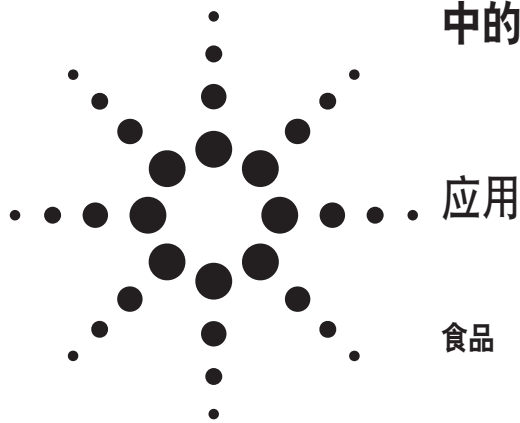


7500cx ICP-MS 测定麦芽酒精饮料 (威士忌酒) 中的痕量元素



作者

Glenn Woods
Agilent Technologies UK Ltd.
Lakeside Business Park
Cheadle Royal, Cheshire, SK8 3GR
UK

摘要

介绍了一个麦芽酒精饮料 (威士忌酒) 中痕量元素的分析方法, 分析了 6 种不同样品。采用配置八极杆反应池系统 (ORS) 的 Agilent 7500cx ICP-MS 进行分析。7500cx 能确保使用一种方法和一组条件的简单操作就能消除无论源于何处的各种干扰。对样品简单稀释后获得了很好的加标回收率 (97-107% 之间)。5 小时稳定性实验对几乎所有元素都得到了极好的精密度 (< 2%)。本研究表明, 7500cx 可以用于饮料中痕量元素的常规分析。

引言

无论是产品质量控制需要, 还是法规的要求, 都需要测定酒精饮料中痕量元素。

金属元素可能来自原料 (比如水或谷物) 以及制作过程 (比如来自在发酵或蒸馏设备)。例如, 由于蒸馏容器是用质量较差的铜制作的, 所以饮料中含有高浓度的砷。痕量元素的含量水平也会对威士忌的味道有很大影响。因此, 最终饮料产品需要测量其中痕量元素浓度。虽然 ICP-MS 对于许多元素具有高灵敏度和极好的检出限, 但酒精成分对一些关键元素的干扰以及所需的样品制备都存在着一一些问题。

7500cx 的特点是具有八极杆碰撞/反应池系统 (ORS), 它使用一组池条件 (氦模式) 就能消除基体产生的各种多原子干扰。对于酒精分析, 来自样品的主要干扰就是碳基干扰 (比如, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 ^{52}Cr 的干扰)。许多元素在氯化物基体中的稳定性要远大于用简单的硝酸酸化。鉴于此, 样品中加入了盐酸。加入盐酸后产生了新的干扰 (比如, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 对 ^{51}V ; $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 对 ^{75}As , 等), 但这些干扰可以通过氦模式 ORS 消除。

7500cx 有一个备选的反应池气体管线, 可供在氢气反应模式使用, 氢气反应模式可用于超痕量级硒的测定。在本工作中, 由于几个溶液稀释后 Se 的含量小于 40 ng/L (有的低更多), 所以也使用了 H_2 反应模式。



实验部分

样品制备以及仪器条件

分析了以下几种酒：四种苏格兰威士忌酒（Highland, Speyside, Islay, and a blend），一种爱尔兰威士忌酒，一种美国 bourbon，以及储存在铅晶玻璃瓶中的一种苏格兰威士忌酒和一种美国样品用 1% HNO₃ 和 0.5% HCl (v/v) 稀释 5 倍制备。使用混合酸比单独使用硝酸明显改善了许多元素的稳定性，尤其是 Hg 和 Sn。多元素混合标准溶液用 1000ppm 的单标贮备液制备。为了补偿样品传输影响以及溶剂蒸发速率，在标准溶液中加入 8% 的乙醇（相当于原样品稀释 5 倍，原样品酒精含量为 40% v/v）以使标准溶液中的酒精含量和样品匹配，同时也能够补偿高碳浓度时 As 和 Se 的电离增强效应。为了进一步改善 Hg 的稳定性，标准和样品溶液中还加入了 Au（400 μg/L）。

表 1 列举了分析所用的仪器条件。采用 Agilent ASX-520 配套的自动进样器，样品采样提升速率大约 150 μL/min。另配了化学淋洗体系[1]，并使用化学工作站软件的预清洗功能对溶液泵程序进行了最佳化。采用 7500cx 的标准条件，内标（Ge, Rh, 和 Ir）采用系统的蠕动泵在线自动加入。对此类样品，无须其它特殊注意的问题。

表 1. Agilent 7500cx 操作条件

RF 功率	1550 W
采样深度	8 mm
载气流速	0.68 L/min
补充气体流速	0.33 L/min
雾室温度	15 °C
氦池气流速	5.5 mL/min
氩池气流速	4.0 mL/min

数据采集

数据采集采用了三种 ORS 模式：氦[He]模式，氢模式[H₂]以及无气体模式。氦模式是 7500cx 的默认操作模式。惰性 He 池气体条件消除干扰是基于它们的离子横截面而不是与 He 的反应。事实上，ICP-MS 中几乎所有的干扰都是多原子离子，它们比相同质量的单原子离子具有更大的横截面，所以，在池内与反应气发生碰撞的机会多。由于每次碰撞都要损失能量，

且干扰离子比待分析离子的能量损失更多，因此可通过质谱的能量过滤将两种不同能量的离子分开（称为能量甄别）。由于能量甄别与分析物-干扰物之间结合无关，所以单一的一组条件可以用于所有的分析物。

由于稀释后的样品溶液中硒的浓度降至 ppt 级，所以 Se 采用氢气模式测定。虽然 Se 可以在氦模式中测定，但氢气模式消除氫基干扰的效果更好，能改善硒的检出限，所以它是低-ppt 级测定的更好选择。有些元素在氦气和氢气两种模式下进行了测定，以提供池性能的比较数据。当然，对于常规分析，就不必这样做了。所有池模式的数据都是在一次性的样品通过和采集中获得的。

结果和讨论

表 2 概括了检出限(DLs)，背景等效浓度值(BECs)，以及不同池模式下（默认模式用粗体字突出）所研究的同位素的校准回归数据。对于那些受碳和氯化物基体干扰的元素，当采用无气体模式（即常规 ICP-MS）时，BECs 和 DLs 受到严重影响。从 Cr 的测定结果可以清楚地看出：⁵²Cr 的 BEC 在无池条件下是 526 μg/L，而在氦模式下是 0.07 μg/L。由于干扰被有效消除至背景水平，所以 Cr 的两个同位素 BECs 非常接近。对 V, Fe 和 ⁶⁵Cu 的改善也是显著的（在这类相对简单基体中，⁶³Cu 不受干扰），所有这些元素都是在氦模式下测定的。

图 1 至 3 显示了选定的被干扰元素在使用和不使用池气体时的校准曲线。图 4 和图 5 是 Be（低质量，难电离元素）和 Hg（高质量，难电离，低丰度同位素）的校准曲线。可见，那些受干扰元素的校准曲线没有通过原点，偏离很明显。Be 和 Hg 曲线很好地说明了对于难电离的元素也提供了极好的灵敏度。为了获得低检出限，将等离子体的电离效率最大化是十分必要的。这可通过最优化样品引入系统（低浓度和低气体流速，宽直径的注入炬管）和等离子体发生器的设计（27.12 MHz 固态固定频率以及高效数字驱动）加以实现。所有这些要素结合起来就可以增加中心通道的温度，改善电离效率。这与一种为改善低质量离子传输效率而设计的离子透镜系统联合，可进一步改善那些重要的但比较难分析的元素检出限。

Ge, Rh 和 Ir 用做内标元素，在线加入。

表 3 是所有样品的定量数据，包括一个 Islay 威士忌酒的加标回收。给出了首选池气体模式（通常为氦模式）的数据。虽然有些元素采用无气体和有气体两种模式进行了测定，但是为了简化数据组只列出了最合适的池模式数据。以 Cr 为例，在无气体模式中，两个同位素的数据不一致，并显著大于用氦模式测定的数据，这是因为受到强烈的基于 C- 和 Cl- 干扰的缘故。氦模式获得的 Cr 的两个同位素的数据相当，这说明数据的准确度很好。

储存在铅晶玻璃瓶中的两个样品，Pb 的浓度明显高于其它样品。其它样品 Pb 平均浓度大约 1.3 µg/L，而铅晶玻璃瓶中两个样品 Pb 浓度几乎高 10 倍。UK 对饮用水中 Pb 的最大允许限值是 25 µg/L（井水），虽然该样品中 Pb 的浓度没有超出此规定范围，但是到 2013 年允许限值将要降低到 10 µg/L，这样的话，储存在铅晶玻璃瓶中的产品就不符合饮用水质量标准了。

表 2. 分析同位素的检出限、背景等效浓度值以及回归系数（数据单位是 ng/L [ppt]，已乘稀释系数）

元素	质量数	模式	回归系数	检出限	背景等效浓度
Be	9	无气体	1	0.5	0.3
V	51	He	1	26.8	12.2
V	51	无气体	0.9999	495	5220
Cr	52	He	1	50.4	73.7
Cr	52	无气体	0.985	48600	526000
Cr	53	He	1	38.6	71.3
Cr	53	无气体	0.9997	2020	52100
Mn	55	He	1	7.8	20.8
Mn	55	无气体	1	17.5	30.4
Fe	56	He	0.9999	17.8	406
Fe	56	无气体	1	1160	58300
Co	59	He	1	0.5	3.7
Co	59	无气体	1	5.6	6.7
Ni	60	He	1	13	38.7
Ni	60	无气体	1	15.2	73.6
Cu	63	He	1	10.4	41.5
Cu	63	无气体	1	16.6	59.6
Cu	65	He	1	18.1	36.9
Cu	65	无气体	1	58.6	230
Zn	66	He	1	33.9	119
Zn	66	无气体	1	22	171
As	75	He	1	2.0	3.8
As	75	无气体	1	46.1	382
Se	78	H₂	1	3.6	13
Se	78	无气体	1	135	1390
Cd	111	He	1	5.7	5.3
Cd	111	无气体	1	3.3	6.1
Sn	118	无气体	1	7.8	50.5
Sb	121	无气体	1	7.1	30.8
Ba	137	无气体	1	2.8	5.3
Hg	201	无气体	1	1.7	10.7
Pb	208	无气体	1	2.1	10.2
U	238	无气体	1	0.1	0.2

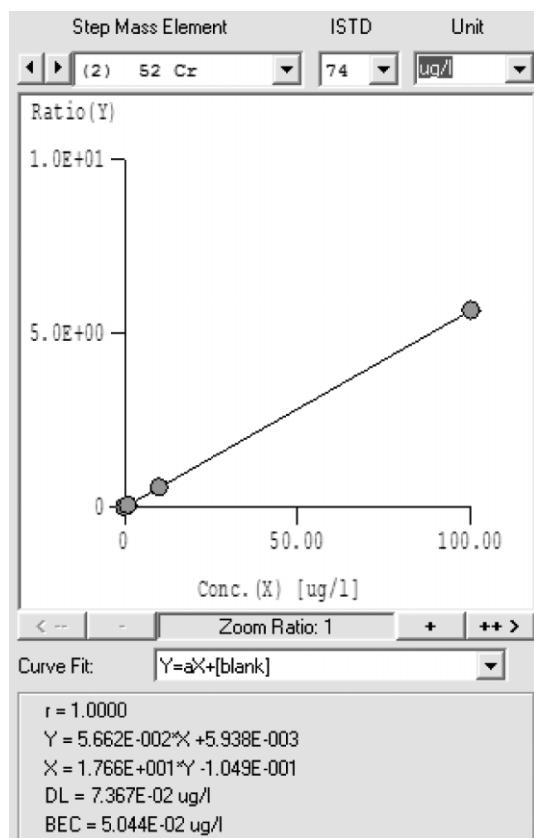


图 1A. Cr 的校准曲线 [He 模式]
注 BEC 0.0504 $\mu\text{g/L}$.

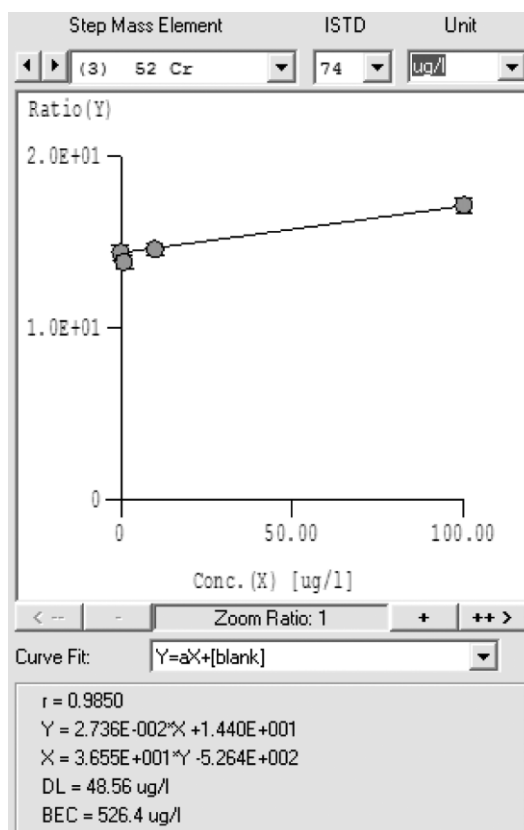


图 1B. Cr 的校准曲线
注 BEC 526 $\mu\text{g/L}$.

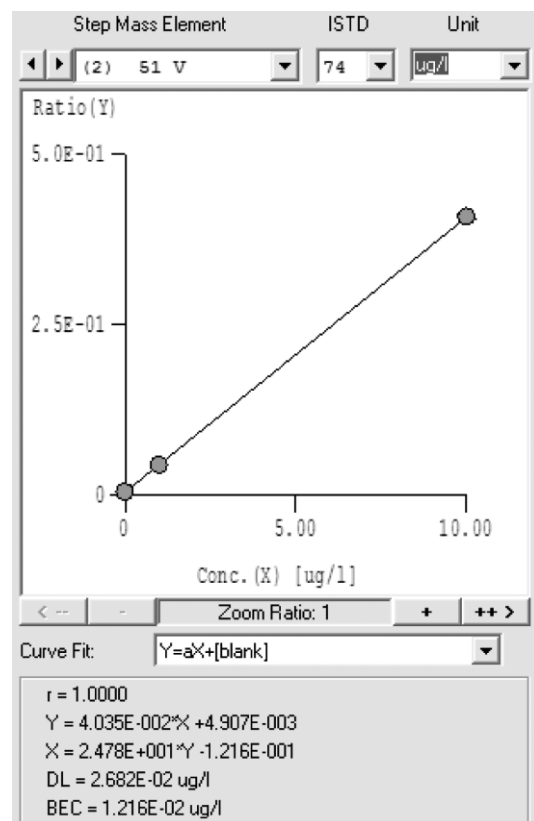


图 2A. V 的校准曲线 [He 模式]
注 BEC 0.0122 $\mu\text{g/L}$.

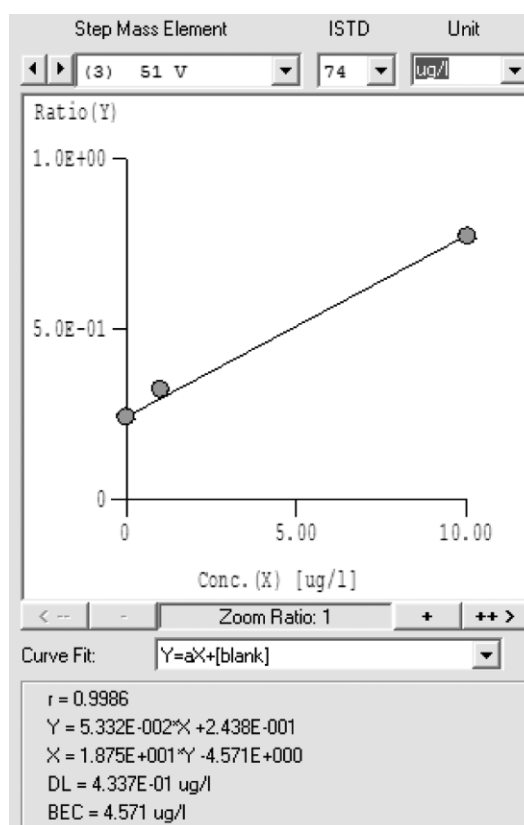


图 2B. V 的校准曲线 [无气体模式]
注 BEC 4.57 $\mu\text{g/L}$.

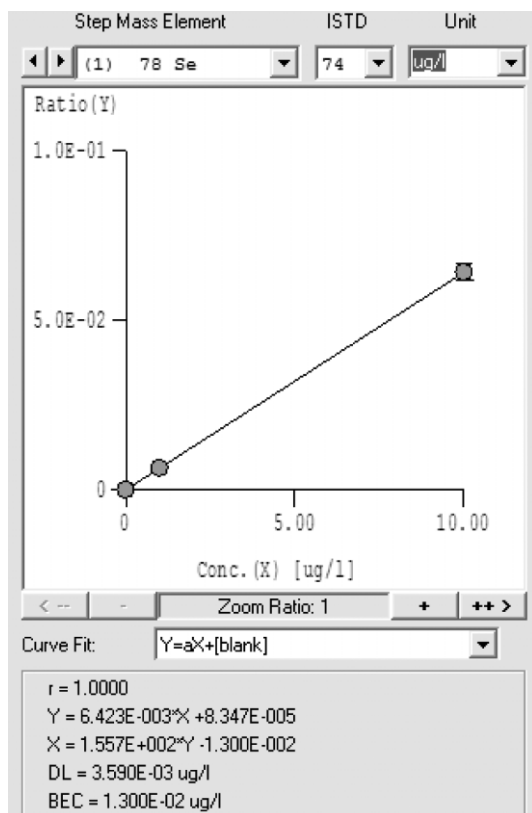


图 3A. Se 的校准曲线 [H₂ 模式]
注 BEC 0.013 μg/L.

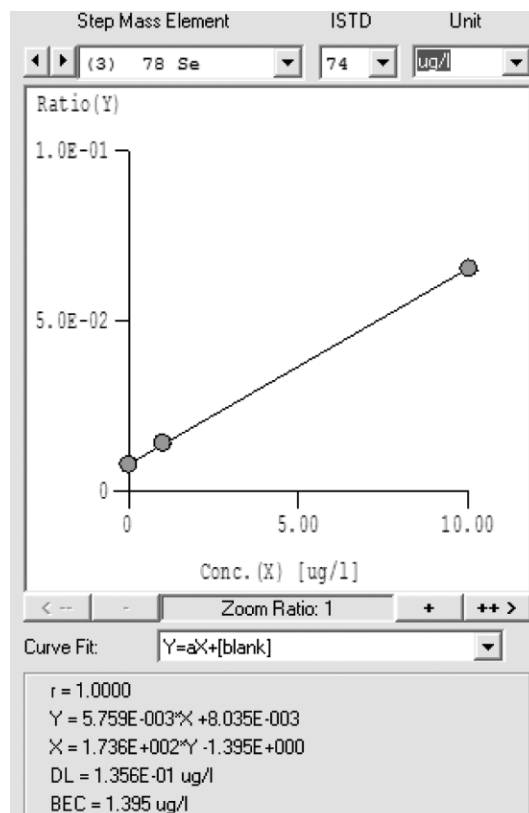


图 3B. Se 的校准曲线 [无气体模式]
注 BEC 1.4 μg/L.

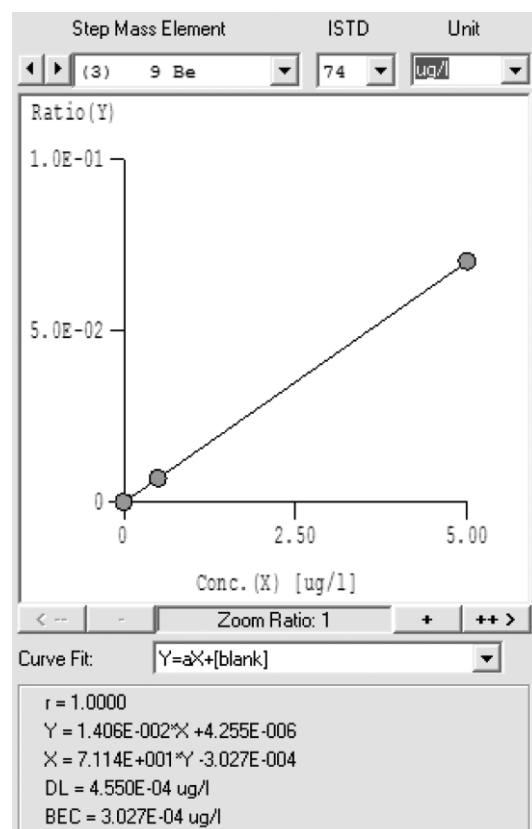


图 4. Be 的校准曲线 [无气体模式]
注 检出限 0.303 μg/L.

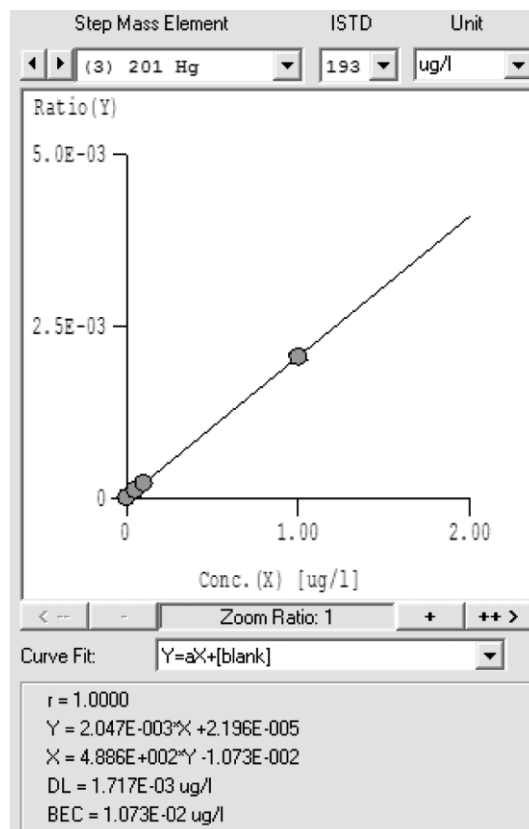


图 5. Hg 的校准曲线 [无气体模式]
注 检出限 0.0107 μg/L.

表 3. 首选池模式对酒精样品的定量数据以及 Islay 样品的加标回收率 (样品回收普遍很好, 所有结果都乘了稀释因子, 以 $\mu\text{g/L}$ 表示)

样品			Highland	Speyside	Islay	Blend	Irish	Bourbon	Bourbon decanter	Whisky decanter	加标	加标量	% 回收率
Be	9	无气体	0.140	0.052	0.037	0.008	0.035	0.015	0.042	0.048	13.09	12.5	104.4
V	51	He	1.564	0.443	0.344	0.073	0.431	6.321	1.693	0.14	25	25	98.6
Cr	52	He	27.39	14.05	4.064	12.62	22.71	4.077	31.87	4.331	30.95	25	107.5
Cr	53	He	26.15	13.7	3.955	12.57	22.61	3.661	31.52	4.114	30.81	25	107.4
Mn	55	He	54.51	31.76	13.52	12.22	26.95	9.753	90.4	30.54	38.19	25	98.7
Fe	56	He	1125	191.2	99.76	583.8	250.5	131.4	1114	67.03	232.2	125	106.0
Co	59	He	1.097	0.376	0.180	0.130	0.336	0.172	0.323	0.368	12.83	12.5	101.2
Ni	60	He	14.02	3.586	1.442	5.065	3.078	2.274	12.88	1.992	25.91	25	97.9
Cu	63	He	542.9	370.8	454.4	258	38.45	22.2	445.5	367.6	579.8	125	100.3
Cu	65	He	525.5	359.2	441.6	251.4	37.4	21.43	430.8	355.9	568.6	125	101.6
Zn	66	He	21.02	18.54	8.414	14.18	8.149	13.69	68.27	21.9	137.5	125	103.3
As	75	He	0.503	0.427	0.272	0.256	0.164	2.192	0.434	0.424	25.72	25	101.8
Se	78	H ₂	0.458	0.357	0.190	0.073	0.045	0.497	0.069	0.293	26.54	25	105.4
Cd	111	He	0.036	0.024	0.012	0.010	0.024	0.036	0.193	0.028	12.55	12.5	100.3
Sn	118	无气体	9.18	14.82	16.68	5.161	2.245	1.681	0.239	15.12	41.3	25	98.5
Sb	121	无气体	0.817	0.514	0.397	0.308	0.311	0.765	0.316	0.188	24.87	25	97.9
Ba	137	无气体	3.282	3.05	1.426	2.001	3.37	3.303	1.396	2.41	25.71	25	97.1
Hg	201	无气体	0.013	0.011	0.010	0.011	0.010	0.018	0.008	0.009	0.252	0.25	97.0
Pb	208	无气体	1.13	0.898	0.903	1.902	1.21	0.912	12.59	11.15	25.33	25	97.7
U	238	无气体	0.295	0.049	0.051	0.026	0.060	0.104	0.028	0.049	24.38	25	97.3

对于那些易受干扰元素来讲, 使用仪器的氦模式的好处是显而易见的。由于氦是一种惰性气体, 所以没有副反应发生或新的干扰产物形成-这有利于在全质量范围内获得无干扰的定性或半定量分析数据。所有样品采用如上所述的同样方法制备 (尽管是在不同天分别制备的)。表 4 是在和前面数据一样的氦模式条件下给出的品的半定量数据。

全质量谱图 (图 6) 来自铅晶玻璃瓶储存的 bourbon 样品。图中插入了一个放大的区域, 用以说明对于那些受干扰最严重的元素, 同位素非常吻合。Cr 的吻合尤其突出, 因为在这种含碳基体中, 所有三种 Cr

同位素 (50, 52 和 53) 的比值都与同位素天然比值很一致。⁵⁰Cr 受 ³⁸Ar¹²C, ¹³C³⁷Cl, ³⁶Ar¹⁴N, 以及 ³⁵Cl¹⁵N 的干扰; ⁵²Cr 受 ³⁶Ar¹⁶O, ⁴⁰Ar¹²C, ³⁵Cl¹⁷O, 以及 ³⁷Cl¹⁵N 的干扰; ⁵³Cr 受 ⁴⁰Ar¹³C, ³⁷Cl¹⁶O, ³⁵Cl¹⁸O, 以及 ³⁵Cl¹⁷O¹H 的干扰。还可能有一些其它干扰, 但这些干扰实质上都是多原子干扰, 因此通过相同的过程使用单一的氦模式条件就可以消除。

为了证明仪器的稳定性 (图 7), 对一个加标的 Highland 麦芽威士忌酒样品进行了 54 次独立测量。总测量时间为 5 小时 18 分钟。大多数元素的稳定性 < 2% RSD, 表明该方法可用于常规分析。

表 4. 氢模式对酒精样品的半定量数据 (除标出的单位外, 其它数据为 $\mu\text{g/L}$ [ppb], 已乘稀释因子)

		Highland	Speyside	Islay	Blend	Irish	Bourbon	Bourbon decanter	Whisky decanter
7	Li	0.24	0.2	0.049	0.084	0.16	0.16	0.34	0.26
9	Be	0.15	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
11	B	46	44	42	49	62	69	75	51
12	C	53000 ppm	55000 ppm	55000 ppm	55000 ppm	54000 ppm	76000 ppm	55000 ppm	57000 ppm
23	Na	1400	2100	1600	1600	1000	12000	540	2100
24	Mg	61	48	23	30	63	120	45	48
27	Al	3.9	1.8	1.8	2.3	2.4	1.9	2.5	1.6
29	Si	1300	1400	1300	1300	1300	2000	1500	1400
31	P	13	9.7	6.2	11	86	200	33	18
34	S	100	190	120	240	250	520	210	250
35	Cl	450 ppm	440 ppm	420 ppm	420 ppm	420 ppm	430 ppm	410 ppm	430 ppm
39	K	150	150	100	130	320	470	460	160
43	Ca	60	49	5.5	10	37	18	26	22
47	Ti	0.51	1.6	0.77	0.51	1.5	1.7	0.99	0.8
51	V	0.8	0.54	0.11	0.6	0.6	6.5	1.2	0.21
52	Cr	26	14	5.1	13	23	5.1	27	5.4
55	Mn	54	32	13	14	27	11	90	32
56	Fe	1200	210	100	630	260	150	1100	76
59	Co	1.1	0.47	0.16	0.18	0.36	0.24	0.4	0.4
60	Ni	13	3.5	1.8	5.7	3.4	2.4	13	2.3
63	Cu	530	380	450	260	39	22	440	380
66	Zn	22	18	9	15	8.9	14	71	25
69	Ga	0.65	0.45	0.27	0.39	0.66	0.52	0.3	0.51
75	As	0.44	0.3	0.21	0.2	0.19	2	0.4	0.42
78	Se	N/D	0.48	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.47
79	Br	160	150	140	130	120	150	150	150
85	Rb	0.9	1.4	0.92	1	2.2	8.1	6.1	1.5
88	Sr	1.3	0.84	0.22	0.36	1.4	1.7	0.57	0.78
89	Y	0.046	0.03	0.024	0.0084	0.1	0.034	0.0056	0.035
90	Zr	0.18	0.019	0.12	0.064	0.22	0.093	0.069	0.0097
93	Nb	0.0024	0.0076	0.005	0.0051	0.091	0.014	0.0077	0.005
95	Mo	0.7	0.31	0.37	0.41	0.33	1.5	0.76	0.13
101	Ru	0.01	0.02	N/D	0.021	N/D	N/D	0.01	0.02
105	Pd	0.0072	N/D	N/D	0.0075	N/D	0.025	N/D	N/D
107	Ag	0.017	0.027	0.0034	0.0035	0.014	0.0039	0.021	0.01
111	Cd	N/D	0.047	0.047	0.024	0.024	0.1	0.14	0.071
118	Sn	10	18	20	6	3.7	2.2	0.6	17
121	Sb	0.32	0.3	0.27	0.3	0.39	0.8	0.3	0.21
125	Te	N/D	0.38	0.38	0.19	0.19	N/D	N/D	0.18
127	I	0.46	0.42	0.65	0.41	0.5	0.89	0.45	0.47
133	Cs	0.052	0.15	0.026	0.0092	0.063	0.24	0.045	0.15
137	Ba	4.6	3.2	1.3	2.2	3.8	3.8	1.3	2.4
139	La	0.16	0.07	0.063	0.086	0.28	0.15	0.035	0.087
140	Ce	0.47	0.24	0.17	0.11	0.61	0.24	0.04	0.36
141	Pr	0.042	0.028	0.019	0.02	0.063	0.02	0.0044	0.024
146	Nd	0.21	0.12	0.045	N/D	0.3	0.14	0.022	0.14
147	Sm	0.074	N/D	0.01	0.033	0.098	0.037	0.032	0.032
153	Eu	0.0027	0.0083	0.0055	0.011	0.016	0.0063	0.0056	N/D
157	Gd	0.071	0.04	0.048	0.016	0.11	0.056	0.016	0.024
159	Tb	0.0024	0.005	0.0025	N/D	0.012	0.0029	N/D	0.0037
163	Dy	0.071	0.0096	0.024	0.029	0.083	0.028	0.0049	0.029
165	Ho	0.0045	0.0057	0.0057	0.0011	0.012	0.0013	0.0046	0.0034
166	Er	0.1	0.081	0.081	N/D	0.046	0.0075	0.0032	0.078
169	Tm	0.0059	0.003	0.004	0.001	0.0061	0.0046	0.001	0.001
172	Yb	0.055	0.013	0.0043	0.0089	0.013	0.02	0.0044	0.017
175	Lu	0.0018	0.00096	N/D	N/D	N/D	N/D	0.00097	0.00096
178	Hf	0.0096	0.0032	0.0032	0.0033	0.019	N/D	0.0066	0.0032
181	Ta	0.0038	N/D	0.0019	N/D	0.021	0.0011	0.0019	0.00098
182	W	0.11	0.065	0.11	0.13	0.07	0.31	0.07	0.077
185	Re	0.012	0.0049	0.012	0.0051	0.0025	0.0058	0.0076	N/D
189	Os	0.0049	N/D	0.01	0.0051	0.005	0.011	0.005	0.015
195	Pt	0.021	0.026	0.0044	0.018	0.013	0.0051	0.017	0.017
202	Hg	0.057	0.019	0.029	0.029	0.059	0.022	0.039	0.058
205	Tl	0.1	0.084	0.064	0.04	0.041	0.039	0.038	0.052
208	Pb	1.2	0.95	0.94	2	1.3	0.93	12	10
232	Th	0.02	0.0088	0.012	0.0079	0.009	0.027	0.0056	0.0067
238	U	0.26	0.045	0.044	0.023	0.073	0.094	0.032	0.05

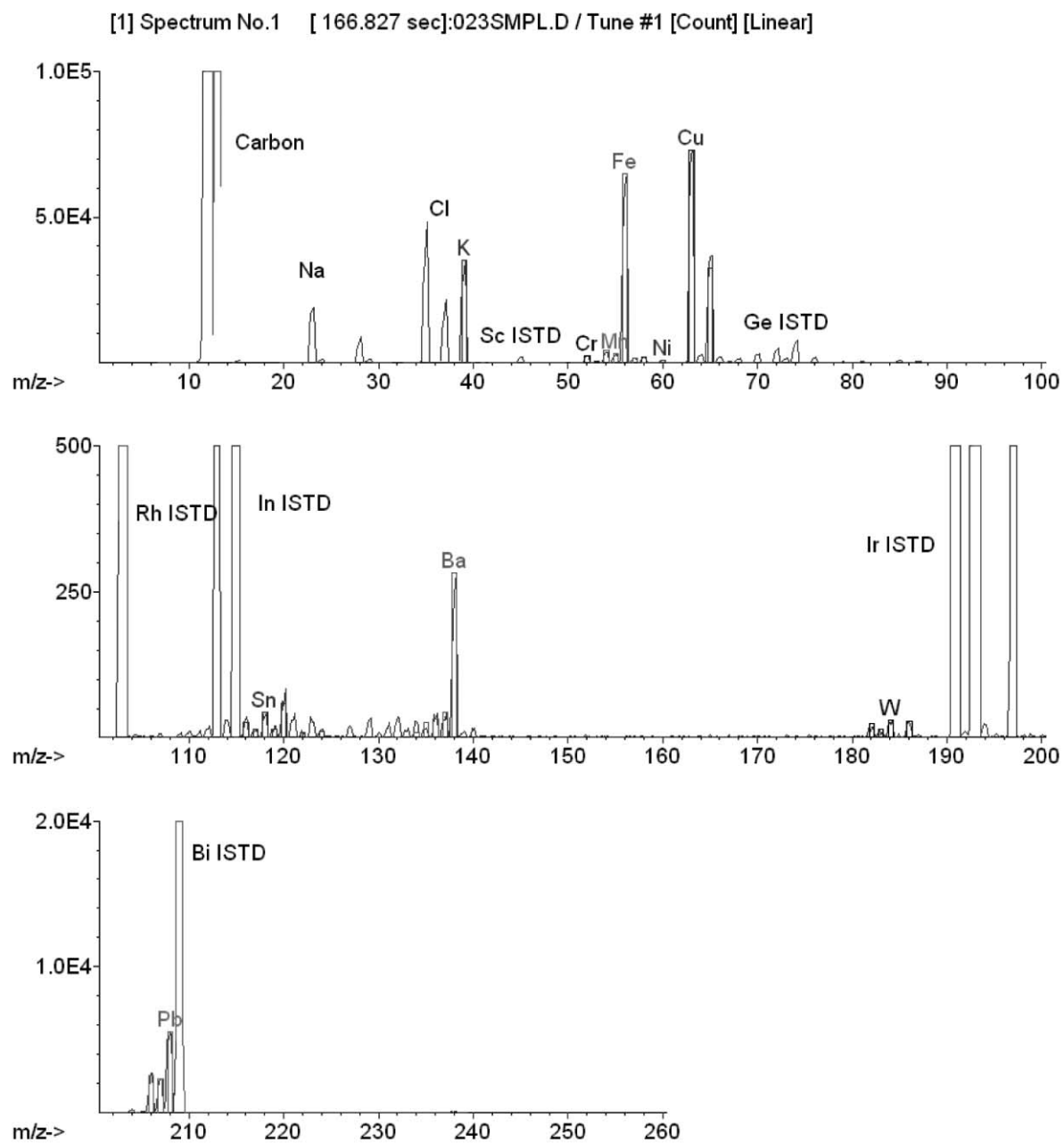


图 6a. 铅晶玻璃储存的 bourbon 样品的全谱扫描 (He 模式)。对“主要”峰加了标注, 包括较高强度峰的质谱拟合

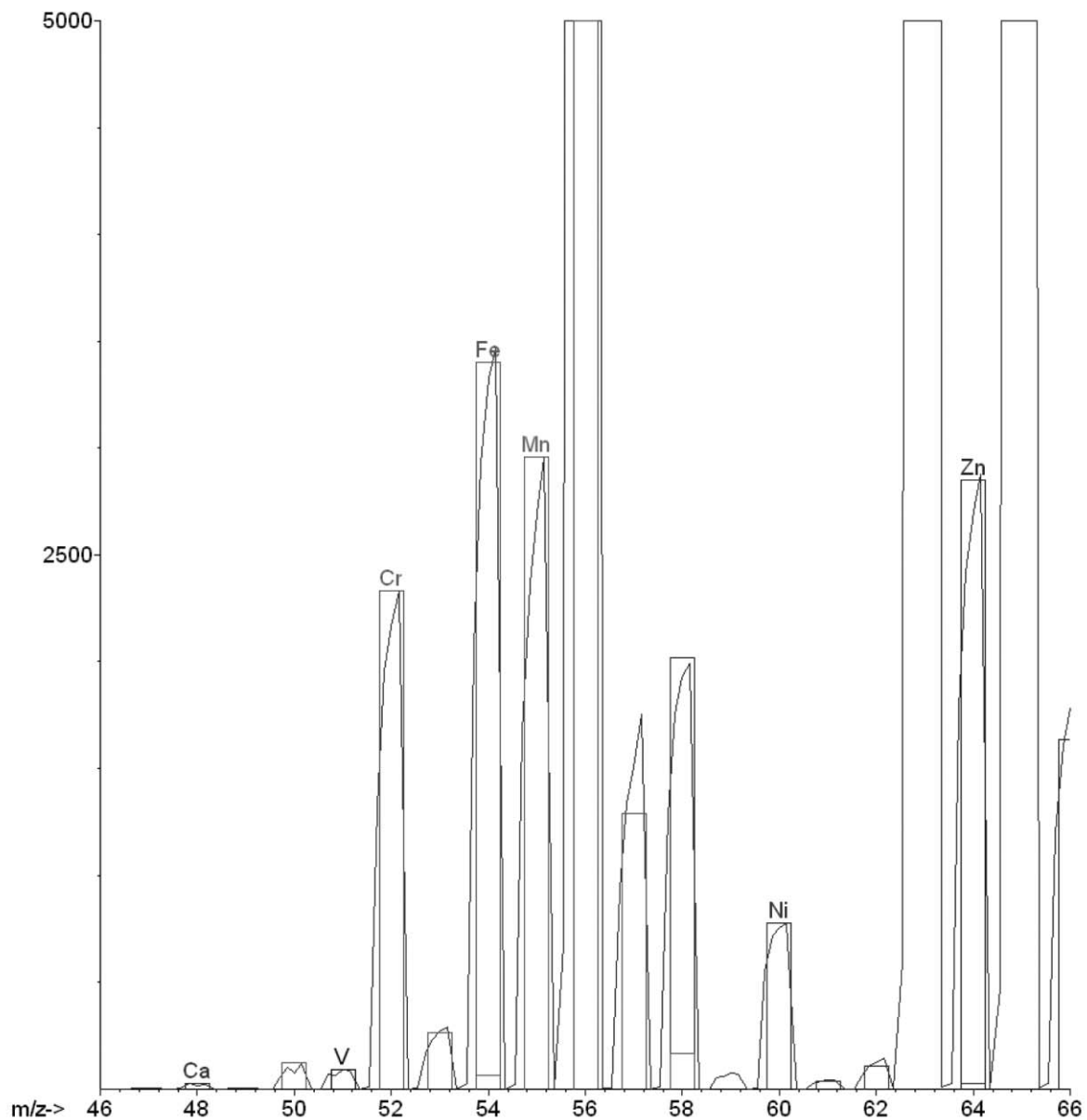


图 6b. 受基体干扰元素的放大质谱图。注意其良好的质谱吻合性，尤其是 Cr（受 ArO, ArC, 以及 ClO 干扰）

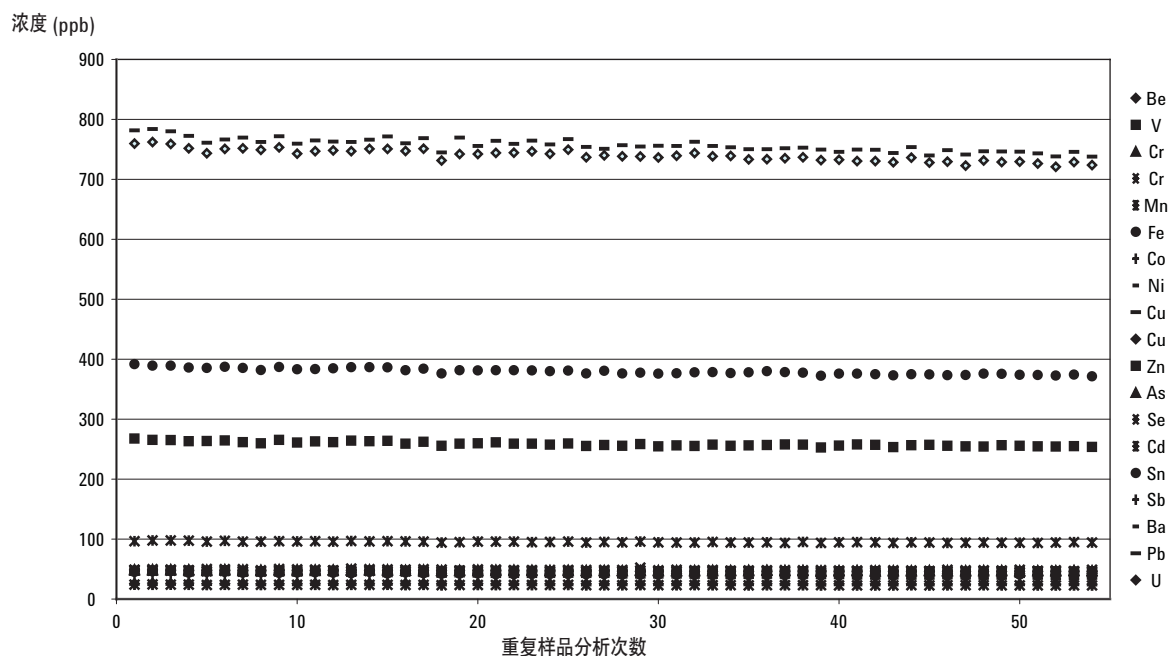


图 7. 加标的 Highland 麦芽酒精样品（已校正稀释）5 小时 18 分钟时间内的稳定性（54 次重复测量），所有元素的测量精密度 < 2%

结论

高百分含量的酒精饮料样品经简单酸化/稀释后，采用 7500cx ICP-MS 测定成为了常规分析方法。使用合适气体模式的 ORS，可以有效消除等离子体和基体产生的各种干扰，因此只用一套简单的条件就可改善检出限和分析可靠性。氦模式的使用也可以实现无干扰半定量分析，允许更宽的元素覆盖范围和快速筛选作用。

参考文献

1. Achieving Optimum Throughput in ICP-MS Analysis of Environmental Samples with the Agilent 7500ce ICP-MS, Agilent ICP-MS Journal 27, page 4; May 28, 2006, 5989-5132EN

更多信息

如需有关我们产品和服务的更多信息，请登陆我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦对本资料中出现的错误，以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司 2007

中国印刷

2008 年 1 月

5989-7214CHCN



Agilent Technologies