

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250217004

引用格式: 董维兵, 钱宇. 基体匹配-电感耦合等离子体质谱法测定白酒中 26 种元素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 192–197.

DONG WB, QIAN Y. Determination of 26 kinds of elements content in liquor by matrix matching-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(12): 192–197. (in Chinese with English abstract).

# 基体匹配-电感耦合等离子体质谱法测定白酒中 26 种元素含量

董维兵<sup>1</sup>, 钱 宇<sup>2\*</sup>

(1. 成都市新都区疾病预防控制中心, 成都 610500; 2. 四川轻化工大学化学工程学院, 自贡 643000)

**摘要:** 目的 利用基体匹配, 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)快速测定白酒中 26 种元素的方法。**方法** 结合同能歧视(kinetic energy discrimination, KED)模式, 采用内标法测定白酒中 Cd、Sn、Ba、Pb、Li、B、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Rb、Sr、Mo、Sb、Na、Se 和 Hg 等 26 种元素含量, 并且与标准检验方法进行比较。**结果** 该方法相关系数为 0.9990~0.9999, 检出限为 0.1~300.0 μg/L, 加标回收率为 94.5%~104.4%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 0.1%~1.2%。加标回收率明显优于未进行基体匹配测定方法, 方法性能参数均符合 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》要求。与标准检验方法比较, 能有效减少前处理步骤、缩短前处理时间、节约耗材, 二者测定结果无显著差异。**结论** 该方法简便易行、快捷准确、稳定可靠, 适用于批量白酒中多元素检测, 为保障白酒质量安全提供技术支持。

**关键词:** 基体匹配; 白酒; 多元素; 电感耦合等离子体质谱法

## Determination of 26 kinds of elements content in liquor by matrix matching-inductively coupled plasma mass spectrometry

DONG Wei-Bing<sup>1</sup>, QIAN Yu<sup>2\*</sup>

(1. Xindu District Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610500, China;  
2. School of Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for rapid determination of 26 kinds of elements in liquor by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) adopting matrix matching. **Methods** Combining with kinetic energy discrimination (KED) and internal standard correction mode, the determination method of Cd, Sn, Ba, Pb, Li, B, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Sb, Na, Se and Hg in liquor had been established through direct dilution injection, and compared with the standard test method. **Results** The results showed that the correlation coefficient of standard curve was 0.9990–0.9999, the limit of determination was

收稿日期: 2025-02-17

基金项目: 四川省自然科学基金项目(2019YJ0698)

第一作者: 董维兵(1979—), 男, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品检验。E-mail: 125960846@qq.com

\*通信作者: 钱宇(1988—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为分析化学, 白酒风味组学。E-mail: 125984702@qq.com

0.1–300.0  $\mu\text{g/L}$ , the standard recovery rates were 94.5%–104.4%, the relative standard deviations (RSDs) were 0.1%–1.2%. The standard recovery rate was obviously better than that without matrix matching method. The performance parameters of the method met the requirements of GB 5009.295—2023 *National food safety standards-General rules for verification of chemical analysis methods*. Compared with the standard test method, it could effectively reduce the pre-treatment steps, shorten the pre-treatment time, and save consumables. The results of the 2 kinds of methods showed no significant difference. **Conclusion** The method is simple, fast, accurate, stable and reliable, and is suitable for the bulk detection of multielement in liquor. The method provides technical support for ensuring liquor quality and safety.

**KEY WORDS:** matrix matching; liquor; multielement; inductively coupled plasma mass spectrometry

## 0 引言

白酒在生产和储存过程中,与蒸酒器具、输酒管路及贮酒容器的接触,蒸馏过程及勾调过程均易引入金属元素从而引起白酒质量安全隐患<sup>[1–2]</sup>。

白酒中元素离子的混入有利有弊,研究表明铁锰离子因自身颜色易造成白酒呈色且影响感官品质<sup>[3]</sup>;过量的钙、镁、钡、铁离子会影响白酒稳定性,导致浑浊和沉淀<sup>[4–5]</sup>;白酒中铅、砷、汞、镉等元素会引起氧化损伤、慢性炎症疾病、癌症以及过早衰老等健康问题,是食品中必须检测的安全性指标<sup>[6]</sup>。然而,适量的钾离子有利于提升口感,使酒体老熟、增加酒体的醇甜感;铜离子的催化作用可以加快白酒的陈化<sup>[7–8]</sup>。因此,研究白酒中各元素的准确分析方法是有必要且具有重要现实意义。

目前白酒中元素的检验方法主要有 GB 5009.12—2023《食品安全国家标准 食品中铅的测定》中石墨炉原子吸收光谱法和火焰原子吸收光谱法以及 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法,这些检验方法的试样前处理为加热除乙醇及加酸消解,操作复杂,并使用有毒有害化学试剂,同时易造成二次污染<sup>[9–11]</sup>。

基体匹配-ICP-MS 是通过匹配样品与标准溶液的基体成分来优化分析性能的技术,可以减少基体干扰,能有效降低甚至消除基体效应,改善灵敏度与检出限,增强方法适用性<sup>[12–14]</sup>。刘曙等<sup>[15]</sup>梳理总结了 ICP-MS 测定元素时基体效应产生机制、不同元素的基体效应消除及校正方法,连旭东等<sup>[16]</sup>介绍了直接稀释法、基体匹配法及内标校正法等减少和补偿基质效应的方法。基体匹配法在测定医用注射液<sup>[17]</sup>、矿石<sup>[18]</sup>和合金<sup>[19]</sup>等样品中元素应用较多,也被大量应用于激光剥蚀 ICP-MS 测定固体样品<sup>[20–22]</sup>。但基体匹配法在白酒分析中鲜有报告,仅有少量关于葡萄酒的研究,AUGAGNEUR 等<sup>[23]</sup>用 10%的乙醇配制空白溶液和标准溶液进行基体匹配,采用 ICP-MS 测定葡萄酒中

稀土元素含量。

本研究利用基体匹配结合 ICP-MS 同时测定 15 个白酒样品中 26 种元素,对样品前处理方法进行了讨论,并进行了方法学验证,为白酒生产过程中的质量控制及安全风险评估提供方法支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

15 份风险监测酒样采自本地区饭店及酒坊散装白酒,酒精度为 45%vol ~63%vol。

Na、K、Ca、Mg、Fe 混合标准溶液(质量浓度 1000 mg/L)、Li、B、Al、Mn、Cu、Zn、Sr、Ba、Sn、Rb 混合标准溶液(质量浓度 100 mg/L)、V、Cr、Co、Ni、As、Se、Mo、Cd、Sb、Pb 混合标准溶液(质量浓度 10 mg/L)(北京北方伟业计量技术研究院);Hg 标准溶液(质量浓度 10 mg/L)、Be、Ce、Fe、In、Li、Mg、Pb、U 调谐液(质量浓度 1  $\mu\text{g/L}$ )(美国 PerkinElmer 公司);Au 标准溶液(质量浓度 1000 mg/L)(国家有色金属及电子材料分析测试中心);Sc、Ge、Rh、In、Re、Bi 混合内标溶液(质量浓度 10 mg/L)(中国计量科学研究院);硝酸(电子级)、无水乙醇(色谱纯)(国药集团化学试剂有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

350X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司);MAS6 微波消解仪(美国 CEM 公司);EHD-24 赶酸仪(北京东航科仪仪器有限公司);UPHW-11-90T 优普系列超纯水器(18.24 M $\Omega\cdot\text{cm}$ , 四川优普超纯科技有限公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准溶液配制

以 2%的硝酸溶液逐级稀释 1.1 中各元素标准溶液配制成混合标准系列溶液(以下称水标),质量浓度如表 1 所示,按照标准系列序号分别依次进样测定。乙醇标准系列溶液(以下称醇标)除需加入适量的乙醇使乙醇浓度至 5%外,配制方法与水标完全一致。

表 1 标准系列溶液质量浓度  
Table 1 Mass concentration of standard series solution

| 序号    | 分析元素   | 标准溶液质量浓度 |     |      |      |       |       |       |
|-------|--|----------|-----|------|------|-------|-------|-------|
|       |  | S0       | S1  | S2   | S3   | S4    | S5    | S6    |
| 标准系列一 | Na <sup>*</sup> 、K <sup>*</sup> 、Ca <sup>*</sup> 、Mg <sup>*</sup> 、Fe <sup>*</sup> | 0        | 0.5 | 1.0  | 5.0  | 10.0  | 20.0  | 50.0  |
| 标准系列二 | Li、B、Al、Mn、Cu、Zn、Sr、Ba、Sn、Rb   | 0        | 5.0 | 10.0 | 50.0 | 100.0 | 200.0 | 500.0 |
|       | V、Cr、Co、Ni、As、Se、Mo、Cd、Sb、Pb   | 0        | 0.5 | 1.0  | 5.0  | 10.0  | 20.0  | 50.0  |
| 标准系列三 | Hg   | 0        | 0.1 | 0.2  | 0.5  | 1.0   | 1.5   | 2.0   |

注: \*元素单位为 mg/L, 其他元素单位为 μg/L, 表 5~6 同。

### 1.3.2 内标溶液配制

将 1.1 中 Sc、Ge、Rh、In、Re、Bi 混合内标溶液用 2% 硝酸稀释为 100 μg/L。

### 1.3.3 样品前处理

微波消解法: 参照 GB 5009.268—2016 第一法中微波消解法, 准确移取液体试样 2.00 mL 于微波消解罐中, 在赶酸仪上 80 °C 加热除去乙醇, 加入 7 mL 硝酸, 加盖放置 1 h, 旋紧罐盖, 设置微波消解仪功率 1600 W, 20 min 温度升高至 180 °C 保持 20 min 进行消解。冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 将消解罐放在赶酸仪上, 于 80 °C 加热至酸液挥发殆尽, 用纯水定容至 25 mL, 混匀, 同时作加标回收和空白实验。

直接稀释法: 直接吸取白酒样品 5 mL, 用 2% 的硝酸稀释定容至 50 mL 作 10 倍稀释, 混匀, 同时作加标回收和空白实验。

### 1.3.4 样品测定

以调谐液进样将仪器调至最佳工作状态, 用水标作微波消解法和直接稀释法前处理酒样的标准系列溶液, 氮气碰撞模式下在线加入内标溶液按照表 2 的工作参数导入 ICP-MS 进行测定; 醇标按照相同的方法对直接稀释法处理的酒样进行测定。在标准溶液和样品测定间隙用 200 μg/L 的 Au 溶液进行冲洗, 消除 Hg 的记忆效应, 工作站分析软件自动运算处理数据, 绘制标准曲线, 计算样品中各元素含量。

表 2 ICP-MS 仪器条件  
Table 2 Conditions of ICP-MS

| 参数名称          | 参数值   | 参数名称            | 参数值  |
|---------------|-------|-----------------|------|
| 射频功率/W        | 1300  | 等离子体气流速/(L/min) | 18   |
| 辅助器流速/(L/min) | 1.2   | 样品提升速度/(r/min)  | 20   |
| 雾化器           | 同心雾化器 | 雾化器流量/(L/min)   | 0.87 |
| 采样锥/截取锥       | 镍锥    | 采集模式            | 跳峰   |
| 重复次数          | 3     | 氦气流速/(mL/min)   | 3.5  |

### 1.4 数据处理

使用 Excel 2019 版对测定数据进行计算及统计, 每份样品重复测定 6 次, 计算加标回收率和相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD), 另计算测定结果与标准检验方法的相对偏差, 比较二者差异。

## 2 结果与分析

### 2.1 酒样稀释倍数选择

直接进样高浓度有机溶剂会导致等离子不稳定甚至熄火, 同时会在炬管中心管和锥孔形成积碳, 造成信号不稳定或无信号<sup>[24~25]</sup>, 在对白酒中元素测定时需要将乙醇浓度降低至 5% 以下。杨雯懿等<sup>[26]</sup>以 5% 的乙醇浓度进行基体匹配, ICP-MS/MS 模式下测定白酒中 14 种元素, 方法的检出限低、准确度好、稳定性和精密度高。本研究选择用 5% 的乙醇浓度作基体匹配, 配制乙醇浓度为 5% 的标准系列溶液, 市售白酒酒精度以 50% 左右居多, 故白酒样品一律用 2% 的硝酸稀释 10 倍至酒精度约为 5%, 从而与标准系列溶液基体匹配。此稀释浓度既能保证较高的灵敏度满足分析要求, 又不会损伤仪器。

### 2.2 基体匹配方法

白酒中因含乙醇等有机物, 在等离子体高温条件下会产生较多的碳基等, 具备 KED 氮气碰撞模式能有效降低 ICP-MS 测定中 C、Ar、O、N、Cl、S 等多原子干扰<sup>[27]</sup>。根据内标元素最好与待测元素的质量和电离能接近原则分别选择 Sc、Ge、Rh、Bi 作内标元素, 能有效降低基体干扰及仪器波动的影响<sup>[28~29]</sup>。使用水标和醇标分别测定直接稀释法处理的酒样, 选择其中一个样品作加标回收实验, 分别进行低、中、高 3 个梯度的加标实验, 每个加标样平行测定 6 次, 计算平均加标回收率, 实验结果见表 3。

使用水标进行样品测定加标回收率为 81.9%~399.6%, 26 种元素回收率整体偏差较大, 其中 B、As 和 Se 回收率出现异常值, 分别达到 162.7%、399.6% 和 324.1%, 但 6 次结果的 RSD<0.5%, 具有较好的重现性, 出现以上异常现象可能是稀释处理的酒样仍含少量乙醇等有机物, 会影响分析稳定性<sup>[30]</sup>, 对 B 元素, 基体效应可能改变其离子化效

率, 高基体浓度增加多原子离子  $\text{BH}^+$  的形成, 导致质谱干扰, 且因其质量数较小, 更易受基体效应影响。同时乙醇基体可能增强了 As 和 Se 元素的激发。这些因素直接或间接导致了基体对 B、As 和 Se 的增强效应, 直接使用水标结合 KED 模式及内标校正并不能完全消除基体干扰从而导致结果偏离; 而使用醇标测定加标回收率为 94.5%~104.4%, 效果优于使用水标的测定值。

**表 3 26 种元素水标和醇标测定加标回收率比较(%)**  
**Table 3 Comparison of recovery rates of 26 kinds of elements by water and alcohol standards (%)**

| 元素 | 加标回收率 |       | 元素 | 加标回收率 |       |
|----|-------|-------|----|-------|-------|
|    | 水标    | 醇标    |    | 水标    | 醇标    |
| Na | 92.8  | 95.9  | Sn | 85.4  | 99.5  |
| K  | 93.2  | 98.8  | Rb | 95.2  | 99.5  |
| Ca | 92.2  | 97.9  | V  | 104.9 | 101.3 |
| Mg | 81.9  | 99.8  | Cr | 98.6  | 100.4 |
| Fe | 101.4 | 101.0 | Co | 110.4 | 104.4 |
| Li | 86.2  | 100.6 | Ni | 115.6 | 103.4 |
| B  | 162.7 | 102.6 | As | 399.6 | 100.1 |
| Al | 90.5  | 94.6  | Se | 324.1 | 99.5  |
| Mn | 110.4 | 101.2 | Mo | 100.4 | 101.4 |
| Cu | 94.9  | 97.9  | Cd | 87.0  | 102.2 |
| Zn | 112.1 | 97.3  | Sb | 136.9 | 100.4 |
| Sr | 86.1  | 99.0  | Pb | 82.3  | 102.1 |
| Ba | 90.3  | 101.1 | Hg | 89.8  | 94.5  |

### 2.3 方法验证

以 1.3.1 方法配制醇标, 酒样以 2% 的硝酸作 10 倍稀释, 以表 2 仪器条件进样测定, 按照 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》计算方法检出限、定量限、精密度和加标回收率, 空白样品基质连续测定 20 次计算标准偏差, 以 3 倍标准偏差计算检出限, 以 10 倍标准偏差计算定量限, 2.2 中以醇标测定的加标样每个平行测定 6 次, 计算 RSDs, 结果见表 4。26 种元素测定相关系数为 0.9990~0.9999, 方法线性关系好。方法检出限为 0.1~300.0  $\mu\text{g/L}$ , RSD 为 0.1%~1.2%, 说明方法精密度高, 检出限低。

选择 4 份不同酒精度样品, 分别以 GB 5009.268—2016 第一法及基体匹配法测定其 26 种元素并作结果比较, 测定结果见表 5。因稀释倍数更小, 本研究方法测定的元素检出限大部分比标准方法的更低, 采用标准检验方法测定, 有更多的元素低于其方法检出限。表 5 中, 以基体匹配法测定值与标准方法测定值之差除以标准方法测定值, 分别计算两种方法测定不同酒精度 26 种元素的相对偏差, 与标准方法相比 Cu 元素为最大负偏离 -4.7%, V 元素为最大正偏离 6.7%, 两种方法测定结果基本一致, 样品中不同酒精度(45%~63%)对测定结果几乎没有影响。结

合表 4 和表 5 可知, 基体匹配 ICP-MS 测定白酒中 26 种元素性能参数均符合 GB 5009.295—2023 要求。

**表 4 26 种元素内标、相关系数、检出限、定量限和 RSDs**  
**Table 4 Internal standard, correlation coefficient, limits of detection, limits of quantitative and RSDs of 26 kinds of elements**

| 元素 | 内标选<br>择          | 相关<br>系数 | 检出限<br>/( $\mu\text{g/L}$ ) | 定量限<br>/( $\mu\text{g/L}$ ) | RSDs/% |
|----|-------------------|----------|-----------------------------|-----------------------------|--------|
| Na | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9991   | 50.0                        | 170.0                       | 0.7    |
| K  | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9995   | 80.0                        | 270.0                       | 0.7    |
| Ca | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9997   | 300.0                       | 1000.0                      | 0.6    |
| Mg | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9996   | 50.0                        | 170.0                       | 0.7    |
| Fe | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9996   | 50.0                        | 170.0                       | 0.1    |
| Li | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9998   | 0.6                         | 2.0                         | 1.2    |
| B  | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9992   | 10.0                        | 33.0                        | 0.7    |
| Al | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9995   | 20.0                        | 67.0                        | 0.4    |
| Mn | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9992   | 0.5                         | 1.7                         | 1.0    |
| Cu | $^{72}\text{Ge}$  | 0.9995   | 0.4                         | 1.4                         | 0.6    |
| Zn | $^{72}\text{Ge}$  | 0.9994   | 30.0                        | 100.0                       | 0.6    |
| Sr | $^{103}\text{Rh}$ | 0.9999   | 0.8                         | 2.7                         | 0.2    |
| Ba | $^{103}\text{Rh}$ | 0.9996   | 0.8                         | 2.7                         | 0.3    |
| Sn | $^{103}\text{Rh}$ | 0.9998   | 0.3                         | 1.0                         | 0.5    |
| Rb | $^{103}\text{Rh}$ | 0.9999   | 0.3                         | 1.0                         | 0.2    |
| V  | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9996   | 0.1                         | 0.3                         | 0.1    |
| Cr | $^{45}\text{Sc}$  | 0.9996   | 0.6                         | 2.0                         | 0.1    |
| Co | $^{72}\text{Ge}$  | 0.9997   | 0.1                         | 0.3                         | 0.6    |
| Ni | $^{72}\text{Ge}$  | 0.9997   | 1.0                         | 3.4                         | 0.4    |
| As | $^{72}\text{Ge}$  | 0.9998   | 0.2                         | 0.7                         | 1.1    |
| Se | $^{72}\text{Ge}$  | 0.9997   | 3.0                         | 10.0                        | 0.3    |
| Mo | $^{103}\text{Rh}$ | 0.9997   | 0.2                         | 0.7                         | 0.3    |
| Cd | $^{103}\text{Rh}$ | 0.9997   | 0.1                         | 0.3                         | 0.4    |
| Sb | $^{103}\text{Rh}$ | 0.9997   | 0.2                         | 0.7                         | 0.8    |
| Pb | $^{209}\text{Bi}$ | 0.9996   | 0.2                         | 0.7                         | 0.5    |
| Hg | $^{209}\text{Bi}$ | 0.9990   | 0.3                         | 1.0                         | 0.1    |

### 2.4 样品测定结果分析

方法具有较高的灵敏度, 15 份白酒中除 Se 和 Hg 的测定结果低于方法检出限, 其他各元素均有检出, 测定结果见表 6, GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中白酒限量(以 Pb 计)为 0.5 mg/kg, 本次测定 Pb 含量最大值为 0.018 mg/L, 经查 50 度白酒密度约为 0.9 kg/L, 0.018 mg/L 的 Pb 含量可换算为 0.02 mg/kg, 远小于白酒限量标准。其他部分元素评价参考 GB 5749—2022《生活饮用水卫生标准》, 有 5 份白酒中 Al 含量, 2 份白酒中 Fe 含量超过生活饮用水卫生标准限值, 重金属元素均低于标准限值, 总体而言本地区散装白酒中 26 种元素测定结果较低, 有害元素残留的安全风险较小。

表 5 两种方法测定酒样中 26 种元素结果比较  
Table 5 Comparison of the results of determination of 26 kinds of elements in samples by 2 kinds of methods

| 元素              | 45%vol 酒样 |      | 50%vol 酒样 |      | 55%vol 酒样 |       | 63%vol 酒样 |        |
|-----------------|-----------|------|-----------|------|-----------|-------|-----------|--------|
|                 | 基体匹配      | 标准方法 | 基体匹配      | 标准方法 | 基体匹配      | 标准方法  | 基体匹配      | 标准方法   |
| Na <sup>*</sup> | 2.9       | 3.0  | 4.8       | 5.0  | 23.6      | 23.8  | 2.8       | 2.7    |
| K <sup>*</sup>  | 1.4       | 1.4  | 1.3       | 1.3  | 1.4       | 1.4   | 3.3       | 3.4    |
| Ca <sup>*</sup> | 4.8       | 4.9  | 7.5       | 7.5  | 28.8      | 28.7  | 6.2       | 6.3    |
| Mg <sup>*</sup> | 0.9       | 0.9  | 3.6       | 3.7  | 4.8       | 4.9   | 1.0       | 1.0    |
| Fe <sup>*</sup> | 0.1       | ND   | 0.2       | ND   | 0.5       | 0.5   | 0.7       | 0.7    |
| Li              | 4.4       | ND   | 5.4       | ND   | 21.0      | 20.5  | 34.2      | 33.6   |
| B               | 14.2      | ND   | 23.7      | ND   | 39.4      | ND    | 36.3      | ND     |
| Al              | 143.0     | ND   | 175.0     | ND   | 687.0     | 698.0 | 1270.0    | 1293.0 |
| Mn              | 8.3       | 8.3  | 69.5      | 68.3 | 61.0      | 61.5  | 62.8      | 61.2   |
| Cu              | 10.2      | 10.7 | 37.2      | 38.4 | 8.1       | 8.2   | 20.5      | 19.6   |
| Zn              | ND        | ND   | 101.0     | ND   | ND        | ND    | 39.5      | ND     |
| Sr              | 35.2      | 35.9 | 42.9      | 43.6 | 298.0     | 306.0 | 44.8      | 44.1   |
| Ba              | 2.3       | ND   | 8.6       | 8.5  | 1.4       | ND    | 0.8       | ND     |
| Sn              | 8.7       | 8.8  | 7.9       | 8.1  | 2.2       | ND    | 6.6       | 6.7    |
| Rb              | 1.6       | ND   | 1.8       | ND   | 4.7       | 4.7   | 8.6       | 8.7    |
| V               | 0.4       | ND   | 1.3       | 1.3  | 1.6       | 1.5   | 1.8       | 1.8    |
| Cr              | 1.1       | ND   | 4.5       | ND   | 17.1      | 16.5  | 23.8      | 22.9   |
| Co              | ND        | ND   | 0.7       | ND   | 0.6       | ND    | 0.9       | 0.9    |
| Ni              | ND        | ND   | 13.0      | 12.6 | 14.8      | 14.3  | 18.6      | 18.1   |
| As              | 0.2       | ND   | 2.2       | 2.2  | 0.5       | ND    | 2.0       | 2.0    |
| Se              | ND        | ND   | ND        | ND   | ND        | ND    | ND        | ND     |
| Mo              | 0.4       | ND   | 1.1       | ND   | 1.2       | ND    | 1.6       | ND     |
| Cd              | ND        | ND   | 1.2       | 1.2  | 0.1       | ND    | 1.0       | 1.0    |
| Sb              | 1.2       | ND   | 1.2       | ND   | 0.9       | ND    | 0.7       | ND     |
| Pb              | 1.9       | ND   | 15.2      | 14.6 | 1.5       | ND    | 8.1       | 8.0    |
| Hg              | ND        | ND   | ND        | ND   | ND        | ND    | ND        | ND     |

注: ND 为测定结果低于相应方法检出限, 下同。

表 6 酒样中 26 种元素测定结果

Table 6 Determination results of 26 kinds of elements in wine samples

| 元素              | 测定结果    | 元素              | 测定结果      | 元素 | 测定结果     |
|-----------------|---------|-----------------|-----------|----|----------|
| Li              | 5~35    | Mn              | 8~70      | Sr | 30~330   |
| B               | 15~45   | Fe <sup>*</sup> | 0.06~0.80 | Mo | 0.4~1.8  |
| Na <sup>*</sup> | 3~40    | Co              | ND~1      | Cd | ND~1.3   |
| Mg <sup>*</sup> | 0.5~5.0 | Ni              | ND~24     | Sn | 2~9      |
| Al              | 50~1300 | Cu              | 8~43      | Sb | 0.7~1.3  |
| K <sup>*</sup>  | 0.5~3.5 | Zn              | ND~135    | Ba | 0.8~10.0 |
| Ca <sup>*</sup> | 5~32    | As              | 0.2~3.0   | Hg | ND       |
| V               | 0.5~2.0 | Se              | ND        | Pb | 1.3~18.0 |
| Cr              | 1~25    | Rb              | 1.5~10.0  |    |          |

### 3 结 论

结合内标校正、KED 模式和样品稀释采用基体匹配 ICP-MS 建立白酒中 26 种元素测定方法, 26 种元素的检出限为 0.1~300.0 μg/L, 加标回收率为 94.5%~104.4%, 相关系数为 0.9990~0.9999, RSD 为 0.1%~1.2%, 结果显示方法

具有较高的灵敏度和准确度, 良好的方法线性和精密度。与标准检验方法比较结果一致, 结果偏差在-4.7%~6.7%, 但相比标准方法, 本研究方法能极大缩短前处理时间, 减少有毒有害溶剂使用, 可以有效避免前处理步骤过多带入的污染及元素损失, 能满足大批量酒样多元素测定, 为白酒的监督检测提供快速有效的技术支持。

### 参考文献

- [1] 程劲松, 李春扬. 白酒质量控制技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(7): 2248~2262.  
CHENG JS, LI CY. Development of quality control technologies for Chinese liquor [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2014, 5(7): 2248~2262.
- [2] 张明赞, 何腊平, 张义明. 白酒中甲醇、甲醛、氰化物和金属离子的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(9): 3563~3568.  
ZHANG MZ, HE LP, ZHANG YM. Research progress of methanol, formaldehyde, cyanide and metal ions in Chinese liquor [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(9): 3563~3568.
- [3] 万益群, 潘凤琴, 柳英霞, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定白酒中 23 种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(2): 499~503.  
WAN YQ, PAN FQ, LIU YX, et al. Determination of 23 trace elements in wines by ICP-MS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(2): 499~503.
- [4] 马燕红, 张生万, 陈婷, 等. 低度白酒稳定性研究及应用[J]. 食品科

- 学, 2012, 33(3): 9–13.
- MA YH, ZHANG SW, CHEN T, et al. Quality stability of low-alcohol liquor [J]. Food Sciences, 2012, 33(3): 9–13.
- [5] 魏金萍, 黄箭, 谢正敏, 等. ICP-MS 测定白酒中 36 种金属元素的预处理方法研究[J]. 酿酒科技, 2019(8): 106–111.
- WEI JP, HUANG J, XIE ZM, et al. Pretreatment methods in the measurement of 36 metal elements in Baijiu by ICP-MS [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2019(8): 106–111.
- [6] WYK TNV, JAARSVELD FPV, CALEB OJ. Metal concentrations in grape spirits [J]. South African Journal of Enology and Viticulture, 2021(1): 36–43.
- [7] 熊小毛, 向军, 赵耀. 金属离子对白云边原酒质量的影响[J]. 酿酒科技, 2013(5): 56–62.
- XIONG XM, XIANG J, ZHAO Y. Effects of metal ions on the quality of Baiyunbian base liquor [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2013(5): 56–62.
- [8] 刘沛龙, 唐万裕, 练顺才, 等. 白酒中金属元素的测定及其与酒质的关系(下)[J]. 酿酒科技, 1998(1): 12–20.
- LIU PL, TANG WY, LIAN SC, et al. Determination of metal elements in liquor and their relationship with liquor quality (part 2) [J]. Liquor-Making Science & Technology, 1998(1): 12–20.
- [9] 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 Brewing, 2018, 37(7): 185–188.
- [10] 王丽, 卢君, 山其木格, 等. 赤水河流域不同地区酱香型白酒矿质元素特征分析及产地辨识初探[J]. 中国酿造, 2021, 40(9): 58–62.
- WANG L, LU J, SHAN QMG, et al. Analysis of mineral elements and origin identification of sauce-flavor Baijiu in different regions of Chishui-river basin [J]. China Brewing, 2021, 40(9): 58–62.
- [11] 谢小林, 江伟, 吴德光. 酱香型白酒中金属元素的分析研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(11): 158–160.
- XIE XL, JIANG W, WU DG. Analysis of metal elements in Moutai-flavor Baijiu [J]. China Brewing, 2017, 36(11): 158–160.
- [12] 高舸. 质谱机器联用技术—在卫生检验中的应用[M]. 成都: 四川大学出版社, 2015.
- GAO K. Mass spectrometry machine combined technology-application in health inspection [M]. Chengdu: Sichuan University Press, 2015.
- [13] CATARINO S, CURVELO-GARCIA AS, SOUSA RBD. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A comparison of two calibration approaches [J]. Talanta, 2006, 70(5): 1073–1080.
- [14] 武汉大学. 分析化学(下册)[M]. 第 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2007. Wuhan University. Analytic chemistry (volume two) [M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2007.
- [15] 刘曜, 干兆祥, 闵红. 电感耦合等离子体质谱分析中金属元素的基本效应[J]. 冶金分析, 2021, 41(12): 79–86.
- LIU S, GAN ZX, MIN H. Matrix effect of metal elements in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(12): 79–86.
- [16] 连旭东, 商晓龙, 贾银桃, 等. 白酒物质检测中基质效应的挑战与消减[J]. 食品科学, 2024, 45(21): 323–330.
- LIAN XD, SHANG XL, JIA YT, et al. Challenge and reduction of matrix effects in Baijiu analysis [J]. Food Sciences, 2024, 45(21): 323–330.
- [17] 沈添添, 张兵, 李烨, 等. ICP-MS 基体匹配法测定酮咯酸氨丁三醇注射液中 11 种元素杂质迁移量[J]. 药物分析杂志, 2024, 44(2): 316–323.
- SHEN TT, ZHANG B, LI Y, et al. Determination of migration of eleven elemental impurities in ketorolac tromethamine injection by ICP-MS with matrix-matching method [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2024, 44(2): 316–323.
- [18] 谢卫宁, 冯培忠, 张碧兰, 等. 基体匹配-电感耦合等离子体质谱( ICP-MS) 法测定萤石精矿中痕量有害元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 775–782.
- XEI WN, FENG PZ, ZHANG BL, et al. Determination of trace harmful elements in fluorite concentrate by ICP-MS with matrix-matching meshod [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 775–782.
- [19] 刘洁, 谭胜楠, 戚振南, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱基体匹配校准法测定镍基合金中铬含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(8): 2250–2255.
- LIU J, TAN SN, QI ZN, et al. Determination of chromium content in nickel base alloy by matrix matching calibration method of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2024, 44(8): 2250–2255.
- [20] KUKUSAMUDE C, KONGSRI S, TAMKLANG R, et al. Feasibility of matrix-matched material for determining elements in rice flour by SN-ICP-MS and LA-ICP-MS [J]. Foods, 2024, 13(11): 1604.
- [21] FRANCISCHINI DDS, ARRUDA MAZ. One-point calibration and matrix-matching concept for quantification of potentially toxic elements in wood by LA-ICP-MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2024, 416(11): 2737–2748.
- [22] RUBIN ACV, NEVES VM, VIANA, AB, et al. Exploring internal standards and matrix matching for lanthanide determination in tea by LA-ICP-MS [J]. Química Nova, 2025, 48(2): 1–7.
- [23] AUGAGNEUR S, MÉDINA B, SZPUNAR J, et al. Determination of rare earth elements in wine by inductively coupled plasma mass spectrometry using a microconcentric nebulizer [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996(11): 713–721.
- [24] 高晓娟, 史斌斌, 石潇璇, 等. 利用有机进样系统与电感耦合等离子体光谱质谱仪(ICP-MS) 联用技术快速测定白酒中 18 种微量元素[J]. 酿酒, 2017, 44(1): 53–55.
- GAO XJ, SHI BB, SHI XX, et al. Detection of 18 trace elements in liquors by the method of standard addition using the ICP-MS [J]. Liquor Making, 2017, 44(1): 53–55.
- [25] 赵立飞, 谈树苹, 沙顺萍, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定有机相中镎[J]. 核化学与放射化学, 2020, 42(5): 378–382.
- ZHAO LF, TAN SP, SHA SP, et al. Determination of neptunium in organic phase by ICP-MS [J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2020, 42(5): 378–382.
- [26] 杨雯懿, 郝婧, 田佳于, 等. 利用 ICP-MS/MS 测定白酒中无机元素的主成分分析及聚类分析[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(3): 257–263.
- YANG WY, HAO J, TIAN JY, et al. Principal component analysis and cluster analysis of inorganic elements in Baijiu using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(3): 257–263.
- [27] 王志洪, 廖唯棱, 马立超. 电感耦合等离子体质谱法同时测定白酒中 18 种金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5232–5237.
- WANG ZH, LIAO WL, MA LC. Simultaneous determination of 18 kinds of metal elements in Chinese baijiu by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(15): 5232–5237.
- [28] RAPOSO F, BARCELÓ D. Challenges and strategies of matrix effects using chromatography-mass spectrometry: An overview from research versus regulatory viewpoints [J]. TrAC: Trends in Analytical Chemistry, 2021(134): 116068.
- [29] THOMPSON JJ. A study of internal standardization in inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Applied Spectroscopy, 1987, 41(5): 801–806.
- [30] 陈璐, 邓立刚, 丁敏, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定白酒中铅的前处理方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1197–1201.
- CHEN L, DENG LG, DING M, et al. Pretreatment method for determination of lead in liquor by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(4): 1197–1201.

(责任编辑: 安香玉 于梦娇)