

ICP-MS法测定白酒中Mn和 毒理性元素的研究

聂西度¹, 符 靛^{2,*}

(1.湖南工学院,材料与化学工程学院,湖南衡阳 421002;

2.长江师范学院,化学化工学院,重庆涪陵 408100)

摘要:建立电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定白酒中Mn和9个毒理性元素含量的分析方法。白酒采用硝酸酸化并加入低浓度盐酸后测定了其中的Be、Cr、Mn、Ni、As、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb等元素,盐酸的加入有效地改善了样品溶液中元素的长时间稳定性,尤其是元素Hg和Sn。应用八极杆碰撞/反应池(ORS)技术有效地消除了盐酸的使用所带入的氯离子干扰以及其他质谱干扰,采用基体匹配并通过加入内标溶液有效地补偿样品传输的影响以及溶剂蒸发速率的差异,消除了基体所产生的影响。在选定的工作条件下,方法的线性关系良好,各元素的检出限为0.13~12.15 ng/L之间,相对标准偏差(RSD)在0.75%~3.48%之间,样品的加标回收率为93.80%~110.00%。该方法具有操作简单、快速、结果准确等特点,可用于白酒的质量控制和安全评价。

关键词:白酒,电感耦合等离子体质谱,Mn,毒理性元素,盐酸

Determination of Mn and toxic elements in Chinese spirits by inductively coupled plasma mass spectrometry

NIE Xi-du¹, FU Liang^{2,*}

(1.Department of Material and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China;

2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408100, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of Mn and nine toxic elements in Chinese spirits by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established. After acidifying in nitric acid and low concentration of hydrochloric acid, the elements including Be, Cr, Mn, Ni, As, Cd, Sn, Sb, Hg and Pb in Chinese spirits were measured by ICP-MS directly. The addition of low concentration of hydrochloric acid could improve the stability of elements, especially Hg and Sn, effectively. Octopole reaction system (ORS) was used to eliminate the interference of chlorine ion and other mass spectral interference. The matrix matching and the internal standard elements mixed solution (Li, Y, In and Bi) had compensated the difference of sample transfer efficiency and evaporation rate of solvent. Under the optimum condition, the method had good linear relation. The detection limit of the 10 elements was in the range of 0.13~12.15 ng/L, the RSD was 0.75%~3.48%, and the recovery of standard addition was 93.80%~110.00%. The method was simple and rapid with high precision and accuracy, and could be used in Chinese spirits quality control and safety estimations.

Key words: Chinese spirits; inductively coupled plasma mass spectrometry; manganese; toxic elements; hydrochloric acid

中图分类号: TS207.5+1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)20-0064-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.20.004

白酒是我国所特有的一类蒸馏酒,主要以粮食谷类为原料,经过多道工序酿制而成。由于原料来源和稀释用水的不同,酿造工艺和储存容器的差异,白酒在生产过程中不可避免地会引入无机杂质元素,其中毒理性杂质元素含量虽低但却严重威胁着人们

的身心健康^[1]。因此,为了确保白酒的饮用安全,严防毒理性元素超标,需要对白酒中的毒理性元素进行监测和控制,建立更加可靠、准确和灵敏的分析方法显得尤为重要。

有关酒中无机元素的测定已有大量文献报道,主

收稿日期: 2015-03-01

作者简介: 聂西度(1964-),男,博士,教授,主要从事无机质谱分析方法方面的研究与应用, E-mail: nxd1922@vip.sina.com。

* 通讯作者: 符靛(1987-),女,博士,主要从事质谱分析化学方面的研究与应用, E-mail: fuliang@vip.163.com。

基金项目: 湖南省教育厅重点科研项目(14A035); 重庆市教委重点科研项目(KJ1401209); 湖南省重点学科建设项目(湘教发[2011]76号)。

要分析手段包括原子吸收(AAS)法^[2-4]、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法^[5-7]和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[8-10],样品的预处理方法主要采用湿法消解和微波消解法^[11-12]。但采用上述方法对于白酒中毒理性元素的测定仍然面临着一些问题,白酒中毒理性元素的含量极低,AAS法和ICP-OES法的检出限难以达到检出要求;而湿法消解或微波消解法与直接酸化稀释法相比较,处理成本较高,操作复杂;部分毒理性元素(如Sn和Hg)在样品溶液中的稳定性差,虽然在测定过程中没有明确规定样品的稳定性,但确保样品的长时间稳定是白酒行业的普遍要求。基于以上这些问题,本文采用硝酸酸化白酒样品并加入少量盐酸后直接采用ICP-MS法进行测定,盐酸的加入较好地维持了所测元素的长时间稳定,采用碰撞/反应池(ORS)技术消除了由于盐酸使用所带入的氯离子形成的质谱干扰,建立了一种简单、快速、准确测定白酒中Be、Cr、Mn、Ni、As、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb等10个毒理性元素的新方法。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

Be、Cr、Mn、Ni、As、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb单元素标准溶液 1000 $\mu\text{g/mL}$,购自国家标准物质研究中心,使用时稀释;Li、Y、In、Bi单元素标准溶液 10 $\mu\text{g/mL}$,购自国家标准物质研究中心,使用时稀释成1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的内标混合溶液;Au单元素标准溶液 10 $\mu\text{g/mL}$,购自国家标准物质研究中心,使用时稀释成400 ng/mL ;硝酸、盐酸 为优级纯,均采用亚沸蒸馏提纯;实验用水 为Milli超纯水。

7500cx电感耦合等离子体质谱仪 美国Agilent公司;Milli-Q超纯水机 美国Millipore公司。

1.2 质谱工作条件

选用⁷Li、⁵⁹Co、⁸⁹Y、¹⁴⁰Ce、²⁰⁵Tl为调谐液(1 $\mu\text{g/L}$)优化ICP-MS仪器的工作条件,优化后质谱工作参数为:射频功率1550 W;采样深度8.0 mm;等离子气流速15.0 L/min;载气流速1.0 L/min;样品锥Ni;截取锥Ni;氦气流速5.0 mL/min。

1.3 同位素选择

按照丰度高、干扰少的同位素选择原则,实验确定各元素同位素为:⁹Be、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁶⁰Ni、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、¹²⁰Sn、¹²¹Sb、²⁰²Hg、²⁰⁸Pb。

1.4 实验方法

准确量取20 mL白酒样品于100 mL容量瓶中,用2%硝酸(v/v)+1%盐酸(v/v)(1:1)溶液定容,摇匀,同时做空白实验。内标元素采用系统的蠕动泵在线自动加入。

1.5 数据处理

采用 t 检验法进行对比数据的处理,采用仪器自带的软件进行质谱数据处理。

2 结果与讨论

2.1 样品的稳定性

氯离子具有很强的配位作用,能与许多金属离子形成稳定的配合物,加速了这些金属离子的释放

或在化学性质上更加稳定,因此可在样品溶液中加入低浓度的氯离子来维持样品溶液中金属离子的稳定。元素Hg具有很强的记忆效应,为了进一步改善Hg的稳定性,本实验在标准溶液和待测溶液中分别加入400 ng/mL 的Au标准溶液,使Hg与Au形成金汞齐,而在等离子体中,金汞齐很容易分解,不影响Hg的离子化效率。实验分别考察了加入1%的盐酸和未加盐酸的样品溶液放置3 d后各待测元素回收率的变化,以衡量低浓度盐酸的加入对样品稳定性的影响情况。图1结果显示,未加盐酸放置3 d后的样品溶液中部分元素的回收率偏低,加入盐酸后的样品溶液回收率显著地得到了改善,最为明显的是元素Sn和Hg,表明待测元素与盐酸中的氯离子形成了稳定的配合物,维持了样品中的各待测元素的长期稳定。

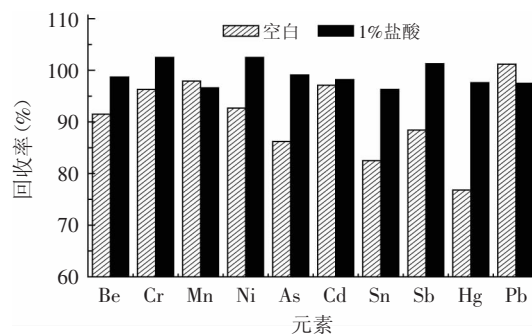


图1 低浓度盐酸对样品溶液的稳定性作用

Fig.1 Effects of low concentration hydrochloric acid on stability of sample solution

2.2 质谱干扰及消除

采用硝酸酸化白酒样品并加入低浓度的盐酸,主要存在以碳和氯化物基质形成的质谱干扰,在常规的ICP-MS测定模式(普通模式)下,Cr、Mn、Ni、As等4个元素的背景等效浓度(BEC)和检出限(DL)受到严重影响,本实验选择ORS技术中的氦碰撞模式来消除干扰。从表1可以看出,元素Cr在普通模式下,⁵²Cr和⁵³Cr的数据不一致,明显大于氦碰撞模式所获得的质谱数据,这是由于Cr的两个同位素受到了碳和氯化物基质的质谱干扰,采用氦碰撞模式所获得Cr的两个同位素的BEC值非常接近,表明采用氦碰撞模式完全消除了质谱干扰接近了背景水平。元素Mn、Ni和As选用氦碰撞模式较普通模式DL值和BEC值均得到了极大改善。而其余6个待测元素Be、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb所受质谱干扰较轻可忽略,实验选择普通模式进行测定。

2.3 基体效应

由于所测样品在预处理过程中没有进行消解,虽然进行了5倍稀释,但样品溶液中基体浓度仍然较高,测定时样品溶液与标准溶液在传输效率和溶剂的蒸发速率会存在差异从而产生基体效应。实验根据样品溶液中乙醇的浓度在配制标准溶液时加入相同浓度的乙醇进行基体匹配,同时基于有机溶剂的增敏效应补偿了元素As和Hg的电离增强效应,提高分析灵敏度^[13]。为进一步改善分析信号的稳定性,实

表1 干扰元素的背景等效浓度(BECs)和检出限(DLs)

Table 1 Background equivalent concentrations (BECs) and detection limits (DLs) of interference elements

元素	质量数	主要质谱干扰	质谱模式	DL (ng/L, n=11)	BEC (ng/L)
Cr	52	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}$	普通模式	7594.53	112758.07
			氦碰撞模式	12.15	16.39
Cr	53	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{OH}$, $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}$	普通模式	478.21	13852.80
			氦碰撞模式	10.29	13.62
Mn	55	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}$, $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^1\text{H}$, $^{23}\text{Na}^{16}\text{O}^2$, $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^1\text{H}$	普通模式	4.68	11.29
			氦碰撞模式	2.07	8.65
Ni	60	$^{23}\text{Na}^{36}\text{ArH}$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$, $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{59}\text{Co}^1\text{H}$	普通模式	5.23	15.17
			氦碰撞模式	2.69	10.20
As	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}$, $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}$, $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^2$	普通模式	14.73	91.85
			氦碰撞模式	0.64	1.36

验通过系统的蠕动泵在线加入1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的Li、Y、In、Bi内标混合溶液防止了分析信号的漂移,消除了基体效应。

2.4 标准曲线及检出限

选取各待测元素的标准溶液配制不同浓度梯度的系列标准混合溶液,按所确定的操作条件和实验步骤进行测定,系统自动给出各待测元素的标准工

表2 元素的线性范围、线性相关系数和检出限

Table 2 Linearity range, linear correlation coefficient and detection limits of the elements

元素	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)	线性方程	线性相关系数 (R^2)	检出限 (ng/L)
Be	0.00~10.00	$y=2.84\times 10^{-3}x+3.27\times 10^{-5}$	1.0000	0.13
Cr	0.00~100.00	$y=4.56\times 10^{-3}x+1.77\times 10^{-4}$	0.9999	12.15
Mn	0.00~500.00	$y=7.05\times 10^{-3}x+1.53\times 10^{-3}$	0.9999	2.07
Ni	0.00~50.00	$y=4.14\times 10^{-3}x-8.61\times 10^{-5}$	1.0000	2.59
As	0.00~50.00	$y=1.76\times 10^{-2}x+5.22\times 10^{-4}$	0.9998	0.64
Cd	0.00~50.00	$y=2.39\times 10^{-3}x-6.13\times 10^{-5}$	0.9999	0.81
Sn	0.00~50.00	$y=3.55\times 10^{-3}x-1.92\times 10^{-3}$	1.0000	1.95
Sb	0.00~50.00	$y=5.12\times 10^{-2}x+2.08\times 10^{-3}$	0.9998	1.21
Hg	0.00~50.00	$y=3.06\times 10^{-3}x+4.71\times 10^{-5}$	0.9999	0.44
Pb	0.00~50.00	$y=1.34\times 10^{-2}x+6.20\times 10^{-4}$	1.0000	0.76

表3 样品的分析结果

Table 3 Analytical results of samples

元素	样品A				样品B				样品C			
	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)	本底值 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	RSD (%)
Be	0.092	0.10	98.00	1.70	0.28	0.50	98.00	3.19	0.13	0.10	110.00	2.31
Cr	21.18	50.00	98.34	2.08	13.06	50.00	104.30	1.62	25.89	50.00	94.64	1.79
Mn	34.70	50.00	103.86	1.31	55.02	50.00	107.54	1.83	27.10	50.00	108.86	0.81
Ni	4.63	5.00	103.80	0.75	1.71	5.00	96.40	2.05	6.07	5.00	93.80	3.48
As	3.31	5.00	97.00	1.28	0.96	5.00	105.00	0.93	5.12	5.00	94.40	2.72
Cd	0.17	0.50	104.00	1.70	0.093	0.10	107.00	2.32	0.071	0.10	109.00	1.66
Sn	19.66	50.00	103.44	1.36	8.27	50.00	103.70	1.46	13.30	50.00	97.42	0.90
Sb	0.51	0.50	96.00	1.97	0.92	5.00	95.00	0.85	0.44	0.50	96.00	2.63
Hg	0.012	0.10	98.00	2.45	0.010	0.010	100.00	2.16	0.007	0.010	110.00	1.77
Pb	7.08	5.00	108.40	1.12	3.67	5.00	105.00	0.82	1.45	5.00	102.2	1.56

作曲线,10个毒理性元素的线性相关系数在0.9998~1.0000之间,方法的线性关系良好。采用标准空白溶液获得的检出限达到了ppt级,处于0.13~12.15 ng/L之间,见表2。

2.5 样品分析

分别对购买于大型超市的三个不同产地白酒(样品A、样品B、样品C)进行分析,每个样品均平行测定11次,计算各元素的相对标准偏差(RSD),考察方法的精密度;并对样品进行加标回收实验,计算各元素的回收率来验证方法的准确性,结果见表3。各元素的加标回收率为93.80%~110.00%,RSD在0.75%~3.48%之间,准确性和精密度均良好。遵照我国国家标准GB 2757-2012和GB 23545-2009对白酒中毒理性元素Mn和Pb的限量标准^[14-15],三个白酒样品中的Mn和Pb远远低于国家标准(Mn \leq 2000 $\mu\text{g/L}$ 、Pb \leq 200 $\mu\text{g/L}$),而其余8个毒理性元素目前尚没有国家标准,遵照我国国家标准GB 2762-2012对食品中污染物的限量标准^[16],8个毒理性元素均小于食品中的限量标准。

3 结论

建立了ICP-MS法准确测定白酒中Be、Cr、Mn、Ni、As、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb 10个毒理性元素的分析方法。采用硝酸酸化白酒样品简化了样品的预处理过

程,并通过在样品溶液中加入少量盐酸维持了样品溶液中元素的长时间稳定,针对样品溶液中的基质碳和氯化物对元素Cr、Mn、Ni、As所形成多原子离子质谱干扰,选择ORS技术的氦碰撞模式得到很好的消除,应用基体匹配并结合混合内标元素的使用校正了基体效应。该方法有助于简单、快速、灵敏地监控白酒中的毒性元素,具有较高的精密度和较好的准确性。

参考文献

- [1] 聂西度,符靛. ICP-MS法测定食品级二甲硅油中的As、Cd、Hg、Pb毒性元素[J]. 现代食品科技, 2014, 30(6): 229-232.
- [2] Lara R, Cerutti S, Salonia J A, et al. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES[J]. Food and Chemical Toxicology, 2005, 43(2): 293-297.
- [3] Seeger T S, Rosa F C, Bizzi CA, et al. Feasibility of dispersive liquid-liquid microextraction for extraction and preconcentration of Cu and Fe in red and white wine and determination by flame atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 105: 136-140.
- [4] Boschetti W, Borges A R, Duarte A T, et al. Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS[J]. Analytical Methods, 2014, 6(12): 4247-4256.
- [5] Selih V S, Sala M, Drgan V. Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia[J]. Food Chemistry, 2014, 153: 414-423.
- [6] Pan X D, Tang J, Chen Q, et al. Evaluation of direct sampling method for trace elements analysis in Chinese rice wine by ICP-OES[J]. European Food Research and Technology, 2013, 236(3): 531-535.
- [7] 万益群,潘凤琴,柳英霞,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定白酒中23种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(2): 499-503.
- [8] Coetzee P P, Steffens F E, Eiselen R J, et al. Multi-element analysis of south african wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(13): 5060-5066.
- [9] Geana I, Iordache A, Ionete R, et al. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2-3): 1125-1134.
- [10] Coetzee P P, van Jaarsveld F P, Vanhaecke F, et al. Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting[J]. Food Chemistry, 2014, 164: 485-492.
- [11] 张建,田志强,卢垣宇,等. 电感耦合等离子体质谱法检测白酒中28种元素[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 257-260.
- [12] 张艳红,李素琴,史斌斌,等. ICP-MS测定白酒中微量元素方法研究[J]. 酿酒, 2014, 41(4): 87-90.
- [13] Xie H L, Li Y J, Nie X D. Matrix effects and behaviors of elements in oxalic acid medium by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Chemistry Letter, 2006, 17(7): 945-948.
- [14] GB 2757-2012, 食品安全国家标准蒸馏酒及其配制酒[S].
- [15] GB 23545-2009, 白酒中锰的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法[S].
- [16] GB 2762-2012, 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].
- [17] 李志峰,聂军,陈义忠,等. 一种快速检测副溶血弧菌的PCR方法[J]. 解放军预防医学杂志, 2005, 22(6): 443-444.
- [18] 牟海津,李筠,包振民,等. 副溶血弧菌胞外产物对中国对虾的致病性分析[J]. 海洋与湖沼, 2000, 31(3): 273-280.
- [19] 宁喜斌,刘代新,张继伦. 副溶血性弧菌的致病性及其快速检测[J]. 微生物与感染, 2008, 3(1): 53-56.
- [20] 许斌福,林能锋,杨金先,等. 大黄鱼副溶血弧菌的分离,鉴定及致病力分析[J]. 福建农业学报, 2002, 17(3): 174-177.
- [21] 董传甫,林天龙,许斌福,等. 电泳和免疫印迹分析副溶血弧菌和溶藻弧菌主要外膜蛋白和多糖抗原[J]. 中国人兽共患病杂志, 2004, 20(7): 619-623.
- [22] 张金全,扈庆华,李连青. 副溶血弧菌的致病性及检测方法[J]. 分子诊断与治疗杂志, 2014(4): 274-278.
- [23] Taniguchi H, Hirano H, Kubomura S, et al. Comparison of the nucleotide sequences of the genes for the thermostable direct hemolysin and the thermolabile hemolysin from *Vibrio parahaemolyticus*[J]. Microbial pathogenesis, 1986, 1(5): 425-432.
- [24] DePaola A, Kaysner C A, Bowers J, et al. Environmental investigations of *Vibrio parahaemolyticus* in oysters after outbreaks in Washington, Texas, and New York (1997 and 1998)[J]. Applied and environmental microbiology, 2000, 66(11): 4649-4654.
- [25] 程晓艳,刘庆慧,黄健. 副溶血弧菌*tdh*基因LAMP检测技术的建立[J]. 中国食品学报, 2012, 12(8): 156-162.
- [26] 徐芊,孙晓红,赵勇,等. 副溶血弧菌LAMP检测方法的建立[J]. 中国生物工程杂志, 2007, 27(12): 66-72.
- [27] 祝儒刚. 海产品中致病性副溶血弧菌PCR快速检测体系建立及定量研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2011.
- [28] 刘琦,周德庆,柳淑芳,等. PCR快速检测水产品中副溶血性弧菌的方法研究[J]. 食品科学, 2009, 29(11): 490-493.

(上接第63页)

放军预防医学杂志, 2003, 21(1): 73-75.

- [14] 牟海津,李筠,包振民,等. 副溶血弧菌胞外产物对中国对虾的致病性分析[J]. 海洋与湖沼, 2000, 31(3): 273-280.
- [15] 宁喜斌,刘代新,张继伦. 副溶血性弧菌的致病性及其快速检测[J]. 微生物与感染, 2008, 3(1): 53-56.
- [16] 许斌福,林能锋,杨金先,等. 大黄鱼副溶血弧菌的分离,鉴定及致病力分析[J]. 福建农业学报, 2002, 17(3): 174-177.
- [17] 董传甫,林天龙,许斌福,等. 电泳和免疫印迹分析副溶血弧菌和溶藻弧菌主要外膜蛋白和多糖抗原[J]. 中国人兽共患病杂志, 2004, 20(7): 619-623.
- [18] 张金全,扈庆华,李连青. 副溶血弧菌的致病性及检测方法[J]. 分子诊断与治疗杂志, 2014(4): 274-278.
- [19] Taniguchi H, Hirano H, Kubomura S, et al. Comparison of the nucleotide sequences of the genes for the thermostable direct hemolysin and the thermolabile hemolysin from *Vibrio parahaemolyticus*[J]. Microbial pathogenesis, 1986, 1(5): 425-432.