



Herausforderung

Einfache und kostengünstige Quantifizierung von Metallen in Speiseöl ohne Aufschluss der Proben

Lösung

Die Quantifizierung von Eisen, Nickel, Kupfer, Arsen, Cadmium und Blei in organischer Matrix mittels GF-AAS mit Zeeman-Untergrundkorrektur und dynamischem Modus am ZEEnit 650P

Zielpublikum

Labore der Speiseölindustrie und Auftragslabore der Lebensmittelindustrie

Quantifizierung von Eisen, Nickel, Kupfer, Arsen, Cadmium und Blei in Speiseölen mittels GF-AAS

Einleitung

Speiseöle sind essenzielle Bestandteile der menschlichen Ernährung und spielen eine entscheidende Rolle in der kulinarischen Welt. Sie dienen nicht nur als wichtige Energielieferanten, sondern tragen auch maßgeblich zur Geschmacksentfaltung von Gerichten bei. Neben ihrer geschmacklichen und ernährungsphysiologischen Bedeutung enthalten Speiseöle auch verschiedene chemische Bestandteile, darunter Metalle, die eine Schlüsselrolle in der Qualität und Sicherheit dieser Produkte spielen. Die Bestimmung von Metallen in Speiseölen ist daher wichtig, sowohl aus gesundheitlichen als auch aus prozessbegleitenden Gesichtspunkten. Metalle in Speiseölen können aus verschiedenen Quellen stammen, wie dem Boden, auf dem die Ölpflanzen angebaut werden, den verwendeten Verarbeitungstechniken und den Lagerbedingungen. Obwohl einige Metalle, wie Eisen, für den menschlichen Körper essenziell sind, sind andere, wie Blei, Cadmium oder Arsen, toxisch und

können bei entsprechenden Gehalten in Nahrungsmitteln schwerwiegende gesundheitliche Probleme verursachen. Daher ist die genaue Analyse und Überwachung des Metallgehalts in Speiseölen von größter Bedeutung, um sicherzustellen, dass diese den gesetzlichen Vorschriften entsprechen und sicher für den Verzehr sind. Auch die Bestimmung prozessrelevanter Metallgehalte in Speiseölen ist wichtig. Metallspuren, die zum Beispiel als Katalysatorgifte fungieren oder die Qualität bzw. Haltbarkeit der Produkte maßgeblich beeinflussen, sollten schon früh im Prozess erkannt werden, um gegebenenfalls weitere Aufarbeitungsschritte durchführen zu können. In dieser Applikationsschrift werden wir auf die Herausforderungen der Metallanalyse in der anspruchsvollen Matrix von Speiseölen eingehen, um die Qualität und Sicherheit dieser Produkte zu gewährleisten.

Proben können robust und kosteneffizient mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) auf ihren Metallgehalt hin quantifiziert werden. Die Graphitrohr-AAS (GF-AAS) bietet dabei eine hohe Nachweisstärke bei gleichzeitig geringem Probenverbrauch. Ein ideales Messinstrument für diese Applikation sind die Spektrometer der ZEEmit-Serie ZEEmit 650P bzw. ZEEmit 700P.

Durch die vorgelagerte Pyrolyse der Probe im Analyseverfahren können Kohlenstoffanteile der Matrix sowie andere leicht flüchtige Bestandteile der Probe vor dem Messschritt entfernt werden. Durch dieses Vorgehen kann auf einen Aufschluss von Speiseölen und -fetten

verzichtet werden. Die Zeeman-Untergrundkorrektur der ZEEmit-Reihe ist eine Möglichkeit geringe Analytgehalte bei gleichzeitig hohem Untergrundsignal zuverlässig quantifizieren zu können. Zudem kann durch die variable Magnetfeldstärke eine Abschwächung des Messsignals erfolgen und in Verbindung mit dem dynamischen Modus der Kalibrierbereich deutlich erweitert werden. Um die Leistungsfähigkeit des AA-Spektrometers der Baureihe ZEEmit zu demonstrieren, sind die Analyten Fe, Ni, Cu, As, Cd und Pb in typischen Speiseölen und -fetten bestimmt worden.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- Speiseöle und -fette:
 - Reisöl (Rice bran oil)
 - Rapsöl
 - Erdnussöl (geröstet)
 - Natives Olivenöl
 - Palmöl
 - Behandeltes Kokosnussfett
 - Natives Kokosnussfett
- PremiSolv (Conostan)
- 2-Propanol ($\geq 99,5\%$, Ph. Eur., reinst.)
- Ethanol (96 %, Ph. Eur., reinst.)
- Pd-Matrixmodifier (Pd 10 g L⁻¹)
- Mg-Matrixmodifier (10 g Mg(NO₃)₂)
- Ascorbinsäure (p.a.)
- Ölstandard (S21+K, 10 ppm, Conostan)
- Ölstandard (As, 100 ppm, Conostan)

Probenvorbereitung

Für die Dichteanpassung der Speiseöl- bzw. Speisefettproben gegenüber den eingesetzten Kalibrierstandards werden die Proben im Lösungsmittel PremiSolv von Conostan gelöst. Alternativ kann auch Kerosin als Lösungsmittel verwendet werden, dann sollte eine Anpassung des Ofenprogrammes hinsichtlich der Verdampfungstemperatur von Kerosin erfolgen (Trocknungsschritt bei ca. 250 °C einfügen). Hochviskose Fette bzw. Öle wie Palmöl zeigen bei einem Verdünnungsfaktor von 5 noch ein verändertes Erscheinungsbild gegenüber den Standardlösungen, was auf einen Matrixeinfluss der Probelösung gegenüber den Ölstandards hindeutet. Dieser Effekt ist mit einem Verdünnungsverhältnis von ca. 1:20 für Palmöl nicht erkennbar. Dank der Probenzuführung des GF-AAS mittels Pipettieren sind auch viskose Lösungen handhabbar. Sollten die verdünnten Proben oder unverdünnte Speiseöle noch deutliche Dichteunterschiede hinsichtlich der verwendeten Standards zeigen, sollte zur Steigerung der Richtigkeit

der Messung eine matrixangepasste Kalibrierung oder das Standardadditionsverfahren (Additionskalibrierung) verwendet werden. Alternativ können Speiseöle bzw. -fette mit dem entsprechenden Lösungsmittel stärker verdünnt werden, um eine Dichteanpassung zwischen den Proben sowie des Standards zu ermöglichen.

Kalibrierung

Die ölbasierten Elementstandards wurden im Lösungsmittel PremiSolv von Conostan gelöst. Wenn alternativ Kerosin als Lösungsmittel dient, sollte das Ofenprogramm hinsichtlich der Verdampfungstemperatur (Trocknungsschritt bei ca. 250 °C) angepasst werden. Die Verdünnungsreihe wurde auf gravimetrischer Basis erstellt. Dazu wurde Ölstandard entsprechend der gewünschten Konzentration eingewogen und mit PremiSolv auf die entsprechende Gesamtmasse gebracht.

Zur Quantifizierung der Elemente Ni, Cu, As, Cd und Pb wurde eine Kalibrierreihe mit vier bzw. fünf Konzentrationen eingesetzt. Da der Gehalt an Eisen, bedingt durch die ubiquitäre Präsenz dieses Metalls, eine hoher Varianz in Speiseölen aufweist, wurde für die Quantifizierung von Eisen der dynamische Modus verwendet. Dadurch kann der Kalibrierbereich deutlich gesteigert werden, ohne die Sättigung der Messsignale bei dieser Messtechnik zu erreichen. Durch die Verwendung einer mittleren Magnetflussdichte, wird das Absorptionssignal des Analyten nicht komplett von der Basislinie getrennt, sondern partiell aufgespalten. Dadurch ergibt sich eine Abschwächung des Signales (3 Feld-Modus, kurz 3-FM). In Kombination mit dem nachweisstarken 2-Feld-Modus (kurz 2-FM) kann so der Kalibrierbereich der GF-AAS deutlich gesteigert werden ohne Einbußen bei der Nachweisgrenze der Methodik hinnehmen zu müssen. Die Kombination aus 2- und 3-Feld-Modus wird dynamischer Modus genannt.

In Tabelle 1 sind die eingesetzten Konzentrationen der Kalibrierung gezeigt, in der Tabelle 2 sind typische Verläufe der Kalibrierfunktionen abgebildet. Als Stockstandard diente für Nickel, Kupfer und Blei eine Lösung mit $50 \mu\text{g kg}^{-1}$. Für Cadmium wurde eine Lösung mit $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ und für Arsen

eine mit $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ eingesetzt. Für die Bestimmung von Eisen wurden zwei Stockstandards etabliert, $50 \mu\text{g kg}^{-1}$ für die Kalibrierfunktion im niedrigen Konzentrationsbereich (L-Kurve, 2-FM) und $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ für die hohen Standards (H-Kurve, 3-FM).

Tabelle 1: Eingesetzte Standards der Kalibrierreihen

Standard	Konzentration [$\mu\text{g kg}^{-1}$]					
	Fe	Ni	Cu	As	Cd	Pb
Stammlösung 1	50	50	50	100	10	50
Stammlösung 2	500					
Cal 0	0	0	0	0	0	0
Std. 1	5	5	5	25	1	5
Std. 2	12,5	12,5	12,5	50	2,5	12,5
Std. 3	25	25	25	75	5	25
Std. 4	37,5	37,5	37,5	100	7,5	37,5
Std. 5	50	50	50		10	50
Std. 6	75					
Std. 7	125					
Std. 8	250					
Std. 9	375					
Std. 10	500					

Abbildungen 1–6: Typische Kalibrierfunktionen

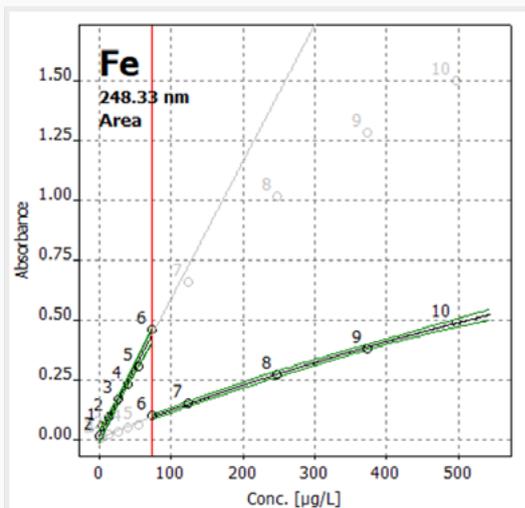


Abbildung 1: Fe
 $R^2_{(adj)} = 0,998$ (L-Kurve 2-FM)
 $R^2_{(adj)} = 0,9990$ (H-Kurve 3-FM)

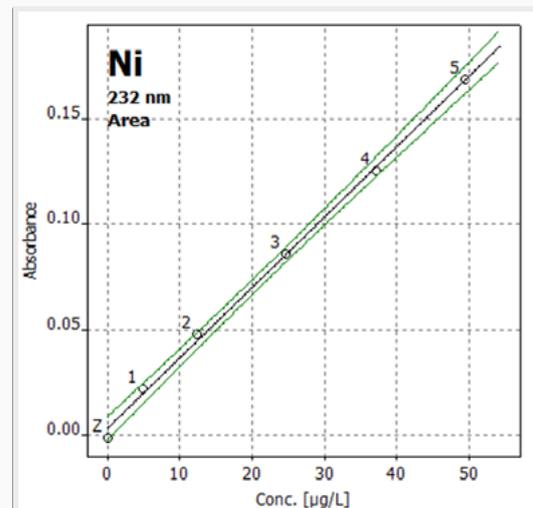


Abbildung 2: Ni
 $R^2_{(adj)} = 0,997$

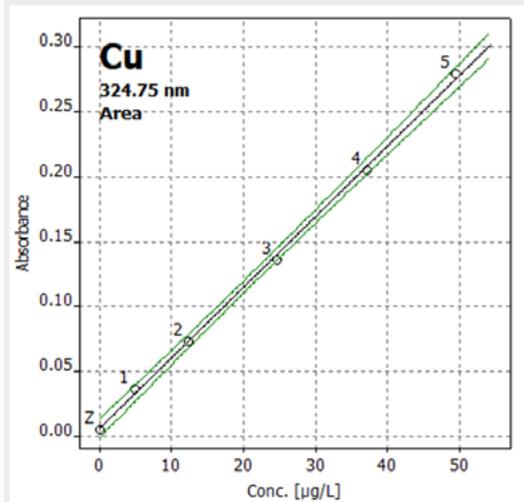


Abbildung 3: Cu
 $R^2_{(adj)} = 0,9990$

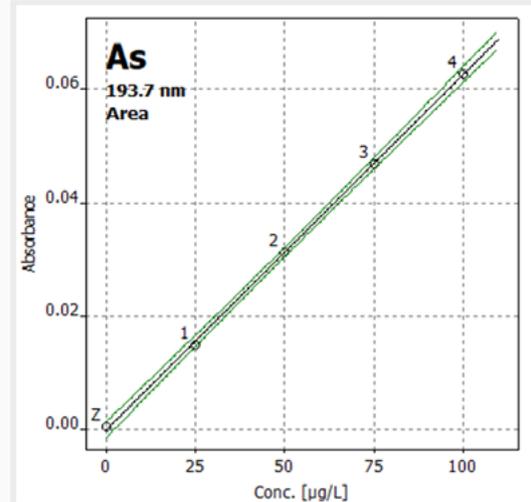


Abbildung 4: As
 $R^2_{(adj)} = 0,9993$

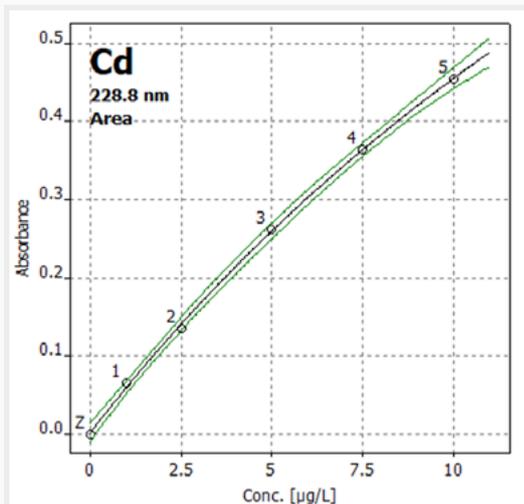


Abbildung 5: Cd
 $R^2_{(adj)} = 0,9991$

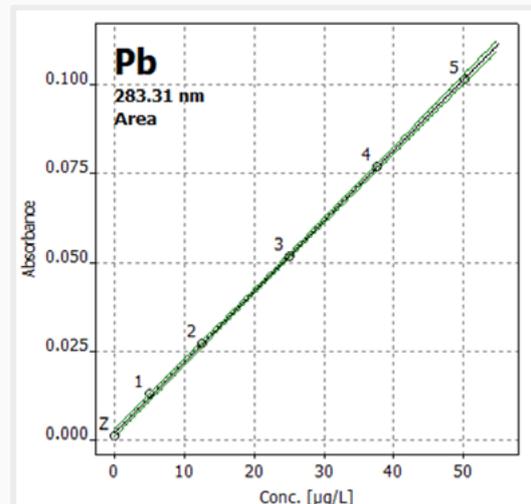


Abbildung 6: Pb
 $R^2_{(adj)} = 0,9997$

Geräteparameter

Die eingesetzten Gerätespezifikationen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Tabelle 3 zeigt die optischen Parameter und die Tabellen 4–9 die eingesetzten Ofenprogramme. Zur Erstellung der verwendeten Modifierlösung wird 10 Vol.% der Pd Modifier-Stammlösung bzw. 5 Vol.% Mg-Modifier-Stammlösung vorgelegt und mit 2-Propanol auf das gewünschte Endvolumen aufgefüllt (Anwendungsbeispiel: 1 mL Pd Modifierstammlösung, 0,5 mL Mg-Modifierstammlösung vorlegen, auf 10 mL Gesamtvolumen mit 2-Propanol auffüllen). Zur Reduktion des Palladiums vor der Messung wird auf eine 1 % Ascorbinsäurelösung zurückgegriffen. Dazu wird 1 Gew.% Ascorbinsäure in Ethanol gelöst (Anwendungsbeispiel:

500 mg Ascorbinsäure wird in 50 g Ethanol gelöst). Für ein schnelleres Lösen der Ascorbinsäure in Ethanol wird der Einsatz eines Ultraschallbades bzw. eines Vortexmischers empfohlen. Um ein vorzeitiges Ausfallen des Palladiums(II) aus der Modifierlösung im Schlauch zu verhindern, können die Palladium-haltige und Ascorbinsäure-haltige Lösung getrennt durch die Probe im Schlauch aufgezogen werden. Diese Pipettieroption ist eine auswählbare Methodeneinstellung.

Für die Analyten Eisen und Nickel wurde die Modifierlösung auf Magnesiumbasis eingesetzt. Für die Quantifizierung von Kupfer, Arsen, Cadmium und Blei wurde Palladium als Modifier verwendet.

Im Ofenprogramm ist eine Luftveraschungsschritt eingeführt worden. Mit diesem Vorgehen wird der Abrauchprozess der Ölproben deutlich effektiver und Aerosol-ärmer als ohne Lufteintrag. Auch ohne das Einleiten von Atmosphärensauerstoff können die Proben im Graphitrohr im Pyrolyseschritt behandelt werden. Ohne diesen Schritt entsteht jedoch mehr Pyrolyse-aerosol, das möglichst vollständig aus dem Graphitrohr abgeführt werden sollte. Dazu sollte die Haltezeit des Pyrolyseschrittes bei 550 °C verlängert werden.

Tabelle 2: Eingesetzte Gerätespezifikationen

Parameter	Spezifikation
Gerätetyp	ZEEnit 650P
Rohrtyp	PIN-Plattform
Wiederholungen	3
Injiziertes Volumen	Standards/Proben 20 µL
Auswertung	Fläche
Modifizier	Fe, Ni: Mg(NO ₃) ₂ (0,5 g L ⁻¹) Cu, As, Cd, Pb: Pd (1 g L ⁻¹) + Ascorbinsäure (10 g kg ⁻¹)
Untergrundkorrektur	Zeeman 2-FM 1.0 T, 3-FM 0.45 T (Fe)
Spüllösung	Kerosin

Methodenparameter

Tabelle 3: Optische Parameter

Element	Wellenlänge [nm]	Spaltbreite [nm]	HKL Strom [mA]
Fe	248,8	0,2	5
Ni	232,2	0,2	4
Cu	324,8	0,8	2
As	193,7	0,8	5,5
Cd	228,8	0,8	2
Pb	283,3	0,8	3

Tabelle 4: Ofenprogramm Fe

Temperatur [°C]	Rampe [°C s ⁻¹]	Haltezeit [s]	Level Gasfluss	Gastyp im Graphitrohr
90	3	10	Max	Argon
95	3	5	Max	Argon
125	3	7	Max	Argon
150	4	42	Max	Argon
550	50	20	Min/Max	Argon/Luft
550	0	16	Max	Argon
950	200	7	Max	Argon
2500	1450	5	-	kein Gas
2550	500	4	Max	Argon

Tabelle 5: Ofenprogramm Ni

Temperatur [°C]	Rampe [°C s ⁻¹]	Haltezeit [s]	Level Gasfluss	Gastyp im Graphitrohr
90	3	10	Max	Argon
95	3	5	Max	Argon
125	3	7	Max	Argon
150	4	42	Max	Argon
550	50	20	Min/Max	Argon/Luft
550	0	16	Max	Argon
950	200	7	Max	Argon
2450	1450	4	-	kein Gas
2550	500	4	Max	Argon

Tabelle 6: Ofenprogramm Cu

Temperatur [°C]	Rampe [°C s ⁻¹]	Haltezeit [s]	Level Gasfluss	Gastyp im Graphitrohr
90	3	10	Max	Argon
95	3	5	Max	Argon
125	3	7	Max	Argon
150	4	42	Max	Argon
550	50	20	Min/Max	Argon/Luft
550	0	16	Max	Argon
950	200	7	Max	Argon
2450	1450	3	-	kein Gas
2550	500	4	Max	Argon

Tabelle 7: Ofenprogramm As

Temperatur [°C]	Rampe [°C s ⁻¹]	Haltezeit [s]	Level Gasfluss	Gastyp im Graphitrohr
90	3	10	Max	Argon
95	3	5	Max	Argon
125	3	7	Max	Argon
150	4	42	Max	Argon
550	50	20	Min/Max	Argon/Luft
550	0	16	Max	Argon
850	200	7	Max	Argon
2450	1450	3	-	kein Gas
2550	500	4	Max	Argon

Tabelle 8: Ofenprogramm Cd

Temperatur [°C]	Rampe [°C s ⁻¹]	Haltezeit [s]	Level Gasfluss	Gastyp im Graphitrohr
90	3	10	Max	Argon
95	3	5	Max	Argon
125	3	7	Max	Argon
150	4	42	Max	Argon
550	50	20	Min/Max	Argon/Luft
575	25	16	Max	Argon
1950	1600	3	-	kein Gas
2500	500	4	Max	Argon

Tabelle 9: Ofenprogramm Pb

Temperatur [°C]	Rampe [°C s ⁻¹]	Haltezeit [s]	Level Gasfluss	Gastyp im Graphitrohr
90	3	10	Max	Argon
95	3	5	Max	Argon
125	3	7	Max	Argon
150	4	42	Max	Argon
550	50	20	Min/Max	Argon/Luft
550	0	16	Max	Argon
750	200	7	Max	Argon
1950	1450	3	-	kein Gas
2500	500	4	Max	Argon

Ergebnisse und Diskussion

Die Elemente Fe, Ni, Cu, As, Cd und Pb sind in üblichen Speiseölproben und -fettproben bestimmt worden. Die Ergebnisse der Messreihe sind in Tabelle 10 dargestellt. Teilkristalline Proben wie Palmöl können bei manchen Analyten wie As bei einem Verdünnungsfaktor von 5 und weniger noch matrixbehaftete Einflüsse zeigen (WfR 78 %). Die weiteren ermittelten Wiederfindungsraten (WfR) der durch den Probengeber automatisch aufgestockten Proben von 87 bis 109 % zeigen, dass keine relevanten Matrixeinflüsse auf die sonstigen Messungen zu erwarten sind.

In Tabelle 11 sind die typisch erreichbaren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Gerätetyps aufgelistet. Die methodenspezifischen Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen berücksichtigen einen Verdünnungsfaktor von 5. Die Ermittlung der Grenzen erfolgt durch das Leerwertverfahren, dabei wurde eine 11-fach Blindwertmessung durchgeführt und das 3 σ - bzw. 9 σ -Kriterium der Standardabweichung verwendet.

Tabelle 10: Ergebnisse der Quantifizierung von Fe, Ni, Cu, As, Cd und Pb in Speiseölen und -fetten

Probe	Verdünnungsfaktor	Element	Wiederfindungsrate Aufstockung [%]	Konzentration in der ursprünglichen Probe [$\mu\text{g kg}^{-1}$] Standardabweichung
Reisöl	5	Fe	89	< NWG
		Ni	104	< NWG
		Cu	87	10,5 $\pm 0,87$
		As	92	< NWG
		Cd	107	< NWG
		Pb	108	< NWG
Rapsöl	5	Fe	105	38,3 $\pm 1,2$
		Ni	109	< NWG
		Cu	88	< NWG
		As	94	< NWG
		Cd	109	< NWG
		Pb	104	< NWG
Erdnussöl (geröstet)	5	Fe	103	259
		Ni	100	< NWG
		Cu	93	3,6 $\pm 0,32$
		As	88	< NWG
		Cd	106	< NWG
		Pb	101	< NWG
Natives Olivenöl	5	Fe	95	26,5 $\pm 0,71$
		Ni	91	< NWG
		Cu	102	< NWG
		As	101	< NWG
		Cd	102	< NWG
		Pb	98	< NWG
Palmöl	20	Fe	100	6481 ± 326
		Ni	87	< NWG
	5	Cu	103	91,5 $\pm 2,1$
		As	78	< NWG
	20	As	103	< NWG
		5	Cd	102
Pb	107		6,8 $\pm 1,6$	

Behandeltes Kokosnussfett	5	Fe	101	245,0	$\pm 2,4$
		Ni	102	< NWG	
		Cu	97	< NWG	
		As	96	< NWG	
		Cd	104	< NWG	
		Pb	96	< NWG	
Unraffiniertes Kokosnussfett	5	Fe	101	951	$\pm 1,6$
		Ni	103	< NWG	
		Cu	92	8,6	$\pm 1,6$
		As	101	< NWG	
		Cd	96	< NWG	
		Pb	104	4,1	$\pm 1,6$

NWG: Nachweisgrenze

Tabelle 11: Nachweisgrenze nach Bestimmungsgrenze ermittelt nach dem 3 σ - und 9 σ -Kriterium

Element	NWG _{inst} [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	BG _{inst} [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	NWG _{meth} [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	BG _{meth} [$\mu\text{g kg}^{-1}$]
Fe	1,1	3,3	5,5	16,5
Ni	1,8	5,4	9	27
Cu	0,35	1,05	1,8	5,4
As	2,9	8,7	14,5	43,5
Cd	0,048	0,144	0,24	0,72
Pb	0,45	1,35	2,3	6,9

NWG_{inst}/BG_{inst}: Nachweisgrenze bzw. Bestimmungsgrenze der Messtechnik

NWG_{meth}/BG_{meth}: Nachweisgrenze bzw. Bestimmungsgrenze des Verfahrens bei einem typischen Verdünnungsfaktor der Probe von 5

Abbildungen 7–12: Typische Signalverläufe der Messungen

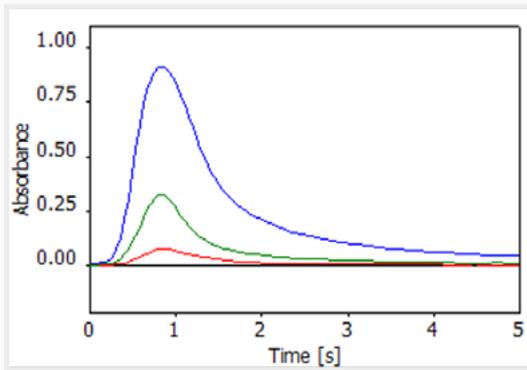


Abbildung 7: Fe (Probe „Palmöl“ Verdünnungsfaktor 2)

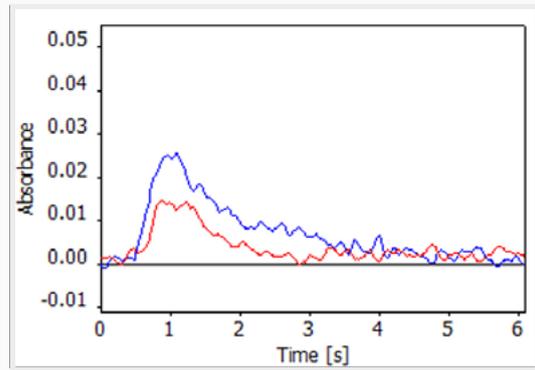


Abbildung 8: Ni (Probe „Palmöl“ Verdünnungsfaktor 5 + aufgestockt mit $12,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ Ni)

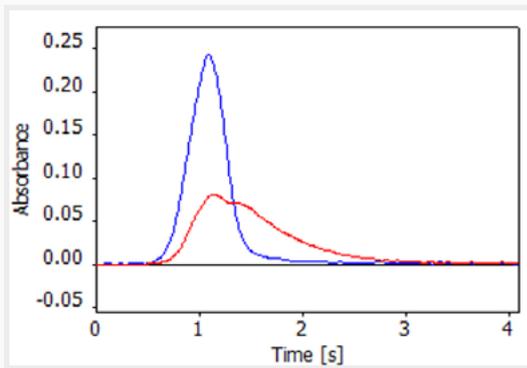


Abbildung 9: Cu (Probe „Palmöl“ Verdünnungsfaktor 5)

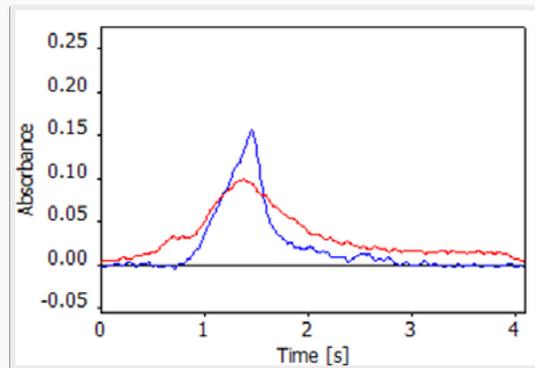


Abbildung 10: As (Probe „Palmöl“ Verdünnungsfaktor 5 + aufgestockt mit $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ As)

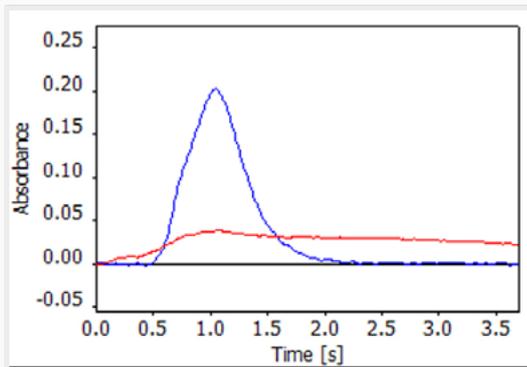


Abbildung 11: Cd (Probe „Palmöl“ Verdünnungsfaktor 5 + aufgestockt mit $2,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd)

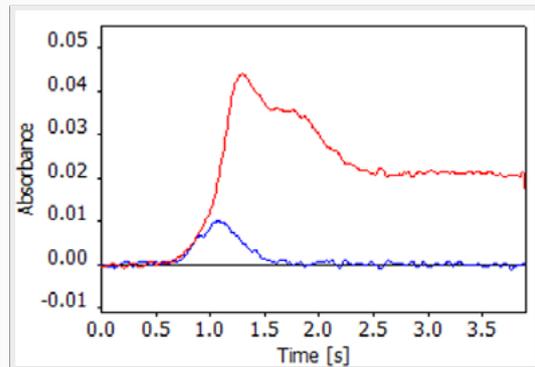


Abbildung 12: Pb (Probe „Palmöl“ Verdünnungsfaktor 5)

Rot: Untergrund-Signal

Blau: Atomabsorptions-Signal (2-Feldmodus)

Grün: Atomabsorptions-Signal (3-Feldmodus)

Zusammenfassung

Die kostengünstige, robuste und nachweisstarke Quantifizierungstechnik GF-AAS ist eine hervorragende Methode, um die Schwermetallgehalte in Speiseölproben bestimmen zu können. Die AA-Spektrometer der ZEEmit-Serie bieten mit der leistungsstarken Zeeman-Untergrundkorrektur mit einer maximalen Feldstärke von 1 Tesla und dem Ofen der dritten Generation, konzipiert nach dem STPF-Konzept, eine stabile und anwenderfreundliche Messtechnik. Zudem ermöglicht das variable Magnetfeld im 3-Feld-Modus bzw. durch die Kombination von 2- und 3-Feld-Modus (dynamischer Modus) den Kalibrierbereich der Messung deutlich zu erhöhen und auch ubiquitäre Elemente wie Eisen ohne hohe Verdünnung der Probe automatisch messen zu können.



Abbildung 13: ZEEmit 650P

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 12: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
AAS – ZEEmit 650P	813-0650P-2	Graphitrohr-AAS mit Zeeman-Untergrundkorrektur
Graphitrohre	407-152.314	Z-Graphitrohr PIN-Plattform -pyrolytisch beschichtet
Hohlkathodenlampe	Fe-HKL 480-450.026C	Codierte Hohlkathodenlampe für das Element Fe
Hohlkathodenlampe	Ni-HKL 480-450.036C	Codierte Hohlkathodenlampe für das Element Ni
Hohlkathodenlampe	Cu-HKL 480-450.014C	Codierte Hohlkathodenlampe für das Element Cu

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.
 Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH & Co. KG
 Konrad-Zuse-Straße 1
 07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
 Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
 www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: HoSi
 de · 11/2023

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bilder ©: AndersoN/stock.adobe.com