

电感耦合等离子体质谱法测定白酒中铅的前处理方法

陈璐^{1,2}, 邓立刚^{1,2}, 丁敏^{1,2}, 李腾^{1,2}, 李霞^{1,2}, 李增梅^{1,2*}

(1. 山东省食品质量与安全检测技术重点实验室, 济南 250100;
2. 山东省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 济南 250100)

摘要: **目的** 探讨不同前处理方法对使用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定白酒中铅含量检测结果准确性的影响。**方法** 采用直接酸化稀释法、蒸干乙醇酸化稀释法和微波消解法分别对3份白酒样品及质控白酒样品进行前处理,使用10 μg/L铋溶液作为在线内标,使用ICP-MS得到标准工作曲线后,测定白酒中的铅含量,并进行回收率实验。**结果** 标准物质和加标回收率情况表明直接酸化稀释法处理的白酒样品铅平均含量偏低一些,但与其他2种方法相比差异不显著($P > 0.05$)。3种前处理方法对质控样品测定结果都在允许误差范围内。直接酸化稀释法存在一定的基体影响,蒸干乙醇酸化稀释法和微波消解法稳定性更好。**结论** 蒸干乙醇酸化稀释法简化了白酒样品的前处理过程,减少了硝酸的用量,结果可靠,可在今后的检测工作中进行使用。

关键词: 白酒; 铅; 电感耦合等离子体质谱法; 直接酸化稀释法; 蒸干乙醇酸化稀释法; 微波消解法

Pretreatment method for determination of lead in liquor by inductively coupled plasma mass spectrometry

CHEN Lu^{1,2}, DENG Li-Gang^{1,2}, DING Min^{1,2}, LI Teng^{1,2}, LI Xia^{1,2}, LI Zeng-Mei^{1,2*}

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology on Food Quality and Safety, Jinan 250100, China;
2. Institute of Quality Standard & Testing Technology for Agro-Products, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China)

ABSTRACT: Objective To explore the influence of different pretreatment methods on the accuracy of the determination results of lead in liquor by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** Three liquor samples and quality control liquor sample were pretreated by direct acidification dilution method, evaporated alcohol acidification dilution method and microwave digestion method respectively and 10 μg/L bismuth solution was used as internal standard online. After getting the standard working curve by ICP-MS, the content of lead in liquor was determined and the recovery test was carried out. **Results** The recovery rate of reference material and standard addition showed that the average lead content of liquor samples treated by direct acidification dilution method was lower than that of the other two methods, but the difference was not significant. The results of the 3 pretreatment methods were all within the allowable error range. The direct acidification dilution method had certain matrix effect,

基金项目: 山东省农业科学院农业科技创新工程项目(CXGC2017A03)

Fund: Supported by Agricultural Science and Technology Innovation Project of Shandong Academy of Agricultural Sciences (CXGC2017A03)

*通讯作者: 李增梅, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品质量安全。E-mail: lizengmei78@163.com

*Corresponding author: LI Zeng-Mei, Ph.D, Associate Professor, Institute of Quality Standard & Testing Technology for Agro-Products, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China. E-mail: lizengmei78@163.com

and the stability of the evaporation dry ethanol acidification dilution method and microwave digestion method were better. **Conclusion** The evaporative dry ethanol dilution method simplifies the pretreatment process of liquor samples and reduces the amount of nitric acid. The results of this method are reliable and this method can be used in future testing work.

KEY WORDS: liquor; lead; inductively coupled plasma mass spectrometry; direct acidification dilution method; evaporated ethanol acidification dilution method; microwave digestion method

1 引言

我国是世界上最早利用微生物制曲酿酒的国家,也是第一个发明蒸馏技术和蒸馏酒的国家。白酒是我国传统的蒸馏酒,也是世界 6 大蒸馏酒之一。铅是一种严重危害人体健康的重金属元素,白酒在生产过程中因生产用水、原料、器具等因素的影响而引入铅污染,铅进入人体可以影响神经、造血、消化、免疫、骨骼等各类器官,造成多器官、全身性和终身不可逆的损伤^[1-4]。目前最常用的检测白酒中铅的方法为石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, GAAS)^[5,6]、原子荧光法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[7]和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[8]。ICP-MS 由于具有检出限低、线性范围宽、灵敏度高、稳定性好等优势而逐渐成为白酒中铅检测的理想方法^[9,10]。

在重金属痕量分析过程中,样品前处理是分析过程中极为关键的步骤。前处理的目的是消除基体干扰,浓缩待测组分,使样品能满足分析方法要求,对前处理过程的要求是高效,简单,降低外来污染及被测物损失,避免空白值增大或不稳定,影响测定结果的准确性和精密度^[11,12]。干灰化法、湿法消解、压力罐消解和微波消解是常用的重金属分析前处理方法^[13]。微波消解法可以使样品分解快速、完全,同时挥发性元素损失小,试剂消耗少,是 ICP-MS 最常采用的前处理方法。但白酒中的微量成分种类虽然多但含量极少,含量最多的是乙醇,其他包括高级醇、有机酸、酯类、多元醇、酚类及其他芳香族化合物^[14]。因此,直接酸化稀释法和蒸干乙醇酸化稀释法前处理后直接上机是可行的。

本研究采用 ICP-MS 方法对白酒中铅进行检测,并比较了直接酸化稀释法、蒸干乙醇酸化稀释法和微波消解法前处理方式对检测结果的影响,为更简洁、高效、准确地进行白酒中铅含量测定提供一定的参考依据。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

铅标准溶液、铋标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 国家有色金属

及电子材料分析测试中心); 硝酸(up 级, 苏州晶瑞化学有限公司); 白酒样品、白酒质控样品(QC-DL-708)(中国检验检疫科学研究院测试评价中心)

2.2 仪器与设备

BSA224S-CW 天平(德国 Sartorius 公司); MARS5 微波消解仪(美国 CEM 公司); iCAP Qc 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); VB24 plus 赶酸仪(北京莱伯泰科公司); Milli-Q Synthesis 超纯水系统(美国密理博公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品前处理

白酒样品使用 3 种前处理方法

a. 直接酸化稀释法: 取待测白酒样品 1 mL 至 25 mL 容量瓶中, 加少量水稀释后加入 1.25 mL 浓硝酸, 敞口缓慢摇匀, 恢复至室温后, 用超纯水定容至刻度线, 同时做加标样品、质控样品和空白实验。

b. 蒸干乙醇酸化稀释法: 向微波消解管中准确量取 1 mL 白酒试样, 放入赶酸仪中 100 $^{\circ}\text{C}$ 将乙醇赶至近干(小于 0.5 mL), 添加 1.25 mL 浓硝酸酸化, 混匀, 将溶液转移至 25 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度线, 摇匀待测, 同时做加标样品、质控样品和空白实验。

c. 微波消解法: 向微波消解管中量取 1 mL 白酒试样, 放入赶酸仪中 100 $^{\circ}\text{C}$ 将乙醇赶至近干(小于 0.5 mL), 加入 5 mL 硝酸, 放入微波消解仪中进行消解, 微波消解程序设定如下: 用 5 min 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min, 再用 5 min 升温至 150 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min, 最后用 5 min 升温至 190 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min。冷却后取出微波消解管, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在赶酸仪上 120 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至剩约 1 mL, 用超纯水定容至 25 mL, 混匀待测, 同时做加标样品、质控样品和空白实验。

2.3.2 铅标准溶液的配制

准确吸取 1 mL 铅标准溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)于 100 mL 容量瓶中, 用 5%(V:V, 下文同)硝酸定容至刻度线, 得到铅储备液(10 $\mu\text{g/mL}$)备用。准确吸取 1 mL 铅储备液(10 $\mu\text{g/mL}$)于 100 mL 容量瓶中, 用 5%硝酸定容至刻度线, 得到铅中间液(100 $\mu\text{g/L}$)。取 8 个 100 mL 的容量瓶, 分别准确吸取铅储备液 0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、50.00 mL, 用 5%的硝酸溶液定容至刻度线, 混匀, 配制成质量浓度为

0.0、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 的铅标准系列溶液。

2.3.3 仪器工作参数的选择

本研究主要通过内标校正法来消除 ICP-MS 的非质谱干扰,内标元素一般为样品本底中不含或者含量很低的元素,且其质量数、电离能与分析元素接近且受干扰较少,故选用 10 $\mu\text{g/L}$ 209 铋作为内标^[15]。质谱干扰的消除采用的是 He 碰撞模式(kinetic energy discrimination, KED)进行消除。ICP-MS 测定参数:射频功率 1550W,等离子体

气体流量 14.0 L/min,辅助气体流量 0.8 L/min,载气流量 1.08 L/min,采样深度 5 mm。

3 结果与分析

将 ICP-MS 进行调谐后,确认仪器处于正常稳定状态,按 2.3.2 配制的标准系列依次进样,标准曲线的相关系数为 0.9999,使用 3 种不同前处理方法测定白酒中铅的测定结果见表 1~3。

表 1 直接酸化稀释法测定结果
Table 1 Results of direct acidification dilution method

编号	测定值/ (mg/L)	内标 回收率/%	平均值/ (mg/L)	相对标 准偏差/%	加标量/ (mg/L)	加标测定 值/(mg/L)	加标平均值 /(mg/L)	平均加标 回收率/%
白酒 1	0.2447	115.2	0.236	4.00	0.3	0.5222	0.530	98.9
	0.2421	118.4				0.5303		
	0.2272	117.7				0.5375		
白酒 2	0.3804	119.2	0.367	3.67	0.3	0.6322	0.651	97.6
	0.3618	118.5				0.6544		
	0.3542	117.3				0.6675		
白酒 3	0.4325	119.2	0.416	3.92	0.3	0.7077	0.698	97.5
	0.4174	118.2				0.7008		
	0.3999	118.3				0.6847		
QC-DL-708	0.9249	117.2	0.962	3.97	0.3	1.152	1.234	97.8
	0.9749	116.3				1.265		
	0.9999	116.8				1.286		

表 2 蒸干乙醇酸化稀释法测定结果
Table 2 Results of evaporation dry ethanol dilution method

编号	测定值/ (mg/L)	内标回收率 /%	平均值 /(mg/L)	相对标准 偏差/%	加标量/ (mg/L)	加标测定值 /(mg/L)	加标平均值 /(mg/L)	平均加标 回收率/%
白酒 1	0.2514	103.2	0.249	1.96	0.3	0.5514	0.550	100.3
	0.2417	103.8				0.5488		
	0.2459	102.5				0.5510		
白酒 2	0.3889	103.4	0.381	2.60	0.3	0.6887	0.685	101.3
	0.3711	102.8				0.6835		
	0.3725	101.5				0.6841		
白酒 3	0.431	104.5	0.422	2.26	0.3	0.7226	0.727	101.7
	0.4248	103.5				0.7301		
	0.4123	103.8				0.7285		
QC-DL-708	0.999	103.3	1.011	1.34	0.3	1.305	1.312	100.3
	1.023	104.2				1.302		
	1.022	104.9				1.329		

表 3 微波消解法测定结果
Table 3 Results of microwave digestion method

编号	测定值 (mg/L)	内标 回收率/%	平均值 (mg/L)	相对标 准偏差/%	加标量 (mg/L)	加标测定值 (mg/L)	加标平均值 (mg/L)	平均加标 回收率/%
白酒 1	0.2552	104.2	0.252	2.37	0.3	0.5522	0.553	100.3
	0.2433	103.5				0.5503		
	0.2484	103.9				0.5575		
白酒 2	0.3802	102.5	0.377	0.96	0.3	0.6822	0.685	102.7
	0.3735	103.5				0.6844		
	0.3744	102.5				0.6875		
白酒 3	0.4289	102.1	0.423	1.38	0.3	0.7277	0.728	101.7
	0.4266	102.6				0.7308		
	0.4178	102.9				0.7247		
QC-DL-708	0.994	104.3	1.003	0.90	0.3	1.309	1.308	101.7
	1.004	104.9				1.301		
	1.012	104.6				1.313		

采用直接稀释酸化法处理样品时, 铅平均测定值均小于蒸干乙醇酸化稀释法和微波消解法处理的样品, 但 3 种前处理方法测定的结果差异并不显著 ($P > 0.05$)。直接稀释酸化法样品加标回收率在 97.5%~98.9% 之间, 均低于其他 2 种前处理方法的加标回收率, 同时直接酸化稀释法的相对标准偏差略高于其他 2 种前处理方法, 分析原因可能是直接酸化稀释法前处理的白酒样品中含有少量的乙醇等有机物, 影响了分析的稳定性。直接稀释酸化法前处理的内标回收率也比其他两种方法高, 在 115%~120% 之间。除去表 1~3 的数据, 本实验室还做了取 2 mL 白酒酸化稀释定容到 25 mL 以及 2 mL 白酒酸化稀释定容到 10 mL 的实验, 结果发现内标回收率随酒精含量的升高而升高, 内标回收率在 120%~140% 之间, 已经超出正常范围, 数据无法使用。张昂等^[15]研究了微量乙醇对 59 种无机元素 ICP-MS 行为的影响, 发现了微量乙醇的对 Pb 和 Bi 的增敏效应, 即微量乙醇使 Pb 和 Bi 元素的信号增强, 而 Bi 元素信号的增强要大于 Pb 元素, 这也是 Bi 内标回收率升高的原因。蒸干乙醇酸化稀释法和微波消解法由于都去除了白酒中乙醇和其他挥发类有机物, 平均内标回收率和稳定性都比直接酸化稀释法要好。QC-DL-708 是白酒标准物质, Pb 标准值为 (0.998±0.043) mg/L, 3 种前处理方法都在允许误差范围之内。微波消解法和蒸干乙醇酸化稀释法都可较好的测定白酒中铅, 但微波消解法耗时长、用酸量大, 操作较为复杂, 空白也较高, 建议今后测定白酒中铅时使用蒸干乙醇酸化稀释法。直接酸化稀释法也可用于日常检测中, 但要严格注意稀

释倍数, 避免进样溶液中有机物含量过高。

4 讨论与结论

4.1 讨论

4.1.1 检测过程中的污染控制

实验中尽量避免使用玻璃器皿, 部分玻璃器皿会溶出铅元素, 影响检测结果。使用高纯硝酸以降低样品空白, 提高检测的灵敏度。微波消解管在使用前应用 20% 硝酸浸泡过夜, 并用纯水冲洗干净烘干备用, 如时间紧张, 可用在微波消解管中加入适量 20% 硝酸, 在赶酸仪上消煮 0.5 h, 用纯水冲洗烘干。

4.1.2 白酒被完全蒸干不影响铅检测结果

蒸干乙醇酸化稀释法和微波消解法都有蒸干乙醇的步骤, 建议蒸至溶液小于 0.5 mL 即停止, 但在实际操作中, 由于乙醇极易蒸发, 有个别样品在从赶酸仪上取下后被余温蒸干, 经实验室检测, 即使样品被完全蒸干, 用硝酸复溶后跟未蒸干乙醇结果一致。

4.1.3 选用合理的质控措施

重金属检测最常使用的质控措施是有证基体标准物质, 如本实验室使用的白酒质控样品 (QC-DL-708)。加标回收是在没有有证基体标准物质时的第 2 选择, 因为加标回收虽然可以有效判断前处理过程中元素损失, 却无法监控样品的前处理是否将基体中的元素完全释放出来。由于白酒中有机物含量较低, 极易消解, 所以用加标回收的方法做质控是可行的。本实验室使用白酒标准物质和使用加标回收得出的结论基本是一致的。

4.2 结论

本研究分别用直接酸化稀释法、蒸干乙醇酸化稀释法和微波消解法3种前处理方法结合ICP-MS对白酒中铅进行精确定量。白酒标准物质和加标回收率都表明3种前处理方法均可满足日常检测的需要,直接酸化稀释法使用时会带来一部分基体干扰,应注意稀释倍数。蒸干乙醇酸化稀释法简化了白酒样品的前处理过程,减少了硝酸的用量,避免了消解过程酸蒸气对实验人员的身体危害,结果可靠,是一种快速处理白酒样品的有效方法,可在今后的检测工作中进行使用。

参考文献

- [1] 苗西印. 对白酒中金属离子的认识[J]. 酿酒, 2013, (1): 96-99.
Miao XY. Understanding of the metal ions in liquor [J]. Liquor Mak, 2013, (1): 96-99.
- [2] 李永娇. 浓香型白酒生产过程中金属元素的迁移变化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
Li YJ. Transfer characteristics of metallic elements during production of Luzhou-flavor liquor [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [3] 李俭, 吴海丽, 陈金凤, 等. 白酒中铅、锰、甲醇、杂醇油含量的测定方法研究[J]. 中国酿造, 2013, (8): 138-140.
Li J, Wu HL, Chen JF, *et al.* Determination of lead, manganese, methanol and fusel oil in Chinese spirits [J]. China Brew, 2013, (8): 138-140.
- [4] 吕玉桦. 我国儿童血铅水平现状及对策研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2014.
Lv YH. A study of current situations and countermeasures on blood lead level of children in China [D]. Hengyang: University of South China, 2014.
- [5] 李碧波, 鄢兵华, 陈志勇. 石墨炉标准加入法测定白酒质控样中铅含量[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(12): 219-224.
Li BB, Yan BH, Chen ZY. Lead content of quality control liquor samples measured in graphite furnace standard addition method [J]. Food Res Dev. 2019, 40(12): 219-224.
- [6] 张志刚, 向双全. 白酒中铅的石墨炉原子吸收法测定方法研究[J]. 酿酒科技, 2013, (8): 98-102.
Zhang ZG, Xiang SQ. Research on the determination of Pb content in liquor by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Liquor Mak Sci Technol, 2013, (8): 98-102.
- [7] 曹荣升, 广家权, 王少磊, 等. 原子荧光法测定白酒中微量铅的方法研究[J]. 酿酒科技, 2015, (12): 113-115.
Cao RS, Guang JQ, Wang SL, *et al.* Determination of trace lead in baijiu by atomic fluorescence spectrometry [J]. Liquor Mak Sci Technol, 2015, (12): 113-115.
- [8] 张丹丹, 高洁, 周宇, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定白酒中的6种重金属元素[J]. 中国酿造, 2018, (7): 43.
Zhang DD, Gao J, Zhou Y, *et al.* Simultaneous determination of 6 kinds of heavy metal elements in Baijiu by ICP-MS [J]. China Brew, 2018, (7): 43.
- [9] 杜德贤, 林晓君. ICP-MS法测定白酒中铅及其不确定度评定[J]. 食品与发酵科技, 2016, 52(3): 77-80.
Du DX, Lin XJ. Determination of lead in white spirit by ICP-MS and evaluation of uncertainty [J]. Food Ferment Technol, 2016, 52(3): 77-80.
- [10] 侯敏, 李志, 孙啸涛, 等. ICP-MS直接进样法测定白酒中24种金属元素[J]. 中国食品学报, 2017, 17(5): 239-246.
Hou M, Li Z, Sun XT, *et al.* Determination of 24 metal elements in liquor by ICP-MS direct injection method [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2017, 17(5): 239-246.
- [11] 胡曙光, 梁春穗, 蔡文华, 等. 食品安全风险监测中铅、镉痕量分析的质量控制[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(1): 248-251.
Hu SG, Liang CS, Cai WH, *et al.* Quality control of trace lead and cadmium determination in food safety risk monitoring [J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, 23(1): 248-251.
- [12] 胡曙光, 苏祖俭, 黄伟雄, 等. 食品中重金属元素痕量分析消解技术的进展与应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, (5): 1270-1278.
Hu SG, Su ZJ, Huang WX, *et al.* Progress and application in the digestion technology of trace heavy metal elements determination in food [J]. J Food Saf Qual, 2014, (5): 1270-1278.
- [13] 宋波. 白酒中各种成分对酒质的影响[J]. 酿酒科技, 2011, (12): 65-67.
Song B. Discussion on the effects of liquor components on liquor quality [J]. Liquor Mak Sci Technol, 2011, (12): 65-67.
- [14] 赵小学, 赵宗生, 陈纯, 等. 电感耦合等离子体-质谱法内标元素选择的研究[J]. 中国环境监测, 2016, 32(1): 84-87.
Zhao XX, Zhao ZS, Chen C, *et al.* Study on selection of internal standard element of ICP-MS [J]. Environ Monit China, 2016, 32(1): 84-87.
- [15] 张昂, 王飞, 钟亚莉, 等. 微量乙醇对59种无机元素ICP-MS行为的影响[J]. 分析实验室, 2018, 37(3): 275-279.
Zhang A, Wang F, Zhong YL, *et al.* Effects of ethanol as a matrix modifier on signal behaviors of 59 elements in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anal Lab, 2018, 37(3): 275-279.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



陈璐, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为食品质量安全和产地溯源。
E-mail: chenludemail@163.com



李增梅, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品质量安全。
E-mail: lizengmei78@163.com