

火焰原子吸收光谱法测定白酒中铁、锰

黄艳梅, 程巢宣, 吕朝贵

(安徽古井贡酒股份公司质量部, 安徽 亳州 236820)

摘要: 对利用火焰原子吸收光谱法直接测定白酒中的铁、锰的含量, 和微波消解法进行了对比试验, 测定结果无显著性差异, 精密度和准确度都符合要求。且火焰原子吸收光谱直接测定法具有操作简单、速度快、节约试剂及能源的特点。若杂质比较严重的酒样, 宜采取微波消解法。(陶然)

关键词: 分析检测; 白酒; 铁; 锰; 原子吸收法

中图分类号: O657.3; TS261.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2005)02-0082-03

Determination of Fe and Mn by Flame Atomic Absorption Spectrometry

HUANG Yan-mei, CHEN Cao-xuan and LU Chao-gui

(Quality Department of Gujing Gongjiu Co .Ltd., Bozhou, Anhui 236820, China)

Abstract: Flame atomic absorption spectrometry, applied in the measurement of Fe content and Mn content in liquor, compared with microwave resolution method, the measured results had no distinguished difference and the precision and accuracy was in accord with the relative requirements. However, flame atomic absorption spectrometry had the advantages of simple operation, rapid measurement, reagent and resource saving etc. If liquor samples had serious impurity, microwave resolution method should be adopted firstly. (Tran. by YUE Yang)

Key words: analysis and measurement; liquor; Fe; Mn; atomic absorption spectrometry

铁是对人体有益的微量元素, 白酒中也不可避免含有一定量的铁, 但过量的铁会产生黄棕色固形物, 严重的会使酒体中产生黄褐色沉淀。一般情况下, 当酒中铁含量超过 1 mg/kg 时, 要加植酸(环己六醇六磷酸酯)处理, 加入量一般为铁离子含量的 2.95 倍。因此需要测定酒中铁离子浓度。采用原子吸收法能更直接的测到铁离子含量, 对加入植酸有着更好的指导意义。

锰虽然是人体代谢所必需的微量元素, 但过量的锰进入机体可引起中毒, 所以锰是国家标准卫生指标中的强制检验项目 GB/T 5009.48-2003《蒸馏酒与配制酒卫生标准分析方法》中锰的测定采用了 GB/T 5009.90《食品中铁、镁、锰的测定》, 此标准是针对所有食品的, 标准中对样品采用湿法消解^[1]。但在一些报道中酒样只需赶掉酒精及部分有机物, 并不需要进行消解^[3], 因此我们对直接测定法和微波消解法进行了多方面对比, 从而论证了白酒无需消解就可以用原子吸收光谱仪测定其中的锰含量。

1 材料与方法

1.1 仪器

1.1.1 SOLAAR M5 原子吸收光谱仪, 美国热电。

1.1.2 MDS-2002A 型压力自控密闭微波溶样系统, 上海新仪微波化学科技有限公司。

1.1.3 ECH-1 型电子控温加热板, 上海新仪微波化学科技有限公司。

1.1.4 AL204 电子天平(1/万), 梅特勒-托利多。

1.2 试剂

1.2.1 硝酸 HNO₃(优级纯)。

1.2.2 过氧化氢 H₂O₂(分析纯)。

1.2.3 0.5 mol/L 硝酸溶液: 量取 32 mL 硝酸, 加去离子水并稀释到 1000 mL。

1.2.4 铁、锰标准溶液: 准确称取金属铁、金属锰(纯度大于 99.99%)各 1.0000 g, 分别加硝酸溶解并移入到两只 1000 mL 容量瓶中, 加 0.5 mol/L 硝酸溶液并稀释到刻度。贮存于聚乙烯瓶内, 4℃保存。此两种溶液每 1 L 各相当于 1 mg 铁、锰^[2]。

1.2.5 铁、锰标准使用液: 分别精确吸取 5.00 mL 的 1 g/

收稿日期: 2004-07-29; 修回日期 2004-10-20

作者简介: 黄艳梅(1972-), 女, 安徽亳州人, 工程师, 学士, 主要从事酒类气相色谱分析方面研究。

L 铁、锰标准溶液于两只 100 mL 容量瓶中,加 0.5 mol/L 硝酸溶液并稀释到刻度,分别得到 50 mg/L 的铁、锰标准使用液。

1.2.6 铁、锰标准稀释液:分别精确吸取 50 mg/L 铁、锰标准使用液 0.50 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL 于两组 100 mL 容量瓶中,加 0.5 mol/L 硝酸溶液并稀释到刻度,分别得到 0.25 mg/L,0.50 mg/L,1.00 mg/L,1.50 mg/L,2.00 mg/L 铁、锰标准稀释液。

1.3 试样处理

1.3.1 直接测定法:准确吸取 10.00 mL 酒样于聚四氟乙烯溶样杯中,放置于电子加热板上加热,设置温度 115 ℃赶去酒精,蒸发至近干,用 0.5 mol/L 硝酸溶液多次洗涤至 25 mL 容量瓶中并定容至刻度,摇匀待测。同时按上述操作做试剂空白。

1.3.2 微波消解法^[2]:准确吸取 10.00 mL 酒样于聚四氟乙烯溶样杯中,放置于电子加热板上加热,设置温度 115 ℃赶去酒精,蒸发至近干约 1 mL。取下冷却后加 6.00 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢,晃动摇匀。把溶液杯放入消解罐内,盖好盖子。将消解罐置于微波消解炉内的托盘上,设置好微波消解的功率、加热时间和压力大小以及工序,然后进行消化。将消化好的溶液转移至 25 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,摇匀待测。同时按上述操作做试剂空白。

1.4 测定

将待测样品和空白样于仪器最佳工作条件下和相应标准稀释液一起上机测定,由光谱软件自动得到校准曲线,采用一般线性拟合法定量样品中铁锰含量。

2 结果与讨论

2.1 方法的线性范围、检测限和相关系数

操作光谱软件将仪器调节到最佳工作状态,按实验方法分别测定铁、锰系列标准稀释液,得到其标准曲线(见图 1,图 2),试验表明,铁、锰标准曲线在 0~2 mg/L 范围内有着良好的线性关系。

分别取铁、锰空白溶液 11 次测量,铁标准偏差 $SA=0.0006$,以 $3SA/S$ 计,检出限为 0.02 mg/L;锰标准偏差 $SA=0.0003$,以 $3SA/S$ 计,检出限为 0.004 mg/L。

线性回归方程: $y=0.09581x+0.0026$

线性相关系数(CR):0.9994

特征浓度:0.0459

线性回归方程: $y=0.20265x+0.0064$

线性相关系数(CR):0.9981

特征浓度:0.0217

2.2 方法的精密度比较

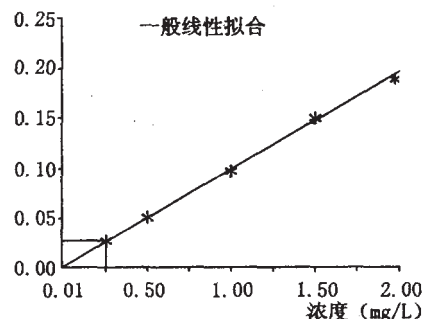


图 1 铁的标准曲线

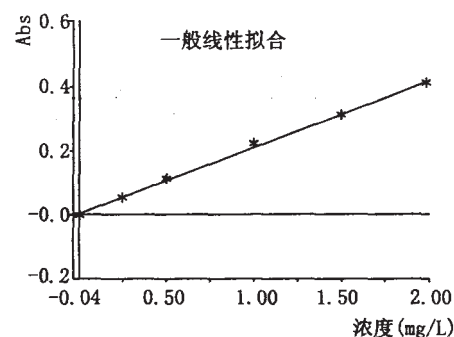


图 2 锰的标准曲线

对同一种酒样分别按直接测定法和微波消解法进行处理测定,6 次平行测定的结果、标准偏差、变异系数见表 1。试验表明,两种方法之间无显著差异,达到国标 GB/T 5009.90-2003 精密度要求。

表 1 精密度试验结果 (mg/L)

测定序号	直接测定法		微波消解法	
	铁测定值	锰测定值	铁测定值	锰测定值
1	0.709	0.068	0.728	0.060
2	0.734	0.069	0.683	0.063
3	0.679	0.066	0.680	0.061
4	0.684	0.061	0.733	0.059
5	0.704	0.063	0.674	0.053
6	0.700	0.059	0.668	0.054
平均值	0.702	0.064	0.694	0.058
标准偏差	0.018	0.004	0.026	0.004
变异系数 (%)	2.56	6.25	3.75	6.90

2.3 方法回收率的比较

对同一种酒样按梯度加入铁锰标准溶液分别按直接测定法和微波消解法进行处理测定,数据见表 2,表 3。可见直接测定法铁的回收率为 99.25%~107.50%,平均回收率 100.93%;锰的回收率为 99.50%~105.50%,平均回收率 103.17%。微波消解法铁的回收率为 85.00%~94.00%,平均回收率 89.403%;锰的回收率为 100.8%~107.00%,平均回收率 102.89%。

2.4 讨论

2.4.1 采用溶样杯和电子加热板可以同时预处理若干

表 2 铁的回收率试验结果 (mg/L)

样品号	加标量	直接测定法		微波消解法	
		测定值	回收率 (%)	测定值	回收率 (%)
1	0.20	0.211	105.50	0.170	85.00
2	0.20	0.215	107.50	0.179	89.50
3	0.40	0.398	99.50	0.346	86.50
4	0.40	0.381	95.25	0.355	88.75
5	0.60	0.596	99.33	0.556	92.67
6	0.60	0.591	98.50	0.564	94.00

注:表 2 中的本底量为表 1 中对应的铁的 6 次平均值,即直接测定法和微波消解法分别为 0.702 mg/L 和 0.694 mg/L,表 2 中:测定值=总量一本底量。

表 3 锰的回收率试验结果 (mg/L)

样品号	加标量	直接测定法		微波消解法	
		测定值	回收率 (%)	测定值	回收率 (%)
1	0.20	0.210	105.00	0.214	107.00
2	0.20	0.199	99.50	0.208	104.00
3	0.40	0.410	102.50	0.403	100.75
4	0.40	0.406	101.50	0.411	102.75
5	0.60	0.628	104.67	0.608	101.33
6	0.60	0.635	105.83	0.609	101.50

注:表 3 中的本底量为表 1 中对应的锰的 6 次平均值,即直接测定法和微波消解法分别为 0.064 和 0.058 mg/L;测定值=总量一本底量。

酒样,赶去酒精等有机物,比用其他器皿方便快捷。

2.4.2 转移溶样杯中溶液时,应注意转移完全,将密封碗里冷凝的液珠用去离子水洗入杯中;溶样杯中溶液转移至容量瓶后,要用去离子水洗涤容器壁,并入容量瓶中。

2.4.3 使用微波消解炉消化与普通湿法消解相比,只需几分钟,相对于国标中湿法消解而言,节约了大量的时间和试剂,减少了环境污染。

2.4.4 对于含有少量杂质的酒样,在加热至近干时加入 2~3 mL 10 %硝酸溶液,继续加热至近干。若杂质比较严重的酒样,建议采取微波消解法。

3 结论

实验表明,采用以上两种方法处理酒样,测定结果无显著性差异,精密度和准确度都符合要求。对于白酒铁、锰的测定而言,可以不进行消解就可以测定,方法具有操作简单、省时省力、节约试剂、能源的特点,具有较高的推广使用价值。

参考文献:

- [1] GB/T5009.90-2003.食品卫生检验方法理化部分.食品中铁、镁、锰的测定[S].
- [2] 上海新仪微波化学科技有限公司.MDS-2002A 型压力自控密闭溶样系统操作手册[C].2003.
- [3] 黄艳梅.白酒中锰的测定[J].酿酒,2001,(3):44-46.

洋河酒厂股份有限公司通过整合型 管理体系监督和转换审核

本刊讯:2004 年 12 月 27 日至 29 日,上海质量体系审核中心的专家组对洋河酒厂股份有限公司进行为期 3 天的整合型管理体系(质量、环境、职业健康安全、食品安全)2004 年度监督审核。其中,HACCP 食品安全管理体系是按照国家认证认可委员会于 2004 年 2 月 16 日发布,2004 年 3 月 1 日实施的《基于 HACCP 食品安全管理体系规范(试行)》标准进行的转换审核。2003 年,洋河酒厂股份有限公司根据 HACCP 食品安全管理体系的 7 个原理,并结合我国食品行业的特点和规范、法律法规以及国际上其他国家食品安全管理体系标准的要求,建立了食品安全管理体系,并在全国同行中率先通过食品安全管理体系(HACCP)和整合型管理体系认证,由于当时国家食品安全管理体系标准还没有出台,没有国家统一的标准。随着国家新标准的实施,该公司及时的对 HACCP 食品安全管理体系进行相应的改版和转换。

专家组一行通过记录查阅、领导汇报、现场检查以及与职工交谈等方式,对该公司原辅材料的采购、生产过程的控制、企业的环境管理、生产安全管理以及销售等生产经营活动的全过程进行了详细而深入地检查。通过检查,审核中心的专家对该公司在《管理手册》《HACCP 手册》、程序文件和作业指导书的执行以及国家法律法规与国际标准等方面的遵守给予充分肯定,体系持续有效运行,符合整合型管理体系的要求。在 12 月 29 日的审核末次会议上,审核组长潘盈宣布该公司顺利通过整合型管理体系(质量、环境、职业健康安全、食品安全)监督审核和 HACCP 食品安全管理体系转换审核,继续保持认证证书(质量、环境、职业健康安全、食品安全)使用资格,同时换发 HACCP 食品安全管理体系认证证书。

整合型管理体系的持续有效运行,推动了洋河酒厂股份有限公司管理的升级,提升了洋河产品的品质和形象,为洋河产品在激烈的市场竞争中创造了良好的内部和外部环境。企业获得了巨大的经济效益和社会效益,2004 年该公司的各项主要经济指标同比呈两位数增长。同时,该公司还获得了 2003~2004 年“全国食品安全示范单位”、2004 年“中国食品工业质量效益先进企业”和“全国酿酒行业百名先进企业”称号;在 2004 年 6·5 世界环境日到来之际,公司获得“江苏省首批绿色企业”称号(最高级别),这是该公司继获得“全国环保先进企业”后获得的又一殊荣;安全生产上 2004 年公司被中华全国总工会、国家安全生产监督管理局联合表彰为全国“安康杯”竞赛优胜企业。(宋杰书)