

电感耦合等离子体质谱法测定果酒中微量元素的含量

罗晓茵, 叶嘉荣, 郭新东, 任露陆, 罗海英, 吴玉銮

(广州市质量监督检测研究院 国家加工食品质量监督检验中心(广州), 广州市食品安全检测技术重点实验室, 广州市食品安全风险动态监测与预警研究中心, 广东广州 510110)

摘要: 建立了果酒中钠、钾、钙等21种微量元素电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定的分析方法。样品经微波消解后用ICP-MS进行分析。优化实验条件下, 21种元素的线性范围为0~10 μg/mL, 线性关系良好, 相关系数均大于0.999, 方法的检出限为0.020~5.331 ng/mL, 相对标准偏差(n=6)为0.6%~4.8%, 添加水平为0.001~3000 μg/g时, 果酒样品中的21种元素平均加标回收率为89.7%~112%。方法具有简单、快速和准确的特点, 是一种简便、快速分析果酒中无机元素的方法。

关键词: 微量元素; 果酒; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法

文章编号: 1673-9078(2012)6-712-715

Determination of Trace Elements in Fruit Wine by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LUO Xiao-yin, YE Jia-rong, GUO Xin-dong, REN Lu-lu, LUO Hai-ying, WU Yu-luan

(Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, National Centre for Quality Supervision and Testing of Processed Food (Guangzhou), Guangzhou City Key Laboratory of Detection Technology for Food Safety, Guangzhou City Research Center of Risk Dynamic Detection and Early Warning for Food Safety, Guangzhou Guangdong 510110, China)

Abstract: A method was established to determination of 21 trace elements in fruit wine. After microwave digestion, the samples were determined directly by inductively coupled plasma mass spectrometry. Under the optimal conditions, the calibration curves for 21 metal elements were linear in the range of 0~10 μg/mL with correlation coefficients more than 0.999. The quantization limit of the method were ranged from 0.010 ng/g to 3.911 ng/g with RSD of 0.59%~4.16% (n=6). The mean recoveries of 21 metal elements from spiked samples at the spiking levels of 0.001~3000 μg/g were ranged from 89.7% to 112%. The proposed method is fast, simple, sensitive and accurate, which can meet the demand for determining 19 metal elements in fruit wine.

Key words: trace elements; fruit wine; microwave digestion; ICP-MS

果酒是以水果为原料, 经酵母发酵酿制而成的一类低度酒精饮料。利用各类水果酿造口味不同, 风味各异的果酒在我国已有悠久的历史。由于水果含有大量的糖类物质、有机酸、维生素、矿物质等营养物质, 所以利用水果酿造果酒以满足不同品位、不同嗜好的消费者需求已成为必然^[1~3]。因此, 建立简便、准确、灵敏的测定方法检测果酒中的微量元素含量, 可以为营养学、医学、环境科学的研究提供有用的信息。

用于果酒中矿质元素分析的方法主要有火焰原子吸收光谱技术、离子体炬原子发射光谱法和电感耦合

等离子体质谱仪法^[4~9]。电感耦合等离子体质谱仪法以其灵敏度高、检出限低、线性范围宽、抗干扰能力好、谱线简单及可进行多元素分析等优点, 迅速成为应用十分广泛的元素分析技术^[10~11]。本文采用微波消解样品, 建立了电感耦合等离子体质谱仪法技术同时测定果酒中21种微量元素的分析方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

Agilent 7500cx 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); Ethos Touch Control 微波消解系统(美国 Milestone 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Co、Ni、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba 和 Pb 单元素标准溶液浓度均为 1000 mg/L(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)、Sn 标准溶液浓度为 500 mg/L(国家

收稿日期: 2012-03-13

基金项目: 广州市科技计划项目(广州市食品安全检测技术重点实验室 [2011]233-34)

作者简介: 罗晓茵(1980-), 女, 工程师, 主要从事食品安全方面的研究

通讯作者: 郭新东(1976-), 男, 博士, 主要从事食品营养与安全方面的研究

钢铁材料测试中心钢铁研究总院);质谱调谐液:Li (7)、Co (59)、Y (89)、Ce (140)、Tl (205)浓度均为 0.01 g/L (美国 Agilent 公司);内标溶液为 Li (6)、Sc (45)、Ge (72)、Y (89)、In (115)、Tb (159)、Bi (209)浓度为 0.001 g/L (美国 Agilent 公司);硝酸 (HNO₃, 优级纯);双氧水 (H₂O₂, 30%);水为 18.3 MΩ 去离子水;测试样品购于本地超市。

本实验所有的玻璃仪器及聚四氟乙烯消解罐在使用前分别用盐酸 (1+1, V+V)、硝酸 (1+1, V+V) 浸泡 1 h, 再用超纯水彻底冲洗干净后使用。

1.2 仪器工作条件

本实验探讨了电感耦合等离子体质谱仪测定各元素的最佳仪器条件, 经调谐后的仪器参数设置如表 1 所示。

表1 ICP-MS的主要工作参数

工作参数	设定值
射频功率/W	1500
冷却气流量(LOX)/(L/min)	15.0
载气流量(LOX)/(L/min)	0.60
补偿气流量(LOX)/(L/min)	0.50
雾化室温度/°C	2
采样锥和截取锥	镍
氧化物	<2%
双电荷	<3%
八极杆反应池模式	氦气

1.3 样品前处理

称取混匀后样品约 2 mL 于聚四氟乙烯加压溶样罐中, 加 5 mL 浓硝酸和 2 mL 30% 的双氧水溶液, 轻轻晃动消解罐, 然后滴入约 2 mL 高纯水, 分档功率微波消解。微波消解条件为: 5 min 内由室温升到 120 °C, 并在此温度保持 3 min, 然后在 8 min 内继续升温到 220 °C, 并在此温度下保持 15 min 至消解结束。试样消化完全后, 自然冷却。转移至 25 mL 容量瓶中, 用高纯水定容。同步做空白实验。

1.4 测定

用 2% HNO₃ 将单标溶液配制成混合标准系列溶液, 其中 Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Zn 浓度为 0、0.05、0.1、1、5、10 μg/mL, Cr、Mn、Cu、Co、Ni、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sn、Ba、Sb、Pb 浓度为 0、2、5、10、20、50、100 ng/mL。样品经消化定容后, 按表 1 的条件进行测定, 采用标准曲线法定量, 用混合内标校正基体干扰和仪器漂移。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的优化

用 1.0 ng/mL 的 Sc、Ge、Y、In、Tb 和 Bi 调试仪器, 观察灵敏度、调 P/A 因子, 符合要求后, 保存调谐参数。仪器操作条件参数列于表 1。

2.2 干扰的消除

在 ICP-MS 分析中存在同质异位素、多原子离子、氧化物、双电荷等干扰, 本实验采用 EPA-2008 方法推荐的干扰校正公式消除同质异位素, 优化等离子体调谐条件和屏蔽消除干扰消除氧化物等手段消除多原子离子和双电荷等的干扰, 在选择测量的同位素时尽量选择干扰小的同位素。同时通过在线加入内标液来消除由等离子体离子化温度、雾化效应、在采样锥接口和离子透镜处的空间电荷效应等因素引起的其它非质谱干扰, 实验引入内标元素 Sc、Ge、Y、In、Tb 和 Bi 来监测和校正测定过程信号短期和长期的漂移, 并可对测试元素及一般的基体效应进行校准 (见表 2)。

2.3 方法检出限及线性范围

表2 方法的线性关系、检出限和精密度

Table 2 Detection limit, correlation and RSD for trace elements in fruit wine by ICP-MS

元素	内标元素	线性范围/(μg/L)	相关系数	检出限/(ng/mL)	RSD/%
²³ Na	⁴⁵ Sc	0~10000	0.9993	5.331	1.2
²⁴ Mg	⁴⁵ Sc	0~1000	0.9999	3.225	1.8
²⁷ Al	⁴⁵ Sc	0~1000	0.9998	0.203	0.6
³⁹ K	⁴⁵ Sc	0~1000	1.0000	6.187	3.5
⁴⁴ Ca	⁴⁵ Sc	0~1000	0.9996	4.327	1.9
⁵² Cr	⁴⁵ Sc	0~100	0.9999	0.035	1.3
⁵⁵ Mn	⁴⁵ Sc	0~100	0.9997	0.041	3.3
⁵⁶ Fe	⁴⁵ Sc	0~1000	0.9998	0.452	4.7
⁵⁹ Co	⁴⁵ Sc	0~100	0.9999	0.020	1.6
⁶⁰ Ni	⁴⁵ Sc	0~100	1.0000	0.030	3.7
⁶³ Cu	⁴⁵ Sc	0~100	1.0000	0.077	0.9
⁶⁶ Zn	⁷² Ge	0~1000	0.9997	0.061	0.8
⁷⁵ As	⁷² Ge	0~100	0.9999	0.057	3.8
⁸² Se	⁷² Ge	0~100	0.9999	0.115	4.8
⁸⁸ Sr	⁸⁹ Y	0~100	1.0000	0.025	2.1
⁹⁵ Mo	¹¹⁵ In	0~100	0.9990	0.017	2.5
¹¹¹ Cd	¹¹⁵ In	0~100	0.9999	0.045	0.8
¹¹⁸ Sn	¹¹⁵ In	0~100	0.9991	0.047	2.7
¹²¹ Sb	¹¹⁵ In	0~100	0.9994	0.061	4.4
¹³⁷ Ba	¹¹⁵ In	0~100	0.9997	0.035	1.7
²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	0~100	0.9998	0.037	2.3

根据果酒样品中各元素的含量, 选用合适的元素浓度区间绘制标准曲线, 其线性相关系数为

0.9990~1.0000, 线性关系良好。取 11 次平行测定消化空白液的结果, 计算方法的检出限, 结果见表 2。由表 2 可知, 该方法对各元素的检出限在 0.020 ng/mL~6.187 ng/mL, 表明该方法具有较高的灵敏度。对同一样品连续测定 6 次, 计算方法的相对标准偏差 (RSD)。由表 2 可见, 各元素的相对标准偏差在 0.6~4.8% 之间。表明方法有较高的精密度, 重现性好。

2.4 方法的回收率

为了验证方法的准确性和可靠性, 对样品进行加标回收实验。取一样品加入一定量的各元素标准溶液 (各元素添加量见表 3), 处理方法同 1.3, 测定溶液中各元素的含量, 计算回收率。从表 3 可知, 各元素的加标回收率在 89.7%~112%, 表明所建立的方法准确、可靠, 能满足果酒中 21 种元素的定量分析要求。

表3 样品的加标回收率

Table 3 Recoveries of spiked samples for trace elements in fruit wine by ICP-MS

元素	测定值 ($\mu\text{g/g}$)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	回收 率/%	加标 ($\mu\text{g/g}$)	回收 率/%	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	回收 率/%
Na	36.3	15	90.3	30	92.2	60	93.2
Mg	119.5	50	105	100	107	200	98.7
Al	0.857	0.5	91.2	1.0	92.8	2.0	94.6
K	1480	700	96.7	1500	95.4	3000	98.5
Ca	117.4	60	103	120	100	250	96.9
Cr	0.156	0.8	98.4	1.5	95.3	3.0	102
Mn	1.707	0.8	91.6	1.5	93.7	3.0	94.2
Fe	2.089	1.0	93.4	2.0	92.2	4.0	96.4
Co	0.008	0.004	103	0.01	98.7	0.02	94.7
Ni	0.144	0.08	98.3	0.15	93.6	0.3	95.5
Cu	0.03	0.015	99.4	0.03	95.3	0.06	94.4
Zn	1.161	0.5	112	1.0	106	2.0	104
As	0.009	0.005	94.7	1.0	98.6	2.0	100
Se	ND	0.001	110	0.002	103	0.004	106
Sr	0.288	0.15	99.7	0.3	93.2	0.6	96.7
Mo	0.067	0.03	93.4	0.06	90.8	0.12	94.8
Cd	0.001	0.001	100	0.002	96.3	0.004	95.4
Sn	0.007	0.003	105	0.006	105	0.012	103
Sb	ND	0.001	90.6	0.002	93.4	0.004	96.7
Ba	0.27	0.15	103	0.3	102	0.6	108
Pb	0.029	0.015	89.7	0.03	93.7	0.06	95.2

ND: Not detected.

2.5 标准物质的分析

为了验证本方法的准确性, 对苹果标准物质 (GBW10019) 进行了测定, 分析结果见表 4, 从表 4 中可以看出测定结果和证书值相符。

表4 苹果标准物质 (GBW10019) 中19中金属元素测定结果 (n=4)

Table 4 The results of seven elements in apple (GBW10019)

元素	证书值/ $(\mu\text{g/g})$	测定值/ $(\mu\text{g/g})$	准确度/%	RSD/%
Na	1160±90	1142	98.4	1.3
Mg	390±60	411	105.4	1.9
Al	70±10	68	97.1	1.1
K	7700±400	7700	100.0	2.8
Ca	490±10	498	101.6	1.5
Cr	0.30±0.06	0.28	93.3	1.2
Mn	2.7±0.2	2.7	100.0	2.6
Fe	16±2	14.9	93.1	3.5
Co	0.026±0.006	0.028	107.7	1.4
Ni	0.14±0.05	0.13	92.9	3.6
Cu	2.5±0.2	2.6	104.0	1.9
Zn	2.1±0.4	2.2	104.8	0.8
As	0.020±0.004	0.021	105.0	2.6
Se	0.018	0.019	105.6	3.7
Sr	6.9±0.5	6.5	94.2	1.2
Mo	0.08±0.02	0.074	92.5	2.8
Cd	0.0058±0.0012	0.0056	96.6	1.3
Sb	0.006	0.0062	103.3	3.8
Ba	2.5±0.3	2.7	108.0	3.2
Pb	0.084±0.032	0.083	98.8	1.6

2.6 实际样品的测定

按照所建方法, 采用微波消解方法处理后, 使用 ICP-MS 测定了从不同市场购买的 4 种果酒样品 (桑葚酒、梅子酒、葡萄酒 (赤霞珠) 和荔枝酒) 中钾、钠、镁、钙等 21 种元素的含量见表 5。结果表明, 果酒含有丰富的锰、铁、锌、钡等微量元素, 各种果酒的元素含量均有不同, 如葡萄酒中的钾、镁、锶、铜元素在 4 种果酒中含量最高, 而桑葚酒的钠、钙、锌、镍、钡的元素含量也比其它果酒的高。

3 结论

本实验建立了用微波消解方法处理后, 用 ICP-MS 定量测定果酒样品中 21 种元素的方法, 其检出限低, 检测元素多, 具有较高的准确度、灵敏度和精密度, 适用于果酒中微量元素的测定。

表5 果酒中微量元素的测试结果 $\mu\text{g/g}$

Table 5 The results of trace elements in fruit wine

元素	桑葚酒	梅子酒	葡萄酒(赤霞珠)	荔枝酒
Na	36.30	19.80	11.79	23.12
Mg	119.5	28.63	133.8	78.98
Al	0.857	1.011	0.576	0.897
K	1480	510.0	1790	679.0
Ca	117.4	24.00	54.14	50.11
Cr	0.156	0.064	0.203	0.057
Mn	1.707	0.367	1.766	2.009
Fe	2.089	2.284	0.982	1.783
Co	0.008	0.003	0.003	0.007
Ni	0.144	0.040	0.143	0.051
Cu	0.030	0.113	0.809	0.009
Zn	1.160	0.490	0.557	0.987
As	0.009	0.010	0.004	0.008
Se	ND	ND	0.007	ND
Sr	0.288	0.118	0.890	0.345
Mo	0.067	0.016	0.002	0.045
Cd	0.001	0.001	ND	ND
Sn	0.007	0.039	ND	0.002
Sb	ND	ND	0.006	ND
Ba	0.270	0.131	0.119	0.112
Pb	0.029	0.015	0.087	0.005

ND: Not detected.

参考文献

[1] 杨英歌,宋凯,陈文武,等.果酒的开发利用进展[J].农产品加工,2009,4:53-55

[2] 陈振林,杨惠玲,黄志强,等.柿子发酵果酒的酿造和营养成分分析[J].食品科学,2007,28(3):377-381

[3] Vasantha Rupasinghe H P, Clegg S. Total antioxidant capacity, total phenolic content, mineral elements, and histamine concentrations in wines of different fruit sources [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2007, 20 (2): 133-137

[4] 陈娟,阚建全,张荣,等.蜂蜜桑椹酒主要成分的分析[J].食品与发酵工业,2011,37(2):113-119

[5] 张金生,董媛,李丽华.微波等离子体炬原子发射光谱法测定葡萄酒中的铅[J].食品与发酵工业,2005,31(9):89-91

[6] Chen H, Dabek-Zlotorzynska E, Rasmussen P E, et al. Evaluation of semiquantitative analysis mode in ICP-MS [J]. Talanta, 2008, 74 (5): 1547-1555

[7] Talor V F, Longerich H P, Greenough J D. Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistics [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 856-860

[8] Angus N S, O' keeffe T J, Surat K R, et al. Regional classification of New Zealand red wines using inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2006, 12: 170-176

[9] 杨玉梅,杜慧娟,李伟,等.应用电感耦合等离子体质谱法快速检测葡萄酒中 57 种矿质元素[J].中外葡萄与葡萄酒,2010, 5:4-9

[10] 罗海英,阮文红,陈意光,等.ICP-MS 测定食品模拟物中的铅、砷、镉、镍、钴、锌[J].现代食品科技,2011,27(12):1527-1529

[11] 朱桃玉,郑艳明,罗海英,等.电感耦合等离子体质谱法测定食品接触材料中可溶性铅、镉、砷、汞[J].现代食品科技,2008, 24(8):842-844