

Optima 系列电感耦合等离子体 - 发射光谱法测定啤酒中多元素

Determination of Multi-elements in Beers by Optima Series Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

Hergenreder Randy, Bosnak Cynthia P

(PerkinElmer Life and Analytical Sciences, 710 Bridgeport Avenue, Shelton, CT 06484, USA)

作为一种具有悠久历史的饮料,啤酒的出现可追溯至公元前 6000 年。啤酒中元素的分析是决定啤酒质量的重要参数指标;而由于啤酒中存在的乙醇、溶解性固体以及 CO₂ 使得元素分析变得更加复杂。对于一些影响到啤酒口味的元素(包括 Fe 和 Cu),其浓度通常都是非常低的;一些已知的高浓度元素(如 K),含量通常可达几百 mg/L,这对仪器的检出限提出了更高的要求。

由于电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)具有多元素分析的能力,同时有很宽的动态线性范围和低检出限(轴向观测模式具有更低的检出限),使得它成为啤酒中元素仪器分析的理想选择。ICP - AES 宽的线性范围可以使样品不需要进一步稀释,便可完成啤酒样品中高、低含量元素的分析。

对于啤酒的 ICP - AES 分析,直接进样将具有挑战性。要求在标准溶液中对样品所含的乙醇浓度进行匹配;仪器的进样系统需要专门对挥发性有机物进行优化;由于样品中含有较高水平的溶解性固体,雾化器和喷射管都必须能够满足样品分析而不造成堵塞;啤酒样品中的 CO₂ 必须去除,以避免在雾化过程中释放出气体而造成检测重复性较差的问题。

美国酿酒业者协会(ASBC)针对如何使用 ICP - AES 进行啤酒分析,研究开发了一系列的检测方法。本文使用许多最新研究开发的参数,用 Optima® 系列 ICP - AES(美国 PerkinElmer 公司)对 4 份啤酒样品,分别在两个实验室中进行分析,这些样品来源于不同的商标和不同的产品类型。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Optima 5300DV 和 Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。Optima 5300DV 系统采用中阶梯光栅和专利的分段式 CCD 检测器(SCD),

可同时检测背景信号和分析物元素的发射谱线,以对瞬时起伏变化的背景信号进行准确校正;Optima 2100DV 系统采用双单色仪和背投式 CCD 检测器,具有高分辨率、高检测速度的能力,专利的动态波长校正技术确保了检测波长的准确度与可靠性。

为了降低样品中存在的乙醇等挥发性有机物和高溶解性固体的影响,仪器配置了 Burgener Mira Mist® 雾化器、带隔板的玻璃漩流雾室、1.2 mm 口径的石英喷射管(喷射管接头口径 1.2 mm)、石英单缝炬管(见图 1 和图 2)。

仪器工作参数列于表 1。

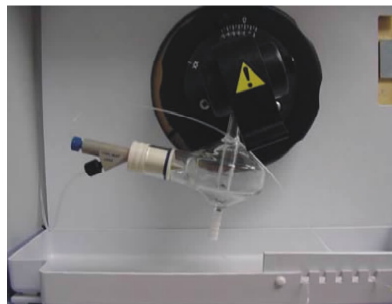


图 1 仪器进样系统



图 2 快速更换炬管支架

表 1 仪器工作参数

参数	数值	参数	数值
功率	1400 W	炬管安装位置	− 3.0 mm
等离子气流量	17 L/min	重复次数	3
辅助气流量	1.0 L/min	积分时间	5 ~ 20 s
雾化气流量	0.5 L/min	径向观测位置	15 mm
蠕动泵泵速	2.0 mL/min		

由于不同的样品之间存在黏度和乙醇浓度的差异,在分析过程中采用内标进行校正。对径向观测和轴向观测,分别采用 Ga 和 Y 作为内标元素,在所有的检测溶液中都加入相同浓度的 Ga 和 Y,最终溶液中 Ga 和 Y 的浓度分别为 100 mg/L 和 20 mg/L。表 2 列出所有待测元素的波长、观测模式和对应的内标元素。

表 2 待测元素的波长、观测模式和对应的内标元素

待测元素	波长 λ/nm	观测模式	内标元素和观测模式
K	766.490	径向	Ga, 径向
Na	589.592	径向	Ga, 径向
Mg	279.077	径向	Y, 径向
Ca	317.933	径向	Y, 径向
Fe	238.204	轴向	Y, 轴向
Cu	324.752	轴向	Ga, 轴向
Zn	213.857	轴向	Ga, 轴向
Y	371.031	径向和轴向	—
Ga	417.206	径向和轴向	—

1.2 样品制备

分取部分样品,并将其放置于低温震荡箱(器)中温和震荡几分钟以去除大多数 CO₂,再使用超声波脱气处理 15 min。在处理后的啤酒样品中加入一定浓度的内标元素溶液,并用高纯度低痕量金属元素的等级 HNO₃ 将样品溶液进行酸化处理,最后酸度控制为 $\varphi = 7\%$ (体积分数,下同)的 HNO₃。所有的标准溶液及空白溶液中都加入 5% 的乙醇和 7% 的 HNO₃ 进行样品基体匹配。

2 分析结果

样品中待测元素的分析结果见表 3。在啤酒中 K 的浓度可达到很高的级别,而 Fe 和 Cu 的含量都处于很低水平。由于 ICP – AES 具有很宽的动态线性范围,K 标准溶液的浓度可以高达 1000 mg/L,能够检测高含量的 K,不需要进一步稀释和第二次样品的分析过程。

表 3 样品中待测元素的分析结果

待测元素	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			
	啤酒 A	啤酒 B	啤酒 C	啤酒 D
K	590	203	273	212
Na	42.6	15.8	58.9	13.6
Mg	106	48.5	60.1	52.1
Ca	47.1	29.6	34.0	49.7
Fe	0.053	0.032	0.025	0.044
Cu	0.044	0.002	0.014	0.013
Zn	<0.002	0.152	<0.002	<0.002

在分析中使用了不同的谱线进行检测,以检查潜在的光谱干扰。对于主量元素,检测结果的精密度(RSD)优于 4%;对于含量大于 0.05 mg/L 的元素,RSD 典型值小于 10%。4 份独立的啤酒样品中主量元素的精密度都优于 5%;而样品中某些元素(如 Cu 和 Zn)的浓度接近检出限,并可能存在潜在的污染,其 RSD 偏高。

3 结语

对于啤酒样品,准确和精密的分析要求给检测工作带来了挑战。使用 Optima® 系列电感耦合等离子体发射光谱,采用双向观测光路设计和优化的进样系统,对样品和标准溶液进行仔细的前处理,在所选择的元素谱线上没有发现光谱干扰,同时内标元素的采用使分析结果准确性高,精密度好。该方法对于啤酒样品的分析,具有较强的实用性。

4 参考文献

[1] Chairman D Sedin. Elemental analysis of beer and wort by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy[J]. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*,2004,62:190.