

红酒中痕量元素分析方法研究

周 涛, 逯 海, 王 军, 周原晶, 李海峰

(中国计量科学研究院化学分析所, 北京 100013)

Determination of Trace Inorganic Elements in Red Wine

ZHOU Tao, LU Hai, WANG Jun, ZHOU Yuan-jing, LI Hai-feng

(Department of Chemistry, National Institute of Metrology, Beijing 100013, China)

Abstract: The contents of lead, iron, copper in red wine were determined by using ICP-MS, ICP-OES, and an authoritative measurement method-isotope dilution mass spectrometry (IDMS). The results indicated that it was not easy to achieve agreements with IDMS by using common methods. If using some methods, such as matrix matching and adding standards to reduce the inference of matrix, the results could be better. So it is necessary to use similar certified reference material to calibrate the method and correct the results when the complex matrix samples were measured.

Key words: isotopic dilution mass spectrometry; red wine; ICP-MS; ICP-OES

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-25-02

国家质量监督检验检疫总局和国家标准化管理委员会联合发布的 GB15037-2006《葡萄酒》强制性国家标准已于 2008 年 1 月 1 日起在生产领域开始实施。该标准与发酵酒卫生标准 GB2758-2005 对葡萄酒中若干金属元素给予了限量标准, 如铅 (Pb) $\leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、铁 (Fe) $\leq 8.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、铜 (Cu) $\leq 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。检测结果的准确依赖于检测方法和使用的标准物质, 目前国家检测标准中推荐使用无机元素水溶液标准。但鉴于葡萄酒中基体较为复杂, 含有大量盐和有机物, 使用相似基体的标准物质对测量结果进行校正更可靠、更具有溯源特性。

本研究采用同位素稀释质谱法 (IDMS)、等离子体质谱法 (ICP-MS)、等离子体光谱法 (ICP-OES) 和原子吸收光谱法 (AAS) 等多种方法对红酒样品中铅、铁、铜等元素的含量进行测定, 并将不同方法的测量结果进行比较。

1 实验部分

1.1 主要仪器设备

XP205 精密天平: 梅特勒-托利多公司产品, 最小分度为千分之一克; XS205 精密天平: 梅特勒-托利多公司产品, 最小分度为十万分之一克; 7500CE 型 ICP-QMS: 美国安捷伦公司产品; iCAP6000 型 ICP-OES: 美国赛默飞世尔公司产品; IsoProbe 型 MC-ICPMS: 英国 GV 公司产品。

1.2 主要试剂

红酒: 市场购买, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径的过滤膜减压抽滤后, 添加适量的铅水溶液, 电磁搅拌 8 h 后, 冷藏避光保存, 经检测, 其中含有大量的钾。BVIII 级硝酸经过二次蒸馏, Milli-Q 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 高纯水, 水中铅 (铁、铜) 标准物质, 铅 (铁、铜) 同位素标准物质。

1.3 样品化学前处理

所检测的红酒样品呈红褐色, 半透明, 采用天平称重适量取样, 蒸发至约 1 mL, 加入 2 mL 浓硝酸和 0.5 mL 双氧水, 在聚四氟乙烯小罐中密闭消解。消解后溶液为淡绿色透明状, 蒸至近干, 加入 2% HNO_3 稀释后待测。样品测量的流程空白与样品处理过程一致。

1.4 同位素稀释质谱法测量 Pb、Fe、Cu

根据 ICP-QMS 初步测量结果, 使用 ^{207}Pb 、 ^{57}Fe 、 ^{65}Cu 稀释剂采用权威测量方法——IDMS 法, 准确测量红酒样品中铅、铁、铜的含量。具体过程为: 首先使用 IDMS 方法标定 ^{207}Pb 、 ^{57}Fe 、 ^{65}Cu 稀释剂溶液, 求得稀释剂浓度; 将稀释剂加入到样品中, 溶解混合均匀后, 通过测量混合同位素丰度比 $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ 、 $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ 、 $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$, 求得样品中铅、铁、铜含量^[1]。

1.5 ICP-QMS 法测量 Pb、Fe

称取 2 g 红酒样品, 消解后加入适量的 Co 标准作为内标, 稀释后待测。分别取 Pb、Fe 单元素标准按比例混合, 加入适量 Co 作为内标, 并加入钾盐作为基体匹配, 稀释后配制成工作标准。使用 ICP-QMS 分别测量工作标准和样品, 计算得到红酒样品中 Pb、Fe 的含量。

1.6 ICP-OES 法测量 Pb、Fe、Cu

分别取 Pb、Fe、Cu 单元素标准溶液按比例混合后, 稀释配制成工作标准, 分别在 220、259.9、324.7 nm 处测量 Pb、Fe、Cu 的发射光谱强度。使用消解和不消解 2 种方式处理样品, 为减少基体的影响, 在标准溶液中加入钾盐进行基体匹配后, 测量 Pb、Fe 的含量。

因为红酒中铜含量较低, 采用 2 种方法测量: 样品不经稀释, 直接测量; 标准加入法, 向红酒样品中加入不同量的 Cu, 然后进行测量, 经曲线外推得到 Cu 的原始含量。

2 结果与讨论

2.1 测量结果

采用上述测量方法, 得到的红酒样品中铅、铁、铜等元素含量结果, 列于表 1。

2.2 流程空白

红酒样品中 Pb、Fe、Cu 含量均在 $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上, 实验中各元素取样总量均在几百 ng。整个实验的流程空白经检测, 只占各元素检测总量的 0.3% 以下, 对测量造成的影响较小。

2.3 基体干扰

为得到更加准确的结果, 采用多种方法来考察基体效应对测量结果的影响。从表 1 可以看出, 不消解或消解后直接测量, 结果存在一定的偏差, 应该是基体影响的原因; 使用基体匹配或标准加入等方法降低基体的影响后, 测量结果与 IDMS 方法结果一致性更好。

表 1 红酒样品中 Pb、Fe、Cu、Mn 测量结果

测量方法	方法描述	Pb	Fe	Cu
IDMS	ICP-QMS 测量 Pb、Cu	0.410 8±0.002 4	3.495±0.019	0.158 5±0.002 5
	MC-ICP-MS 测量 Fe			
ICP-QMS	Co 为内标, 基体匹配	0.407 1±0.004 8	3.517±0.060	—
	未消解, 稀释后测量	0.422 8±0.008 3	3.525±0.020	0.161 3±0.002 1
ICP-OES	消解后稀释测量	0.427±0.012	3.481±0.039	—
	基体匹配测量	0.404 0±0.008 9	3.502±0.023	—
	标准加入法	—	—	0.160 3±0.001 9

3 结论

测量基体样品中痕量元素含量时, 常规测量如果不采用降低基体干扰影响的方法, 测量结果会产生较大的偏差, 因此需要相似基体的标准物质进行方法验证和结果校正, 而相应的标准物质, 采用绝对方法或权威方法进行定值, 才能使结果更加准确可靠、更具有可溯源性。

参考文献:

- [1] 周 涛, 王 军, 逯 海, 等. 同位素稀释-多接收电感耦合等离子体质谱法测量国际比对红酒样品中铅的含量[J]. 同位素, 2007, 20(4): 174-177.