

石墨炉标准加入法测定白酒质控样中铅含量

李碧波, 鄢兵华, 陈志勇

(仙桃市食品药品检验检测中心, 湖北 仙桃 433000)

摘要:白酒样品加热除掉乙醇,微波消解定容,经石墨炉原子化后,在 283.3 nm 处测定吸光值。在一定浓度范围内的铅的吸光值与铅含量成正比。结果显示,采用标准曲线校正法测 No:QC-156A-3 白酒质控样品铅含量为 0.262 mg/L,比质控样品中铅的指定值 0.301 mg/L 低 12.3%;而采用标准加入校正法以消除白酒基体引入的干扰,测得铅含量为 0.309 mg/L,更接近指定值。

关键词:白酒;铅;石墨炉法;标准曲线校正法;标准加入校正法

Lead Content of Quality Control Liquor Samples Measured in Graphite Furnace Standard Addition Method

LI Bi-bo, YAN Bing-hua, CHEN Zhi-yong

(Xiantao Food and Drug Inspection and Testing Center, Xiantao 433000, Hubei, China)

Abstract: Ethanol was removed from liquor samples by heating and microwave digestion, after atomization in graphite furnace, the absorbance value was determined at 283.3 nm. The absorbance of lead in a certain concentration range is proportional to the lead content. The results showed that the lead content of No:QC-156A-3 liquor quality control samples was 0.262 mg/L by standard curve correction method, which was 12.3 % lower than the specified lead content of 0.301 mg/L in quality control samples; while the interference of liquor matrix was eliminated by standard addition correction method, and the lead content was 0.309 mg/L, which was closer to the specified value.

Key words: liquor; lead; graphite furnace method; standard curve correction method; standard addition correction method

引文格式:

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 Bibo, YAN Binghua, CHEN Zhiyong. Lead Content of Quality Control Liquor Samples Measured in Graphite Furnace Standard Addition Method[J]. Food Research and Development, 2019, 40(12): 219-224

铅是一种毒性较大的重金属,铅中毒会导致智力下降,感觉功能障碍,降低运动功能和神经传导速度,会引起贫血、高血压等危害^[1]。白酒中的铅主要由蒸馏器、冷凝器、导管和贮酒容器中的铅经溶蚀而带入,白酒中含有的乙酸,与铅反应产生可溶性乙酸铅而溶于酒中。采用食品级不锈钢材质作为白酒生产与贮酒设备,能有效降低白酒中铅含量。GB 5009.12-2017《食品安全国家标准 食品铅的测定》中包括石墨炉原子吸

收光谱法、电感耦合等离子体光谱法、火焰原子吸收光谱法、二硫腈比色法等方法^[2-4]。相比较而言,石墨炉原子吸收光谱法具有方便灵敏、经济简便、准确稳定等特点。石墨炉原子吸收光谱法测铅,使用标准曲线校正法时,最易出现的问题就是来自基体的干扰。而对于基体效应影响较大或无法确证时,可以采用标准加入法。配置含有等量试样溶液的系列浓度的标准加入溶液,用硝酸钡-硝酸镁溶液作为基体改进剂,测量系列浓度的标准加入溶液吸光度,用 excel 软件确定线性方程,计算吸光值为零时与浓度轴的交点,得到试样中铅的含量^[5-7]。

作者简介:李碧波(1968—),男(汉),副高级工程师,研究方向:农产品和检测技术。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

白酒中铅质控样品(No:QC-156A-3):大连中食国实检测技术有限公司;65 %硝酸(分析纯):默克股份两合公司;铅标准物质[GSB G 62071-90(8201), 1 000 μg/mL]:国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;硝酸钡溶液(No:BO190635, 10 000 mg/mL)、硝酸镁溶液(No:BO190634, 10 000 mg/mL):珀金埃尔默仪器有限公司。

1.2 仪器与设备

ZEE nit 650P 原子吸收光谱仪,塞曼扣背景:德国耶拿公司;Anton Paar Multiwave PRO 微波消解仪:奥地利安东帕公司;09A24S 赶酸器:中国博通公司;UPH-II-5T 超纯水机:中国优普公司。

1.3 方法

1.3.1 No:QC-156A-3 白酒试样的制备

准确移取 2.00 mL 白酒质控样品至 50 mL 消解管中,120 ℃加热,当样品量低于 1 mL 时取下冷却,加入 6.0 mL 硝酸,盖紧消解管,微波消解。取出,开盖,150 ℃加热至溶液约 2 滴至 3 滴,转移至 50 mL 容量瓶中,定容。同时用超纯水代替白酒质控样品做试剂空白试验^[8-9]。

1.3.2 测试结果评价方法

样品的测试结果采用“Z-比分数”评价,Z-比分数计算如下:

$$Z = \frac{a - X}{\delta}$$

式中: a 为质控样品铅含量测定结果,mg/L; X 为质控样品铅含量的指定值,mg/L; δ 为标准偏差;当 $|Z| \leq 2$,测试结果满意;当 $2 < |Z| \leq 3$,测试结果有问题(可疑);当 $3 < |Z|$,测试结果不满意(离群)。

1.3.3 加入乙酸乙酯和己酸乙酯消除干扰试验

准确移取 2.00 mL No:QC-156A-3 白酒铅质控样

品至消解管中,每管中同时添加 5 mg 己酸乙酯和 3 mg 乙酸乙酯,同时作空白试验。按 No:QC-156A-3 白酒试样的制备进行样品消解定容操作,测铅含量。石墨炉原子吸收法的分析条件及方法:加基体改进剂 5 μL,灰化温度 1 100 ℃,原子化温度 1 900 ℃,除残温度 2 450 ℃,用标准加入校正法检测^[10-11]。

2 结果与分析

2.1 标准曲线校正法

不加基体改进剂,灰化温度 600 ℃,原子化温度 1 700 ℃,除残温度 2 450 ℃。测定系列标准溶液的吸光值计算回归方程。

系列标准溶液的浓度和吸光值的对应关系见表 1。

表 1 标准溶液浓度及吸光值

Table 1 Standard solution concentration and absorbance

名称	标准溶液浓度/(ng/mL)	吸光值
校正零点	0	0.000 68
校正标准 1	5	0.015 16
校正标准 2	10	0.026 88
校正标准 3	15	0.039 70
校正标准 4	20	0.051 26
校正标准 5	25	0.064 35

一元线性回归方程: $A = 0.002\ 553c + 0.001\ 179$,式中: A 表示吸光值; c 表示标准溶液浓度,ng/mL。相关系数 0.999 570。

测定的空白液浓度为-0.266 ng/mL,白酒质控样品铅含量为 0.277 mg/L。

2.2 标准加入校正法

不加基体改进剂,灰化温度 600 ℃,原子化温度 1 700 ℃,除残温度 2 450 ℃。测定系列标准溶液的吸光值计算回归方程。

系列标准溶液的浓度和吸光值的对应关系见表 2。

表 2 标准加入法溶液浓度及吸光值

Table 2 Standard addition method solution concentration and absorbance

名称	吸光值 1	吸光值 2	吸光值 3	平均吸光值	偏差/%	扣除样品空白后的吸光值	加入的铅标准溶液的浓度/(ng/mL)
样品空白	0.000 34	0.000 38	0.000 0	0.000 24			
0 管	0.013 18	0.012 78	0.013 17	0.013 04	3.1	0.012 80	0
1 管	0.024 76	0.025 42		0.025 09	2.6	0.024 85	5
2 管	0.035 56	0.034 75	0.043 62	0.037 98	23.4	0.037 74	10
3 管	0.046 46	0.043 00		0.046 00	2.0	0.045 76	15

一元线性回归方程: $A = 0.002\ 235c + 0.013\ 525$,式中: A 为吸光值; c 为标准溶液浓度,ng/mL。相关系数

0.995 476。测定得空白液浓度为 12.10 ng/mL,白酒质控样品铅含量为 0.303 mg/L。

2.3 标准曲线校正法

加基体改进剂 4 μL,灰化温度 1 100 ℃,原子化温度 1 900 ℃,除残温度 2 450 ℃。测定系列标准溶液的吸光值计算回归方程。

系列标准溶液的浓度和吸光值的对应关系见表 3。

表 3 标准溶液浓度及吸光值
Table 3 Standard solution concentration and absorbance

名称	标准溶液浓度/(ng/mL)	吸光度
校正零点	0	0.000 82
校正标准 1	5	0.010 76
校正标准 2	10	0.020 48
校正标准 3	15	0.030 16
校正标准 4	20	0.039 62
校正标准 5	25	0.050 36

表 4 标准加入法溶液浓度及吸光值
Table 4 Standard addition method solution concentration and absorbance

名称	吸光值 1	吸光值 2	平均吸光值	偏差/%	扣除样品空白后的吸光值	加入的铅标准溶液的浓度/(ng/mL)
样品空白	0.000 51	0.000 99	0.000 75			
0 管	0.010 89	0.011 25	0.011 07	3.3	0.010 32	0
1 管	0.020 24	0.019 54	0.019 89	3.5	0.019 14	5
2 管	0.028 28	0.028 41	0.028 35	0.5	0.027 59	10
3 管	0.037 51	0.036 36	0.036 94	3.1	0.036 18	15
4 管	0.044 29	0.045 73	0.045 01	3.1	0.044 26	20

2.5 标准加入校正法

加基体改进剂 4 μL,灰化温度 1 100 ℃、原子化温度 1 900 ℃、除残温度 2 450 ℃。测定系列标准溶液的

一元线性回归方程: $A = 0.001\ 961\ 9c + 0.000\ 846$,式中: A 为吸光值; c 为标准溶液浓度,ng/mL。相关系数 0.999 965。测定得空白液浓度为 0.143 ng/mL,白酒质控样品铅含量为 0.254 mg/L。

2.4 标准加入校正法

加基体改进剂 4 μL,灰化温度 1 100 ℃,原子化温度 1 900 ℃,除残温度 2 450 ℃。测定系列标准溶液的吸光值计算回归方程。

系列标准溶液的浓度和吸光值的对应关系见表 4。

一元线性回归方程: $A = 0.001\ 698c + 0.010\ 510$,式中: A 为吸光值; c 为标准溶液浓度,ng/mL。相关系数 0.996 392。将系列浓度的标准溶液分别加入样品管中,扣除样品空白及对应的标准溶液空白,测得白酒质控样品铅含量为 0.309 mg/L。

吸光值计算回归方程。

系列标准溶液的浓度和吸光值的对应关系见表 5。

一元线性回归方程: $A = 0.001\ 697c + 0.011\ 110$,式

表 5 标准加入法溶液浓度及吸光值
Table 5 Standard addition method solution concentration and absorbance

名称	吸光值 1	吸光值 2	吸光值 3	平均吸光值	偏差/%	扣除样品空白后的吸光值	加入的铅标准溶液的浓度/(ng/mL)
样品空白	-0.000 32	0.000 94	0.000 44	0.000 35			
0 管	0.011 30	0.011 40	0.011 40	0.011 38	1.1	0.011 03	0
1 管	0.019 51	0.020 51		0.020 01	5.0	0.019 66	5
2 管	0.029 06	0.028 26	0.028 43	0.028 58	2.8	0.028 23	10
3 管	0.037 14	0.036 89	0.036 41	0.036 81	2.0	0.036 46	15

中: A 表示吸光值; c 表示标准溶液浓度,ng/mL。相关系数 0.999 938。将系列浓度的标准溶液分别加入样品管中进行检测,扣除空白及对应的标准溶液空白,测得白酒质控样品铅含量为 0.327 mg/L。

2.6 标准曲线校正法

加基体改进剂 5 μL,灰化温度 1 100 ℃,原子化温度 1 900 ℃,除残温度 2 450 ℃。测定系列标准溶液的

吸光值计算回归方程。

系列标准溶液的浓度和吸光值的对应关系见表 6。

一元线性回归方程: $A = 0.001\ 762c + 0.001\ 537$,式中: A 为吸光值; c 为标准溶液浓度,ng/mL。相关系数 0.999 670,测得质控样品中铅含量为 0.262 mg/L。

2.7 标准加入校正法

加基体改进剂 5 μL,灰化温度 1 100 ℃,原子化温

表 6 标准溶液浓度及吸光值

Table 6 Standard solution concentration and absorbance

名称	标准溶液浓度/(ng/mL)	吸光度
校正零点	0	0.001 35
校正标准 1	5	0.010 90
校正标准 2	10	0.019 14
校正标准 3	15	0.027 28
校正标准 4	20	0.037 71
校正标准 5	25	0.044 85

度 1 900 ℃,除残温度 2 450 ℃。测定系列标准溶液的吸光值计算回归方程。

系列标准溶液的浓度和吸光值的对应关系见表 7。

一元线性回归方程: $A = 0.001\ 754c + 0.010\ 962$,式中: A 为吸光值; c 为标准溶液浓度,ng/mL。相关系数 0.999 943。将系列浓度的标准溶液分别加入样品管中进行检测,扣除空白及对应的标准溶液空白,得样品中铅含量为 0.312 mg/L。

2.8 标准加入校正法

加基体改进剂 5 μL,灰化温度 1 100 ℃,原子化温度 1 900 ℃,除残温度 2 450 ℃。测定系列标准溶液的吸光值计算回归方程。

系列标准溶液的浓度和吸光值的对应关系见表 8。

表 7 标准加入法溶液浓度及吸光值

Table 7 Standard addition method solution concentration and absorbance

名称	吸光值 1	吸光值 2	平均吸光值	偏差/%	扣除样品空白后的吸光值	加入的铅标准溶液的浓度/(ng/mL)
样品空白	0.000 30	0.000 38	0.000 34			
0 管	0.011 35	0.011 86	0.011 61	4.3	0.011 27	0
1 管	0.020 58	0.020 52	0.020 55	0.3	0.020 21	5
2 管	0.029 41	0.028 84	0.029 13	2.0	0.028 79	10
3 管	0.038 39	0.038 02	0.038 21	1.0	0.037 87	15
4 管	0.047 11	0.046 15	0.046 63	2.1	0.046 29	20

表 8 标准加入法溶液浓度及吸光值

Table 8 Standard addition method solution concentration and absorbance

名称	吸光值 1	吸光值 2	吸光值 3	平均吸光值	偏差/%	扣除样品空白后的吸光值	加入的铅标准溶液的浓度/(ng/mL)
样品空白	0.000 65	0.000 56	0.000 30	0.000 50			
0 管	0.011 47	0.010 91	0.011 49	0.011 29	5.1	0.010 79	0
1 管	0.019 86	0.020 40		0.020 13	2.7	0.019 63	5
2 管	0.028 91	0.028 66		0.028 79	0.9	0.028 29	10
3 管	0.038 20	0.038 75		0.038 48	1.4	0.037 98	15

一元线性回归方程: $A = 0.001\ 804c + 0.010\ 635$,式中: A 为吸光值; c 为标准溶液浓度,ng/mL。相关系数 0.999 686,将系列浓度的标准溶液分别加入样品管中进行检测,扣除空白及对应的标准溶液空白,得样品中铅含量为 0.295 mg/L。

2.9 测试结果评价及数据分析

质控白酒样品铅含量的指定值 X 及标准差见表 9。

表 9 质控白酒样品的指定值及标准差

Table 9 Specified value and standard deviation of quality control liquor samples

测试项目	指定值 X /(mg/L)	标准差 δ
铅	0.301	0.019

质控样品铅含量测定结果的 Z 值及判定见表 10。

表 10 样品铅含量的 Z 值计算及判定Table 10 Calculation and determination of Z value of test results

基体改进剂/μL	灰化温度/℃	原子化温度/℃	除残温度/℃	校正法	样品铅含量 a /(mg/L)	Z 值	判定
0	600	1 700	2 450	标准曲线法	0.277	-1.3	满意
0	600	1 700	2 450	标准加入法	0.303	0.1	满意
4	1 100	1 900	2 450	标准曲线法	0.254	-2.5	可疑

续表 10 样品铅含量的 Z 值计算及判定
Continue table 10 Calculation and determination of Z value of test results

基体改进剂/ μL	灰化温度/ $^{\circ}\text{C}$	原子化温度/ $^{\circ}\text{C}$	除残温度/ $^{\circ}\text{C}$	校正法	样品铅含量 $a/(\text{mg/L})$	Z 值	判定
4	1 100	1 900	2 450	标准加入法	0.309	0.4	满意
4	1 100	1 900	2 450	标准加入法	0.327	1.4	满意
5	1 100	1 900	2 450	标准曲线法	0.262	-2.1	可疑
5	1 100	1 900	2 450	标准加入法	0.312	0.6	满意
5	1 100	1 900	2 450	标准加入法	0.295	-0.3	满意

采用标准曲线校正法测 No:QC-156A-3 (中食国实)测得白酒质控样品铅含量,其中两次为可疑;而采用标准加入校正法以消除白酒基体引入的干扰,测得白酒质控样品中铅含量判定结果均为满意。

2.10 石墨炉升温程序的比较

在相同条件下测样品消解定容液和浓度为 25 ng/mL

的铅标准溶液的吸光值,计算其比值。改变石墨炉的升温程序,测其比值及吸光值的精密度,以确定合适的升温程序。

吸光度比值及精密度结果见表 11。

试验结果表明,在基体改进剂加入量为 4 μL 或者 5 μL ,灰化温度为 1 100 $^{\circ}\text{C}$,原子化温度为 1 900 $^{\circ}\text{C}$,除

表 11 吸光度比值及精密度
Table 11 Absorbance ratio and precision

名称	基体改进剂/ μL	灰化温度/ $^{\circ}\text{C}$	原子化温度/ $^{\circ}\text{C}$	除残温度/ $^{\circ}\text{C}$	吸光度测试 1	吸光度测试 2	吸光度测试 3	相对标准偏差/%	吸光值之比
样品	3	1 100	1 900	2 450	0.019 20	0.018 96	0.018 95	1.6	0.431
铅溶液	3	1 100	1 900	2 450	0.042 65	0.044 47	0.044 43	2.4	
样品	4	1 100	1 900	2 450	0.019 27	0.019 37	0.019 33	0.3	0.426
铅溶液	4	1 100	1 900	2 450	0.045 01	0.045 60	0.045 60	0.8	
样品	5	1 100	1 900	2 450	0.020 45	0.020 03	0.020 61	1.5	0.443
铅溶液	5	1 100	1 900	2 450	0.045 70	0.046 74	0.045 53	1.4	
样品	0	600	1 700	2 450	0.026 83	0.025 38	0.027 71	4.4	0.427
铅溶液	0	600	1 700	2 450	0.062 57	0.062 17	0.063 42	1.0	
样品	0	600	1 700	2 450	0.028 74	0.027 56	0.028 58	2.3	0.447
铅溶液	0	600	1 700	2 450	0.062 90	0.063 45	0.063 46	0.5	

残温度为 2 450 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品与铅标准溶液结果的相对标准偏差更加稳定、吸光值之比更高。

2.11 其他物质的干扰

相比较而言,酯类物质的消解比一般其他类物质

的消解难度要大。清香型、浓香白酒中主要风味物质分别为乙酸乙酯和己酸乙酯。

加入了乙酸乙酯和己酸乙酯的质控样品溶液浓度及吸光值见表 12。

表 12 标准加入法溶液浓度及吸光值
Table 12 Standard addition method solution concentration and absorbance

名称	吸光值 1	吸光值 2	平均吸光值	偏差/%	扣除样品空白后的吸光值	加入的铅标准溶液的浓度/ (ng/mL)
样品空白	0.000 80	0.000 64	0.000 72			
0 管	0.015 42	0.015 00	0.015 21	2.8	0.014 49	0
1 管	0.026 75	0.025 99	0.026 37	2.9	0.025 65	5
2 管	0.038 41	0.038 61	0.038 52	0.5	0.037 80	10
3 管	0.049 91	0.050 88	0.050 40	1.9	0.049 68	15
4 管	0.062 01	0.061 44	0.061 73	0.9	0.061 01	20

一元线性回归方程: $A = 0.002\ 341c + 0.014\ 312$,式中: A 为吸光值; c 为标准溶液浓度,ng/mL。相关系数0.999 909,测得白酒质控样品中铅含量为0.306 mg/L,测试结果分析为满意。

结果显示,使用微波消解能将白酒中人为添加的酯类物质消解良好,同时采用石墨炉标准加入法测白酒铅含量,没有出现来自白酒中风味物质的干扰、结果可靠。

3 结论

石墨炉原子吸收光谱法测定白酒中铅含量,经过微波消解处理后,分别采用标准加入法和标准曲线校正法时,标准曲线校正法所测得白酒质控样中的铅含量比指定值低,结果有较大的偏离;采用标准加入校正法测定白酒质控样铅含量,测量值与指定值更接近。在实际检测运用中使用标准加入校正法测得结果更准确。在基体改进剂加入量为4 μ L或者5 μ L,灰化温度为1 100 $^{\circ}$ C,原子化温度为1 900 $^{\circ}$ C,除残温度为2 450 $^{\circ}$ C时,样品与铅标准溶液的试验结果相对标准偏差稳定、吸光值之比高。采用微波消解处理白酒质控样品,标准加入校正法进行测铅含量,能够排除来自白酒风味物质干扰及有效降低来自白酒基体的其他干扰,测量值与指定值更接近。

参考文献:

- [1] 曹会兰.铅对人类的危害及防治[J].渭南师范学院学报:综合版,2001,16(5): 53-55
- [2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 食品中铅的测定:GB 5009.12-2017[S].北京:中国标准出版社,2017: 1-4
- [3] 杨惠芬,李明元.食品卫生理化检验手册[M].北京:中国标准出版社,1997: 101-112
- [4] 邹学贤.分析化学[M].北京:人民卫生出版社,2000: 192-1334
- [5] 郝莉鹏,詹铭,郑嵘.开放式微波消解与干灰化法消解测量食品中铅的方法比较[J].理化检验:化学分册,2003,41(5): 278-279
- [6] 刘永康,戴猛.全血中铅的石墨炉原子吸收光谱测定方法改进[J].实用预防医学,2011,18(7): 1222-1224
- [7] 周勇义,谷学新,范国强,等.微波消解技术及其在分析化学中的应用[J].2004,29(2): 30-36
- [8] 郭防.钼作为基体改进剂在石墨炉原子吸收光谱法测定尿铅中的应用[J].中国医学创新,2013,10(7): 91-92
- [9] 陈忆文,彭谦,赵飞蓉.不同基体改进剂在石墨炉原子吸收法直接检测尿铅的应用研究[J].中国卫生检验杂志,2006,16(2): 177-178
- [10] 吴晓岚,马蓉,王艳.石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的铅——微波消解与电热板消解比较试验[J].西南农业学报,2005,21(3): 362-364
- [11] 崔明坤,姜峰阁.原子吸收光谱法测定酒中铅含量的测量不确定度评价[J].中国卫生检验杂志,2009,19(6): 1435-1436

收稿日期:2018-10-09

富强、民主、文明、和谐，
自由、平等、公正、法治，
爱国、敬业、诚信、友善。