

Analytische Herausforderungen bei der Bestimmung von Aluminium in Lebensmitteln

Vortrag der Arbeitsgruppe Elemente und Elementspezies

Stand: Juni 2014

P. Fecher, Erlangen/D, K. Schöberl, Karlsruhe/D, G. Ilgen, Bayreuth/D

Gegenüber der Untersuchung von z.B. Blei, Cadmium, Kupfer, Mangan oder Zink in Lebensmitteln sind bei Aluminiumbestimmungen weitere spezielle Bedingungen zu beachten und einzuhalten, um zu richtigen Ergebnissen zu gelangen. Dabei muss in allen Verfahrensschritten, beginnend vom Aufschluss bis zur Messung, auf deren Einhaltung geachtet werden. Zusätzlich dürfen die vielfältigen Quellen für Kontaminationen nicht übersehen werden. Die wichtigsten Fakten können in drei Bereiche aufgeteilt werden:

1. Aufschluss

Mit dem gängigen Druckaufschluss mit Salpetersäure [1] können selbst niedrige Aluminiumgehalte in tierischen Lebensmitteln (deutlich unter 50 mg/kg) nicht vollständig erfasst werden. Bei den meist höheren Konzentrationen in pflanzlichen Lebensmitteln (bis 1000 mg/kg) ergeben sich durch z.B. schwerlösliche Aluminiumsilikate meist deutlich zu niedrige Resultate. So ergab 2009 ein Ringversuch mit 16 Labors u.a. bei NIST Spinatpulver signifikante Minderbefunde bei gleichzeitig hohen Streuungen zwischen den Labors. Für eine vollständige Wiederfindung des Aluminiumgehaltes ist der Zusatz von Flusssäure beim Druckaufschluss erforderlich, was in der Routineanalytik aus Sicherheitsgründen häufig abgelehnt wird.

Entscheidende Verbesserungen bei der Präzision und eine vollständige Wiederfindung auch von schwerlöslichen Aluminiumverbindungen lassen sich ohne Verwendung von Flusssäure mit folgenden Aufschlussbedingungen erreichen:

- Einwaage 0,2 – 0,5 g (trockenes Lebensmittel) in sauberes Aufschlussgefäß (mit Salpetersäure vorgespült, ggf. separate Gefäße für hohe und niedrige Aluminiumgehalte)
- Zugabe von 2,5 ml Wasser und danach bis zu 30 min vorquellen lassen; dabei wiederholt gut schütteln (Reagenzglasschüttler), um alle Verklumpungen zu lösen. Ein Verspritzen der Suspension muss selbstverständlich vermieden werden.
- Dann 2,5 ml konz. Salpetersäure zugeben und mind. 30 min die Vorreaktion abwarten; auch hierbei wiederholt gut schütteln.
- Bei mindestens 200 °C aufschließen.
- Bei feuchten Lebensmitteln wird weniger oder kein Wasser zugesetzt, um ein ähnliches Wasser/Säureverhältnis wie oben beschrieben, zu erreichen.

Nach dem Aufschluss ist zu prüfen, ob Niederschläge (Kristalle, Trübungen, Rückstände) im Aufschlussgefäß bzw. in der aufgefüllten Aufschlusslösung vorhanden sind. Solche Niederschläge können auch erst nach einigen Tagen Standzeit auftreten. Generell ist es vorteilhaft, Quarzgefäße für den Aufschluss zu verwenden, bzw. die Aufschlusslösungen in gut transparenten Behältern aufzubewahren, andernfalls sind solche Beobachtungen deutlich

erschwert. Liegen Rückstände vor, sollte der Aufschluss mit einer reduzierten Probeneinwaage wiederholt und/oder eine höhere Aufschlusstemperatur als 200 °C verwendet werden. Aufschlusstemperaturen bis 280 °C führen bei schwerlöslichen Aluminiumverbindungen zu besseren Wiederfindungen. Der Einsatz von Salzsäure beim Aufschluss bringt keine Verbesserungen, von der Verwendung von Wasserstoffperoxid wird abgeraten.

2. Bestimmungsverfahren

Die Aufzählung der Bestimmungsverfahren berücksichtigt sowohl ihre Eignung als auch die Häufigkeit der Verwendung in analytischen Labors.

ICP-OES: Wird als am besten geeignet für die Aluminiumbestimmung angesehen, da dieses Verfahren häufig in den Analysenlabors eingesetzt wird und das analytische Nachweisvermögen für die in Lebensmitteln zu erwartenden Konzentrationen ausreicht. Grundsätzlich ist ein interner Standard zu verwenden, um auch geringe Zerstäubungseffekte zu korrigieren. Scandium und Yttrium in Konzentrationen um 1 mg/l in der Messlösung sind hierfür gut geeignet. Bei den Emissionswellenlängen gibt es klare Prioritäten: die Linie bei 396,15 nm weist die beste Empfindlichkeit auf, nachfolgend 237,31 nm mit einer höheren Robustheit aber geringen Empfindlichkeit. Als weniger geeignet wird 394,40 nm angesehen, wegen des erhöhten Untergrunds durch eine OH-Bande. Die Emissionslinie bei 167,02 nm ist sehr nachweisstark, für Lebensmittel aber wegen der Interferenz durch eine Eisenlinie ungeeignet.

ICP-MS: Hinsichtlich ihrer Eignung steht die ICP-MS nicht zwingend an zweiter Stelle, sie wird in analytischen Labors aber recht häufig eingesetzt. Für das monoisotopische Aluminium steht mit der Masse 27 nur diese eine Information zur Verfügung. An Störungseinflüssen sind CN-Molekülonen zu beachten, auch durch 26MgH⁺ können Störungen hervorgerufen werden. Für den internen Standard ist es wichtig, keine Massen unter 100 (Sc, Ge, Y) zu verwenden, da alle diese Isotope erhebliche Störungen durch Matrixbestandteile aufweisen und damit eine fehlerhafte Korrektur erzeugen. Rh oder In haben sich gut bewährt, auch wenn deren Massen von Al weiter entfernt sind. Generell muss bei der ICPMS die Aufschlusslösung zur Messung um mindestens den Faktor 10 verdünnt werden, um Stickstoffeinflüsse zu minimieren. Problematisch kann es sein, mit diesem Verfahren einen stabilen Blindwert zu erreichen, da über das Probeneinführungssystem (z.B. Lochblenden, Ionenlinsen, Ionenpfad) vielfältige Quellen für Memoryeffekte aus vorangegangenen Probenserien (bei denen Al kein Analyt war) bestehen. Deshalb sollten vor der Aluminiumbestimmung alle Kontaminationsquellen, wie z.B. Schläuche ausgetauscht und das System ausreichend gespült werden.

AAS: Die Graphitrohr-AAS ist für die Bestimmung von Aluminium grundsätzlich gut geeignet und empfindlich, allerdings ist die Einsatzhäufigkeit in den analytischen Labors zurückgegangen. Mit diesem Einzelelementverfahren kann sich der Anwender besser auf die spezifischen Erfordernisse des zu bestimmenden Elements konzentrieren, Fehlerquellen lassen sich häufig leichter lokalisieren und Kontaminationen können durch Tausch des Graphitrohrs und ggf. der Kontakte leichter beseitigt werden. Bevor die Aluminiumbestimmung gestartet wird ist der Ofenbereich penibel zu reinigen, evtl. muss auch die Autosamplerkapillare getauscht werden. Kritisch sind bei der Graphitrohr-AAS die Kontaminationsquellen der Probengefäße des Autosamplers, die speziell ausgesucht und vorgereinigt werden sollten. Es empfiehlt sich auch für eine möglichst staubarme Umgebung bzw. für eine Abdeckung des kompletten Autosamplers zu sorgen, um eine Kontamination der offen stehenden Probengefäße zu vermeiden. Bei hohen Gehalten in den Aufschlusslösungen (mg/l-Bereich) kann auch ein gut vorgereinigtes Flammen-AAS zuverlässige Ergebnisse liefern.

3. Kontaminationsquellen

Aluminium ist eines der häufigsten Elemente auf der Erde und zudem als Werkstoff in den Labors ebenfalls sehr oft anzutreffen. Auf die Gefahr von Kontaminationen und Blindwerten ist daher in allen Verfahrensschritten zu achten. Die bekanntesten Kontaminationsquellen sind in der folgenden Aufzählung zusammengefasst:

- Staub aus der Luft
- Messkolben und Glasgefäße können Al enthalten, auch Quarz kann in geringen Mengen Al enthalten (chargenabhängig).
- Pipettenspitzen sollten vorgespült und staubfrei aufbewahrt werden.
- Schläuche für peristaltische Pumpen können mit Al-haltigen Stoffen behandelt sein, damit ein Verkleben zu verhindert wird.
- Gebrauchte PTFE- oder Quarzaufschlussgefäße können schwerlösliche Alhaltige Ablagerungen aufweisen. Fluorkunststoffe können mit Flusssäure gereinigt werden, sichtbare Ablagerungen in Quarzgefäßen durch eine 1-2 minütige Behandlung mit ca. 3%-iger Flusssäure (70 ml Wasser + 20 ml konz. HNO₃ + 7 ml Flusssäure (40%))
- In Aufschlussgefäßen für Lebensmittel sollten keine Aufschlüsse solcher Proben durchgeführt werden, die hohe Al-Gehalte aufweisen (z.B. Futtermittel, kosmetische Mittel)
- Gepuderte Handschuhe, Scheuermittel, Handschweiß, Flusen von Kleidungsstücken und selbst die Verwendung von Kosmetika beim Laborpersonal können Kontaminationen verursachen.

Eine richtige Bestimmung von Aluminium ohne eine konsequente Kontrolle der Blindwerte wird nicht möglich sein. Von der Homogenisierung angefangen muss bei der Bestimmung von Aluminium eine Kontamination ausgeschlossen werden (welche Geräte, Materialien können verwendet werden?) und auch die verwendeten Chemikalien und das Reinstwasser müssen speziell geprüft sein.

Die oben genannten Parameter sind in die §64 Methodenentwürfe für die ICP-OES und ICP-MS eingeflossen, die auch detaillierte Angaben zu den Aufschlussbedingungen enthalten. Der methodenprüfende Ringversuch fand im Juni 2014 statt und wird bei positiven Ergebnissen als amtliches Verfahren veröffentlicht werden [2, 3].

[1] Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB; Band I (L), L 00.00-19/1: Bestimmung von Elementspuren in Lebensmitteln; Druckaufschluss (nach DIN EN 13805). 12-2003

[2] Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB; Band I (L), L 00.00-xx: Bestimmung von Aluminium in Lebensmitteln mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) – derzeit im Entwurf

[3] Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach §64 LFGB; Band I (L), L 00.00-yy: Bestimmung von Aluminium in Lebensmitteln mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) – derzeit im Entwurf