

使用 Agilent 4200/4210 MP-AES 对加州葡萄酒中的总砷进行常规分析

应用简报 食品安全

作者

Courtney Tanabe^{1,2}、H. Hopfer^{1,2,3}、
Greg Gilleland⁴、A. Liba⁴、
S.E. Ebeler^{1,2} 以及 Jenny Nelson^{1,2,4}

1. 加州大学戴维斯分校葡萄栽培与葡萄酒酿造系，美国加利福尼亚州
2. 加州大学戴维斯分校食品安全与测量机构，美国加利福尼亚州
3. 宾夕法尼亚州立大学帕克分校食品科学系，美国宾夕法尼亚州
4. 安捷伦科技有限公司，美国加利福尼亚州圣克拉拉市



前言

砷 (As) 是一种世界各地自然存在的元素。火山活动等天然来源或冶炼等人为来源使砷的环境浓度有所增加。生态系统对砷的不断释放使该元素在食物链中发生了积聚。

葡萄酒是一种在世界各地广泛销售的饮料。根据本文所涉及国家的规定，葡萄酒中的总砷浓度应介于 $100-200 \mu\text{g L}^{-1}$ 范围内 [1]。然而，有些国家（例如美国）并未规定葡萄酒中所有元素的浓度。这就需要

Agilent 4210 MP-AES
已得到验证



Agilent Technologies

美国产葡萄酒中的总砷浓度进行测定，以鉴定浓度超出其他国家规定值的潜在污染。

采用多种光谱学技术测定葡萄酒中的总砷浓度通常无法提供足够的灵敏度，因为这种元素具有相对较高的电离能。然而，使用氢化物发生技术形成砷的挥发物形式可提高砷的检测灵敏度。

本研究使用 Agilent 4200 微波等离子体原子发射光谱仪 (MP-AES) 联用多模式样品引入系统 (MSIS) 附件测定加利福尼亚地区产葡萄酒样品中的总砷。本应用还可使用 Agilent 4210 MP-AES 仪器。

MP-AES 具有高灵敏度和优于火焰原子吸收光谱仪的性能。这款仪器使用氮气维持等离子体，其中氮气可使用氮气发生器从空气中提取，或由杜瓦瓶氮气供应。与乙炔型仪器相比，MP-AES 无需使用可燃性气体，因此运行更为安全，运行成本也明显更低。附加的 MSIS 附件协助生成氢化物，该氢化物与液体分离并直接被引入等离子体，能够获得比传统雾化更高的性能和更低的检测限。

实验部分

仪器

所有测量均使用配备 MSIS 附件、MicroMist 玻璃雾化器和易安装矩管的 Agilent 4200 MP-AES 执行。

选择砷 188.979 nm 谱线进行分析，并使用简单易用的 MP Expert 软件控制仪器并优化读取时间。仪器的操作和方法设置见表 1。

Agilent MP Expert 软件可进行背景和光谱干扰校正。快速线性干扰校正 (FLIC) 背景校正 (参见图 1) 用 10% HCl 和 5% 乙醇的空白溶液作为干扰物建模，可校正复杂的基体背景。

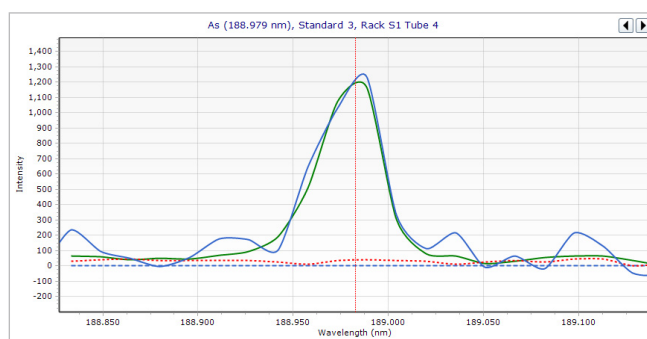


图 1. 应用于砷 (188.979 nm) 校准标样的 FLIC 背景校正。背景和分析物峰为蓝色线，应用于背景和分析物峰的 FLIC 模型为绿色线

表 1. Agilent 4200 MP-AES 操作和方法条件

| 参数 | 设置 |
|---------------|--------------------|
| 砷波长 (nm) | 188.979 |
| 泵速 (rpm) | 20 |
| 样品泵管 | 黑色-黑色 |
| 氢化物样品管 | 黑色-黑色 |
| MSIS 废液管 | 黑色-白色 |
| 读取时间 (s) | 20 |
| 重复次数 | 3 |
| 样品提升延迟 (s) | 40 |
| 雾化器流量 (L/min) | 0.45 |
| 提升期间快泵 | 打开 |
| 稳定时间 (s) | 20 |
| 背景校正 | FLIC |
| 校准拟合 | 线性 |
| 氮气来源 | Agilent 4107 氮气发生器 |

样品

本研究分析了产自加利福尼亚各地区的 40 种市售葡萄酒 (表 2)。葡萄酒品种包括：黑比诺、梅洛、赤霞珠、桃红葡萄酒、莎当妮、白仙粉黛、白苏维浓、干白混酿、气泡酒和波特酒。

表 2. 本研究中使用的葡萄酒样品以及相应样品编号和产地

| 样品编号 | 葡萄酒品种 | 地区 |
|------|--------------|----------------|
| 1 | 赤霞珠 | 南海岸 |
| 2 | 赤霞珠 | 索诺马县 |
| 3 | 赤霞珠 | 洛迪/伍德布里奇葡萄酒委员会 |
| 4 | 赤霞珠 | 南海岸 |
| 5 | 赤霞珠 | 西雅拉丘陵 |
| 6 | 赤霞珠 | 纳帕县 |
| 7 | 赤霞珠 | 西雅拉丘陵 |
| 8 | 赤霞珠 | 纳帕县 |
| 9 | 赤霞珠 | 大湾区 |
| 10 | 赤霞珠 | 北海岸 |
| 11 | 赤霞珠 | 北海岸 |
| 12 | 赤霞珠 | 中南海岸 |
| 13 | 赤霞珠 | 大湾区 |
| 14 | 赤霞珠 | 索诺马县 |
| 15 | 赤霞珠 | 洛迪/伍德布里奇葡萄酒委员会 |
| 16 | 赤霞珠 | 中北海岸 |
| 17 | 赤霞珠 | 中南海岸 |
| 18 | 赤霞珠 | 南海岸 |
| 19 | 赤霞珠 | 中南海岸 |
| 20 | 赤霞珠 | 索诺马县 |
| 21 | 赤霞珠 | 西雅拉丘陵 |
| 22 | 赤霞珠 | 中南海岸 |
| 23 | 赤霞珠 | 中北海岸 |
| 24 | 赤霞珠 | 北海岸 |
| 25 | 赤霞珠 | 大湾区 |
| 26 | 赤霞珠 | 纳帕县 |
| 27 | 赤霞珠 | 西雅拉丘陵 |
| 28 | 黑比诺 | 中央海岸产区 |
| 29 | 干白混酿 | 圣华金县 |
| 30 | 桃红葡萄酒 | 康特拉科斯塔县 |
| 31 | 桃红葡萄酒 | 洛迪/圣华金县 |
| 32 | 莎当妮 | 圣巴巴拉县 |
| 33 | 白仙粉黛 | 纳帕与索诺马 |
| 34 | 莎当妮 | 中海岸 |
| 35 | 莎当妮 | 纳帕县 |
| 36 | 梅洛 | 纳帕县 |
| 37 | 白仙粉黛 | 纳帕与洛迪 |
| 38 | 白苏维浓 | 奥克维尔/纳帕县 |
| 39 | 加利福尼亚天然起泡葡萄酒 | 索诺马县 |
| 40 | 小西拉波特酒 | 克拉克斯堡/优洛县 |

样品前处理

使用 Millipore 超纯水 (Milli-Q™ 水系统, Darmstadt, Germany) 将所有葡萄酒样品稀释 3 倍, 然后使用盐酸 (34%-37.5%, 环境级, Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA) 进一步稀释至总酸浓度为 10%。即葡萄酒最终稀释了 3.3 倍。除样品 37 平行制备 5 份以外 (因为具有较高的残留糖含量), 其他每个葡萄酒样品平行制备 3 份。

选择 4 个葡萄酒样品配制为加标样品, 进行额外分析。分别进行低浓度加标 ($10 \mu\text{gL}^{-1}$) 和高浓度加标 ($50 \mu\text{gL}^{-1}$), 各平行制备 3 份。

校准标样和试剂

使用砷的 $1000 \mu\text{gL}^{-1}$ 单元素校准标样 (VHG Labs, Manchester, NH, USA) 制备工作标准溶液, 浓度分别为 5、10、25、50 和 $100 \mu\text{gL}^{-1}$ 。使用来自 SPEX CertiPrep (Metuchen, NJ, USA) 的砷 (III) 和砷 (V) 校准标样作为校验标样, 配制浓度为 $20 \mu\text{gL}^{-1}$ 以验证方法。所有校准标样均使用 10% 盐酸 (34%-37.5%, 环境级, Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA) 和 5% 乙醇 (v/v) (200 酒精纯度, Gold Shield 经销商, Hayward, CA) 溶液进行基质匹配。

配制 2 份单独的溶液用于氢化物生成。第一份溶液为 1.2% 硼氢化钠 (NaBH_4 , 98%, J.T. Baker, Center Valley, PA, USA) 和 1.0% 氢氧化钠 (NaOH , ACS 级, EMD Chemicals Inc., Gibbstown, NJ) 的 Millipore 超纯水 (Milli-Q™ 水系统, Darmstadt, Germany) 溶液。第二份溶液为 HCl (34%-37.5%, 环境级, Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA) 和 Millipore 超纯水 (Milli-Q™ 水系统, Darmstadt, Germany) 的 1:1 溶液。

分析前, 使用 25% (w/v) 碘化钾 (ACS 级, BDH Chemicals, West Chester, PA) 还原溶液对砷形态进行还原。砷 (III) 和砷 (V) 是葡萄酒中最常见的砷形式。此还原步骤旨在将砷的价态从砷 (V) 变为砷 (III), 因为砷 (V) 不容易形成氢化物。将碘化钾溶液加入所有样品和标样中, 配制成最终浓度为 1% 的溶液。分析前, 至少提前 3 小时加入碘化钾溶液可获得最佳结果。

图 2 给出了本分析中 MSIS (氢化物发生模式) 的设置。样品和 50% HCl 溶液在经过蠕动泵后通过三通接头混合, 并将混合后的样品/HCl 管线通入 MSIS 底部。将 NaOH/NaBH₄ 还原剂溶液的管线连接到 MSIS 的顶部。分析期间无需使用传统雾化技术, 因此要将连接到雾化器的闲置样品管线堵住。

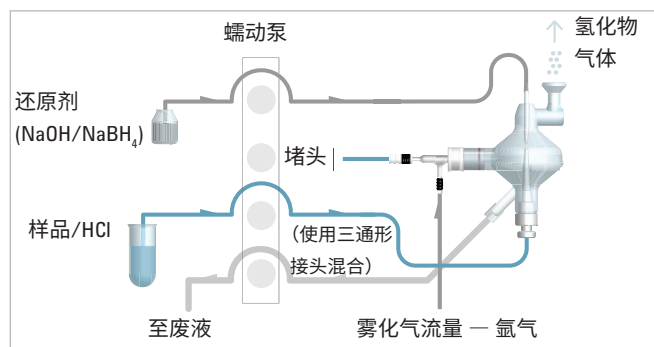


图 2. 用于氢化物发生模式的 MSIS 设置

结果与讨论

校准

图 3 显示了砷 (188.979 nm) 的 5 点校准曲线。曲线显示了出色的线性, 校准系数大于 0.999, 且每个校准点的误差不足 6%。

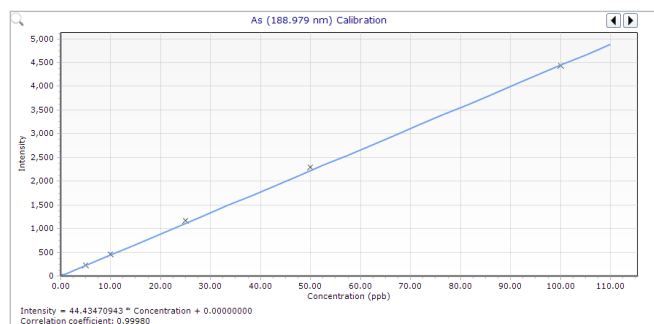


图 3. 砷 188.979 nm 的校准曲线在整个 5-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ 的浓度范围内具有出色的线性, 表明仪器的分析范围很宽

方法检测限

对空白溶液进行十次重复分析以确定砷的方法检测限 (MDL)。结果示于表 3 中, 计算出的砷 MDL (99.5% 置信区间) 为 $0.34 \mu\text{g L}^{-1}$ 。

表 3. 砷 188.979 nm 的 MDL 计算值和标准偏差结果

| 元素 | 浓度 ($\mu\text{g L}^{-1}$) |
|--------------|-----------------------------|
| 平均值 (n = 10) | 0.01 |
| SD | 0.10 |
| MDL (0.995) | 0.34 |
| MDL (0.99) | 0.29 |
| MDL (0.95) | 0.19 |

方法验证

为检验方法的有效性, 在校准后以及整个分析运行期间运行了质量控制 (QC) 样品。每 10 个样品测量一次连续校准验证 (CCV) 和连续校准空白 (CCB) 溶液。初始校准验证批次中包含 $20 \mu\text{g L}^{-1}$ 的砷 (III) 和砷 (V) 样品。该步骤用于验证校准结果, 并在分析前确认从砷 (V) 到砷 (III) 的 KI 还原步骤的有效性。所有 CCV 回收率均处于指定值的 $\pm 10\%$ 以内 (表 4)。

表 4. CCB、CCV 以及 $20 \mu\text{g L}^{-1}$ 砷 (V) 和砷 (III) 样品的 QC 回收率

| 溶液 | 浓度 ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 回收率 (%) |
|--|-----------------------------|---------|
| CCB (平均值, n = 7) | 0.46 | - |
| $25 \mu\text{g L}^{-1}$ CCV (平均值, n = 7) | 23.94 | 96 |
| $20 \mu\text{g L}^{-1}$ 砷 (V) | 20.59 | 103 |
| $20 \mu\text{g L}^{-1}$ 砷 (III) | 19.92 | 99.6 |

葡萄酒样品分析

上述方法应用于 40 种加利福尼亚葡萄酒样品的分析。每个样品的结果为 3 次重复分析的平均值, 显示于表 5 中, 其中还列出了标准偏差和相对标准偏差 (%RSD)。这些葡萄酒样品中的砷浓度范围从低于 MDL 到 $48.81 \mu\text{g L}^{-1}$, 远低于许多国家规定的 $100\text{--}200 \mu\text{g L}^{-1}$ 范围。

表 5. 使用 4200 MP-AES 测得的 40 种加利福尼亚葡萄酒中总砷 (188.979 nm) 浓度的定量结果

| 样品 | 平均值 浓度 (μgL^{-1}) (平均值, n = 3) | 标准偏差 | 相对标准 偏差 (%) |
|----|---|------|----------------|
| 1 | 1.03 | 0.88 | 0.85 |
| 2 | < MDL | 0.71 | N/A |
| 3 | 1.48 | 2.12 | 1.43 |
| 4 | 1.43 | 0.84 | 0.59 |
| 5 | < MDL | 0.21 | N/A |
| 6 | < MDL | 0.40 | N/A |
| 7 | < MDL | 0.77 | N/A |
| 8 | < MDL | 0.74 | N/A |
| 9 | < MDL | 0.74 | N/A |
| 10 | 43.81 | 1.13 | 0.03 |
| 11 | 2.92 | 3.55 | 1.22 |
| 12 | < MDL | 1.17 | 3.95 |
| 13 | < MDL | 3.91 | 1.90 |
| 14 | 6.63 | 1.14 | 0.17 |
| 15 | 6.09 | 1.45 | 0.24 |
| 16 | 3.24 | 1.89 | 0.58 |
| 17 | < MDL | 0.22 | N/A |
| 18 | 2.33 | 1.33 | 0.57 |
| 19 | < MDL | 2.11 | 14.06 |
| 20 | < MDL | 1.52 | 6.70 |
| 21 | 0.75 | 0.92 | 1.23 |
| 22 | < MDL | 2.51 | N/A |
| 23 | 10.16 | 1.15 | 0.11 |
| 24 | < MDL | 1.63 | N/A |
| 25 | < MDL | 1.74 | N/A |
| 26 | < MDL | 1.66 | N/A |
| 27 | < MDL | 0.22 | N/A |
| 28 | 3.96 | 0.52 | 0.06 |
| 29 | 1.37 | 1.16 | 0.85 |
| 30 | < MDL | 0.71 | N/A |
| 31 | < MDL | 0.47 | N/A |
| 32 | 27.04 | 1.21 | 0.04 |
| 33 | 31.17 | 4.72 | 0.15 |
| 34 | 4.53 | 0.37 | 0.08 |
| 35 | 9.86 | 0.23 | 0.02 |
| 36 | 3.44 | 0.46 | 0.13 |
| 37 | 17.84 (平均值, n = 5) | 0.63 | 0.04 |
| 38 | 11.23 | 0.28 | 0.02 |
| 39 | 9.76 | 0.24 | 0.02 |
| 40 | 2.64 | 0.90 | 0.34 |

< MDL = 低于方法检测限

加标葡萄酒样品分析

选择代表各种总砷浓度的 4 种葡萄酒进行加标回收率研究。对每个样品进行 10 和 50 μgL^{-1} 两种浓度的加标, 即相当于样品中极值为 33 和 165 μgL^{-1} 。除一个样品的回收率为 111% 外, 每个加标样品的回收率均在 $\pm 10\%$ 内。结果列于表 6 中, 表明使用 MP-AES 在低和高 μgL^{-1} 水平下均获得了出色的砷回收率。

结论

Agilent 4200 MP-AES 联用 MSIS 附件提供了一种简便、准确的葡萄酒总砷分析方法。MSIS 技术将灵敏度提高至亚 μgL^{-1} 以下。所得 MDL 比使用直接雾化所得值低大约一百倍。分析的所有 40 种葡萄酒样品的砷浓度均低于世界上大多数国家的监管水平。

使用安捷伦快速线性干扰校正 (FLIC) 轻松校正了校准品和样品中的复杂背景, 从而提高了分析准确度。

使用 Agilent 4107 氮气发生器供应氮气时, 氮气型等离子体显著降低了运行成本。发生器从压缩空气中提取氮气。另外, 也可以使用杜瓦瓶中的氮气。

事实证明, Agilent 4200 MP-AES 联用 MSIS 附件是一种可靠的低成本仪器, 可用于葡萄酒中总砷的定量分析。

表 6. 砷加标浓度为 10 和 50 μgL^{-1} 的 4 个葡萄酒样品的回收率百分比，所示结果代表根据稀释因子计算的原始样品中的浓度

| 样品编号 | 加标浓度 (μgL^{-1}) | | 加标浓度 测定值 (μgL^{-1}) | 未加标浓度测定值 (μgL^{-1}) | 回收率 (%) |
|------|---------------------------------|------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| 8 | 33 | 平均值 | 32.25 | -1.53 | 102.36 |
| | | %RSD | 0.03 | -0.48 | |
| 8 | 165 | 平均值 | 153.26 | -1.53 | 93.82 |
| | | %RSD | 0.01 | -0.48 | |
| 23 | 33 | 平均值 | 42.76 | 10.16 | 98.81 |
| | | %RSD | 0.01 | 0.11 | |
| 23 | 165 | 平均值 | 164.79 | 10.16 | 93.72 |
| | | %RSD | 0.01 | 0.11 | |
| 28 | 33 | 平均值 | 39.54 | 3.96 | 107.82 |
| | | %RSD | 0.01 | 0.06 | |
| 28 | 165 | 平均值 | 161.48 | 3.96 | 95.46 |
| | | %RSD | 0.04 | 0.06 | |
| 32 | 33 | 平均值 | 57.63 | 27.04 | 92.68 |
| | | %RSD | 0.00 | 0.04 | |
| 32 | 165 | 平均值 | 211.12 | 27.04 | 111.56 |
| | | %RSD | 0.01 | 0.04 | |

参考文献

C. K. Tanabe, H. Hopfer, G. Gilleland, A. Liba, S. E. Ebeler and J. Nelson. Total arsenic analysis in Californian wines with hydride generation – microwave plasma – atomic emission spectroscopy (HG-MP-AES). *J. Anal. At. Spectrom*, 2016

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

Agilent **4210 MP-AES**
已得到验证



本文档中列出的结果均由 4200 获得，但经验证后得知性能参数同样适用于 4210 MP-AES

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2016

2016 年 9 月 1 日，中国出版
出版号：5991-7053CHCN



Agilent Technologies