



Agilent 4100 マイクロ波プラズマ原子発光 分光分析装置によるワイン中金属元素の分析

アプリケーションノート

食品

著者

Neli Drvodelic and John Cauduro

Agilent Technologies
Mulgrave, Victoria, Australia



はじめに

ワインに含まれる金属元素の濃度は、ワイン製造プロセスに影響を与えることから、大きな関心事になっています。ワイン製造プロセス全体で、微量元素成分の分析を厳密に管理する必要があります。たとえば、K、Ca、Feなどの金属元素は、沈殿や濁りの原因になり、味に影響を与えることがあります。

製品品質を確保するためには、製造プロセスを適切に管理することが求められています。微量元素のモニタリングがもっとも重要となる醸造期間中は、サンプルの回転時間（およびサンプルのスループット）が重要となります。ほとんどのワインラボは中規模か小規模であるため、使いやすさやインフラ要件の少なさが重要視されます。



Agilent Technologies

ワイン中金属元素の測定には、数多くの分析方法を使用できます¹⁻¹⁰。もっとも一般的な分析方法はフレイム原子吸光法 (フレイム AA) ですが、特に高いサンプルスループットが求められる大規模な中央ラボでは、ICP-OES が用いられることもあります。とはいえ、醸造中は一般に、ワイナリーの近くで元素分析を実施できる分析方法が好まれます。

このアプリケーションノートでは、Agilent 4100 マイクロ波プラズマ原子発光分光分析装置 (MP-AES) を用いて、ワイン中金属元素の測定に対応できる安全で安価な代替的分析メソッドを紹介합니다。

最適な分析方法は？

適切な分析方法を選択するには、考慮すべき要素が数多くあります。多くの場合、適切な検出範囲を得られる分析方法は複数あります。そのため、分析方法の選択は、サンプルスループット要件、使いやすさ、必要なインフラ、継続的な分析コストなどの要素に左右されます。

MP-AES は、窒素ジェネレータで供給可能な窒素で分析するため、フレイム AA や ICP-OES に比べて、継続的な分析コストが大幅に削減されます。また、継続的にガスを再供給する必要がなくなり、可燃性ガス (フレイム AA に必要) の使用も避けられるため、安全性が向上し、自動分析が可能になります。インフラ要件の少ない MP-AES は、高価な特殊ガスの供給が困難な遠隔地にも適しています。

4100 MP-AES は、検出力、ダイナミックレンジ、分析スピードなどの多くの点で、フレイム AA と ICP-OES の中間に位置します。こうした主要特性を備えた MP-AES は、フレイム AA と ICP-OES の両方の代わりとなる他に類のない分析方法です。

多くの中小規模のラボ、特に遠隔地にあるラボや、分析コストをできる限り削減する必要のあるラボにとって、MP-AES は魅力的な分析方法となります。

実験手法

装置条件

デュワー瓶窒素供給を用いて、Agilent 4100 MP-AES で測定を実施しました。4100 MP-AES はコンパクトなベンチトップ型マイクロ波プラズマ原子発光分光分析装置で、堅牢な磁気励起式窒素プラズマを生成します。オプションの Agilent 4100 窒素ジェネレータを使うと、分析コストをさらに削減できます。

このアプリケーションに用いた試料導入システムは、標準トーチ、ダブルパスガラス製サイクロニクスプレーチャンバ、OneNeb ネブライザで構成されています。

Ca、K、Na、Mg の測定においては、イオン化抑制剤の使用が効果的です。機器に搭載された 3 チャンネルペリスタルティックポンプを用いて、T ピースを経由してイオン化抑制剤をサンプルと混合してから、プラズマに導入しました。イオン化抑制剤には、0.1 % w/v Cs (CsCl Analar, Merck) 溶液を使用しました。

少量のアルコールを含む希釈ワインマトリックスの分析時に、外付けガスコントロールモジュール (EGCM) を用いて、空気をプラズマに導入しました。空気の導入により、トーチへの炭素蓄積を防ぎ、長期にわたるサンプル分析も安定した分析結果を確保できるようになります。

また、サンプル中の有機物に起因するバックグラウンド発光を抑制する効果もあります。EGCM はソフトウェアにより自動的にコントロールされるため、ユーザーによる操作は最小限になります。

希釈したワインサンプル中のアルコール濃度が少ないため、空気導入量は、各波長のデフォルトより低く設定しました。

機器の設定条件を表 1 に示します。

表 1. Agilent 4100 MP-AES 設定条件

パラメータ					
元素	Ca	K	Na	Mg	Fe
波長 (nm)	396.847	769.897	589.592	285.213	371.993
EGCM 設定	低	低	低	低	中
ネブライザ	OneNeb				
スプレーチャンバ	ダブルパスガラス製サイクロニック				
ポンプレート	15 rpm				
サンプルチューブ	オレンジ/緑				
ドレインチューブ	青/青				
読み取り時間	1~10 秒*				
測定回数	3				
サンプル取り込み	15 秒				
安定化遅延	20 秒				
取り込み中の高速ポンプ	オン				
バックグラウンド補正	オート				

*サンプル濃度に応じて変更可能

比較のために、Agilent 725 ラジアル測光 ICP-OES と Agilent 240FS フレーム原子吸光分光光度計でもサンプルを分析しました。

標準溶液とサンプルの前処理

この分析には、赤ワインと白ワインの両方をカバーするさまざまなワインサンプルを選択しました。

- ワイン 1: シラーズ
- ワイン 2: カベルネソーヴィニオン
- ワイン 3: シャルドネ
- ワイン 4: ソーヴィニオンブラン
- ワイン 5: ヴィオニエ

また、メソッドのバリデーションの目的で、2 種類の認定参照物質も分析しました。

- 赤ワイン: TM-Wine-R1A (Spex CertiPrep)
- 白ワイン: TM-Wine-W1A (Spex CertiPrep)

MP-AES および ICP-OES 分析では、超音波バスでサンプルを脱気したのち、5 % HNO₃ (Suprapur, Merck) で 1:10 (v/v) に希釈しました。標準とブランクを 5 % v/v HNO₃ および 2 % v/v エタノール (Merck) 中で作成し、ワインサンプルのアルコール成分のマトリックス適合をおこないました。エタノールを 5 % HNO₃ に加える際には注意が必要です。パストゥールピペットを用いて、エタノールを 1 滴ずつ加える必要があります。

フレーム AA 分析でも、サンプルを脱気しました。分析対象元素に応じて、さらなるサンプル前処理をおこないました。

- Ca については、サンプルを 5 % HNO₃ および 2000 mg/L Sr (塩化ストロンチウム、ラボ用試薬、BDH) で 1:10 に希釈しました。
- K および Na については、サンプルを 5 % HNO₃ および 1000 mg/L Cs で 1:10 に希釈しました。
- Mg および Fe については、サンプルを 5 % HNO₃ で 1:10 に希釈しました。

上述したように、標準およびブランクとサンプルのマトリックス適合をおこないました。

分析結果

メソッド検出下限

メソッド検出下限 (MDL) は、ブランクの 10 回繰り返し測定の標準偏差の 3 倍で表示されます。使用した分析波長と MP-AES の MDL を表 2 に示しています。

表 2. MP-AES のメソッド検出下限 (MDL)

元素	波長 (nm)	検出下限 (µg/L)
Ca	396.847	8
K	769.897	110
Na	589.592	15
Mg	285.213	11
Fe	371.993	15

認定参照物質とワインサンプル

赤ワインおよび白ワインの認定参照物質を分析し、ワインサンプル中の金属元素の MP-AES 分析の精度を確認しました。得られた分析結果は認定値と良好に一致し、回収率は 94~110 % でした (表 3 参照)。3 つの分析方法を用いたワインサンプルの分析結果を表 4 にまとめています。分析した 5 種類のワインで、MP-AES の分析結果がフレイム AA および ICP-OES の分析結果と一致しています。

表 3. MP-AES による CRM サンプルの分析

元素	測定値 mg/L	TM-Wine-W1A 認定値 mg/L	回収率 (%)
Ca	79 ± 1	82.2 ± 2	96
K	980 ± 23	939 ± 142	104
Na	27.6 ± 0.4	25.1 ± 3	110
Mg	119 ± 1	123 ± 3	97
Fe	2.03 ± 0.01	1.97 ± 0.2	103

元素	測定値 mg/L	TM-Wine-R1A 認定値 mg/L	回収率 (%)
Ca	47 ± 0.31	50 ± 2	94
K	1160 ± 32	1120 ± 142	104
Na	21.0 ± 0.4	22.4 ± 3	96
Mg	127 ± 1	123 ± 3	103
Fe	2.43 ± 0.03	2.49 ± 0.2	98

表 4. 3 種類の分析方法によるワインサンプル分析の比較

元素	濃度 (mg/L)		
	4100 MP-AES	240FS AA	725 ICP-OES
ワイン 1			
Ca	52	52	54
K	1205	1116	1112
Na	37	37	35
Mg	148	149	150
Fe	1.2	1.1	1.0
ワイン 2			
Ca	6.6	6.9	6.9
K	1206	1197	1154
Na	30	34	32
Mg	103	100	102
Fe	2.2	2.2	2.0
ワイン 3			
Ca	56	59	59
K	900	848	839
Na	34	33	31
Mg	87	86	90
Fe	0.9	0.9	0.7
ワイン 4			
Ca	70	70	77
K	756	718	741
Na	10	11	9.0
Mg	78	77	83
Fe	0.4	0.4	0.3
ワイン 5			
Ca	32	31	34
K	689	627	661
Na	48	48	45
Mg	121	125	134
Fe	1.8	1.7	1.7

結論

MP-AESはこのアプリケーションに適した正確かつ信頼性の高い分析方法で、フレイム AA および ICP-OES の理想的な代替手法となります。認定サンプルの分析結果は CRM 参照値と良好に一致し、各種ワインサンプルの分析結果も、3つの分析方法すべてで良でした。

MP-AESには、一般に用いられているフレイム AA に比べて、大きな利点があります。サンプル前処理が大幅に単純化され、複数元素の無人分析が可能になるため、生産性が向上します。検出下限とダイナミックレンジの向上により、性能も向上します。また、窒素で動作し、アセチレンや亜酸化窒素などのガスが不要になるため、所有コストや分析コストが削減されます。

参考文献

1. "Use and limitations of ICP-OES in wine analysis", H. Eschnauer, L. Jakob, H. Meierer, R. Neeb, *Mikrochimica Acta*, 111, **1989**, 291.
2. "Trace metal studies of selected white wines : an alternative approach", L. Sauvage, D. Frank, J. Stearne, M. B. Milikan, *Anal.Chim.Acta*, 458, **2002**, 223.
3. "Comparative spectrophotometric determination of the total iron content in various white and red Greek wines", K. A. Riganakos, P. G. Veltsistas, *Food Chemistry*, 82, **2003**, 637.
4. "Differentiation of sparkling wines (cava and champagne) according to their mineral content", *Talanta*, 377, **2004**, 377.
5. "Atomic Absorption Spectrometry in Wine Analysis – A Review", T. Stafilov, I. Karadjova, *Maced.J. Chem.Chem.Eng.*, 28, **2009**, 17-31.
6. "Metal contents in "oloroso" sherry wines and their classification according to provenance", P. Paneque, M. T. Alvarez-Sotomayor, I. A. Gomez, *Food Chem.*, 117, **2009**, 302.
7. "Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing", P. Paneque, M. T. Alvarez-Sotomayor, A. Clavijo, I. A. Gomez, *Microchemical Journal*, 94, **2010**, 175.
8. "Elemental analysis of wines from South America and their classification according to country", F. R. S. Bentlin, F. H. Pulgati, V. L. Dressler, D. Pozebon, *J. Braz.Chem.Soc.*, 22, **2011**, 327.
9. "Content in metallic ions of wines from the Madeira and Azores archipelagos", *Food Chem.*, 124, **2011**, 533.
10. "Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia", Z. Fiket, N. Mikac, G. Kniewald, *Food Chem.*, 126, **2011**, 941.

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2013
Published February 17, 2015
資料番号 : 5991-1586JAJP



Agilent Technologies