

电感耦合等离子体质谱法同时测定白酒中 18 种金属元素

王志洪*, 廖唯棱, 马立超

(桂林市疾病预防控制中心, 桂林 541001)

摘要: 目的 建立电感耦合等离子体质谱法同时测定白酒中 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、As、Se、Zn、Mo、Tl、Sb、Cd、Ba、Pb 18 种金属元素的分析方法。**方法** 样品白酒经水浴蒸干稀酸溶解法处理后, 采用离线引入内标, 在电感耦合等离子体质谱仪动能歧视消除模式(kinetic energy discrimination, KED)下测定 18 种金属元素的含量。**结果** 18 种金属元素在一定浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.9995, 检出限为 0.02~1.2 ng/mL, 回收率为 98.6%~103.1%, 相对标准偏差小于 3.68%。对桂林市 66 份散装白酒进行检测, 各元素限量基本符合生活饮用水卫生标准。**结论** 该方法具有灵敏快速、定量准确的特点, 适用于白酒产品的质量控制和检测分析。

关键词: 白酒; 离线内标; 金属元素; 电感耦合等离子体质谱法

Simultaneous determination of 18 kinds of metal elements in Chinese baijiu by inductively coupled plasma mass spectrometry

WANG Zhi-Hong*, LIAO Wei-Leng, MA Li-Chao

(Guilin Center for Disease Control and Prevention, Guilin 541001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 18 kinds of metal elements Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Zn, Mo, Tl, Sb, Cd, Ba, Pb in Chinese baijiu by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS). **Methods** After the sample liquor was processed by water bath evaporation and dilute acid dissolution, the internal standard was introduced offline, and the content of 18 metal elements was determined by ICP-MS in kinetic energy discrimination (KED) mode. **Results** The linear relationship of 18 metal elements in a certain concentration range was good, and the correlation coefficients were all greater than 0.9995. The limits of detection were 0.02–1.2 ng/mL, the recoveries were 98.6%–103.1%, and the relative standard deviations were less than 3.68%. The inspection of 66 bulk liquors in Guilin city, the limit of each element basically met the sanitary standard of drinking water. **Conclusion** This method is sensitive, rapid, quantitative and accurate, and is suitable for the quality control and detection of liquor products.

KEY WORDS: Chinese baijiu; offline internal standard solution; metal elements; inductively coupled plasma mass spectrometry

*通讯作者: 王志洪, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品水质理化检验。E-mail: 342817361@qq.com

*Corresponding author: WANG Zhi-Hong, Master, Technician, Guilin Center for Disease Control and Prevention, Guilin 541001, China. E-mail: 342817361@qq.com

1 引言

白酒是我国传统的蒸馏酒,在我国扮演着重要的角色。白酒消费在中国具有庞大的规模,2017年白酒产量达到1198万千升,白酒消费支出达到5531亿元,可见白酒在我国的市场需求非常大^[1]。白酒酿造时与蒸馏器具、输酒管路及贮酒容器的接触,酒槽的蒸馏过程,基酒及加浆水的勾兑过程均易引入金属元素^[2],对白酒的品质和风味产生影响,如铜(Cu)具有催化氧化作用^[3],含量高影响酒体的感官;锰(Mn)、铁(Fe)因形成具有着色功能的配合物而影响白酒色泽^[4];钡(Ba)等引起酒体浑浊甚至沉淀。多数重金属元素进入人体有富集效应,会引起慢性中毒,影响健康,如:砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)等。基于以上原因,对白酒中金属质量控制和安全性研究有着重要意义。

目前,酒中金属元素的检测方法有原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)^[5]、原子荧光法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[6]、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[7]和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[8]等。原子吸收和原子荧光法是金属检测的经典方法且具有较好的准确度,但仅对单元素进行分析,实验过程需要加入基体改进剂或还原剂,耗时费力。电感耦合等离子体发射光谱仪虽然能进行多元素分析,但对部分元素灵敏度不够。ICP-MS具有检出限较低、分析精密度高、干扰较少等特点,能同时快速分析多元素,已广泛应用于水质、食品、环境等行业中金属检测的研究^[9-11]。侯敏等^[3]通过基体匹配直接进样,利用ICP-MS建立了白酒中24种金属元素含量的测定方法。刘开庆等^[12]采用微波消解法处理样品,利用ICP-MS建立了白酒中8种重金属元素的含量测定方法。张丹丹等^[13]采用水浴蒸干稀酸溶解法处理样品,在线引入内标,利用ICP-MS建立了同时测定白酒中6种重金属元素的方法。目前,白酒中的金属测定暂无国标方法,其检测方法参照GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[14]。该国标方法的前处理采用消解试样的方法,比较复杂,耗时,同时成本较高。白酒中金属含量通过基体匹配的方法测定,虽能直接进样,但由于白酒样品酒精度不一致,往往给实际工作带来不便,所得分析结果的准确度和精密度也相对较差。

本研究采用离线加入内标对前处理起到质控作用,分析结果较为准确真实。采用水浴蒸干稀酸溶解法处理样品,利用ICP-MS的动能歧视消除模式(kinetic energy discrimination, KED)建立了白酒中的铝(Al)、铅(Pb)、铬(Cr)、钒(V)、镍(Ni)、锰(Mn)、砷(As)、铜(Cu)、铁(Fe)、锌(Zn)、钛(Ti)、钴(Co)、硒(Se)、钼(Mo)、锑(Sb)、镉(Cd)、铊(Tl)、钡(Ba)18种金属元素的分析方法,同时运用该方法

对桂林市市场66份散装白酒进行检测,并对样品进行统计分析,为白酒的产品分析提供实验依据。

2 材料与方法

2.1 仪器

iCAPQc 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo SCIENTIFIC 公司);METTLER TOLEDO ML503 电子天平(美国梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);EHD-24 电热消解仪(北京东航科仪仪器有限公司);MARS6 微波消解仪(美国 CEM 公司);Milli-Q 纯水制造仪(德国 Meck 公司)。

2.2 试剂

多元素标准溶液(Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、As、Se、Zn、Mo、Tl、Sb、Cd、Ba、Pb、Al、Cr、Fe、Ba(100.0 μg/mL), Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、As、Se、Mo、Cd、Sb、Tl、Pb(10 μg/mL), Zn(50.0 μg/mL)、多元素标准溶液[钪(Sc)、锆(Ge)、铑(Rh)、铟(In)、铽(Tb)、钇(Y)、镧(Lu)、铋(Bi), 100 μg/mL](国家有色金属及电子材料分析测试中心);硝酸(HNO₃, 65%分析级,德国 Merck 公司);双氧水(H₂O₂, MOS 级,国药集团化学试剂有限公司)。

2.3 材料

桂林市市场散装白酒。

2.4 样品前处理

2.4.1 水浴蒸干稀酸溶解法

准确吸取 10 mL 白酒样品于蒸发皿(30% HNO₃ 溶液浸泡 12 h),同时加入内标溶液(内标最终浓度控制在 20 ng/mL),100 °C水浴蒸干,加入体积分数为 2%的 HNO₃ 溶液 10 mL 进行超声提取 20 min,转移至 25 mL 容量瓶(泡酸处理),用 2%的 HNO₃ 溶液分 3 次洗涤,合并洗涤液并定容,同时做加标样品和试剂空白。

2.4.2 微波消解法

准确吸取 10 mL 白酒样品于蒸发皿(30% HNO₃ 浸泡 12 h),同时加入内标溶液(内标最终浓度控制在 20 ng/mL),100 °C水浴蒸至约剩 0.5~1 mL,将样液全部转移微波消解罐(30% HNO₃ 溶液浸泡 12 h)中,加入 2%的 HNO₃ 溶液 5 mL 和 1 mL H₂O₂,按照设定参数进行消解(表 1)。冷却转移至 25 mL 容量瓶(泡酸处理),用 2%的 HNO₃ 溶液分 3 次洗涤,合并洗液并定容,同时做试剂空白和加标样品。

表 1 微波消解仪设定参数

Table 1 Operating parameters of the microwave digestion instrument

步骤	控制温度/°C	升温时间/min	恒温时间/min
1	120	5	6
2	160	5	10
3	180	5	10

2.5 仪器条件

为减少多原子离子干扰,本实验利用 KED 模式测定白酒中 18 种金属元素。标准模式下,调谐灵敏度数据满足要求,同时使氧化物和双电荷达到实验要求。切换至 KED 模式稳定直至 $^{59}\text{Co}/^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}>18$, $^{59}\text{Co}>30000$ 仪器优化工作参数及设定值:功率 1548.6 W;辅助气流量 0.792 L/min;冷却气流量 13.78 L/min;雾化气流量 1.053 L/min;进样时间 50 s;清洗时间 10 s;雾化室温 2.70 °C;采样深度 5.00 mm;重复次数 3 次。

2.6 标准溶液线性范围、仪器检出限、方法定量限

为防止污染,标准曲线使用一次性离心管重量法配制,通过稀释得到 0、5.00、10.0、50.00、100.00、200.00 ng/mL 的 Al、Cr、Fe、Ba, 0、0.50、1.00、5.00、10.00、20.00 ng/mL 的 Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、As、Se、Mo、Cd、Sb、Tl、Pb 和 0、2.50、5.00、25.00、50.00、100.00 ng/mL 的 Zn 的混合标准系列(其中内标浓度为 20.00 ng/mL)。本实验采用低浓度标准的相对标准偏差评定检出限,平行进样 20 次,计算仪器检出限和定量限。

2.7 质量控制

为了反映测试结果的准确度,本研究采用加标回收分析对实验结果进行质量控制。通过离线内标的回收率进一步确保实验数据的准确可靠和前处理的可行性。样品通过重复前处理 3 次上机,进一步加强实验的可控性和可重复性。

3 结果与分析

3.1 前处理方法的选择

目前白酒的前处理方法主要有直接酸化处理法、基体匹配法、水浴蒸干稀酸溶解法、微波消解法等^[13]。直接酸化样品会存在乙醇和酯类,这些干扰物质影响等离子体稳定性,导致测试结果不够准确。基体匹配法同样也会受到乙醇和酯类等物质的干扰,只因工作曲线和样品基体匹配而抵消,然而实际操作却面临一个问题,样品酒精度不一致,这样会给检测工作带来诸多不便,不利于操作。微波消解法消解效果好,可以有效去除白酒中各类干扰物质,保证方法的稳定性和准确性。水浴蒸干稀酸溶解法同样排除了酒精和挥发性物质如酯类对测定的干扰,同时也能够保证方法的准确和稳定。通过实验,2 种方法都能够获得比较好的回收率和稳定性,但微波消解法成本高,操作较复杂,采用水浴蒸干稀酸溶解法更为经济实用。

3.2 同位素和内标选择

双原子离子、同量异位素、双电荷等干扰和浓度差异现象是质谱分析中的常见干扰,丰度高的同位素拥有更好

灵敏度,保证灵敏度的前提下应尽量避免多种质谱干扰,选择干扰小的同位素,提高实验准确性^[10,15]。比如 Fe 元素的测定,选择 ^{56}Fe (91.72%)丰度大的同位素无疑能够获得最好的灵敏度,但由于溶液中 O、H 以及常量元素 K、Ca 和 Mn 等含量比较高,此外 ICP-MS 采用高纯氩(Ar)为雾化气,使得其存在非常严重的 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 、 $^{55}\text{Mn}^1\text{H}$ 、 $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 、 $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 多原子离子干扰和 $^{112}\text{Cd}^{++}$ 双电荷干扰,因此为保证实验准确性选择丰度较低的 ^{57}Fe (2.20%)同位素作为分析对象。本实验遵循丰度高、干扰小的原则,所选同位素及其丰度如下: ^{27}Al (100%)、 ^{137}Ba (11.23%)、 ^{48}Ti (73.80%)、 ^{208}Pb (52.40%)、 ^{52}V (99.75%)、 ^{111}Cd (12.80%)、 ^{55}Mn (100%)、 ^{57}Fe (2.20%)、 ^{59}Co (100%)、 ^{52}Cr (83.79%)、 ^{60}Ni (26.10%)、 ^{63}Cu (69.17%)、 ^{66}Zn (27.90%)、 ^{75}As (100%)、 ^{77}Se (7.60%)、 ^{98}Mo (24.13%)、 ^{121}Sb (57.30%)、 ^{205}Tl (70.48%)。离线内标可以改善基体效应,同时能够补偿因电离、扩散、原子化和蒸发影响的质谱行为^[10,15],还能够对样品前处理监控,从而使结果更加准确。多元素内标可以分别监测低质量、中质量、高质量区段的多元素的质谱行为。本文选用 ^{45}Sc 、 ^{72}Ge 、 ^{115}In 、 ^{209}Bi 混合内标离线加入,对 18 种金属元素前处理过程质控和质谱行为监测,保障分析结果的准确性。内标和同位素测定的选择如表 2 所示。

3.3 质谱干扰及校正

目标待测元素分析结果的准确度和精密度受同量异位素干扰、氧化物干扰、双电荷离子干扰、氢氧化物干扰等影响^[10,15],通过同位素选择和优化仪器双电荷和氧化物指标能降低干扰,但质谱中多原子离子干扰不容忽视,必须利用碰撞/反应池(动能歧视消除模式)技术消除质谱干扰。本实验采用 KED 模式降低多原子离子质谱干扰。待测元素质谱干扰如表 3 所示。

3.4 线性关系、仪器检出限和定量限

各元素的线性范围、相关系数(r)、仪器检出限和定量限如表 4 所示。Al、Cr、Fe、Ba 在 0~200.00 ng/mL 范围内,Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu、As、Se、Mo、Cd、Sb、Tl、Pb 在 0~20.00 ng/mL 范围内和 Zn 在 0~100.00 ng/mL 范围内线性良好,相关系数(r)为 0.9995~1.0000 之间,各元素的最低检出限也符合检测要求。

3.5 加标回收率和精密度实验

为探究本方法的准确性和精密度,白酒经离线加入内标溶液,水浴蒸干稀酸溶解法处理,使用 ICP-MS 测定本底值,并同时加标实验,对样品和加标样连续分析 6 次,计算相对标准偏差和加标回收率,白酒中 18 种元素本底值及加标回收率结果见表 5。该方法准确度和精密度良好,18 种元素的加标率在 98.6%~103.1%之间,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)小于 3.68%。

表 2 同位素和内标的选择
Table 2 Selection of isotope and internal standards

分析元素	内标元素	分析元素	内标元素
²⁷ Al(100%)	⁴⁵ Sc	⁴⁸ Ti(73.80%)	⁴⁵ Sc
⁵¹ V(99.75%)	⁴⁵ Sc	⁵² Cr(83.79%)	⁴⁵ Sc
⁵⁵ Mn(100%)	⁴⁵ Sc	⁵⁷ Fe(2.20%)	⁴⁵ Sc
⁵⁹ Co(100%)	⁴⁵ Sc	⁶⁰ Ni(26.10%)	⁴⁵ Sc
⁶³ Cu(69.17%)	⁴⁵ Sc	⁶⁶ Zn(27.90%)	⁷² Ge
⁷⁵ As(100%)	⁷² Ge	⁷⁷ Se(7.60%)	⁷² Ge
⁹⁸ Mo(24.13%)	⁷² Ge	¹¹¹ Cd(12.80%)	¹¹⁵ In
¹²¹ Sb(57.30%)	¹¹⁵ In	¹³⁷ Ba(11.23%)	¹¹⁵ In
²⁰⁵ Tl(70.48%)	²⁰⁹ Pb	²⁰⁸ Pb(52.40%)	²⁰⁹ Pb

表 3 质谱干扰
Table 3 Interfering in mass spectrometry

待测元素	多原子离子或双电荷	待测元素	多原子离子或双电荷
⁵² Cr	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹⁺ 、 ³⁵ Cl ¹⁷ O ⁺ 、 ⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ 、 ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺ ⁴⁰ Ca ¹² C ⁺ 、 ¹⁰³ Rh ⁺⁺ 、 ⁵¹ V ¹ H ⁺	¹²¹ Sb	¹⁰⁶ Cd ¹⁴ N ¹ H ⁺ 、 ⁴⁰ Ar ⁸¹ Br ⁺ 、 ¹⁰⁷ Ag ¹⁴ N ⁺ 、 ¹⁰⁹ Ag ¹² C、 ¹⁰⁵ Pd ¹⁶ O ⁺ 、 ¹⁰⁴ Ru ¹⁶ O ¹ H ⁺
⁶⁰ Ni	⁴⁴ Ca ¹⁶ O ⁺ 、 ⁵⁹ Co ¹ H ⁺ 、 ²³ Na ³⁷ Cl、 ²³ Na ³⁶ Ar ¹ H ⁺ ¹²⁰ Sn ⁺⁺ 、 ⁴⁰ Ar ²⁰ Ne ⁺ 、 ⁴⁸ Ti ¹² C ⁺	¹³⁷ Ba	¹²¹ Sb ¹⁶ O ⁺ 、 ¹⁰⁵ Pd ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺ 、 ¹²³ Sb ¹⁴ N ⁺ 、 ¹²⁰ Sn ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ⁴⁰ Ar ⁹⁷ Mo ⁺
⁷⁵ As	⁴⁰ Ca ³⁵ Cl ⁺ 、 ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ 、 ³⁹ K ³⁶ Ar ⁺ 、 ¹⁵⁰ Nd ²⁺ 、 ¹⁵⁰ Eu ²⁺ 、 ¹⁵⁰ Sm ²⁺ 、 ⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺ 、 ⁶³ Cu ¹² C ⁺ 、 ⁵⁸ Ni ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ⁷⁴ Ge ¹ H ⁺	²⁰⁸ Pb	¹⁹² Os ¹⁶ O ⁺ 、 ¹⁹¹ Ir ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ¹⁹⁴ Pt ¹⁴ N ⁺ 、 ⁴⁰ Ar ¹⁶⁸ Er ⁺ 、 ¹⁹⁶ Pt ¹² C ⁺ 、 ²⁰⁷ Pt ¹ H ⁺
¹¹¹ Cd	⁹⁵ Mo ¹⁶ O ⁺ 、 ³⁶ Ar ⁷⁵ As ⁺ 、 ⁷⁹ Br ³² S ⁺ 、 ⁷¹ Ga ⁴⁰ Ar ⁺ 、 ⁹⁴ Zr ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ⁹⁴ Mo ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ¹¹⁰ Pd ¹ H ⁺	²⁷ Al	¹¹ B ¹⁶ O ⁺ 、 ¹³ C ¹⁴ N ⁺ 、 ¹⁰ B ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ⁵⁵ Mn ⁺⁺
⁴⁸ Ti	³¹ P ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ³² S ¹⁶ O ⁺ 、 ³⁴ S ¹⁴ N ⁺ 、 ⁴⁷ Ti ¹ H ⁺ 、 ⁹⁶ Mo ⁺⁺	⁵¹ V	⁴⁰ Ar ¹¹ B ⁺ 、 ¹⁴ N ³⁷ Cl ⁺ 、 ³⁹ K ¹² C ⁺ 、 ³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺ 、 ¹⁰² Ru ⁺⁺
⁵⁵ Mn	³⁹ K ¹⁶ O ⁺ 、 ⁴¹ K ¹⁴ N ⁺ 、 ¹⁰⁹ Ag ⁺⁺ 、 ¹¹⁰ Cd ⁺⁺	⁵⁷ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ⁴⁵ Se ¹² C、 ⁵⁶ Fe ¹ H ⁺ 、 ¹¹⁴ Cd ⁺⁺
⁵⁹ Co	⁴⁵ Sc ¹⁴ N、 ⁴⁰ Ar ¹⁹ F ⁺ 、 ⁵⁸ Ni ¹ H ⁺ 、 ¹¹⁸ Sn ⁺⁺	⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na ⁺ 、 ⁵¹ V ¹² C ⁺ 、 ⁴⁶ Ti ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ¹²⁶ Te ⁺⁺
⁶⁶ Zn	⁵² Cr ¹⁴ N、 ⁴⁰ Ar ²⁶ Mg ⁺ 、 ⁶⁵ Cu ¹ H ⁺ 、 ¹³² Xe ⁺⁺ 、 ⁵⁴ Fe ¹² C、 ⁴⁹ Ti ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ⁵⁰ Cr ¹⁶ O ⁺	⁷⁷ Se	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ 、 ⁶³ Cu ¹⁴ N ⁺ 、 ⁶⁵ Cu ¹² C ⁺ 、 ⁶⁰ Ni ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ⁷⁶ Se ¹ H ⁺ 、 ¹⁵³ Eu ⁺⁺ 、 ¹⁵⁴ Sm ⁺⁺
⁹⁸ Mo	⁴⁰ Ar ⁵⁸ Ni ⁺ 、 ⁸⁴ Kr ¹⁴ N ⁺ 、 ⁸² K ¹⁶ O ⁺ 、 ⁸⁶ Kr ¹² C ⁺ 、 ⁸⁴ Kr ¹⁴ N ⁺ 、 ⁸⁶ Sr ¹² C ⁺ 、 ⁸¹ Br ¹⁶ O ¹ H ⁺ 、 ¹⁹⁸ Pt ⁺⁺	²⁰⁵ Tl	⁴⁰ Ar ¹⁶⁵ Ho ⁺ 、 ¹⁹³ Ir ¹² C ⁺ 、 ¹⁹¹ Ir ¹⁴ N ⁺ 、 ¹⁸⁹ Os ¹⁶ O ⁺

表 4 线性范围、相关系数、仪器检出限和定量限
Table 4 Linear ranges, correlation coefficients, instrument detection limits and quantification limits

元素	线性范围/(ng/mL)	相关系数(<i>r</i>)	仪器检出限/(ng/mL)	定量限/(ng/mL)
Cr	0 ~ 200.00	0.999 7	0.15	0.60
Ni	0 ~ 20.00	1.000 0	0.05	0.20
As	0 ~ 20.00	1.000 0	0.10	0.50
Cd	0 ~ 20.00	1.000 0	0.05	0.20
Sb	0 ~ 20.00	1.000 0	0.14	0.50
Ba	0 ~ 200.00	1.000 0	0.21	0.84
Pb	0 ~ 20.00	0.999 5	0.08	0.32
Al	0 ~ 200.00	0.999 9	1.20	4.80
Fe	0 ~ 200.00	1.000 0	0.80	3.20
Ti	0 ~ 20.00	0.999 9	0.50	2.00
Mn	0 ~ 20.00	0.999 9	0.15	0.60
Cu	0 ~ 20.00	0.999 6	0.09	0.36
Se	0 ~ 20.00	0.999 9	0.42	1.68
Mo	0 ~ 20.00	1.000 0	0.07	0.28
Tl	0 ~ 20.00	0.999 5	0.02	0.10
V	0 ~ 20.00	1.000 0	0.10	0.40
Co	0 ~ 20.00	1.000 0	0.04	0.16
Zn	0 ~ 100.00	0.999 9	0.74	2.96

3.6 样品分析

应用上述实验探究方法分别对桂林市市场上的散装白酒 66 份进行 18 种金属元素分析, 每个样品重复前处理操作测样 3 次取平均值。结果显示(表 6), 除 Tl 均未检出外, 其他 17 种金属元素均有不同程度的检出, 其中, 6 种金属(Ti、Mn、Fe、Zn、Ba 和 Pb)在全部样品中均有检出。GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品污染物限量》^[16]中规定白酒中 Pb 的限量为 0.5 mg/kg, 其

他元素限量没有规定。参照 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[17]中关于 15 种金属指标 As、Cd、Cr(六价)、Pb、Se、Al、Fe、Mn、Cu、Zn、Sb、Ba、Mo、Ni 和 Tl 的限量要求(15 种金属指标分别为; 0.01、0.005、0.05、0.01、0.01、0.2、0.3、0.1、1.0、1.0、0.005、0.7、0.07、0.02 和 0.0001 mg/L), 所测白酒样品含量均低于生活饮用水卫生标准。未找到 V、Ti、Co 相关液态食品的限量要求。

表 5 加标回收率和精密度($n=6$)
Table 5 Recoveries of spiked standards and precision ($n=6$)

元素	本底值/(ng/mL)	添加量/(ng/mL)	测定值/(ng/mL)	回收率/%	RSD/%
Al	10.24	10	20.55	103.1	3.45
Ti	4.58	10	14.56	99.8	2.11
V	11.36	10	21.30	99.4	1.56
Cr	12.50	10	22.75	102.5	3.12
Mn	25.82	10	35.98	101.6	1.64
Fe	80.56	40	120.40	99.6	2.79
Co	2.56	5	7.50	98.8	1.30
Ni	15.61	10	25.71	101.0	0.97
Cu	18.77	10	28.69	99.2	1.46
Zn	40.25	40	80.35	100.2	3.68
As	6.43	10	16.52	100.9	1.05
Se	0.00	10	9.95	99.5	2.98
Mo	0.56	5	5.62	101.2	1.34
Cd	0.68	5	5.83	103.0	1.42
Sb	1.52	5	6.45	98.6	1.89
Ba	8.74	10	19.02	102.8	2.04
Tl	0.00	10	9.90	99.0	3.23
Pb	2.01	5	7.12	102.2	2.45

注: ND 表示未检出。

表 6 样品检测结果
Table 6 Analytical results of samples

待测元素	样品总量/份	检出样品量(检出率/%)	检出范围/(ng/mL)
Al	66	40(61)	13.21~70.49
Ti	66	66(100)	2.55~37.58
V	66	14(21)	0.56~11.36
Cr	66	8(12)	0.62~12.50
Mn	66	66(100)	0.76~49.75
Fe	66	66(100)	5.31~289.65
Co	66	10(15)	0.18~2.56
Ni	66	12(18)	0.23~15.61
Cu	66	50(76)	0.59~67.85
Zn	66	66(100)	3.37~80.78
As	66	30(45)	0.61~7.45
Se	66	9(14)	2.05~8.71
Mo	66	25(38)	0.35~2.68
Cd	66	8(12)	0.24~3.09
Sb	66	40(60)	0.64~4.85
Ba	66	66(100)	0.94~20.46
Tl	66	0(0)	ND
Pb	66	66(100)	0.45~8.56

注: ND 表示未检出。

4 结 论

本研究采用水浴蒸干稀酸溶解法代替了国标中的微波消解法和压力罐消解法, 采用离线内标代替在线内标, 建立了 ICP-MS 对白酒中 Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、As、Se、Zn、Mo、Tl、Sb、Cd、Ba、Pb 18 种金属元素的检测方法。结果表明, 该法线性良好、检出限低、方便快捷准确、经济实用, 能同时测定白酒中多种金属元素, 可应用于白酒的质量控制和检测分析。

参考文献

- [1] 谷一波, 田志宏. 中国居民白酒消费的影响因素研究[J]. 食品与发酵科技, 2019, 55(2): 72-77.
Gu YB, Tian ZH. Research on the influencing factors about liquor consumption of Chinese residents [J]. Food Ferment Sci Technol, 2019, 55(2): 72-77.
- [2] 王君, 吴霞明. 蒸馏酒中铅元素检测的前处理和检测方法的研究[J]. 中国酿造, 2018, 37(10): 177-180.
Wang J, Wu XM. Pre-treatment and detection methods of lead content in distilled liquor [J]. China Brew, 2018, 37(10): 177-180.
- [3] 侯敏, 李志, 孙啸涛, 等. ICP-MS 直接进样法测定白酒中 24 种金属元素[J]. 中国食品学报, 2017, 17(5): 239-246.
Hou M, Li Z, Sun XT, et al. Determination of 24 kinds of metal elements in Baijiu (Chinese liquors) by ICP-MS using direct sampling [J]. J Chin Instit Food Sci Technol, 2017, 17(5): 239-246.
- [4] 马兴, 高健会, 肖亚兵, 等. 微波消解-ICPMS 同时测定酒类样品中 11 种元素[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(18): 155-157.
Ma X, Gao JH, Xiao YB, et al. Determination of 11 elements in wine by ICP-MS with microwave digestion [J]. Food Res Dev, 2016, 37(18): 155-157.
- [5] 王书兰, 王永, 陈尚龙, 等. 直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定白酒中铬、铜、铅含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(4): 322-325.
Wang SL, Wang Y, Chen SL, et al. Detection of Cr, Cu and Pb in white spirit by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [J]. J Food Saf Qual, 2012, 3(4): 322-325.
- [6] 雷超, 沈俊, 张社利, 等. 在线紫外消解-原子荧光光谱法测定黄酒中的砷[J]. 食品工业科技, 2017, 38(21): 259-262.
Lei C, Shen J, Zhang SL, et al. Determination of arsenic in yellow rice wine by online ultraviolet (UV) digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2017, 38(21): 259-262.
- [7] 田叶. ICP-AES 法测定新疆名优白酒中 12 种元素[J]. 食品安全导刊, 2018, 30: 100-101.
Tian Y. Determination of 12 elements in Xinjiang famous liquor by ICP-AES [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, 30: 100-101.
- [8] 邵春甫, 王凡, 李长文, 等. 应用 ICP-MS 检测酱香型白酒中的 5 种重金属元素[J]. 酿酒科技, 2015, (12): 116-118.
Shao CF, Wang F, Li CW, et al. Determination of five heavy metals in Jiangxiang baijiu(liquor) by ICP-MS [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2015, (12): 116-118.

- [9] 张建, 田志强, 卢垣宇, 等. 电感耦合等离子体质谱法检测白酒中 28 种元素[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 257-260.
Zhang J, Tian ZQ, Lu HY, et al. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of 28 trace elements in Chinese liquor [J]. Food Sci, 2013, 34(22): 257-260.
- [10] 王志洪, 石朝晖, 蔡江帆, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定一次性纸杯中 7 种重金属元素的残留量[J]. 现代食品科技, 2017, 33(8): 276-281.
Wang ZH, Shi ZH, Cai JF, et al. Residues determination of seven heavy metal elements in disposable cups by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Mod Food Sci Technol, 2017, 33(8): 276-281.
- [11] 张莹, 夏于林, 杨宜, 等. 应用 ICP-MS 在线内标法测定白酒中五种重金属元素方法研究[J]. 中国酿造, 2011, 17(4): 169-170.
Zhang Y, Xia YL, Yang Y, et al. Determination of five heavy metals in Chinses liquor with application of ICP-MS online internal calibration [J]. China Brew, 2011, 17(4): 169-170.
- [12] 刘开庆, 张晓南, 曹红云, 等. 采用 ICP-MS 同时测定十七种酒中 8 种重金属元素的含量[J]. 广州化工, 2016, 44(20): 93-95.
Liu KQ, Zhang XN, Cao HY, et al. Determination of 8 heavy metals in 17 kinds of liquors by ICP-MS [J]. Guangzhou Chem Ind, 2016, 44(20): 93-95.
- [13] 张丹丹, 高洁, 周宇, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定白酒中的 6 种重金属元素[J]. 中国酿造, 2018, 37(7): 185-188.
Zhang DD, Gao J, Zhou Y, et al. Simultaneous determination of 6 kinds of heavy metal elements in baijiu by ICP-MS [J]. China Brew, 2018, 37(7): 185-188.
- [14] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multiple elements in foods [S].
- [15] 何艳红, 吴庆洁, 邓吉圣, 等. ICP-MS 法测定坚果中铝、砷的含量[J]. 广东化工, 2018, 45(3): 177-178.
He YH, Wu QJ, Deng JS, et al. Residues determination of Al and As in nut by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Guangdong J Chem Ind, 2018, 45(3): 177-178.
- [16] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Contaminant limits in food [S].
- [17] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006 Hygienic standard for drinking water [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



王志洪, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为食品水质理化检验。
E-mail: 342817361@qq.com