

ICP-MS 测定茅台酒中 32 种微量元素

汪地强¹, 赵振宇¹, 杨红霞², 李 冰²

(1.贵州茅台酒股份有限公司技术中心, 贵州 仁怀 564501; 2.国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘 要: 将电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)应用于白酒中无机元素的分析。初步分析了茅台酒中 32 种微量元素。结果表明, 应用 ICP-MS 分析白酒中的微量无机元素, 具有准确度高、分析快速、简便的优点, 在白酒行业无机元素分析方面具有很大的潜力。

关键词: 检测分析; 白酒; 茅台酒; ICP-MS; 元素分析

中图分类号: TS261.7; TS262.33; O657

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2008)12-0104-02

Determination of 32 Trace Elements in Maotai Liquor by ICP-MS

WANG Di-qiang¹, ZHAO Zhen-yu¹, YANG Hong-xia² and LI Bing²

(1.Technical Center of Guizhou Maotai Distillery Co. Ltd., Renhuai, Guizhou 564501;

2.National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) was firstly applied for the determination of inorganic elements in liquor. 32 trace elements of Maotai Liquor were assayed by ICP-MS. The results indicated that the use of ICP-MS for the determination of trace elements in liquor had the advantages including high accuracy, convenient operation, and rapid analysis and it had good application potential in practice.

Key words: determination & analysis; liquor; Maotai Liquor; ICP-MS; element analysis

白酒风味物质的研究以及食品安全分析越来越引起业界及科技工作者的重视。针对这两个方面也已经有了许多卓有成效的成绩。但尽管如此, 这些工作主要集中在对有机物特别是挥发性有机化合物的分析测试, 针对无机元素的测试则只包含了少数几个在相关法规中受控的元素如铅、锰等的测定上, 且其测定方法繁琐, 不适应快速灵敏的要求。

与此同时, 国际上早在 20 世纪 90 年代就开始针对不同无机元素对风味贡献、年份判定、食品安全控制等方面对饮料酒进行了深入的研究。如 N. Jakubowski 等应用 ICP-MS 技术对葡萄酒进行研究, 探讨其中稀土元素的变化是否可以作为产地的判断标准^[1]; C. Marisa Almeida 等也深入探讨了应用 ICP-MS 技术用于分析葡萄酒中多元素的便利之处及其局限性^[2]。其他的相关研究还有很多, 其范围涉及同位素分析^[3]、食品安全^[4]、质量判定^[5]等, 这些研究通过对饮料酒中无机元素的深入探讨, 很大程度上提升了国际酒类研究的水平。

上述研究无一例外都是应用 ICP-MS 技术对各种饮料酒进行研究。而在国内, 则尚未出现相关或相似的报道。ICP-MS 是目前最强有力的多元素快速分析技术之一。它几乎可以同时测定元素周期表中的所有微量元素。相比于其他无机分析技术, 它具有灵敏度高、背景计数低、检出限低、线性动态范围宽等优势, 尤其是同时测

定多元素时, 其分析能力更为强大^[6]。

本研究首次将 ICP-MS 应用于白酒行业, 对茅台酒中 32 种微量无机元素进行了分析。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

53 %vol 贵州茅台酒: 由贵州茅台酒股份有限公司提供; 硝酸: MOS 级, 购自北京化学试剂厂, 经双瓶亚沸蒸馏纯化后使用; 超纯水: 蒸馏水经 Milli Q 纯化系统纯化, 达到 18 MΩ。

元素标准溶液: 各元素标准溶液由国家地质实验测试中心提供, 其组成及含量见表 1。

表 1 组合标准溶液

标准 编号	元素	浓度 (ng/mL)	介质
STD1a	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu	20	5 %乙醇
STD1b	Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y	20	5 %乙醇
STD2	Li, Be, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga Sr, Cd, Ba, Ti, Pb, Bi, U	20	5 %乙醇
STD3	Nb, Zr, Ti	20	5 %乙醇 0.1 % HF

内标溶液: 含 Rh、Re 各 10 ng/mL, 在测定过程中通过三通在线引入仪器。

基金项目: 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2007]2025 号)资助项目和贵州省高层次人才特助资金(TZJF-2007 年 06 号)资助项目。

收稿日期: 2008-08-21

作者简介: 汪地强 (1976-), 男, 有机化学博士, 高级工程师。

1.2 仪器

Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪。

1.3 样品处理

将茅台酒用 2% 硝酸溶液稀释 10 倍后直接上机测试,用标准溶液做标化曲线,对样品中的元素进行定量。

同时用原子吸收光谱法测定其中的铅、锰含量,以便与 ICP-MS 测试结果中的铅、锰含量进行对比。其方法、仪器和试剂参见相关国家标准^[7~8]。

2 结果与讨论

2.1 重金属元素

重金属元素的检测是白酒食品安全分析的重点。ICP-MS 最大的特点就是能够同时分析样品中的多种元素,尤其是原子量较大、含量极少的元素。表 2 给出了通过 ICP-MS 所测定的茅台酒中的重金属含量,可以看到,铅和锰的含量远低于白酒卫生指标所规定的限值^[9]。该结果说明,茅台酒是完全符合白酒卫生指标的。

表 2 茅台酒中重金属元素含量 (μg/L)

项目	元素					
	Pb	Mn	Cd	Ti	Bi	U
含量	2.84	18.75	3.19E-01	ND	ND	ND

注: ND 为未检出。

原子吸收光谱法是检测白酒中铅、锰的经典方法,也是国家标准的推荐方法,具有很高的准确性。本研究将该方法与 ICP-MS 检测结果进行对比,结果见表 3。

表 3 原子吸收光谱法与 ICP-MS 测试结果比较

元素	原子吸收 (μg/L)	ICP-MS (μg/L)
Pb	2.92	2.84
Mn	18.69	18.75

表 3 结果表明,两种方法测定结果非常吻合,说明用 ICP-MS 分析重金属元素是可行的。而原子吸收光谱法需要繁琐的前处理,ICP-MS 采用直接进样的方式,分析时间短,具有广泛的应用前景。

2.2 稀土元素

稀土元素在葡萄酒质量判定方面有一定的作用^[5]。尽管白酒在酿造方式和贮存方式上与国外其他酒类有很大的区别,但是该思路也为研究白酒提供一种新的思维模式。茅台酒中稀土元素的含量见表 4。

表 4 茅台酒中稀土元素的含量 (μg/L)

项目	含量	项目	含量
La	1.63	Tb	0.31
Ce	3.00	Dy	0.47
Pr	0.47	Ho	0.15
Nd	1.63	Er	0.29
Sm	0.37	Tm	0.09
Eu	0.15	Yb	0.24
Gd	0.50		

2.3 其他元素

茅台酒的贮存老熟是在陶坛中进行的。实践表明,贮存时间越长,酒的质量越好。这说明,茅台酒在贮存过程中发生了缓慢的变化。因此,对其贮存机理的深入研究是有必要的。笔者认为,陶瓷主要是金属氧化物的集合体,许多金属氧化物具有催化效应。陶坛的粗糙内壁,又在不同程度上为白酒的缓慢变化提供了催化位点。同时,由于与白酒发生细微的物质交换,会使痕量金属元素进入酒体之中。这些元素的存在从另一角度反映了白酒的老熟情况。本文对茅台酒中的其他部分元素也进行了测定,其结果见表 5。

表 5 茅台酒中其他金属元素含量 (μg/L)

项目	含量	项目	含量
Li	23.4	Sr	17.2
Be	0.14	Y	2.10
Co	2.47	Zr	4.16
Ni	4.10	Nb	0.18
Cu	40.8	Ba	0.80
Zn	63.9	Ti	44.3
Ga	1.31		

3 结论

本文应用 ICP-MS 技术,初步分析测定了茅台酒中的 32 种微量元素。该研究是 ICP-MS 技术在白酒行业中的首次应用。结果表明,该方法灵敏度高,分析迅速,结果准确。茅台酒中重金属元素的含量极低,完全符合白酒卫生指标。茅台酒中还含有痕量的稀土元素和其他金属元素,可能与茅台酒的贮存老熟有一定的联系。

对于白酒中微量元素的研究还处于初步阶段,还需进一步深入。特别是更多元素的同时测定,不同元素对白酒风味的贡献,不同元素在酒体中的存在形态以及不同元素的同位素比值等,都需要付出更多的努力。相信随着 ICP-MS 等技术的进一步应用,该领域一定会取得更多的成果。

参考文献:

- [1] N. Jakubowski, R. Brandt, D. Stuewer et al., [J]. Fresenius J. Anal. Chem., 1999, 364: 424-428.
- [2] C. Marisa Almeida, M. Teresa, S. D. Vasconcelos [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 463: 165-175.
- [3] Paul P. Coetzee, Frank Vanhaecke [J]. Anal. Bioanal. Chem., 2005, 383: 977-984.
- [4] C. Marisa R. Almeida, M. Teresa, S. D. Vasconcelos [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 396: 45-53.
- [5] Barbaste M, Robinson K, Guiflyle et al [J]. J. Anal. At. Spectrom., 2002, 17: 135-137.
- [6] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用 [M]. 北京: 地质出版社, 2005.
- [7] GB/T 5009.90-2003, 食品中铁、镁、锰的测定 [S].
- [8] GB/T 5009.12-2003, 食品中铅的测定 [S].
- [9] GB/T 2757, 蒸馏酒及配制酒卫生标准 [S].