明, 该方法具有简便、快捷, 精密度和准确性高的特点, 能够满足水产品中铝含量的检测, 具有较高的实用价值和推广前景。

### 参考文献:

[1] 孙梅, 陈树榆. 石墨炉原子吸收光谱法测定大白鼠脑组织中痕量铝

[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(12): 1070-1072.

- [2] 梁峰. 铝与人类疾病研究现状[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(1): 64-66.
- [3] 陈建军, 杨双喜, 杨庆荣, 等. 铝对人类健康的影响及相关食品安全问题研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(7): 1326-1329.
- [4] 蔡刚, 陈人强, 李书龙, 等. 石墨炉原子吸收测定水中铝的方法探讨[J]. 中国热带医学, 2007, 7(1): 93-94.
- [5] MOORE P B, DAY J P, TAYLOR G A, et al. Absorption of aluminium in Alzheimer's disease, measured using accelerator mass spectrometry[J]. Dement Geriatr Cogn Disord, 2000, 11(2): 66-69.
- [6] CAMPBELL A, HAMAI D, BONDY S C. Differential toxicity of aluminum salts in human cell lines of neural origin: implications for neurodegeneration[J]. Neurotoxicology, 2001, 22(1): 63-71.
- [7] 盛明纯. 铝对人体健康影响的研究进展综述[J]. 安徽预防医学杂志, 2006, 12(1): 46-48.
- [8] 孙杰, 朱佳, 乔玲, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定水产品中铝的研究[J]. 现代食品科技, 2009, 25(7): 841-843.
- [9] 陈夏芳, 胡浩军. 面制食品中铝的测定探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(9): 1067-1068.
- [10] 张美琴, 侯晨美, 陈海仟, 等. 微波消解样品: 石墨炉原子吸收光谱法测定饲料中铬[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(9): 1015-1017.
- [11] 龙斯华, 晏衡湘, 朱海娥, 等. 石墨炉原子吸收无标样分析法测定血样中铝的研究[J]. 湘潭大学学报: 自然科学版, 1998(3): 103-107.
- [12] 张永志, 王钢军. 石墨炉原子吸收光谱仪测定香榧中铝的方法[J]. 浙江农业学报, 2003, 15(5): 306-309.
- [13] 魏金城, 贾生元. 石墨炉原子吸收光谱法测定地面水中铝[J]. 干旱环境监测, 1998, 12(2): 68-73.
- [14] 张志胜, 高峰, 阎军, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水产加工品中铝[J]. 分析试验室, 2007, 26(12): 290-293.
- [15] 杨惠芬, 戴寅, 王叔淳, 等. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997: 21; 101.