

# 单光子电离质谱法用于不同品牌真假酒的快速鉴别

李操<sup>1</sup> 周亚飞<sup>1</sup> 谭国斌<sup>2</sup> 刘亚丽<sup>1,3</sup> 高伟<sup>2</sup>  
周振<sup>2</sup> 陈焕文<sup>1</sup> 欧阳永中<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>(东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室, 南昌 330013)

<sup>2</sup>(上海大学环境污染与健康研究所, 上海 200444) <sup>3</sup>(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

**摘要** 利用单光子电离飞行时间质谱法(SPI-TOF-MS), 结合主成分分析(PCA), 在无需样品预处理的条件下, 建立了快速准确鉴别酒(包括白酒和劲酒)类样品真假的方法。同时, 利用光电子电离质谱法(PEI-TOF-MS)对 SPI-TOF-MS 的准确度和可靠性进行了验证。结果表明, 本方法不仅能快速实现对茅台等 5 种不同品牌酒的真假区分, 还可以对影响酒的品质的特征物质进行分析和鉴定。与其它离子化技术(如 EI, PEI, ICP 等)相比, SPI 作为一种“软”电离源, 更容易产生分子离子峰, 图谱更简单。因此, 本方法有望应用于市场上酒类饮品的真假鉴别及品质的鉴定, 对于快速筛选伪劣酒类产品有着重要的应用价值。

**关键词** 单光子电离; 飞行时间质谱仪; 主成分分析; 鉴别

## 1 引言

酒是人类饮用史最长的一种植物发酵饮品, 其主要成分为乙醇, 目前市场上有些不法厂商为了牟取暴利, 经常用水或工业酒精(含甲醇)勾兑假酒。甲醇是一种对人体有害的物质, 主要危害人的神经系统, 轻度中毒表现为头痛、恶心、视力模糊等, 严重中毒可导致失明甚至死亡<sup>[1]</sup>, 因此, 迫切需要建立一种能快速、准确地区分真假酒的方法, 以维护广大消费者的权益。

目前, 用于酒类检测的方法有高效液相色谱法(HPLC)<sup>[2]</sup>、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)<sup>[3]</sup>、紫外可见分光光度法<sup>[4]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)<sup>[5]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[6]</sup>、基质辅助激光解析飞行时间质谱法(MALDI-TOF-MS)<sup>[7]</sup>等。色谱法已成为常规分析方法, 但操作繁琐、耗时长, 不能满足快速检测的需要。UV-VIS 等光谱法虽然方法简单, 仪器成本低, 但缺乏准确的定性能力。ICP-MS 和 MALDI-TOF-MS 等质谱法可同时对多种元素检测, 但容易产生碎片离子峰, 图谱复杂, 很难获得目标化合物的分子离子信号。

飞行时间质谱与传统四极杆和磁质谱检测器相比, 具有质量范围宽、灵敏度高、分析速度快、全谱检测等优点<sup>[8]</sup>。单光子电离(SPI)技术是一种基于真空紫外光阈值电离原理, 将电离能低于光子能量的样品分子电离为分子离子的“软”电离技术, 具有分子离子丰度高, 碎片离子峰少, 图谱简单等特点, 易于实现有机化合物的原位在线分析<sup>[9]</sup>; 且 SPI 与 TOF 联用, 不受样品湿度等外界条件的干扰, 从而降低了仪器的背景噪声, 提高了信噪比<sup>[10]</sup>。目前, SPI-TOF-MS 已成功应用于汽车尾气分析<sup>[11]</sup>、石油组分分析<sup>[12]</sup>等领域。

本研究采用单光子电离飞行时间质谱法(SPI-TOF-MS), 利用密封顶空进样方式并结合主成分分析(PCA), 在无需样品预处理的条件下, 建立了快速、准确地鉴别酒真假的新方法。本方法进样稳定且响应时间短, 为酒类等挥发性有机物(VOCs)的快速检测提供了技术支持。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

SPIMS-1000 在线挥发性气体质谱仪(广州禾信分析仪器有限公司)。

2013-01-19 收稿; 2013-04-15 接受

本文系国家自然科学基金(No. 21165002, 21265001), 江西省科技支撑计划(No. 20113BCB24024, 2011BBF60029)和 NSFC-广东省联合基金项目(No. U1201232)资助

\* E-mail: ouyang7492@163.com

茅台(贵州仁怀茅台国宝酒厂);四特(江西樟树四特有限责任公司);红星二锅头(北京红星股份有限公司);白兰地(烟台张裕葡萄酒股份有限公司);中国劲酒(湖北黄石劲牌有限公司);无水乙醇(色谱纯);市售工业酒精;实验用水为二次蒸馏水。

## 2.2 单光子电离飞行时间质谱仪(SPI-TOF-MS)

图 1 为单光子电离源与飞行时间质谱仪耦合的结构示意图,仪器采用直径为 14 mm 圆形硅氧烷薄膜<sup>[13]</sup>作为进样系统,利用微型真空泵抽气,将气体分子引至膜一侧表面,通过吸附、扩散、解吸附作用,VOCs 分子渗透到膜的另一侧,由孔径为 0.4 mm 毛细管将分子引入电离室,电离室与小孔极片形成的凸型电场将离子引出,并通过圆孔极片传输<sup>[14]</sup>。离子在透镜部分经调制聚焦后,传输到飞行时间质量分析器的离子排斥区,其聚焦作用可以将离子的初始能量分散转换为空间分散,以提高 TOF 的分辨率<sup>[15]</sup>。

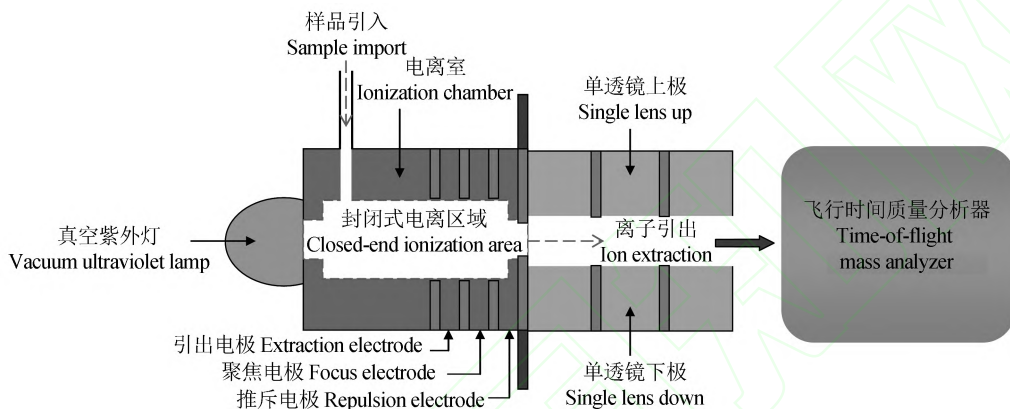


图 1 封闭式单光子电离源结构图

Fig.1 Structure diagram of closed-end single photon ionization (SPI) source

单个光子能量约为 10.6 eV,当光子照射在气体分子上,如果光子能量被分子吸收且吸收的能量大于分子的电离能,则分子会失去一个电子而被电离,形成带正电荷的自由基阳离子,这种通过吸收光子能量而被电离的过程称为光电离,被单个光子照射即被电离的电离方式称为单光子电离(SPI),其电离机理可用反应式(1)表示:



该仪器可通过改变电极电压产生光致电子(PEI)<sup>[16]</sup>,参与电离过程,对分子的电离既有光子的贡献,也有低能电子的贡献。相对于SPI而言,PEI是一种‘硬’电离方式,由此得到的谱图中物质的碎片峰丰度较高,且空气各组分(高电离能物质)也能够被电离<sup>[17]</sup>。

## 2.3 进样方式与样品制备

本方法采用膜密封顶空进样方式,1.5 mL离心管内装有1 mL酒样品,用封口膜密封离心管,外径0.5 mm注射器针头端插入离心管1.5 mL刻度处,另一端密封套在质谱口。每种酒配制成1 mL假酒样品时,分别按酒-水(9:1, V/V)、酒-工业酒精(9:1, V/V)掺兑成假酒。

## 2.4 实验条件优化

SPI-TOF-MS与PEI-TOF-MS均为正离子检测模式。实验温度20℃,空气相对湿度40%,低真空度6.65~13.30 Pa,高真空度 $1.091 \times 10^{-3}$  Pa。SPI模式:电离室电压(IC)17.30 V,引出电极(G1)14.20 V,聚焦电极(G2)10.38 V,排斥电极(G3)6.32 V;PEI模式:电离室电压(IC)34.78 V,引出电极(G1)14.20 V,聚焦电极(G2)10.38 V,排斥电极(G3)0.74 V。

每种酒平行进样5次,每次进样扫描时间约为2 min。将实验得到的质谱数据(每种酒样品20个样本)导出,利用Matlab(7.0版,美国Mathworks公司)软件进行PCA分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 SPI与PEI模式比较

图2a和2b分别为SPI和PEI模式下茅台酒的检测谱图。对比发现,SPI(图2a)能够产生信号强度比PEI(图2b)更高的分子离子峰 $m/z$ 46和 $m/z$ 88,据反应式(1)可知, $m/z$ 46和88分别对应的是离子峰( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{+\cdot}$ )和( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3^{+\cdot}$ ),为乙醇和乙酸乙酯分别失去羟基、羰基上氧原子的电子而形成带正电荷的分子离子,这证明了SPI这种“软”电离方式在挥发性有机物分析方面的优势。离子 $m/z$ 45可解释为离子 $m/z$ 46丢失一个 $\text{H}^\cdot$ 后形成的产物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$ 。由于单光子的能量足以使 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{+\cdot}$ 的C—C键(3.36 eV)断裂, $m/z$ 31则是离子 $m/z$ 46丢失一个甲基自由基( $\text{CH}_3^\cdot$ )后得到的产物 $\text{CH}_3\text{O}^+$ (下文将对此推断给予详细的证明)。 $m/z$ 61是离子 $m/z$ 88经过 $\gamma\text{H}$ 转移得到的碎片 $\text{CH}_3(\text{COH})=\text{OH}^+$ ,而 $m/z$ 43是离子 $m/z$ 88在不饱和氧上的游离基诱导下发生 $\alpha$ 断裂产生稳定 $\text{CH}_3\text{CO}^+$ 碎片,这与文献[18]报道的乙酸乙酯丢失碎片情况一致。 $m/z$ 49可能是 $m/z$ 46丢失一个 $\text{CH}_3$ 后的 $\text{CH}_3\text{O}^+$ 再结合一个 $\text{H}_2\text{O}$ 形成的团簇峰。

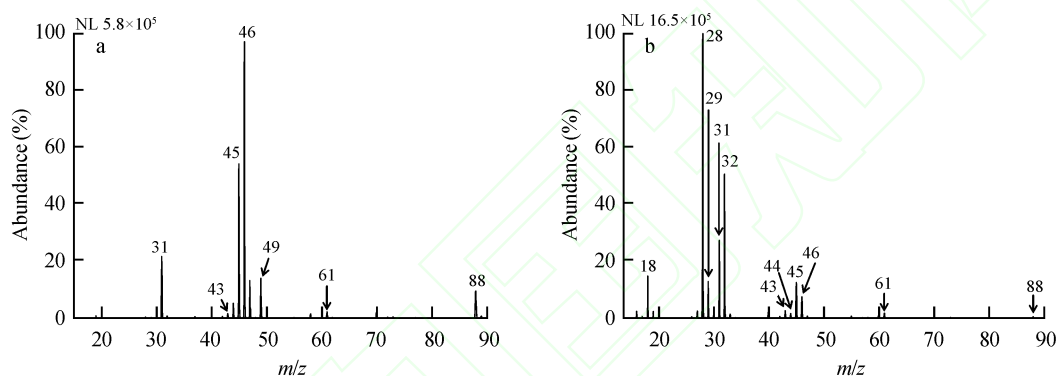


图2 两种离子源模式下,茅台检测谱图:a. SPI模式;b. PEI模式

Fig. 2 Characteristic mass spectrum of Maotai in two ion detection modes: a. SPI ion detection mode; b. photoelectron ionization (PEI) ion detection mode

PEI模式下特征物质 $m/z$ 45信号强度较SPI模式明显降低,而 $m/z$ 31的丰度却升高,说明白酒的主要成分 $m/z$ 46在PEI模式下大部分被打碎成了 $\text{CH}_3\text{O}^+$ 。同时,PEI模式质谱图包含了强度较高的离子峰 $m/z$ 28,32,18等,这分别对应电离空气中的主要成分 $\text{N}_2^{+\cdot}$ , $\text{O}_2^{+\cdot}$ , $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ ,而SPI中没有发现这些离子,这主要是由于空气主要组分 $\text{N}_2$ (IE 15.58 eV), $\text{O}_2$ (IE 12.07 eV), $\text{H}_2\text{O}$ (IE 12.62 eV)电离所需的能量均大于光子能量(IE 10.6 eV)。

为了验证对谱峰 $m/z$ 31( $\text{CH}_3\text{O}^+$ )和 $m/z$ 45( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+$ )推断的正确性,设计如下实验:将乙醇和水(溶液总体积为1 mL)混合,分别配制成浓度为10%,30%,50%和70%的乙醇溶液,在SPI和PEI模式下分别密封顶空进样,选取特征物质 $m/z$ 31,45,46(参照乙醇的EI谱图)作为研究对象,绘制出3种特征物质信号强度趋势线如图3所示。

图3a为SPI模式下不同乙醇浓度的特征物质 $m/z$ 31,45和46信号强度趋势线,在同一乙醇浓度下, $m/z$ 46的信号强度最大, $m/z$ 45和31信号强度依次降低,这一结果与图2a中相应离子的信号强度趋势一致;而对比图3b发现,在同一乙醇浓度下 $m/z$ 31离子丰度最高, $m/z$ 45和46的信号强度依次降低,这与图2b中相应离子的信号强度趋势一致,却与图3a中的结果相反,这是由于在PEI模式下 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{+\cdot}$ 离子大部分碎裂生成了 $\text{CH}_3\text{O}^+$ ,初步验证了上述推断。

为了进一步验证对谱峰 $m/z$ 31和45推断的正确性,表1给出了 $m/z$ 31/45,31/46,45/46这3种特征物质的信号强度比值。从表1可知,在两种离子源模式下, $m/z$ 31/45,31/46,45/46的信号强度比值并没有随乙醇浓度的增加而增大,而大致为固定值,从而验证了谱峰 $m/z$ 31和45是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{+\cdot}$ 分别失去 $\text{CH}_3^\cdot$ 和 $\text{H}^\cdot$ 产生的碎片离子的正确性。

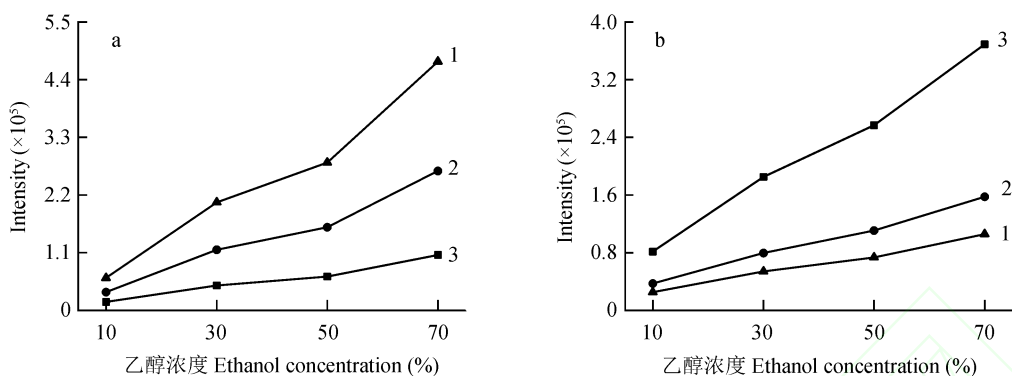


图 3 SPI(a) 和 PEI (b) 两种离子源模式的特征物质  $m/z$  31, 45, 46 在不同乙醇浓度下的信号强度趋势线  
 Fig.3 Effect of ethanol concentration on signal intensity of the peak at  $m/z$  31, 45, 46 in SPI ion detection mode (a) and PEI ion detection mode (b)

1.  $m/z$  46; 2.  $m/z$  45; 3.  $m/z$  31.

### 3.2 SPI 模式下检测谱图分析

由于在 PEI 模式主要得到物质碎片离子峰,相比 SPI 模式杂峰较多,做 PCA 分析时其区分效果将远不及 SPI 模式。因此,为了更好地对这 5 种酒进行真假区分,本实验采用 SPI-TOF-MS 获得谱图数据。图 4 为茅台真假酒的检测谱图(其它四种真假酒检测谱图略)。乙酸乙酯( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ )是白酒香气的主体成分,其含量高低直接影响着白酒品质和风味,常作为鉴别白酒品质的一个重要特征指标<sup>[19]</sup>。图 4a 为 SPI 模式下茅台检测谱图,与四特和二锅头的检测谱图相比(支撑材料图 S1a, S1d),在图 4a 上能够明显检测到丰度较高的乙酸乙酯分子离子( $m/z$  88),与四特和二锅头相比,茅台酒中的乙酸乙酯含量更高,品质更好。

表 1 两种离子源模式下,特征物质  $m/z$  31/45, 31/46, 45/46 信号强度比值

Table 1 The signal intensity ratio of three characteristic peaks at  $m/z$  31/45, 31/46, 45/46 in two ion detection modes

乙醇浓度 Ethanol concentration (%)	SPI 模式信号强度比值 The signal intensity ratio of characteristic peaks in SPI ion mode			PEI 模式信号强度比值 The signal intensity ratio of characteristic peaks in PEI ion mode		
	$m/z$ 31/45	$m/z$ 31/46	$m/z$ 45/46	$m/z$ 31/45	$m/z$ 31/46	$m/z$ 45/46
10	0.47	0.26	0.56	2.19	3.25	1.48
30	0.41	0.23	0.56	2.33	3.43	1.47
50	0.41	0.23	0.56	2.32	3.50	1.51
70	0.40	0.22	0.56	2.34	3.49	1.49

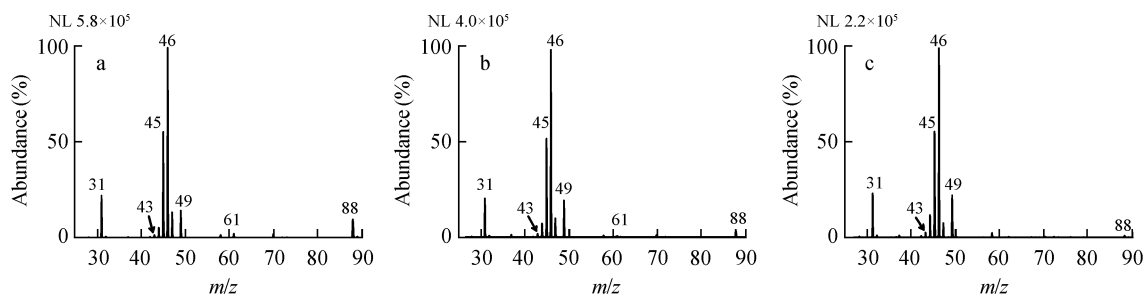


图 4 SPI 模式下,茅台真假酒检测谱图: a. 茅台; b. 茅台掺兑 10% 工业酒精; c. 茅台掺兑 10% 水

Fig.4 Characteristic mass spectrum of true and fake Maotai in SPI ion detection mode: a. Maotai; b. Maotai was doped with 10% industrial alcohol; c. Maotai was doped with 10% water

从图 4 可知,在 SPI 模式下,茅台真假酒的离子峰( $m/z$  31, 45, 46, 88)的绝对强度的变化规律为:真酒 > 假酒(掺兑 10% 工业酒精) > 假酒(掺兑 10% 水),四特等 4 种真假酒的质谱图中这些离子丰度也有上述类似的变化规律。这一变化规律可能是由于掺兑水相当于将真酒稀释,因此特征物质信号强度会明显降低;而工业酒精中一般含有约 96% 乙醇和不超过 1% 甲醇,所以掺兑工业酒精配成的假酒与

掺兑水配成的假酒相比,前者特征物质信号强度要大。在 SPI 模式下,茅台酒、茅台掺兑 10% 工业乙醇和茅台掺兑 10% 水的特征离子  $m/z$  46 信号强度分别为  $5.4 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $2.4 \times 10^5$ , 3 种真假酒之间  $m/z$  46 信号强度有明显差异。

### 3.3 主成分分析(PCA)

为了更直观地识别真假酒,对在 SPI 模式下采集到的 5 种真假酒质谱图数据进行 PCA 分析,图 5 为真假茅台酒 PCA/区分结果。

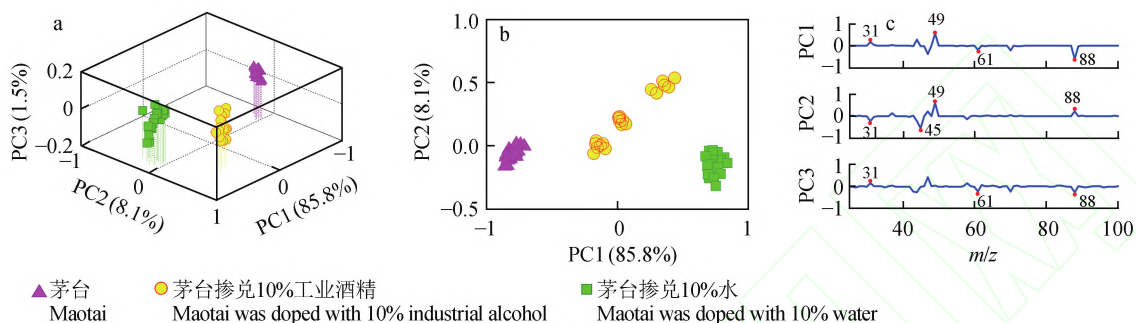


图 5 SPI 模式下,茅台真假酒 PCA 分析结果: a. 三维 PCA 得分图; b. 二维 PCA 得分图; c. 载荷图

Fig. 5 PCA results of true and fake Maotai in SPI ion detection mode: a. 3D plot of PCA score results for true and fake Maotai; b. 2D plot of PCA score results for true and fake Maotai; c. PCA loading results for the PCs

从图 5 可见,真假茅台酒能被明显区分开,四特等 4 种真假酒也能分别很好地鉴别(图略)。其中茅台真假酒得分图上 PC1, PC2, PC3 的贡献率分别为 85.8%, 8.1% 和 1.5%,三者之和达到 95.4%,其它 4 类品牌真假酒得分图上 PC1, PC2, PC3 三者贡献率之和均达到 90% 以上。同时从图 5c 上得出:对茅台真假酒区分贡献较大的质谱信号是  $m/z$  31, 45, 49, 61, 88 等,表明乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )和乙酸乙酯( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ )的含量是鉴定酒真假的一个重要特征化合物,其分子离子及碎片离子强度在真假酒中有着明显的差异。

为了检验在同一坐标系下 SPI-TOF-MS 法区分多种真假酒的能力,本实验设计将 5 种真假酒所有的质谱图数据(共 15 个酒样品)做 PCA 分析,得到其三维 PCA 得分图如图 6 所示。结果显示,5 种真酒(红色图标)与 5 种兑 10% 工业酒精的假酒(黄色图标)及 5 种兑 10% 水的假酒(绿色图标)能被较好地地区分开,且不同品牌真酒之间、真酒与假酒之间也可以较好地被区分开,表明 SPI-TOF-MS 已具备同时

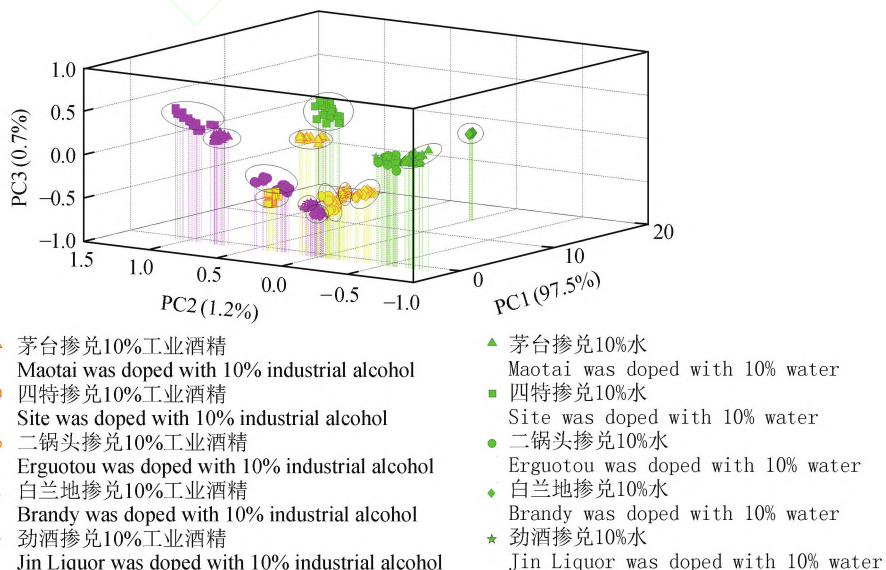


图 6 SPI 模式下,5 种真假酒的三维 PCA 得分图

Fig. 6 3D plot of PCA score results for 5 different kinds of true and fake wine in SPI ion detection mode

区分多种不同品牌真假酒的能力。

### 3.4 分析方法的稳定性

本研究中单个样品平行进样5次,每次进样取4个点,共计20个样本数据。经计算,在SPI模式下,样本信号的相对标准偏差(RSD)为2.0%,这一结果表明,本方法对于区分真假酒检测效果较为稳定,具有较好的重复性,为酒类及其它VOCs的快速、实时、连续在线检测提供了一种新的分析手段。

### References

- 1 Kitundu M, Kilimali V, Maurice H, Kiula G, Kamwaya M. *Tanzania Journal of Natural and Applied Sciences*, **2012**, 1(2): 102-105
- 2 Pineda A, Carrasco J, Pena-Farfal C, Henriquez-Aedo K, Aranda M. *Food Control*, **2012**, 23(1): 251-257
- 3 Fedrizzi B, Magno F, Moser S, Nicolini G, Versini G. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2007**, 21(5): 707-714
- 4 Contreras U, Barbosa-García O, Pichardo-Molina J L, Ramos-Ortíz G, Maldonado J L, Meneses-Nava M A, Ornelas-Soto N E, López-de-Alba P L. *Food Research International*, **2010**, 43(10): 2356-2362
- 5 WAN Yi-Qun, PAN Feng-Qin, LIU Ying-Xia, YU Yong. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **2009**, 29(2): 499-503  
万益群, 潘凤琴, 柳英霞, 俞勇. *光谱学与光谱分析*, **2009**, 29(2): 499-503
- 6 Bentlin F R S, dos Santos C M M, Flores E M M, Pozebon D. *Analytica Chimica Acta*, **2012**, 710: 33-39
- 7 Chambery A, del Monaco G, Di Maro A, Parente A. *Food Chemistry*, **2009**, 113(4): 1283-1289
- 8 HOU Ke-Yong, DOUG Can, WANG Jun-De, LI Hai-Yang. *Progress in Chemistry*, **2007**, 19(2): 385-392  
侯可勇, 董璨, 王俊德, 李海洋. *化学进展*, **2007**, 19(2): 385-392
- 9 Hua L, Wu Q H, Hou K Y, Cui H P, Chen P, Wang W G, Li J H, Li H Y. *Anal. Chem.*, **2011**, 83(13): 5309-5316
- 10 XIE Yuan-Yuan, HUA Lei, HOU Ke-Yong, CHEN Ping, CUI Hua-Peng, ZHAO Wu-Duo, CHEN Wen-Dong, Li Jing-Hua, Li Hai-Yang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(12): 1883-1889  
谢园园, 花磊, 侯可勇, 陈平, 崔华鹏, 赵无垚, 陈文东, 李京华, 李海洋. *分析化学*, **2012**, 40(12): 1883-1889
- 11 Mühlberger F, Wieser J, Ulrich A, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2002**, 74(15): 3790-3801
- 12 Geissler R, Saraji-Bozorgzad M R, Groöger T, Fendt A, Streibel T, Sklorz M, Krooss B M, Fuhrer K, Gonin M, Kaisersberger E. *Anal. Chem.*, **2009**, 81(15): 6038-6048
- 13 Gao W, Tan G B, Hong Y, Li M, Nian H Q, Guo C J, Huang Z X, Fu Z, Dong J G, Xu X, Cheng P, Zhou Z. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2013**, 334: 8-12
- 14 TAN Guo-Bin, GAO Wei, HUANG Zheng-Xu, HONG-Yi, FU Zhong, DONG Jun-Guo, CHENG Ping, ZHOU Zhen. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(10): 1470-1475  
谭国斌, 高伟, 黄正旭, 洪义, 傅忠, 董俊国, 程平, 周振. *分析化学*, **2011**, 39(10): 1470-1475
- 15 Gao W, Huang Z X, Nian H Q, Shen X J, Wang P, Hu S C, Li M, Cheng P, Dong J G, Xu X, Zhou Z. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2010**, 294(2): 77-82
- 16 Wu Q H, Hua L, Hou K Y, Cui H P, Chen P, Wang W G, Li J H, Li H Y. *International Journal of Mass Spectrometry*, **2010**, 295(1): 60-64
- 17 WU Qing-Hao, HUA Lei, HOU Ke-Yong, CUI Hua-Peng, CHEN Ping, ZHAO Wu-Duo, WANG Wei-Guo, LI Jing-Hua, LI Hai-Yang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(10): 1465-1469  
吴庆浩, 花磊, 侯可勇, 崔华鹏, 陈平, 赵无垚, 王卫国, 李京华, 李海洋. *分析化学*, **2011**, 39(10): 1465-1469
- 18 WANG Guang-Hui, XIONG Shao-Xiang. *Organic Mass Spectrometric Analysis. Beijing: Chemical Industry Press*, **2005**: 109-110  
王光辉, 熊少祥. *有机质谱解析*. 北京: 化学工业出版社, **2005**: 109-110
- 19 ZHONG Jing-Yu, CHEN Zhi-Sheng. *Chemical Analysis and Meterage*, **2008**, 17(3): 42-44  
仲婧宇, 陈智生. *化学分析计量*, **2008**, 17(3): 42-44

## Rapid Identification of True and Fake Wines Using Single Photon Ionization Mass Spectrometry

LI Cao<sup>1</sup>, ZHOU Ya-Fei<sup>1</sup>, TAN Guo-Bin<sup>2</sup>, LIU Ya-Li<sup>1,3</sup>, GAO Wei<sup>2</sup>,  
ZHOU Zhen<sup>2</sup>, CHEN Huan-Wen<sup>1</sup>, OUYANG Yong-Zhong<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>(Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation,  
East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

<sup>2</sup>(Institute of Environmental Pollution and Health, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

<sup>3</sup>(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract** A novel method based on single photon ionization time-of-flight mass spectrometry (SPI-TOF-MS) was established for the fast and accurate differentiation of different types of true and fake wines (including white wine and Liquor) combined with principal component analysis (PCA) without any sample pretreatment. Moreover, the accuracy and reliability of analysis by SPI-TOF-MS were validated by photoelectron ionization time-of-flight mass spectrometry (PEI-TOF-MS). The preliminary results showed that not only five types of true and fake wines (e. g. Maotai, etc.) could be rapidly distinguished respectively in this study, but also the characteristic compounds which influence the quality of the wine were investigated, the signal intensity of characteristic compounds most attributed to the distinctions were obtained. In comparison with other ionization techniques (such as EI, PEI, ICP, etc.), the softer single photon ionization is easier for the generation of molecule ions and the simpler mass spectrum. The proposed method is a useful tool for the quality evaluation and identification of wines on the market, playing a significant role in the application of rapid screening the inferior liquor products.

**Keywords** Single photon ionization; Time-of-flight mass spectrometry; Principal component analysis; Identification of wine

(Received 19 January 2013; accepted 15 April 2013)

### 赛默飞第十届 ICP-MS 用户会取得圆满成功

中国桂林,2013年8月1日——科学服务领域的世界领导者赛默飞世尔科技(以下简称:赛默飞)于8月1-4日在桂林召开第十届 ICP-MS 用户会,来自地质、高校科研院所、疾控、药检等各领域的130余名客户参加了本次会议。8月的桂林骄阳似火,正如众多用户对赛默飞的支持一般热情四溢,各领域的客户专家就地质矿产、金属材料、环保等方面与参会客户进行仪器使用经验交流,取得了极好的会议效果。

会上,赛默飞色谱质谱高级商务运营总监杜平先生首先为大家介绍了公司的发展情况,指出赛默飞一直致力于帮助客户使世界更安全、更健康、更清洁,并对各位的到来表示了诚挚的谢意。

来自中国科学院长春应用化学研究所的陈杭亭研究员,上海中科院硅酸盐研究所的汪正副研究员,中国计量科学研究所的冯流星副研究员,浙江省农业科学院农产品品质标所的张永志,清华大学分析中心的工程师李铭,贵州省疾控中心的主任技师殷忠老师以及来自赛默飞的技术专家荆森、陆文伟分别作了大会报告,全面解读了赛默飞新推出 iCAP Q ICP-MS 仪器的特点,与会人员一致认为该仪器具有出色的可靠性及专业高性能,不仅灵敏度高,准确度好而且操作简单、稳定性好,能够方便地帮助大家解决工作中遇到的各种各样的疑难问题。尤其是当与赛默飞的离子色谱和液相色谱联用时,更具有不可替代的优势——仅需一步即可解决分析元素的含量及形态分析问题。杜平先生希望赛默飞的 ICP-MS 技术能够得到更好的扩展,未来能够更好的为客户服务。大会在充满赞誉与欢乐的晚宴中圆满结束。

详情请登录 <http://www.thermo.com.cn/News1007.html>

免费服务热线:800 810 5118, 400 650 5118