

电感耦合等离子体质谱法检测进口清酒中 20种矿物元素

陈坤*, 于军强, 颜显辉, 张丽娜, 王萍, 孙国楠, 王赢男

(荣成出入境检验检疫局, 威海 264300)

摘要: **目的** 建立进口清酒中钠、镁、铝、钾、钙、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、锶、银、镉、钡、汞、铅 20 种元素的电感耦合等离子体质谱快速测定法。**方法** 以硝酸处理进口清酒样品, 通过超声排除产生的氮氧化物黄色气体, 再以超纯水稀释, 使用电感耦合等离子体质谱测定清酒中 20 种元素的含量。**结果** 实验回收率在 92.4%~109%之间, RSD 为 2.10%~5.92%, 检出限分别为: 钠、钙为 1.0 mg/L, 钾为 0.5 mg/L, 铝、镁、铁、锌为 0.1 mg/L, 钡为 0.05 mg/L, 铬、锰、钴、镍、铜、砷、硒、锶、银、镉、汞、铅为 0.01 mg/L, 线性范围分别为: 钠、钙为 3.0~200 mg/L, 钾为 1.5~200 mg/L, 铝、镁、铁和锌为 0.3~10.0 mg/L, 钡为 0.15~10.0 mg/L, 铬、锰、钴、镍、铜、砷、硒、锶、银、镉和铅为 0.03~10.0 mg/L, 汞为 0.03~0.20 mg/L。**结论** 该检测方法操作简便、快速、灵敏度高、重新性好, 适用于进口清酒样品的多元素同时检测。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 清酒; 矿物元素

Determination of 20 kinds of mineral elements in sake by inductively coupled plasma mass spectrometry

CHEN Kun*, YU Jun-Qiang, YAN Xian-Hui, ZHANG Li-Na, WANG Ping,
SUN Guo-Nan, WANG Ying-Nan

(Rongcheng Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Weihai 264300, China)

ABSTRACT: Objective To establish the inductively coupled plasma mass spectrometry method for determination of 20 kinds of elements in sake, including sodium, magnesium, aluminum, potassium, calcium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, arsenic, selenium, strontium, barium, cadmium, silver, mercury and lead. **Methods** Nitric acid was applied to dispose the sake, ultrasonic processing was used to remove the yellow gas of nitrogen oxides, and inductively coupled plasma mass spectrometry method was applied to determinate 20 kinds of elements in sake. **Results** The recovery rates were 92.4%~109% and the RSDs were 2.10%~5.92%. The detection limits of sodium and calcium were 1.0 mg/L, kalium was 0.5 mg/L, aluminum, magnesium, iron and zinc were 0.1 mg/L, barium was 0.05 mg/L, chromium, manganese, cobalt, nickel, copper, arsenic, selenium, strontium, silver, cadmium, mercury and lead were 0.01 mg/L, respectively. The linear ranges of sodium and calcium were 3.0~200 mg/L, kalium was 1.5~200 mg/L, aluminum, magnesium, iron and zinc were 0.3~10.0 mg/L, barium was 0.15~10.0 mg/L, chromium, manganese, cobalt, nickel, copper, arsenic, selenium, strontium, silver, cadmium, and lead were 0.03~10.0 mg/L, and mercury was 0.03~0.20 mg/L, respectively. **Conclusion** The established method is simple,

*通讯作者: 陈坤, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: chenkun_1314@sina.com

*Corresponding author: CHEN Kun, Engineer, Rongcheng Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.168, Guanhai Dong Road, Rongcheng, Weihai 264300, China. E-mail: chenkun_1314@sina.com

rapid, sensitive and accurate, and is suitable for the simultaneous detection of multielement in sake.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; sake; mineral element

1 引言

清酒,以大米和矿泉水为原料酿造,色泽呈淡黄色或无色,清亮透明,酒精含量在18%左右,含多种氨基酸、维生素,是营养丰富的饮料酒,在我国、日本、韩国均有一定的产业规模。日韩清酒近年来进入国内市场,进口量呈增长趋势。我国制定了相关卫生标准^[1-3]对酒类重金属的限量进行严格规范,酒类产品的饮用安全一直深受国内外消费者的关注^[4],此外,微量元素含量也是衡量酒类营养价值的重要指标,并且对于产地溯源具有重要意义^[5-9]。

近年来,以稀释法处理饮料、葡萄酒等样品,使用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)进行元素检测的方法已有研究^[8,9],但是,对清酒样品尚无相关研究。本研究采用硝酸直接稀释处理进口清酒样品,以超声赶酸,使用电感耦合等离子体质谱法快速检测多种微量元素和常量元素含量,以期对清酒的矿物元素含量和有害元素含量做初步调查。

2 材料与方法

2.1 试剂与仪器

2.1.1 材料与试剂

试验材料为日本进口的8种不同品牌的清酒。

硝酸(优级纯,德国默克公司);水(GB/T 6682规定的一级水);氩气(纯度99.99%,鑫能公司);多元素混合标准溶液、汞标准溶液、Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi内标溶液、⁷Li、⁸⁹Y、¹⁴⁰Ce、²⁰⁵Tl调谐溶液(10 μg/mL,美国安捷伦公司);钾钠钙镁混合标准溶液(100 μg/mL,国家一级标准物质,中国计量科学院)。

2.1.2 仪器与设备

电感耦合等离子体质谱(7700x,美国安捷伦公司);超纯水仪(Milli-Q,美国Millipore公司);超声波清洗仪(BK28-600,美国巴克公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

准确量取进口清酒1.0 mL,加入4.0 mL硝酸,反应产生大量棕色气体,敞口超声10 min后,再以超纯水定容至100 mL。本实验操作中均佩戴PE手套^[10]。

2.2.2 仪器条件

对清酒样品进行检测的仪器参数选择^[11]见表1。

2.2.3 样品测定

用1.0 ng/mL的调谐液进行调谐,使仪器性能达到表2参数要求^[12]。

表1 ICP-MS 仪器条件
Table 1 Instrument conditions of ICP-MS

射频功率	1550 W	雾化器	同心雾化器
炬管	石英管, 2.5 mm 中心通道	雾化器	同心雾化器
采样锥/截取锥	1.0/0.4 mm 镍锥	雾化室	石英双通道
等离子气体流量	15.0 L/min	载气流量	1.0 L/min
提升时间	45 s	稳定时间	45 s
采样深度	8 mm	样品提升速率	0.1 r/s
雾化室温度	2 °C	每峰测定点数	3

表2 ICP-MS 调谐参数
Table 2 Tuning parameters of ICP-MS

项目	范围
质量轴	⁷ Li: (7.0±0.1) amu; ⁸⁹ Y: (89.0±0.1) amu; ²⁰⁵ Tl: (205.0±0.1) amu
分辨率(at 10%)	0.65~0.80 amu
灵敏度(0.1 s, 10 ng/mL)	Li: 3000; Y: 10000; Tl: 6000
Oxide 氧化物(156/140)	2.0%
Doubly Charged(双电荷)	3.0%

编辑测定方法、选择待测元素同位素及所选用的内标元素。其中 Ge(72)作为质量数 23~82 各元素内标。In(115)作为质量数 114~137 各元素内标。Bi(209)作为质量数 202~238 各元素内标。

以 4%硝酸逐级稀释, 依次配制多种元素的混合标准曲线系列, 见表 3。

表 3 标准工作溶液的元素浓度
Table 3 Content of the standard solution

元素	标准系列质量浓度(ng/mL)						
混合溶液	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0	10.0
汞溶液	0.0	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0
钾钠钙镁	0.0	100	200	400	800	1600	2000

3 结果与分析

3.1 前处理条件

3.1.1 硝酸加入量的影响

考察了加入 1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 mL 硝酸对测定结果的影响, 结果表明, 硝酸含量为 1.0 mL 和 2.0 mL 时, 元素 As 的测定结果略有偏高, 疑为消解不完全导致的碳增敏效应; 此外, 硝酸浓度对实验结果无明显影响。在满足实验要求的情况下, 选择尽量少的硝酸加入量, 以降低试剂空白的影响, 并减少仪器的损耗。因此, 本实验选择硝酸加入量为 4.0 mL。

3.1.2 超声时间的影响^[13]

考察了超声时间为 2、4、8、10、20 min 对测定结果的影响。结果表明, 超声时间太短, 不能完全排除产生的氮氧化物黄色气体, 超声时间达到 10 min 时可以完全排除, 溶液澄清无色。因此, 本实验选择超声时间为 10 min。

3.2 干扰及消除^[14,15]

3.2.1 非质谱干扰及其排除

清酒溶液的黏度、表面张力和溶解性固体与校准溶液的差异会引起物理干扰。测定前进行酸化及稀释, 使酒精浓度低于 0.2%, 并在线加入 50 ng/mL 的内标溶液, 有效消除物理干扰。

3.2.2 质谱干扰及其排除

通过调整质谱仪的分辨率, 减少丰度较大的同位素产生的拖尾峰干扰; 使用氦模式, 通过使用碰撞反应池技术, 降低基体干扰背景; 编辑元素铅、镉、砷的干扰校正方程对测定结果进行校正, 见表 4。

3.3 检出限及线性范围

检测背景空白、标准工作曲线空白、标准工作曲线, 绘制标准曲线, 计算相关系数。对空白样品进行

11 次测定, 计算样品量为 1 mL, 定容体积为 100 mL 时的检出限, 详见表 5。线性范围分别为: 钠、钙为 3.0~200 mg/L, 钾为 1.5~200 mg/L, 铝、镁、铁和锌为 0.3~10.0 mg/L, 钡为 0.15~10.0 mg/L, 铬、锰、钴、镍、铜、砷、硒、锶、银、镉和铅为 0.03~10.0 mg/L, 汞为 0.03~0.20 mg/L。

表 4 干扰校正方程
Table 4 The correction equations

同位素	干扰校正方程
⁷⁵ As	$[^{75}\text{As}] = [75] - 3.127 \times [77] + 2.736 \times [82] - 2.76 \times [83]$
¹¹¹ Cd	$[^{111}\text{Cd}] = [111] - 1.073 \times [108] + 0.763976 \times [106]$
²⁰⁸ Pb	$[^{208}\text{Pb}] = [206] + [207] + [208]$

表 5 各元素的标准曲线相关系数及检出限
Table 5 The correlation coefficient of standard curve and detection limit of each element

元素	标准曲线	相关系数	检出限 (mg/L)
铝	$Y = 3.455E1X + 3.089E-2$	1.0000	0.1
铬	$Y = 1.341E3X + 1.108E-1$	1.0000	0.01
锰	$Y = 7.459E2X + 4.513E-2$	1.0000	0.01
铁	$Y = 1.146E3X + 2.095E0$	1.0000	0.1
钴	$Y = 2.048E3X + 4.717E-3$	1.0000	0.01
镍	$Y = 5.611E2X + 3.977E-2$	1.0000	0.01
铜	$Y = 1.421E3X + 2.789E0$	1.0000	0.01
锌	$Y = 2.312E2X + 1.772E-1$	0.9999	0.1
砷	$Y = 1.753E2X - 6.854E-4$	1.0000	0.01
硒	$Y = 6.012E0X + 4.163E-3$	0.9984	0.01
锶	$Y = 9.220E2X + 3.888E-2$	0.9991	0.01
银	$Y = 2.340E2X + 7.654E-5$	0.9994	0.01
镉	$Y = 2.340E2X + 7.654E-5$	1.0000	0.01
钡	$Y = 3.438E1X + 3.351E-5$	1.0000	0.05
汞	$Y = 1.511E1X + 3.531E-5$	0.9999	0.01
铅	$Y = 3.269E2X + 5.309E-2$	1.0000	0.01
钾	$Y = 9.245E1X + 7.196E0$	1.0000	0.5
钙	$Y = 2.730E1X + 1.784E-1$	0.9980	1.0
钠	$Y = 1.669E2X + 7.293E0$	1.0000	1.0
镁	$Y = 8.091E1X$	1.0000	0.1

GB2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[3]规定, 蒸馏酒的铅限量为 0.5 mg/L; 在 GB2762-2012

《食品安全国家标准 蒸馏酒及其配制酒》^[2]中,取消了锰元素的限量;香港食环署对液体产品的重金属限量规定为:铅<1 mg/kg, 砷<0.14 mg/kg, 汞<0.5 mg/kg。本方法的检出限均可满足上述卫生限量的检测。

3.4 精密度和回收率

以进口清酒为基质,添加混合标准溶液,使元素浓度为1、2、5 $\mu\text{g/mL}$,每个浓度做7个平行样,按照本文方法进行前处理及ICP-MS检测,并计算标准偏差和变异系数。

结果见表6,除钾钠钙元素在低浓度有个别异常值外,实验回收率在92.4%~109%之间,RSD为2.10%~5.92%之间。

3.5 检测结果

按照本方法检测8份进口清酒样品的元素含量,检测结果见表7。从检测结果可看出,各金属元素含量均低于国家相关卫生标准^[1-3]。各元素含量从高到低大致为钾>钙>钠>镁>锰>铁>锌>钡>锶>铜>镍,铅、镉、汞、砷、铬、铝、银、硒等元素含量极低、基本未检出。

表6 精密度和回收率($n=7$)
Table 6 The precision and recoveries ($n=7$)

元素	精密度(RSD, %)			回收率(%)		
	添加浓度 1 $\mu\text{g/mL}$	添加浓度 2 $\mu\text{g/mL}$	添加浓度 5 $\mu\text{g/mL}$	添加浓度 1 $\mu\text{g/mL}$	添加浓度 2 $\mu\text{g/mL}$	添加浓度 5 $\mu\text{g/mL}$
铝	3.34	4.92	4.76	102	103	99.0
铬	2.75	2.35	3.40	101	98.9	102
锰	2.40	2.19	3.07	102	98.9	97.1
铁	3.22	2.13	3.59	99.6	97.8	96.9
钴	2.77	2.67	3.59	105	102	104
镍	2.46	2.80	3.64	104	101	99.8
铜	2.80	2.10	2.92	108	105	106
锌	2.73	1.97	3.21	103	96.7	96.9
砷	3.35	1.90	3.75	103	101	98.9
硒	5.60	4.51	2.62	105	106	103
锶	2.81	2.36	2.54	101	98.3	97.6
银	3.80	2.80	1.05	96.3	99.2	97.5
钡	3.42	2.82	4.51	101	98.6	96.8
镉	2.83	2.36	4.52	103	101	102
汞	3.42	2.82	3.81	103	101	99.3
铅	2.99	2.62	4.14	101	98.7	99.4
钾	3.22	3.51	2.98	84.1	92.4	95.0
钙	2.95	2.15	3.27	89.6	99.5	101.5
钠	5.92	2.35	3.55	125	102	97.6
镁	3.48	2.92	3.46	90.1	91.6	102.6

表7 清酒样品元素含量(mg/L)
Table 7 Content of the elements in the sake samples (mg/L)

元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8
铝	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
铬	0.011	0.011	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.015
锰	0.91	3.57	1.90	1.93	1.44	2.07	0.99	1.92
铁	0.16	0.13	0.1	0.1	0.1	0.19	0.1	0.14

续表 7

元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8
钴	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
镍	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
铜	0.04	0.16	0.04	0.05	0.05	0.02	0.03	0.03
锌	1.62	1.43	0.83	1.34	0.94	2.24	0.67	0.75
砷	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01
硒	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
锶	0.09	0.08	0.07	0.06	0.12	0.07	0.11	0.06
银	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
钡	0.11	0.09	0.08	0.08	0.11	0.1	0.12	0.09
镉	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
汞	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
铅	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.011	<0.01	<0.01
钾	69.0	111	76.6	130	50.8	122	44.8	52.7
钙	26.4	37.3	25.3	25.3	35.7	26.9	31.0	25.6
钠	20.7	29.6	23.2	19.6	25.3	31.4	23.7	21.7
镁	11.3	5.15	5.73	7.16	13.5	14.5	5.12	4.07

4 结 论

本研究建立了硝酸稀释处理进口清酒样品、ICP-MS 检测钠、镁、铝、钾、钙、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、砷、硒、锶、银、镉、钡、汞、铅 20 种元素含量的分析方法, 对前处理条件、干扰消除、仪器参数进行了探讨和总结。

结果表明, 利用硝酸酸化、超声处理清酒样品, 以超纯水稀释后, 可以直接以 ICP-MS 快速检测清酒样品的 20 种元素, 方法操作简单、快速、灵敏、准确, 适用于进口清酒样品的多元素同时检测。

参考文献

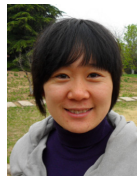
- [1] GB/T15038-2006 葡萄酒、果酒通用分析方法[S].
GB/T15038-2006 Analytical methods of wine and fruit-wine [S].
- [2] GB2757-2012 食品安全国家标准 蒸馏酒及其配制酒[S].
GB2757-2012 National food safety standard-Distilled liquor and its preparation[S].
- [3] GB2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2012 National food safety standard-Limits of contaminants in food [S].
- [4] 孟龙, 贺立东. 埃塞俄比亚产啤酒中重金属对当地人口健康影响的风险评估[J]. 中外酒业·啤酒科技, 2015, 10: 64-66
Meng L, He LD. Risk assessment of the impact of heavy metals on the health of the local population in Ethiopia [J]. Global Alcohol Ind Inf, 2015, 10: 64-66
- [5] 赵芳, 林立, 孙翔宇, 等. 基于稀土元素指纹分析识别葡萄酒原产地[J]. 现代食品科技, 2015, 31: 261-267.
Zhao F, Lin L, Sun XY, *et al.* Identification of wine origin based on rare earth element fingerprint [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, 10: 64-66
- [6] 谢贞建, 唐远谋, 黄小燕, 等. 四川不同产地浓香型白酒金属元素测定及主成分分析[J]. 酿酒科技, 2014, 11: 87-89, 93.
Xie ZJ, Tang YM, Huang XY, *et al.* Determination and PCA of Metallic Elements in Nongxiang Baijiu (Liquor) produced in different places in Sichuan [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2014, 11: 87-89, 93.
- [7] 王丙涛, 陈波, 涂小珂, 等. 葡萄酒中元素分布与其原产地关系的分类模型[J]. 食品科学 2014, 35(2): 213-216.
Wang BT, Chen B, Tu XK, *et al.* Classification model for wines based on elements distribution and geographical origin [J]. Food Sci, 2014, 35(2): 213-216 .
- [8] 陈国娟. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定碳酸饮料中的 5 种重金属元素[J]. 农业科技与装备, 2012, 11: 76-79.
Chen GJ. Determination of five heavy metal elements in sodas with ICP-MS [J]. Agric Sci Technol Equip, 2012, 11: 76-79.
- [9] 夏拥军, 张慧, 舒永兰, 等. 电感耦合等离子体-质谱法测定进口葡萄酒中的 18 种元素[J]. 食品与发酵科技, 2015, 03: 87-90.
Xia YJ, Zhang H, Shu YL, *et al.* Determination method of 18 metals in wine by ICP-MAS [J]. Food Ferment Technol, 2015, 03: 87-90.
- [10] 袁育林, 覃桂芳, 杜武杰, 等. 实验用手套对 Cu、Zn、Ca、Mg、Fe 元素检测的影响[J]. 广东微量元素科学, 2012, 19: 33-36.
Yuan YL, Tan GF, Du WJ, *et al.* Influence of experimental gloves on detection of Cu, Zn, Ca, Mg, Fe [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2012, 19:

- 33-36.
- [11] 杨李胜, 柯华南, 刘志鹏, 等. 应用 ICP-MS 测定市售红葡萄酒中重金属元素的含量[J]. 广东微量元素科学, 2013, 03: 10-12.
Yang LS, Ke HN, Liu ZP, *et al.* Application of ICP-MS to the detection of heavy elements in wine [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2013, 03: 10-12.
- [12] 叶萌祺, 岳田利, 高振鹏, 等. 基于 ICP-MS 法的苹果酒发酵过程矿质元素的动态分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 01: 229-233.
Ye MQ, Yue TL, Gao ZP, *et al.* Analysis of changes in minerals contents during cider fermentation process by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrosc Spect Anal, 2015, 01: 229-233.
- [13] 程铁轅, 夏于林, 张莹, 等. ICP-MS 测定保健酒中7种微量金属元素的含量[J]. 食品研究与开发, 2015, 12: 106-109.
Cheng TY, Xia YL, Zhang Y, *et al.* Determination of seven trace metal

elements in health care liquor by ICP-MS [J]. Food Res Dev, 2015, 12: 106-109.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



陈 坤, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: chenkun_1314@sina.com