

测定窖泥和黄泥金属元素的不同前处理方法对比分析

练顺才,魏金平,李杨华,王小琴,王 芳

(四川宜宾五粮液股份有限公司,四川 宜宾 644007)

摘 要: 对测定窖泥和黄泥中金属元素的 3 种前处理方法进行了比较。结果表明,有机酸法测定结果较低,无机酸法测定结果居中,消解法测定结果最高。对窖泥和窖泥用黄泥,用有机酸法前处理测定金属元素含量更能反映窖内的真实情况。

关键词: 窖泥; 金属元素; 前处理方法

中图分类号: TS262.3; TS261.4; TS261.7; Q93-3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2012)12-0073-02

Comparative Analysis of Different Pretreatment Methods for the Determination of Metallic Elements in Pits Mud and in Yellow Mud

LIAN Shunca, WEI Jinping, LI Yanghua, WANG Xiaoqin and WANG Fang

(Wuliangye Group Co.Ltd., Yibin, Sichuan 644007, China)

Abstract: In this study, three different pretreatment methods for the determination of metallic elements in pit mud and in yellow mud were compared. The determination results with organic acids method were the lowest, the determination results with inorganic acid method were high, and the determination results with digestion method were the highest. Accordingly, the determination with organic acids method could reflect metallic elements content in pits more realistically.

Key words: pit mud; metallic elements; pre-treatment methods

窖泥是生产浓香型大曲酒的基础,是浓香型大曲酒窖泥微生物的栖息地,并为窖泥微生物提供生长所需的各种营养,窖泥的好坏直接决定着酒质优劣。其中,微量元素是窖泥提供的营养成分之一。研究窖泥少不了要研究窖泥中的金属元素,窖泥中的金属元素有多种存在形式,有游离状态的,有以氧化物形式存在的,还有以难溶盐的形式存在的等等,有的溶于有机酸,有的只溶于无机酸,还有的只有消解后才能溶解。因此,前处理方法不同,检出金属元素的含量也不同。酿酒发酵过程中,微生物代谢可产生有机酸,也就是说,就窖内环境而言,有机酸溶出物是最能反映窖泥真实情况。

为了解各种前处理方法对测定结果的影响,比较各种前处理方法的测定结果的差异,本实验用乳酸、硝酸和消解 3 种前处理方法溶解窖泥和窖泥用黄泥中的金属元素,再用 ICP-MS 测定溶出液中的金属离子含量。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器及试剂

样品: 窖泥、黄泥,均来源于当地酒厂。

仪器: 美国热电公司 X-Series2 系列 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪,电热恒温干燥箱。

试剂: 试验用水均为纯净水,试验用乳酸为分析纯,其他酸均为优级纯。

1.2 实验方法

1.2.1 前处理方法

样品制备: 窖泥和黄泥以 105 °C 烘 3 h 后用研钵磨成细小颗粒,过 20 目筛待用。

有机酸溶解法: 准确称取 1.00 g 磨细后的窖泥于 100 mL 具塞三角瓶中,加入 20 % 的乳酸 10 mL,摇匀,置 30 °C 的培养箱中浸泡 24 h,取出后过滤,用去离子水洗涤,定容至 100 mL,备用。

无机酸溶解法: 准确称取 1.00 g 磨细后的窖泥于 100 mL 具塞三角瓶中,加入 20 % 的硝酸 10 mL,摇匀,置 30 °C 的培养箱中浸泡 24 h,取出后过滤,用去离子水洗涤,定容至 100 mL,备用。

消解法: 准确称取磨细后的窖泥样品 0.10 g,放入聚四氟乙烯消解罐中,加入硝酸 6 mL、盐酸 2 mL、氢氟酸

收稿日期:2012-08-02

作者简介 练顺才(1963-),女,四川宜宾人,硕士研究生,高级工程师,发表论文 20 多篇,现任五粮液股份公司技术中心副主任。

优先数字出版时间 2012-10-17;地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20121017.1435.005.html>。

1 mL, 加盖密封, 置于电热恒温干燥箱中, 于 160 °C 消解 5 h, 待冷却后, 取出内罐置电热板上赶酸, 待酸赶尽, 再用 1 % 的硝酸定容到 50 mL。

1.2.2 仪器工作条件

分析仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

参数	数值	
	K、Na、Ca、Mg	Ni、Cu、Zn、Sr、Mn、Fe
正向功率	600	1400
扫描模式	Peak jumping	Peak jumping
扫描次数	100	100
驻留时间	10000	10000
采样时间	11	20
采样深度	360	140
冷却气流量	13.0	13.0
辅助气流量	0.80	0.80
雾化气流量	0.94	0.94
蠕动泵转速	25	25
重复次数	3	3

样品定量采用双内标法, 即 5 ppb Rh 和 Tl 的 1 % 硝酸标准溶液。标准曲线的绘制: K、Na、Ga、Mg 用 0 ppb、20 ppb、40 ppb、60 ppb、80 ppb 5 个点, Ni、Cu、Zn、Sr、Mn、Fe 用 0 ppb、5 ppb、15 ppb、30 ppb、50 ppb 5 个点。

2 结果与讨论

随机抽取黄泥和窖泥各 2 个样, 用 3 种不同方法测定 10 种金属元素的含量, 测定结果见表 2。

由表 2 可见: ①除钙元素外, 其他金属元素几乎都是消解法前处理含量最高, 无机酸法前处理含量次之, 有机酸法前处理含量低, 也就是说, 不同的前处理方法测定结果有较大差异; ②钠、镁、钾、铁、铜、镍、锌、镉 8 个元素的 3 种方法测定结果相差较大, 说明在黄泥和窖泥中这

些元素是以多种形式存在的; ③铁、镁、钾 3 种元素在黄泥和窖泥中的含量很高, 消解法的测定结果远远高于另外两种方法, 说明 3 种元素在黄泥和窖泥中以多种形式存在, 而且绝大部分难溶于乳酸和硝酸; ④3 种前处理方法测定出的钙和锰含量差不多, 说明黄泥中的钙和锰能被有机酸溶解; ⑤窖泥中的钙在 2000 mg/kg 左右, 黄泥中的钙是窖泥中钙的十倍至几十倍, 说明黄泥中的钙在发酵过程中被产生的有机酸带走。

3 结论

酒醅在窖内发酵时产生大量的有机酸, 窖泥中也栖息着大量的产酸菌, 因此窖泥处在一个有机酸产生的酸性环境中。从窖泥的功能而言, 笔者认为应该更关心游离金属元素和能被有机酸溶解出的金属元素, 而不是难溶金属化合物。测定窖泥和窖泥用黄泥中的金属元素用有机酸前处理更为合理。

参考文献:

- [1] 陶勇, 徐占成. 剑南春窖泥理化特性及矿质元素变化趋势的研究[J]. 酿酒科技, 2011(7): 51-54.
- [2] 张素荣, 曹星星. 对比不同消解法测定土壤中重金属[J]. 环境科学与技术, 2004(27): 49-51.
- [3] 瞿建中, 陈宏, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定苦瓜中常量及微量元素[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(2): 126-128.
- [4] 沈才洪, 李宽量, 等. 再议窖泥的老熟与退化[J]. 酿酒科技, 1993(5): 14-17.
- [5] 张学英, 王承江. 谈酿酒窖泥中的铁及其检测[J]. 酿酒科技, 2006(2): 43-44.
- [6] 唐玉明, 沈才洪, 等. 老窖池窖泥特性研究[J]. 酿酒, 2005, 32(5): 24-28.
- [7] 李立行. 窖泥中铁的测定[J]. 酿酒科技, 2002(2): 54-55.

表 2 不同前处理方法测定结果

(mg/kg)

样品	前处理方法	不同元素									
		钠	镁	钾	钙	锰	铁	镍	铜	锌	镉
黄泥 1#	有机酸法	447.1	1025	223.8	13650	618.8	2274	7.074	6.78	16.13	21.14
	无机酸法	241.8	3703	925.5	13040	723.7	6404	25.01	15.72	51.49	28.11
	消解法	4006	12085	21610	12165	723	29440	49.37	48.25	143.45	69.1
黄泥 2#	有机酸法	251.1	2589	1874	21990	634	3512	8.33	8.72	199	30.5
	无机酸法	248.6	4266	7670	22902	570.75	6385	9.31	11.43	260.1	52.7
	消解法	3197.5	14727	15902.5	23406	775.6	13244	20.61	21.92	307.6	79.14
窖泥 1#	有机酸法	183.5	558.4	2715	1557	27.44	349.3	1.026	5.658	19.96	7.89
	无机酸法	212.9	925.5	4268	1607	39.75	1188	2.5	14.16	21.29	12.29
	消解法	5385	6690	28285	1763	113.9	15560	17.29	38.365	84.75	31.52
窖泥 2#	有机酸法	173.8	1003	4532	2176	90.2	1546	1.49	7.136	76.46	35.54
	无机酸法	338.9	2077	6352	2411	113.5	2376	4.836	17	84.88	38.44
	消解法	5655	5955	26895	2041	210.4	15570	22.785	36.885	159.55	46.1