

茅台地区酱香白酒硼同位素组成的初步研究

张艳灵^{1,2}, 肖应凯¹, 马海州¹, 马云麒¹, 罗重光^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 汪强等在题为“茅台地区酱香白酒硼同位素比较研究”一文中采用 ICP-MS 检测茅台地区不同厂家生产的酱香型白酒中¹¹B/¹⁰B 比率, 得到的¹¹B/¹⁰B 比值为 0.871 3~1.061 0, 此值之低, 值得怀疑。采用离子交换的方法提取硼后, 采用 VG354 热电离质谱计和基于加石墨检测 Cs₂BO₂⁺ 离子测定硼同位素的方法, 初步测定了茅台地区浓香型与酱香型白酒的¹¹B/¹⁰B 比值分别为 4.018 4 和 4.043 7 ($\delta^{11}\text{B} = -7.9\text{‰}$ 和 -1.6‰), 落在地球物质硼同位素组成正常变化范围内, 基本是可靠的, 与汪强所报道的异常低的结果存在极大差别。对汪文中造成测定的¹¹B/¹⁰B 比值异常的可能原因进行的分析表明, 汪强的测定结果是不可信的。

关键词: 茅台地区白酒; VG354 热电离质谱仪; 硼同位素比值

中图分类号: P597

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)01-0016-04

汪强等发表在 2009 年第 4 期《酿酒科技》题为“茅台地区酱香白酒硼同位素比较研究”(以下简称汪文)^[1]报道了采用微波消解制样、电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS 测定硼同位素的方法, 进行了茅台地区酱香白酒硼同位素比较的研究, 获得贵州茅台酒以及 3 种茅台地区酒样的硼同位素比值¹¹B/¹⁰B 分别为 0.871 3、1.007 9、1.060 3 和 1.061 0, 此比值之低, 称得上自然界硼同位素比值之最, 确需探究。

由于硼同位素测定技术的进步^[2-4], 近 20 多年来, 硼同位素在研究星云形成过程和宇宙事件、壳—幔演化和板块俯冲作用过程、判别沉积环境、研究矿床成因、示踪古海洋和古气候条件以及判断环境污染源区等方面成效显著^[5]。Coplen 等^[6]根据国际上所发表的文章总结指出, 地球环境来源的天然样品硼同位素比值(¹¹B/¹⁰B)的变化约为 90‰, 以 NIST SRM 951 为标准的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围是 $-34.2\text{‰} \sim$

$+59.2\text{‰}$ 。后来 Williams 等^[7]报道了煤的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 -70‰ , 这是迄今为止我们所见到的最低的 $\delta^{11}\text{B}$ 值。NIST SRM 951 硼同位素标准的绝对值¹¹B/¹⁰B 为 4.043 62, $\delta^{11}\text{B}$ 值为 -70‰ 的煤的¹¹B/¹⁰B = 3.760 57, 这可能是目前文献所报道地球环境来源的天然样品的最低值。Coetzee^[8]采用四极杆 ICP-MS 测定了国际市场上几种葡萄酒和白酒的硼同位素组成¹¹B/¹⁰B 分别为 4.202 和 4.184, 发现存在地域上的差别, 而汪文测定的白酒的¹¹B/¹⁰B 值接近于 1, 相对于 NIST SRM 951 硼同位素标准的 $\delta^{11}\text{B}$ 值大约为 -750‰ , 远远超出 $\delta^{11}\text{B}$ 值的正常范围, 它们的可靠性值得怀疑。

为此, 我们在西宁市市场上从超市购得产自贵州茅台镇难得酒业有限公司的迎宾牌浓香型白酒和贵州茅台酒股份有限公司茅台迎宾牌酱香型白酒, 采用离子交换的方法提取硼后, 采用 VG354 基于加石墨检测 Cs₂BO₂⁺ 离子的方法测

收稿日期: 2011-09-20; 修回日期: 2011-10-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(40776071, 40976074, 41173019) 资助

作者简介: 张艳灵(1983-), 女, 博士, 主要研究方向为地球化学。E-mail: ylz12@126.com。

通信作者: 肖应凯(1940-), E-mail: xiaoyk@isl.ac.cn。

定硼同位素比值,该方法被认为是目前硼同位素测定最为准确的方法^[9]。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

产自贵州茅台镇难得酒业有限公司的迎宾牌浓香型白酒(难得迎宾酒) 和贵州茅台酒股份有限公司茅台迎宾牌酱香型白酒(茅台迎宾酒); 去硼水由一次亚沸水经硼特效树脂蒸馏得到; 平衡盐酸由 HCl(GR) 平衡得到, 亚沸 NH₃·H₂O 由浓氨水与去硼水蒸馏得到; 标准物质为 NIST SRM 951; Cs₂CO₃ 纯度为 99.994%, 浓度为 12.3 g/L; 石墨悬浮液由石墨(SP) 与 80% 乙醇: 20% 去硼水混合配制而成; 甘露醇浓度为 1.82 g/L, 由优级纯甘露醇和去硼水配制。

VG354 热电离质谱仪 英国 Vacuum Generators(VG) Isotopes Limited 生产, 单聚焦型, 偏转磁场为 90°, 离子轨道半径 27 cm, 仪器由 Legend LX - 386/33S 型计算机控制; FE20/EL20 pH 计; 钽带由美国 H. Cross 公司生产, 纯度为 99.995%, 规格为 7.5 mm × 0.76mm × 0.025 mm; 净化恒温烘箱; 上海产 721 分光光

度计; 为避免 B 污染, 实验全过程均用聚四氟乙烯、聚乙烯或石英质器皿。

1.2 样品处理

采用两步离子交换分离技术从样品中提取分离 B 以进行硼同位素测定^[10]。将约 0.5 mL 硼特效树脂 Amberlite IRA 743(80 ~ 100 目) 装入 0.2 cm 直径的聚乙烯管中, 树脂高度为 1.5 cm。将以上调节 pH 值后的茅台地区白酒分别通过 3 个串联的装有 Amberlite IRA 743 硼特效树脂的柱子, 用 10 mL 温度为 75℃ 的 0.1 mol/L HCl 淋洗 B, 大约接 10 mL 淋洗液。淋洗液在 60℃ 的超净蒸发箱中蒸发至近干^[11]。再将此溶液倒入装有阴阳离子混合树脂的柱中, 用 10 mL 去 B 水淋洗 B。加入等摩尔质量的甘露醇后, 淋洗液在 60℃ 下蒸发至 B 的浓度大约为 1 μg/μL 以进行硼同位素测定。为了验证酒精对硼同位素比值的影响, 我们做了一系列条件实验, 分别向白酒、过完硼特效树脂的酒精及过完硼特效树脂的流出液中各加入一定量的 NIST SRM 951, 采用两步离子交换法提取硼后, 对硼同位素比值进行测定, 详细实验条件及结果见表 1。

表 1 不同条件下酒样品对标准样品硼同位素组成测定的影响
Table 1 The boron isotopic composition in liquor in different conditions

实验编号	实验条件	¹¹ B/ ¹⁰ B	δ ¹¹ B/‰
1	500 mL 蒸馏酒精 + NIST 951	4.056 30 ± 0.000 09	1.46
2	500 mL 茅台迎宾酒 + 20μg NIST 951	4.046 17 ± 0.000 37	1.04
3	500 mL 茅台迎宾酒过硼树脂流出液 + 20μg NIST 951	4.053 80 ± 0.000 16	0.85
4	200 mL 茅台迎宾酒过硼树脂流出液 + 40μg NIST 951	4.052 51 ± 0.000 20	0.53
5	200 mL 2 号过硼树脂流出液 + 40μg NIST 951 蒸发至 10mL	4.054 02 ± 0.000 17	0.90

1.3 硼同位素质谱测定

硼同位素比值是在 VG354 热电离同位素质谱仪上用基于加石墨的 Cs₂BO₂⁺ 正热电离质谱法测定^[2]。首先将 2 μL 石墨悬浮液涂在去气的 Ta 带上, 再涂 1 μL Cs₂CO₃ 溶液, 最后涂大约含有 1 ~ 4 μg B 的样品溶液, 最后在 1.2 A 下干燥 1 ~ 2 min。采用在质量数为 308

(¹³³Cs₂¹⁰B¹⁶O₂⁺) 和 309(¹³³Cs₂¹¹B¹⁶O₂⁺) 之间峰跳扫描的方法采集数据, 计算它们的离子流强度比值 R_{309/308}, 经氧同位素校正后, ¹¹B/¹⁰B = R_{309/308} - 0.000 78。

硼同位素组成用 δ¹¹B 表示, 按下式计算:

$$\delta^{11}\text{B}(\text{‰}) = \left\{ \left[\frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{样品}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1\,000 \right\}$$

此处, 标准物质是 NIST SRM 951, 本次实验实

测 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值为 $4.050\ 37 \pm 0.000\ 06$ ($2\sigma_m$, $n = 4$)。

2 结果与讨论

2.1 样品处理中硼同位素分馏

酒类样品化学成分的测定通常采用微波酸消解方法进行样品制备,Coetzee等^[8]则采用稀释的方法降低基体对ICP-MS测定硼同位素比值的影响。白酒的主要成分是乙醇,本实验在硼同位素比值测定时,采用80%乙醇:20%水的石墨作为 Cs_2BO_2^+ 离子的发射剂,这表明乙醇对硼同位素组成的测定不构成任何影响。但乙醇的存在是否会影响白酒样品中B的分离提取及随后的硼同位素比值的测定?为此,我们进行了多种实验,结果如表1所示。首先将NIST SRM 951 H_3BO_3 加到500 mL亚沸蒸馏的乙醇中,采用1.2节所述方法进行亚沸蒸馏乙醇中硼的分离和硼同位素比值的测定,测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.056\ 3$,与马云麒等^[12]直接测定值4.056 62一致,但要稍高于本研究的直接测定值4.050 37,偏高的原因有可能来自乙醇试剂中的杂质硼。但是这种稍微偏高的结果不会使样品的硼同位素比值的测定结果产生异常。另外几种实验结果表明,按照1.2节的方法进行样品处理,茅台迎宾酒对NIST SRM 951样品硼同位素比值的测定没有显著的影响,不会使硼同位素测定值发生异常。

2.2 茅台地区两种白酒的硼同位素组成

采用1.2节的方法对产自贵州茅台地区的两种不同香型白酒难得酒业有限公司的迎宾牌浓香型白酒和贵州茅台酒股份有限公司茅台迎宾牌酱香型白酒的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 初步测定值分别为4.018 43和4.043 67,以NIST SRM 951硼酸为标准的相应的 $\delta^{11}\text{B} = -7.9\text{‰}$ 和 -1.6‰ ,落在地球环境来源的天然样品 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值正常范围内,与Coetzee^[8]测定的白酒的结果基本一致。采用NIST SRM 951硼酸的条件实验结果表明,此结果是可信的,表明汪文的结果是可疑的。虽然本文测定结果表明两种品牌酒的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$

值存在较大差别,但这种差别能否用来进行不同品牌酒类型的判断还需要进行更深入的研究。

2.3 对汪文存在问题的分析

通过实验所得的数据,对比汪文的实验过程与结果,汪文可能存在如下问题:汪文采用微波消解的方法进行酒样处理,但汪文没有采用硼同位素标准样品对消解过程中的硼同位素分馏进行检验;与热电离质谱法相比,ICP-MS测定硼同位素时的同位素分馏是非常大的,直接测定值会远远偏离真值,一定要采用标准样品进行校正,但汪文没有进行这种校正;在进行天然样品硼同位素比值测定时,通常要与某一硼同位素标准样品进行比较,以 $\delta^{11}\text{B}(\text{‰})$ 表示,目前国际上均采用NIST SRM 951硼酸作为硼同位素标准物质,汪文没有采用NIST SRM 951硼酸进行各种条件实验,也没有与NIST SRM 951硼酸进行比较。以上问题可能是造成所测硼同位素数值异常的主要原因。

3 结 论

本文测定的两种茅台地区白酒的硼同位素比值 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 分别为4.018 43和4.043 67,与Coetzee^[8]所发表的国外白酒的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ (4.184)接近,均落在地球物质硼同位素比值的变化范围内,表明汪强等报道的茅台地区几种白酒样极其异常的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值值得怀疑。如果汪文所测茅台地区酱香型白酒的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值确实正确,那么硼同位素组成如此高度异常的白酒能否正常饮用,造成 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值如此高度异常的原因,以及茅台地区浓香型白酒以及其它产地白酒的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 值是否也同样异常,这些课题都很有必要进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 汪强,郭坤亮,熊正河,等.茅台地区酱香白酒硼同位素比较研究[J].酿酒科技,2009,4:43-45.
- [2] Xiao Y K, Beary E S, Fassett J D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry[J]. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1988, 85(2): 203-213.

- [3] Shen J J , You C F. A 10 – fold improvement in the precision of boron isotopic analysis by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. *Anal Chem.* 2003 ,75(9) : 1972 – 1977.
- [4] Aggarwala J K , Sheppard D , Mezger K *et al.* Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: origin of boron in the Ngawha geothermal system , New Zealand [J]. *Chem. Geol.* 2003 ,199(3 – 4) : 331 – 342.
- [5] 蒋少涌. 硼同位素及其地质应用研究 , *高校地质学报* , 2000 6(1) : 1 – 16.
- [6] Coplen T B , Bölle J K , De Bièvre P *et al.* Isotope-Abundance Variations of Selected Elements [J]. *Pure Appl. Chem.* , 2002 ,74(10) : 1987 – 2017.
- [7] Williams L B , Herrig R L. Boron isotope composition of coals: a potential tracer of organic contaminated fluids [J]. *Applied Geochemistry* , 2004 , 19 (10) : 1625 – 1636.
- [8] Coetzee P P , Vanhaecke F. Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP-mass spectrometry measurements of boron isotope ratios [J]. *Anal Bioanal Chemistry* , 2005 , 383: 977 – 984.
- [9] Nakano T , Nakamura E. Static multicollection of Cs_2BO_2^+ ions for precise boron isotope analysis with positive thermal ionization mass spectrometry [J]. *Intern. J. of Mass Spec* , 1998 ,176(1 – 2) : 13 – 21.
- [10] Wang Q Z , Xiao Y K , Wang Y H *et al.* Boron separation by the two-step ion-exchange for the isotopic measurement of boron [J]. *Chinese Journal of Chemistry* 2002 ,20(1) : 45 – 50.
- [11] 肖应凯. 石墨的热离子发射特性及其应用 [M]. 北京: 科学出版社 2003.
- [12] 马云麒, 肖应凯, 诸葛芹, 等. 直接熔融热电离质谱法测定硼酸盐矿物中的硼同位素组成 [J]. *矿物岩石地球化学通报* 2010 29(3) : 250 – 255.

A Preliminary Study for Isotopic Composition of Boron in Flavor Liquor from Maotai Region

ZHANG Yan-ling^{1,2} , XIAO Ying-kai¹ , MA Hai-zhou¹ , MA Yun-qi¹ , LUO Chong-guang^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes , Chinese Academy of Sciences , Xining 810008 , China;

2. Graduate University Chinese Academy of Sciences , Beijing , 100039 , China)

Abstract: ICP-MS was adopted to detect the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio of Maotai-flavor liquor by Wang in the paper intitled “Comparative research on boron isotope ratio of Maotai-flavor liquor in Maotai region”. The measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios were 0. 871 3 ~ 1. 061 0. Such abnormally low values are suspicious. In this paper , the method of ion exchange to extract boron and the isotopic measurement of boron based on Cs_2BO_2^+ with graphite load by VG354 thermal ionization mass spectrometer was adopted. The measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios of aromatic-type liquor and flavor-type liquor in Maotai region are 4. 018 4 and 4. 043 7 ($\delta^{11}\text{B} = -7. 9\%$ and $-1. 6\%$) , respectively , which lie in the variation range of isotopic composition of boron in terrestrial substance and are credible , but very different from the abnormally low values reported by Wang. The analyses for the possible reasons causing the abnormal boron isotope ratio reported by Wang , show that the results reported by Wang are suspect.

Key words: Liquor made in Maotai region; VG354 mass spectrometer; Boron isotope ratio