

电感耦合等离子体质谱法测定白酒中锰含量

杨永利¹ 杜鹏飞¹ 吴卫宇¹ 邱 城² 严玉琴¹

(1.国家酒类及加工食品监督检查中心,四川 泸州 646000;2.农业部农产品质量监督检验测试中心,西藏 拉萨 850032)

摘要: 采用 ICP-MS 法和火焰原子吸收光谱法,分别测定白酒中锰的含量。结果发现 ICP-MS 法更为简便、快速、准确,方法回收率在 98.0 %~102.1 %之间,RSD 小于 1 %,结果较为理想。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 火焰原子吸收光谱法; 白酒; 锰

中图分类号:TS262.3;TS261.7;O65 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2011)11-0117-03

Study on the Determination of Manganese in Liquor by ICP-MS

YANG Yongli¹, DU Pengfei¹, WU Weiyu¹, QIU Cheng² and YAN yuqin¹

(1.National Wine and Processing Food Supervision Inspection Center, Luzhou, Sichuan 646000; 2.Agricultural Products Quality Supervision and Testing Center, Ministry of Agriculture, Lhasa, Tibet 850032,China)

Abstract: Mn ions concentration in liquor was measured by ICP-MS and FAAS respectively. The results suggested that ICP-MS was better (rapid, simple and accurate) with its recovery between 98.0 %~102.1 % and its RSD less than 1 %.

Key words: ICP-MS; flame atomic absorption spectrometry(FAAS); liquor; manganese

随着人们生活水平的不断提高,对白酒的品质要求也越来越高。锰是人体正常代谢必需的微量元素,但锰摄入过量则可引起中毒。锰在白酒中卫生标准含量不得超过 2 mg/L(以 Mn 计)^[1]。

据统计,2009 年中国白酒产量为 706.93 万 t,同比增长 23.8 %,工业产值 2000 亿元,同比增长 27.5 %。在白酒产量和消费量稳步增长的同时,人们对白酒品质的要求也越来越高。因此,快速准确地检测白酒中锰的含量不仅有利于对白酒品质的控制,也便于提高白酒的生产效率。目前,锰含量的检测方法主要有原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法等^[2]。电感耦合等离子体质谱法是一种灵敏度很高的元素含量检测方法,其锰的最低检测质量浓度为 0.06 $\mu\text{g/L}$ 。笔者利用电感耦合等离子体质谱法和火焰原子吸收光谱法对白酒中的锰进行检测,测定了白酒中锰的含量,并进行了对比分析。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大米粉标物(GBW10010),国家标物中心提供;白酒样品,四川省质量技术监督局提供。

1.2 仪器与主要试剂

1.2.1 仪器设备

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),珀金埃默尔公

司;ZEEnit-700 原子吸收光谱仪,德国耶拿公司;锰空心阴极灯(国产),可调式电热板;通风橱、空压机、水浴锅、蒸发皿,氩气(99.99 %),乙炔。所有玻璃仪器均需以硫酸-重铬酸钾洗液浸泡数小时,再用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

1.2.2 主要试剂

锰标准液:锰标准储备液 1000 mg/L(由国家标物中心提供);用 1 %的硝酸逐级稀释成 100 mg/L 的锰标准使用液;

高氯酸(HClO_4): $\rho=1.67 \text{ g/mL}$,优级纯试剂;

硝酸(HNO_3): $\rho=1.42 \text{ g/mL}$,优级纯;

试验用水均为二次去离子水,电阻率为 18~18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 火焰原子吸收光谱法工作条件

波长为 279.5 nm,光谱通带宽度 0.5 nm,燃烧头高度 7.0 cm,灯电流 5.0 mA,氘灯背景校正,连续读数方式。火焰原子吸收光谱法测定操作参数,结果见表 1。

表1 火焰原子吸收光谱法测定参数

元素	光源	火焰	气体流量(L/min)
锰	紫外	(空气-乙炔)	1.1

1.3.2 ICP-MS 法工作条件

入射功率:1200 W;雾化器流量:0.85 L/min;冷却气

收稿日期:2011-05-09; 修回日期 2011-08-23

作者简介:杨永利(1982-),男,研究实习生,主要从事酒类产品检测分析方面研究。

流量:15.00 L/min;辅助气流量:1.20 L/min;采样锥孔径:1.0 mm;扫描方式:跳峰。ICP-MS 法测定参数见表 2。

表2 ICP-MS法测定参数

积分时间(s)	扫描次数	采样深度(mm)	截取锥孔径(mm)
0.5	40	0.8	0.7

1.4 样品分析方法

1.4.1 样品前处理方法

火焰原子吸收光谱法:准确吸取酒样 5.00 mL 于 150 mL 三角瓶中,再加入 16 mL 硝酸及 4 mL 高氯酸,上盖表面皿。置于电热板上加热消化,直至无色透明为止,加几毫升去离子水,继续加热以除去多余硝酸,待三角瓶中的液体接近 2~3 mL 时,取下冷却。用 1% 的硝酸洗涤并转移至 25 mL 容量瓶中定容,混匀待测;同时作试剂空白,样品做 3 个重复。

ICP-MS 法:准确吸取酒样 5.00 mL 于 50 mL 蒸发皿中,100 °C 水浴蒸干。蒸干后,加入 1% 硝酸 10 mL,超声波超声 5 min,使其充分溶解。再将充分溶解的样液用 1% 硝酸稀释 100 倍,混匀待测;同时作试剂空白;样品做 3 个重复。

1.4.2 样品测定方法

分别精确吸取 100 mg/L 锰标准使用液 0.0 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、8.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 1% 的硝酸依次稀释配制成 0.0、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L、8.0 mg/L 锰标准系列工作液。用火焰原子吸收光谱法测定标准系列工作液的吸光度值,仪器系统自动绘制工作曲线;在测定完标准曲线后,用测定标准系列的操作条件自动进行样品和空白对照溶液测定;根据标准曲线和试液吸光度及稀释倍数计算出样品中的锰含量。

用 1% 硝酸将锰标准使用液稀释成 0.0、1.0 μg/L、2.0 μg/L、4.0 μg/L、10.0 μg/L、15.0 μg/L、20.0 μg/L 6 个标准系列工作液。按所设工作条件,用 ICP-MS 法分别测定锰标准工作液和样品,根据标准工作曲线和试样稀释倍数计算出样品中的锰含量。

2 结果与分析

2.1 工作曲线

使用火焰原子光谱法对含量在 0~8.0 mg/L 范围内的锰标准系列工作液进行了测定,以锰浓度(X)为横坐标,吸光度(Y)为纵坐标作图。通过线性拟合得到工作曲线方程: $Y=0.1192X+0.0149$,相关系数为 0.999435。符合仪器规定的相关系数要求范围,特征浓度为:0.03235 mg/L。锰标准溶液工作曲线(火焰)见图 1。

使用 ICP-MS 法对含量在 0~20 μg/L 范围内的锰

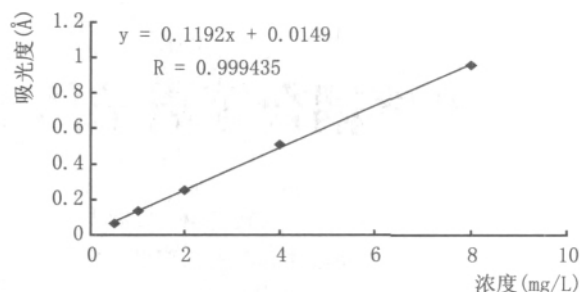


图1 锰标准溶液工作曲线(火焰)

标准系列工作溶液进行测定,以响应值(Y)为纵坐标,锰浓度(X)为横坐标作图。用一般线性拟合得到工作曲线为: $Y=14069.161X+1955.163$,相关系数为:0.999953。试验表明,锰在 ICP-MS 法测定下,标准曲线在 0~20 μg/L 范围内有很好的线性关系。工作曲线见图 2。

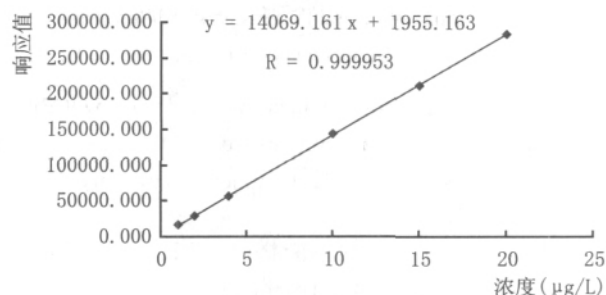


图2 锰标准溶液工作曲线(ICP-MS)

以上两种方法所得的工作曲线相比较而言,ICP-MS 比火焰原子吸收光谱法具有更好的线性相关性,同时也具有较宽的线性范围和更高的灵敏度。

2.2 样品的测定

2.2.1 精密度测定

在各自工作曲线测定的最佳实验条件下,对同一样品 3 个平行样品试液中的锰含量重复测定 3 次,测定结果见表 3、表 4。

表3 平行样品中锰的重复测定

方法	编号	测定值(mg/L)	平均值(mg/L)	相对标准偏差(%)
ICP-MS	1	2.0486 2.0537 2.0549	2.0524	0.2
	2	2.0283 2.0489 2.0398	2.0390	0.5
	3	2.0461 2.0239 2.0446	2.0382	0.6
FAAS	1	2.0284 2.1689 2.1297	2.1090	3.4
	2	2.0135 2.1646 2.0889	2.0890	3.6
	3	2.4185 2.2423 2.3952	2.3520	4.1

由表 3 可以看出,对白酒中锰的测定,ICP-MS 平行重复试验的相对标准偏差(RSD)均小于 1%,火焰原子吸收光谱法的相对标准偏差(RSD)则在 3.4~4.1 之间。从表 4 可以看出,ICP-MS 测得白酒中的锰含量分别为

表4 样品的测定结果

方法	编号	测定值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
ICP-MS	1	2.0524	2.0432	0.4
	2	2.0390		
	3	2.0382		
FAAS	1	2.1090	2.1833	6.7
	2	2.0890		
	3	2.3520		

2.0524 mg/L、2.0390 mg/L 和 2.0382 mg/L, 平均值为 2.0432 mg/L, RSD 为 0.4%; 火焰原子吸收光谱法测得白酒中的锰含量分别为 2.1090 mg/L、2.0890 mg/L 和 2.3520 mg/L, 平均值 2.1833 mg/L, RSD 为 6.7%。由上可知, ICP-MS 测得锰的 RSD 小于火焰原子吸收光谱法的 RSD, 同时 ICP-MS 法在白酒 3 次独立测定中任意两次的测定结果的绝对差值都不超过算数平均值的 10%, 符合 GB/T 23545—2009 中精密度规定范围。

2.2.2 ICP-MS 回收率测定

取适量白酒样品, 于试样开始处理前加入一定量的锰标准品, 加标浓度分别为 1.000 mg/L、2.000 mg/L, 前处理后测定锰含量, 结果见表 5。从表 5 可以看出, 不同添加浓度的回收率在 98.0%~102.1% 之间, 该法回收率高, 测定结果比较准确。

表5 回收试验结果

编号	加标浓度 (mg/L)	白酒中锰测定值 (mg/L)	实测浓度 (mg/L)	回收率 (%)
1	1.000	2.0432	3.0232	98.0
2	1.000		3.0452	100.2
3	1.000		3.0353	99.2
1	2.000	2.0432	4.0852	102.1
2	2.000		4.0645	101.1
3	2.000		4.0153	98.6

2.2.3 标准物质测定

在相同实验条件下, 对标物 GBW10010(大米粉)进行测定, 结果见表 6。3 次独立测定结果都在参考值范围内, 其平均值更接近标准值 17 mg/kg, 表明本试验方法对白酒中锰的测定更加准确、可靠。

表6 标准物质GBW10010测定结果

编号	参考值 (mg/Kg)	测定值 (mg/Kg)	平均值 (mg/Kg)	相对标准偏差 (%)
1	17±1	16.6	16.9	1.8
2		17.2		
3		16.8		

从本方法的精密度、回收率以及标准物质测定的试验可以看出, 平行试验的相对标准偏差小于 2%, 加标回收率在 98.0%~102.1% 之间。说明本方法具有较高的精密度和回收率, 标物 GBW10010 的测定结果与参考值 17 mg/kg±1 mg/kg 相符合, 能满足样品分析要求。

3 讨论

白酒中的锰是国家标准卫生指标的强检项目, GB/T5009.48—2003《蒸馏酒与配制酒卫生标准分析方法》中锰的测定采用了 GB/T5009.90—2003《食品中铁、镁、锰的测定》。本法是针对所有食品标准, 此标准中对样品采用的是湿法消解。而在 GB/T 23545—2009《电感耦合等离子体原子发射光谱法对白酒中锰的测定》标准中, 样品主要也是采用湿法消解。本试验中火焰原子吸收光谱法就是采用国标中的湿法消解。ICP-MS 法中对白酒样品的前处理并未进行消解, 而只是赶掉酒精及部分有机物, 相对国标中湿法消解而言, 此法简便、快速, 节约了大量的时间和试剂, 减少了大量的环境污染(湿法消解中用到大量的硝酸与高氯酸), 同时也大大降低了测定过程中的背景干扰。再者, 由于前处理时间较短, 也大大减少了白酒中锰的损失, 使结果更加准确、可靠。

通过本实验, 说明 ICP-MS 方法与火焰原子吸收光谱法检测白酒中的锰含量具有比较一致的结果。但 ICP-MS 法前处理较简单, 灵敏度、回收率更高, 方法准确可靠, 可作为白酒中锰的快速检测方法, 能满足大批量样品的检测。

参考文献:

- [1] GB/T 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].
- [2] 黄艳梅, 万春环.白酒中锰的测定[J].酿酒, 2001(3): 29-30.

台湾金门高粱酒郑州店开业

本刊讯 据《华夏酒报》报道 2011 年 10 月 18 日, 台湾金门高粱酒郑州商城路旗舰店正式登陆河南郑州。

据了解, 金门酒厂始于 1952 年 9 月, 创建于台湾金门, 生产清香型金门高粱酒, 拥有台湾市场 80% 的份额, 年营业额约计 26 亿元人民币, 堪称宝岛第一白酒。

据该酒郑州总经销商介绍, 金门高粱酒于 2005 年取得国家工商行政管理总局商标局颁发的“金门高粱酒”商标注册证书, 2007 年取得中国食品工业协会白酒专业委员会颁发的“纯粮固态发酵白酒”证书, 2010 年获得“中国驰名商标”, 2010 年 1 月进驻河南郑州。(肖满平文 小小荐)

来源 华夏酒报 2011-10-24