

Kopplungsmethoden zur Bestimmung von Elementspezies

Arbeitsgruppe „Elemente und Elementspezies“
der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, Fachgruppe in der GDCh

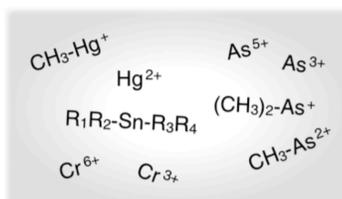
Peter Fecher - Erlangen, Gunter Ilgen - Bayreuth, Kerstin Schöberl - Karlsruhe



Elementspezies

Als Elementspezies werden natürlich vorkommende elementorganische Verbindungen oder verschiedene Oxidationsstufen von Elementen bezeichnet.

Mit einer Bestimmung von spezifischen Elementverbindungen erhält man detailliertere Informationen in welcher Form das Element vorliegt. Diese sind zur toxikologischen Beurteilung und für Aussagen zur gesundheitlichen Relevanz von Bedeutung. Unterscheidungen von Elementspezies mit bekanntem toxikologischem Potential wie Methyl-Quecksilber neben Gesamt-Quecksilber, anorganischem Arsen neben Gesamt-Arsen oder Cr^{6+} neben Gesamt-Chrom erlauben eine bessere Einschätzung des Gefahrenpotentials durch ein Lebensmittel.



Kopplungsmethoden



Für die spezifische Bestimmung von Elementspezies wird zuerst eine chromatographische Trennung z.B. mit Ionenchromatographie, HPLC oder GC durchgeführt. Das chromatographische System wird z.B. an ein ICP-MS, ICP-OES oder einen Atomfluoreszenzdetektor gekoppelt. Damit können die Elementgehalte selektiv und unabhängig vom organischen Komplex bzw. dem Ladungszustand der Moleküle/Ionen gemessen werden. Die Detektoren müssen zeitaufgelöste Signale erfassen können, was meist nur mit neueren Geräten möglich ist. Auch reaktionsspezifische Nachsäulenderivatisierungen mit photometrischer bzw. UV-Detektion liefern selektive und nachweisstarke Signale.

Probenvorbereitung und Extraktion



Dieser Schritt ist entscheidend und schwierig zugleich, da die Spezies nicht - oder bei einer Derivatisierung nur gezielt - verändert werden darf. Gleichzeitig sollte bei der Extraktion aus dem Lebensmittel die Ausbeute möglichst hoch sein.

Zur Optimierung und Kontrolle liefern Bestimmungen der Gesamtgehalte

⇒ im Lebensmittel ⇒ im Extrakt ⇒ als Summe der Elementgehalte im Chromatogramm

wertvolle Informationen zur Überprüfung von vorhandenen, extrahierten und chromatographisch bestimmten Elementanteilen. Damit kann ein sehr umfangreiches und zuverlässiges Netzwerk gegenseitiger Kontrollmaßnahmen aufgestellt werden. Dies ist ein großer Vorteil der Element-Speziesanalytik, da solche Hilfsmittel bei der Analytik von organischen Substanzen nicht zur Verfügung stehen.

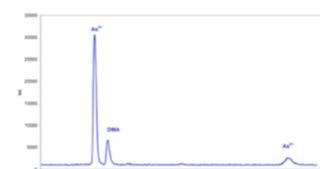
Beispiele

Anorganisches Arsen – Kopplung einer IC- oder HPLC-Trennsäule mit einem ICP-MS



Die Kopplung ist einfach durchzuführen, da nur der Säulenauslass mit einem Zerstäuber verbunden werden muss. Die Eluenten sollten aber auf die Messung mit dem ICP-MS abgestimmt sein: wenig Anteil an organischem Lösungsmittel für stabilen Plasmabetrieb und geringe Salzkonzentrationen um Ablagerungen am Interface zu vermeiden. Die Identifizierung erfolgt mit Hilfe von Vergleichssubstanzen.

As^{3+} - und As^{5+} - Gehalte werden meist zum anorganischen Arsen zusammengefasst.



Arsenverbindungen in Reismehl nach Extraktion mit 0,28 M HNO_3 bei 95°C und Filtration
Säule: PRP X-100 (250/4mm), 20 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, pH 5,6
Fluss: 1,2 ml/min, 20 µl Probenschleife

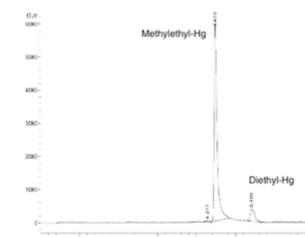
Methyl-Quecksilber – Kopplung eines GC mit einem ICP-MS



Zur Erhöhung der Flüchtigkeit wird derivatisiert: Methyl-Quecksilber wird ethyliert und im Kapillar-GC als Methyl-Ethyl-Hg vom Diethyl-Hg (aus Hg^{2+}) abgetrennt. Das ICP-MS dient als elementselektiver Detektor. Durch Verwendung von angereichertem Methyl-Hg können auch Isotopen-Verdünnungsanalysen durchgeführt werden.

Die Kopplung mit einem Atomfluoreszenz-Detektor (GC-AFS) oder Atomemissions-Detektor (GC-AED) ergibt eine vergleichbare Nachweisstärke bei kostengünstigerem Betrieb. Isotopenverdünnungsanalysen sind dann allerdings nicht möglich.

Eine GC-Kopplung ist komplex im Aufbau: Make-Up-Gas und eine beheizte Transferkapillare sind notwendig.



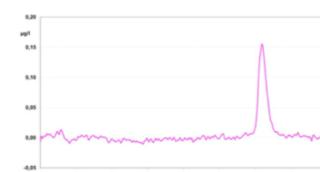
Quecksilberverbindungen in Thunfisch nach alkalischer Hydrolyse, Ethylierung und Bestimmung mit GC-AFS
Säule: Rtx-5, 30m/0,53mm, 5 µm Film
Fluss: He 4ml/min

Chromat – Chromatographie über eine IC-Anionensäule mit Kopplung an ein ICP-MS



Bei Verwendung eines Carbonateluents muss das ICP-MS mit Zellentechnik betrieben werden, um den Untergrund durch die ArC^+ -Störung auf der Masse 52 des Chroms zu verringern. Durch Komplexbildung von Cr^{3+} mit EDTA lassen sich Cr^{3+} und Cr^{6+} z.B. in Wasser zusammen bestimmen. Bei einer Extraktion verhalten sich die beiden Oxidationsstufen aber unterschiedlich, wodurch eine gemeinsame Bestimmung wenig sinnvoll wird.

Das Chromat kann auch mit einer Nachsäulenderivatisierung mit Diphenylcarbazid spezifisch über UV-Detektion erfasst werden. Die Nachweisstärke ist mit der ICP-MS-Kopplung vergleichbar, die Betriebskosten sind deutlich niedriger und die Durchführung ist einfacher.



Chromat in Trinkwasser nach IC-Chromatographie und Nachsäulenderivatisierung, UV-Detektion bei 520 nm
Säule: ASupp5 (100/4mm), 12,8mM Na_2CO_3 + 4mM NaHCO_3
Fluss: 0,8 ml/min, 1000 µl Probenschleife
PCR mit Diphenylcarbazid 0,5µg/l, 0,2 ml/min