

海藻中铝形态分析技术

尚德荣^{1,2} 赵艳芳^{1,2} 张继红¹ 宁劲松^{1,2} 翟毓秀^{1,2}
郭莹莹^{1,2} 丁海燕^{1,2} 盛晓风^{1,2}

(¹中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

(²农业部水产品质量安全检测与评价重点实验室 国家水产品质量监督检验中心, 青岛 266071)

摘要 建立了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC-ICP-MS)分析海藻及其制品中三价铝的方法,用提取液 0.040 mol/L 氢氧化锂 +0.006 mol/L 吡啶-2,6-二羧酸+0.090 mol/L 冰醋酸在 70℃ 恒温水浴摇床中浸提 2 h,阳离子交换色谱柱分离,ICP-MS 检测。样品加标量在 5.0 mg/kg 和 50.0 mg/kg 时的平均回收率在 90.8% 以上,相对标准偏差均 <4% (n=5)。本研究证明,该方法测定海藻及其制品中的三价铝较为准确、可靠,可为制定农业行业标准提供技术支撑。

关键词 铝 形态 海藻 高效液相色谱 电感耦合等离子体质谱

中图分类号 O657 **文献标识码** A **文章编号** 1000-7075(2013)05-0112-07

Speciation analysis of aluminum in the seaweed

SHANG De-rong^{1,2} ZHAO Yan-fang^{1,2} ZHANG Ji-hong¹
NING Jin-song^{1,2} ZHAI Yu-xiu^{1,2} GUO Ying-ying^{1,2}
DING Hai-yan^{1,2} SHENG Xiao-feng^{1,2}

(¹Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071)

(²Key Laboratory of Test and Evaluation on Quality and Safety of Aquatic Products, Ministry of Agriculture, The National Center for Quality Supervision and Test of Aquatic Products, Qingdao 266071)

ABSTRACT The analysis of aluminium (Al) in the seaweed is usually according to GB/T 23374-2009 which is in fact the method for measuring total Al. However, most of the Al in the seaweed exists in organic forms which can not be absorbed by biological organism, and the toxic soluble ionic Al (III) is very low. So it is urgent to establish a method for the Al speciation analysis in the seaweed. In the present research, the high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) was used to determine the Al (III) in the seaweed. The samples were extracted by the eluent (0.040 mol/L LiOH, 0.006 mol/L PDCA and 0.090 mol/L CH₃COOH) and shaken under 70 °C for 2 h, and then the extract solution was centrifuged and filtered. After separation by CS5A column, the Al (III) was tested

2011 农业部财政专项-藻类产品中重金属存在形态及检测方法研究、农业行业标准(2011516)、国家“十二五”支撑课题子课题(2011BAD13B06)和中央级科研院所基本科研业务费(20603022011015)共同资助

收稿日期:2012-09-26;接受日期:2012-12-28

作者简介:尚德荣(1960-),女,高级实验师,主要从事元素形态分析技术与安全性评价研究。E-mail: shangdr@ysfri.ac.cn, Tel: (0532)85836348
赵艳芳(1979-),女,博士,主要从事元素形态分析及水产品风险评估研究。E-mail: zhaoyf@ysfri.ac.cn, Tel: (0532)85836348
共同第一作者。

by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The concentration of standard Al solutions (Ⅲ) were 5.0mg/kg and 50.0mg/kg, and the average recoveries were all above 90.8%, and the relative standard deviations were all below 4% ($n=5$). This method was successfully used in the analysis of real samples and proved to be very accurate and reliable, which may provide important technical support for drawing up the agricultural professional standard.

KEY WORDS Aluminum Speciation Seaweed
High performance liquid chromatography
Inductively coupled plasma mass spectrometry

当前,元素分析的一项前沿课题是对元素的不同形态进行定性和定量,环境与生物体系中的铝毒性与其在水溶液中形态有关(Sposito 1996),测定总铝意义不大,铝的生态效应和毒性取决于其存在形式(练鸿振等 2004;高宝平等 2011)。且不同形态铝的毒性相差甚远(Bartlett *et al.* 1972; Flaten *et al.* 1992;杨小弟等 2003)。形态是影响铝的生物利用率的关键因素,铝的形态分析是研究环境和生物体系中铝的毒性、生物有效性和传输机理的关键(Berthon *et al.* 1996)。生物毒理学证明,无机单核铝 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 毒性最大,聚合铝 Al-Poly 次之,而 Al-F 和 Al-Org 毒性大为降低甚至消失(Sixty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives 2006)。因此对水产品中铝进行毒理学评价时,不应仅限于对总铝的检测和分析,应该结合铝的形态分别分析。但目前国内外有关水产品中铝的形态分析研究尚匮乏。

新颁布的《GB 2760-2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用卫生标准》中规定,硫酸铝铵或硫酸铝钾作为膨松剂和稳定剂,在水产品及其制品中(包括鱼类、甲壳类、贝类、软体类、棘皮类等水产品及其加工制品中)残留量 $\leq 100\text{mg/kg}$ (以铝计,干样品)。对应的检测检验方法是国标《GB/T 23374-2009 食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》,该方法是通过强酸消解,将样品中各种形态的铝全部转化为无机三价铝,因此该检测方法测定的是铝的总量。而水产品中的铝并非完全是 GB2760 所指的硫酸铝钾或硫酸铝铵中的三价铝,“此铝非彼铝”。目前国际 ISO 和 CAC 中均无此检测标准,因此迫切需要制定海藻及其制品中三价铝的测定方法,科学开展其风险分析,引导消费者对水产品中铝可能引起的危害有全面、正确的认识,不仅可以提高我国海藻食品的食用安全性,推动我国海藻食品国际贸易的发展,同时对于推广食用海藻这一健康食品,确保海藻产业的健康可持续发展具有重要意义。

经查阅国内外相关研究资料可知,色谱与原子光谱质谱联用是元素形态分析最主要的技术手段(Bantan *et al.* 1998; Fairman *et al.* 1998; Bantan *et al.* 1999; Kot *et al.* 2000; 林海等 2004; Ziola-Frankowska *et al.* 2009)。本研究在前期化学试剂连续平衡浸提法检测海藻中 Al 形态的基础上(庞淑薇等 1986; Delhaize *et al.* 1993; 刘文新等 1996; 马莎等 2002; 齐璐璐等 2005; 尚德荣等 2011),又研究建立了高效液相色谱-电感耦合等离子质谱仪(HPLC-ICP-MS)形态联用技术分析海藻及其制品中的 Al^{3+} ,对其 Al^{3+} 进行定性和定量分析,从而给出更为准确可靠的生物学特性。

1 材料

1.1 试剂

除另有说明,在分析中所用试剂均为色谱纯或优级纯。用水为 GB/T 6682-2008 中规定的一级水。

1.1.1 流动相

准确称取无水氢氧化锂 0.960 g、吡啶-2,6-二羧酸 1.180 g、冰醋酸 5.400 g 置于 1 000 ml 的容量瓶中,加水少许将其溶解,然后用水定容至刻度,此时流动相的浓度为 0.040 mol/L 氢氧化锂+0.0060 mol/L 吡啶-2,6-二羧酸+0.090 mol/L 冰醋酸,pH=4.7。

1.1.2 提取液

与流动相配制相同(2.1.1)。

1.2 仪器

器皿使用前需经 15% 硝酸浸泡 24h。液相色谱仪(LC):配有高压梯度泵。电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

2 方法

2.1 提取

2011年5~12月底先后到山东省、福建省、辽宁省分别抽取海带、紫菜和裙带菜,将试样烘干、粉碎,准确称取经制备好的样品 0.500 0g(精确至 0.001 g)于 25 ml 具塞离心管中,加 2.1.2 中提取液 20 ml 涡旋混匀,置 70℃ 恒温水浴振荡器振荡浸提 2h,取出冷却至室温。以 4 000 r/min 离心 15 min,取上清液过 0.22 μm 滤膜。

2.2 净化

准确移取经 2.1 处理的溶液 1.0 ml,置 Oasis WCX 3cc 固相萃取小柱萃取净化,除去滤液,然后用 0.075 mol/L 的 HCl 溶液 1.0 ml 洗脱目标组分,将洗脱液置 100℃ 烘箱鼓风蒸干,冷却;用 1.0 ml 流动相稀释溶解,过 0.22 μm 的水系滤膜,移入进样瓶,上机测定 Al³⁺ 的值。同时制备试剂空白溶液。

2.3 标准系列的配置

Al 标准使用液:从国家标准物质中心购得 100 μg/ml 的 Al³⁺ 标准溶液(置 4℃ 冰箱存放备用);用时用流动相将其逐级稀释成 50.0、100.0、200.0、400.0、800.0 ng/ml 的 Al³⁺ 标准使用液。

2.4 结果计算

2.4.1 定性

开机后按上述条件进行设置,待稳定后,先做标准曲线,然后测定样液。采用全自动进样器进样 50 μl 进行测定,高效液相色谱仪进行分离,电感耦合等离子质谱仪对 Al 进行检测,以出峰时间定性。

2.4.2 定量

待测样品中 Al³⁺ 的色谱峰保留时间与标准使用液相比,变化范围在 ±10% 之内即认为是该待测定物质,峰面积外标法定量。

2.4.3 结果计算与表述

用数据处理软件(Chromera)中的外标法,确定 Al³⁺ 保留时间及分离度脉冲强度,以浓度为横坐标,脉冲强度积分为纵坐标,绘制标准工作曲线,将标准工作曲线保存,然后将样品峰分析处理,即可得到待测样液中的 Al³⁺ 的浓度,按(1)计算,可得试样中 Al³⁺ 的含量:

$$X=C \times V \times F / m \times 1\ 000 \quad (1)$$

式中, X 为样品中 Al³⁺ 的含量(mg/kg), C 为待测样液中 Al³⁺ 的浓度(ng/ml), m 为称样量(g), V 为测定液体总体积(ml), F 为稀释倍数。

3 结果与讨论

3.1 流动相的选择

在色谱分析中,广泛使用磷酸、柠檬酸、钾盐和铵盐,它们与其相应的酸或其他酸相混合用作缓冲液。本实

验先后用与之相同的、前期连续静态浸提法中用过的 1 mol/L 氯化钾、0.2 mol/L 的柠檬酸三铵、1 mol/L 醋酸铵、15 mmol/L 磷酸氢二铵以及戴安(Dionex)内部技术报告中所提供的流动相(Technical Note 27 2001): 0.006 mol/L 吡啶-2,6-二羧酸(PDCA)+0.040 mol/L 氢氧化锂+0.090 mol/L 冰乙酸,对以上流动相分别用 Al^{3+} 标准溶液来优化,各参数考察指标为保留时间、分离度及峰形。

实验结果:采用 0.006 mol/L PDCA+0.040 mol/L LiOH+0.090 mol/L 冰乙酸流动相,具有良好的水溶性和较强的络合作用,是保持铝形态稳定性的基本保证,可以跟铝离子结合,从而加速洗脱且峰形更加对称。降低或增加其浓度,仪器背景噪声增大,基线信号较差,降低了检测灵敏度。另外,当流动相中无机盐含量过高时,易于在液相色谱高压泵、进样针、色谱柱处结晶析出,不仅会影响铝的检测灵敏度,而且会使色谱柱固定相降解,缩短色谱柱寿命。

因此流动相浓度确定为:0.006 mol/L PDCA+0.040 mol/L LiOH+0.090 mol/L 冰乙酸(pH=4.7)。据高宝平等(2011)报道,pH 在 4.6~4.8 之间铝形态较稳定。

3.2 浸提温度和浸提时间的确定

铝的水解过程极其复杂,与浓度、温度、共存离子及配体等因素有关。采用已确定的提取液,参照尚德荣等(2010)分别在常温、60 °C、70 °C 和 80 °C 恒温水浴振荡器中浸提提取试样 1~9 h,实验结果见图 1。由图 1 可知,60 °C 恒温水浴振荡浸提需要 6 h,70 °C 恒温水浴振荡浸提 2 h 即可达到浸提完全,而在 80 °C 恒温水浴振荡浸提时可溶性铝形态间发生转化,常温 24 h 可溶性铝几乎无变化,提取效率低。因此最终确定最佳恒温水浴振荡提取温度为 70 °C,浸提时间为 2 h。

3.3 净化

部分海藻产品因受自身有机质的干扰,影响三价铝的出峰时间和峰面积计算,如紫菜、裙带菜等,对类似海藻产品需要将浸提后的试液进行萃取净化。具体步骤为:分别使用 2 ml 甲醇和 4 ml 去离子水活化和平衡 Oasis MCX 固相萃取柱(3ml/60 mg, 30 μ m),流速为 0.2 ml/min(该柱使用前处于湿润状态)。取 1 ml 经 2.1 处理的样品试液上样至小柱,除去滤液,用 0.075 mol/L 的 HCl 溶液 1ml 洗脱目标组分,置 100 °C 鼓风蒸干,冷却;用 1 ml 流动相溶解稀释,过 0.22 μ m 的水系滤膜,移入进样瓶中,上机测定 Al^{3+} 的值。详见紫菜(图 2、图 3)和裙带菜(图 4、图 5、图 6)萃取前后的色谱分离图和加标萃取色谱图。

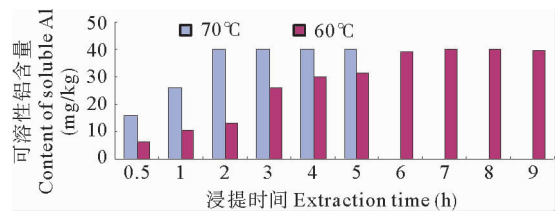


图 1 试样随浸提温度和浸提时间可溶性铝形态含量变化规律

Fig. 1 Changes of the soluble total aluminum in kelp with different temperature and time

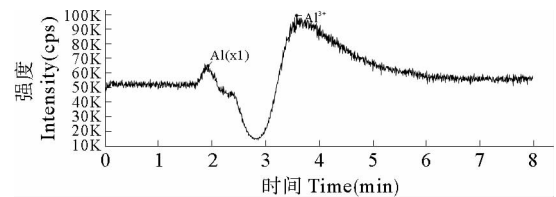


图 2 紫菜未净化的色谱分离

Fig. 2 Chromatogram of Al speciation in *P. haitanensis* without solid phase extraction in the pretreatment

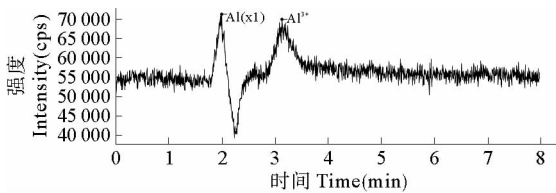


图 3 紫菜萃取净化后的色谱分离

Fig. 3 Chromatogram of Al speciation in *P. haitanensis* with solid phase extraction in the pretreatment

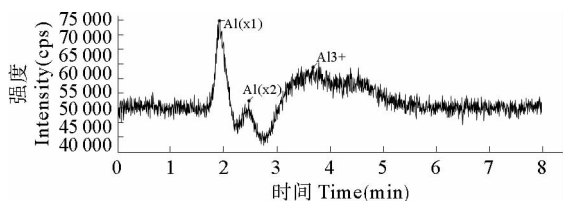


图4 裙带菜未萃取净化的色谱分离

Fig. 4 Chromatogram of Al speciation in *Undaria* without the solid phase extraction in the pretreatment

由图3和图5可知,通过固相萃取净化后目标组分 Al^{3+} 得到净化,避免了有机质的干扰。由图6可知裙带菜加标前后萃取净化没有任何干扰。

3.4 方法技术参数

用仪器配置的 Chromera 软件中的外标法确定 Al^{3+} 保留时间及分离度脉冲强度,以浓度为横坐标,脉冲强度积分为纵坐标,拟合计算得到 Al^{3+} 的标准曲线方程式及相关系数, Al^{3+} 的标准曲线呈现良好的线性关系,其线性方程式为 $y=801.75x+60940$,相关系数 $R^2=0.9996$ 。色谱分离图(图7)和表1表明, Al^{3+} 的色谱分离情况良好且没有杂峰干扰,说明所选择的色谱检测条件可行。由于目前国内外除 Al^{3+} 外,尚无其他铝形态的标准物质(或标液),因此只能给出 Al^{3+} 的定性和定量。从毒性角度来看,人们最关注的是毒性最大的一组形态的含量,而不是每一种形态的量。

表1 铝的标准曲线线性范围和相关系数

Table 1 Linear range and correlation coefficient of standard Al^{3+}

项目 Items	浓度 Concentration ($\mu\text{g/L}$)				
	50.0	100.0	200.0	400.0	800.0
峰面积 Peak area	100 908	139 215	217 823	390 388	699 077
线性方程式 Linear equation	$y=801.75x+60940$				
相关系数 Correlation coefficient	$R=0.9997$				

由表1可以知道, Al^{3+} 形态的峰面积和其浓度呈现良好的线性关系,线性相关系数都达到 0.9997 以上。

3.5 准确度

由于当前没有铝形态分析的标准物质出售,所以只能通过对试样加标进行浸提后,根据回收率实验评价方法精密度。在确定检测方法后,分别以海带、紫菜、盐渍裙带菜为测试对象,进行加标回收率和精密度实验,以考察方法的准确度和重现性。测量其加标回收率,测定结果如表2所示,试样中 Al^{3+} 不同添加浓度的回收率都在 86.6%~100.7%之间,精密度(RSD)均 $<5\%$,表明方法重复性好,方法的准确度能满足样品的检测要求,实验结果见表2。

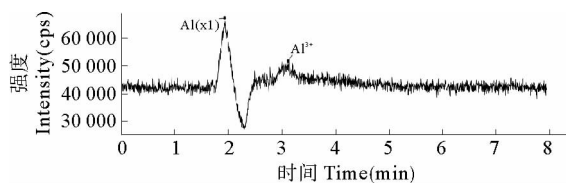
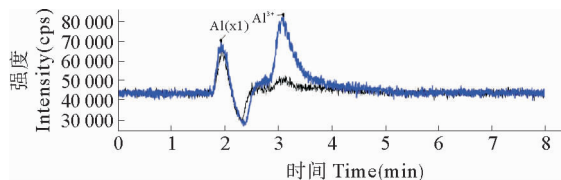


图5 裙带菜萃取净化后的色谱分离

Fig. 5 Chromatogram of Al speciation in *Undaria* with the solid phase extraction in the pretreatment



黑色和蓝色谱图分别代表未加标和加标

Black and blue lines mean without addition and with addition of standard Al^{3+} respectively

图6 裙带菜加标前后萃取净化后的色谱分离

Fig. 6 Chromatogram of aluminum (III) in *Undaria* after the solid phase extraction in the pretreatment

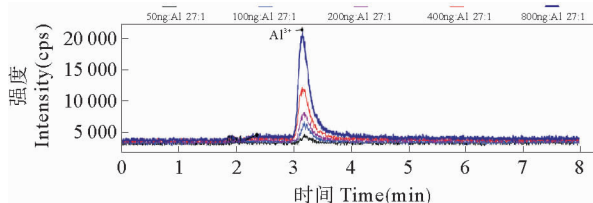


图7 Al^{3+} 标准溶液色谱(线性范围 50~800 ng/ml)

Fig. 7 Chromatogram of standard aluminum (III) (the linear range was 50~800ng/ml)

表 2 海带、紫菜、裙带菜中三价铝加标回收率及精密度测定结果 (n=5)

Table 2 Recovery ratio of Al³⁺ and accuracy of the method

样品 Sample	添加水平 Addition level(mg/kg)	Al ³⁺ 回收率 Al ³⁺ recovery (%)	平均回收率 Average recovery(%)	精密度 RSD(%)
海带 Kelp	25.0	90.2/ 86.6/ 96.2/ 89.6/93.2	91.16	4.02
	50.0	93.7/ 98.0/ 89.8/ 96.2/91.4	93.82	3.58
紫菜 <i>P. haitanensis</i>	25.0	88.6/ 87.9/ 96.5/ 91.2/95.6	91.96	4.29
	50.0	100.0/ 90.6/ 90.9/ 93.7/97.2	94.48	4.31
裙带菜 <i>Undaria</i>	25.0	95.1/ 87.9/ 90.2/ 89.4/93.7	91.26	3.31
	50.0	100.7/ 95.7/ 92.5/ 89.5/95.2	94.72	4.39

3.6 与现行方法的比较

分别对采自山东、福建、辽宁的海带、紫菜和裙带菜,采用新建立的 HPLC-ICP-MS 法分析其 Al³⁺ 含量,总铝的测定按照国标 GB/T 23374-2009 方法进行。检测结果见表 3 及海带加标前后色谱图,详见图 8~图 9。

表 3 海带、紫菜、裙带菜中 Al³⁺ 和总 Al 的测定结果(以干重计, n=5)

Table 3 The aluminum (Ⅲ) and total aluminum content in kelp, *P. haitanensis* and *Undaria* (dry weight, n=5, unit:mg/kg)

样品名称 Sample	产地 Origin	Al ³⁺ 含量 Al ³⁺ content	总 Al 含量 Total Al	Al ³⁺ 占总铝百分比 Percentage of Al ³⁺ in total aluminum(%)
海带 Kelp	山东荣成 Rongcheng, Shandong	23.70±2.0	1 316±52	1.80
紫菜 <i>P. haitanensis</i>	福建福州 Fuzhou, Fujian	27.58±1.2	2 138±56	1.29
裙带菜 <i>Undaria</i>	辽宁大连 Dalian, Liaoning	8.6±0.52	137.7±6	6.24

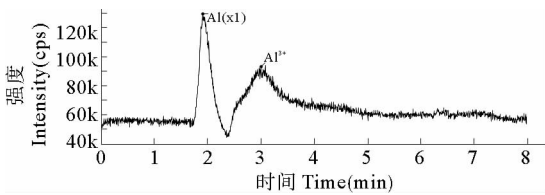


图 8 海带 Al³⁺ 色谱

Fig. 8 Chromatogram of aluminum (Ⅲ) in kelp

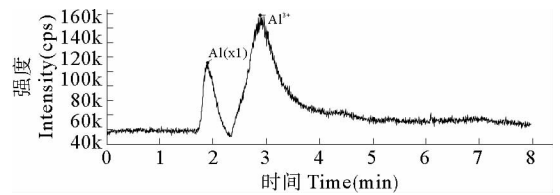


图 9 海带 Al³⁺ 加标后的色谱

Fig. 9 Chromatogram of aluminum (Ⅲ) in the kelp with addition of standard solution

从表 3 可知,采用目前的国标 GB/T 23374-2009 测定方法,海带、紫菜和裙带菜中本底的总 Al 含量均超过了根据新颁布的《GB 2760-2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用 卫生标准》中规定的 100 mg/kg 限量值。原因是国标 GB/T 23374-2009 测定方法是通过强酸消解,将样品中各种形态的铝全部转化为无机三价铝,因此该检测方法测定的是铝的总量;而采用本研究新建立的 HPLC-ICP-MS 法分析其毒性最高的游离铝 Al³⁺ 的含量仅占总铝含量的 1.29 %~6.24 %。与前期采用化学试剂连续平衡静态浸提法研究海藻中铝的形态的结果(稳定有机态铝占总铝含量的 82.5 %~87.6 %,无机态铝占 3.75 %~4.94 %)基本吻合,因此 HPLC-ICP-MS 法和化学试剂连续平衡静态浸提法两种方法得到的结论是一致的,同时进一步说明本定量分析方法(HPLC-ICP-MS)是可行的。

5 结论

通过添加回收率试验,研究建立了高效液相色谱-电耦合等离子体质谱联用技术(HPLC-ICP-MS)检测海藻中 Al^{3+} 形态的分析方法,以上研究对制定相关检测方法标准和限量标准提供了必要的技术支持,对食品中铝的生物利用率及其食用安全性评价具有十分重要的意义。

参 考 文 献

- 马 莎,尹家元,曹 槐,余定学,周俊杰,张 鄞. 2002. 滇池水中铝的形态分布初探. 岩矿测试, 21(2):120-123
- 中华人民共和国国家标准, GB 2760-2011《食品安全国家标准 食品添加剂使用卫生标准》
- 中华人民共和国国家标准. 2009. 食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法, GB/T 23374-2009
- 齐璐璐,何计国,姜微波. 2005. 炖肉中铝的存在形态分析. 食品科技, 10:95-97
- 刘文新,栾兆坤,汤鸿霄. 1996. 水体中铝(III)的化学形态及其生态效应的研究进展. 生态学报, 16(2):212-220
- 杨小弟,章福平,王先龙,于 宁,邹公伟,毕树平. 2003. 环境与生物体系中铝形态分析技术的新进展. 分析化学, 31(9):1131-1138
- 练鸿振,毕树平,田笠卿. 2004. 高效液相色谱法研究铝形态的可靠性. 分析化学, 32(12):1677-1682
- 林 海,王先龙,毕树平,孙 成,杨 立,刘 剑. 2004. 电感耦合等离子体质谱、中子活化分析及其它谱学方法测定环境、生物样品中铝形态和含量研究进展. 分析科学学报, 20(6):652-656
- 庞淑薇,康德梦,王玉保,林 铁. 1986. 化学浸提法研究土壤中活性铝的溶出及形态分布. 环境化学, 5(3):68-76
- 尚德荣,赵艳芳,宁劲松,李晓川,翟毓秀,舒本胜,盛晓风,郭莹莹. 2011. 海藻中铝的化学形态分析. 水产学报, 35(4):539-542
- 尚德荣,宁劲松,赵艳芳,翟毓秀,郭莹莹,王 军,盛晓风. 2010. 高效液相色谱-氢化物发生原子荧光(HPLC-HG-AFS)联用技术检测海藻食品中无机砷. 水产学报, 34(1):132-137
- 高宝平,李婧芳,武五爱,尉景瑞,尹志芬,郭满栋. 2011. 铝形态分析的研究进展. 理化检验-化学分册, 47(3):371-376
- Bantan T, Milačić R, Mitrović B, Pihlar B. 1999. Combination of various analytical techniques for speciation of low molecular weight aluminium complexes in plant sap. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 365:545-552
- Bantan T, Milačić R, Pihlar B. 1998. Reliability of aluminum speciation by high performance liquid chromatography. Talanta 47(4):929-941
- Berthon G. 1996. Chemical speciation studies in relation to aluminium metabolism and toxicity. Coord Chem Rev 149:241-280
- Bantan T, Milačić R, Pihlar B. 1998. Quantitative determination of trace amounts of Al-citrate by anion-exchange HPLC-ETAAS. Talanta 47(4):227-235
- Bartlett RJ, Riego DC. 1972. Effect of chelation on the toxicity of aluminum. Plant and Soil 37(2):419-423
- Delhaize E, Craig S, Beaton CD and 3 others. 1993. Aluminium tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.). I. Uptake and distribution of aluminium in root apices. Plant Physiol 103:685-693
- Dionex Corporation. 2001. Determination of Lanthanide metals in digested rock samples by chelation ion chromatography, Technical Note 27:1-12
- Flaten TP, Garruto RM. 1992. Polynuclear ions in aluminium toxicity. J Theor Biol 156(1):129-132
- Fairman B, Sanz-Medel A, Jones P, Evans EH. 1998. Comparison of fluorimetric and inductively coupled plasma mass spectrometry detection systems for the determination of aluminium species in waters by high-performance liquid chromatography. Analyst 123(4):669-703
- Kot A, Namiesnik J. 2000. The role of speciation in analytical chemistry. Trends in Analytical Chemistry 19(2-3):69-79
- Sposito G. 1996. The Environmental Chemistry of Aluminum. 2nd. ed., CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida
- Sixty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. 2006. 33-44
- Ziola-Frankowska A, Frankowski M, Siepak J. 2009. Development of a new analytical method for online simultaneous qualitative determination of aluminium (free aluminium ion, aluminium-fluoride, complexes) by HPLC-FAAS. Talanta 78(2): 623-630