

# Analyse von Lebensmittelproben

Silke Rick, Alfred Steinbach und Andrea Wille,  
Metrohm, International Headquarters, Herisau, Schweiz

**Die Gründe für die Beliebtheit der Ionenchromatographie (IC) liegen in der Einfachheit und Robustheit der Methode, der verbesserten Zuverlässigkeit und der grossen Auswahl an Säulen, Detektoren und Applikationen. Homogene Proben ohne störende Matrix können direkt injiziert werden und liefern innerhalb weniger Minuten verlässliche Ergebnisse. Dagegen enthalten Abwasserproben, Bodeneluate, Körperflüssigkeiten, Fruchtsäfte oder Milchprodukte organische Partikel und Kolloide, die mit der stationären Phase der Säule in Wechselwirkung treten und die Trennleistung beeinträchtigen.**

Aus diesem Grund wurden zahlreiche Probenvorbereitungstechniken wie zum Beispiel die Carrez-Fällung entwickelt. Die damit verbundenen Arbeitsschritte sind meist sehr zeitaufwändig und infolge von Kontaminationen oder Analytverlusten ausgesprochen fehleranfällig. Eine Vereinfachung der Probenvorbereitung brachte die von Metrohm 1997 eingeführte erste IC-Kopplung mit vorgeschalteter Dialyse. Seither erfuhr das Verfahren weitere Verbesserungen, was eine effiziente Inline-Eliminierung der unerwünschten Matrixkomponenten in einer Vielzahl von anspruchsvollen Probenmatrices ermöglichte.

Im Folgenden wird die voll automatische ionenchromatographische Bestimmung von Chlorid, Phosphat und Sulfat in einer ultrahoherhitzen (UHT) Milchprobe und in Wasser aufgelöstem Babymilchpulver mittels des neuen Ionenchromatographen 881 Compact IC pro und der vorgeschalteten Metrohm-Dialysezelle beschrieben.

## Materialien und Methoden

### a) Geräte

- ▶ 881 Compact IC pro
- ▶ 858 Professional IC Sample Processor
- ▶ 800 Dosino
- ▶ Dialysezelle

### b) Reagenzien und Eluent

Alle Standard- und Hilfslösungen wurden mit Reinstwasser mit einem spezifischen Widerstand von mehr als 18 M $\Omega$ ·cm hergestellt. Die ultrahoherhitze (UHT) Milch und das Baby-Milchpulver stammten von der Migros in der Schweiz.

**Tabelle 1** Korrelationskoeffizienten und relative Standardabweichungen (RSD) der Fünf-Punkt-Kalibrierung

	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Bromid	Nitrat	Phosphat	Sulfat
Korrelationskoeffizient	0.99995	0.99996	0.99999	0.99996	0.99994	0.99990	0.99997
RSD [%]	1.516	1.242	0.834	1.169	1.479	2.491	1.176

**Tabelle 2** Verschleppung in Prozent für die Konzentrationsbereiche 1.0...3.6 mg/L und 10...36 mg/L

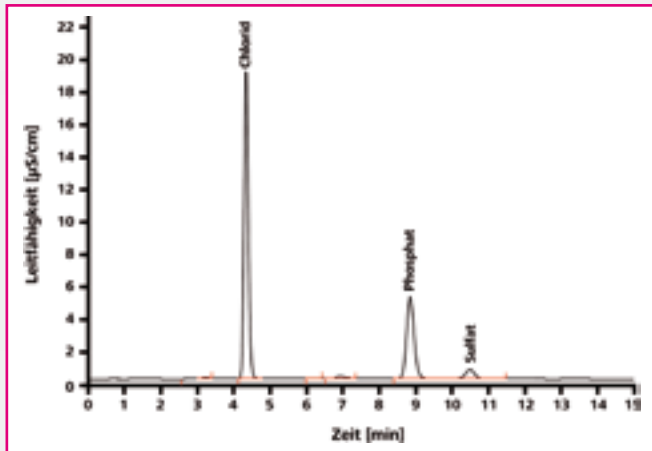
	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Bromid	Nitrat	Phosphat	Sulfat
Niedrige Standardkonzentration	0.24	0.15	0.17	0.20	0.18	0.11	0.28
Hohe Standardkonzentration	0.49	0.12	0.13	0.22	0.11	0.00	0.38

**Tabelle 3** Wiederfindungsraten für verschiedene Anionen

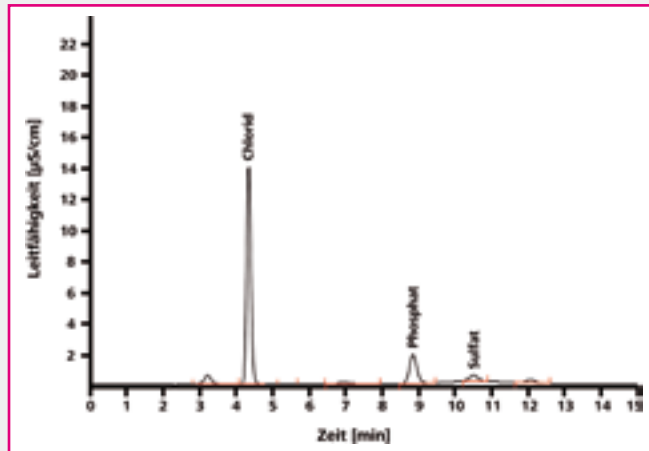
	Niedrige Standardkonzentrationen (1.0...3.6 mg/L)					Hohe Standardkonzentrationen (10...36 mg/L)				
	Direkte Injektion		Mit Dialyse		Wiederfindungsrate	Direkte Injektion		Mit Dialyse		Wiederfindungsrate
	Mittelwert	RSD	Mittelwert	RSD		Mittelwert	RSD	Mittelwert	RSD	
	[mg/L]	[%]	[mg/L]	[%]	[%]	[mg/L]	[%]	[mg/L]	[%]	[%]
<b>Fluorid</b>	1.06	0.12	1.03	0.24	97.2	10.81	0.09	10.57	0.06	97.8
<b>Chlorid</b>	3.01	0.04	2.97	0.03	98.7	31.58	0.03	31.22	0.06	98.9
<b>Nitrit</b>	2.94	0.32	2.91	0.15	99.0	30.01	0.30	29.81	0.04	99.3
<b>Bromid</b>	1.02	0.08	1.01	0.00	99.0	10.50	0.04	10.38	0.17	98.9
<b>Nitrat</b>	3.02	0.07	2.97	0.00	98.3	30.80	0.03	30.40	0.03	98.7
<b>Phosphat</b>	3.81	0.17	3.47	0.10	91.1	33.74	0.02	31.83	0.03	94.3
<b>Sulfat</b>	3.52	0.09	3.35	0.07	95.2	35.57	0.04	34.17	0.07	96.1

**Metrohm auf der ACHEMA**  
**Halle 5.1, Stand F39-G43 (Laboranalytik)**  
**Halle 10.2, Stand L15 (Prozessanalytik)**

# Ätsch: Kleiner



**Abb. 1** Anionenchromatogramm eines UHT-Milch-Dialysats, welches nach der 1:100 Verdünnung 9.88 mg/L Chlorid, 17.40 mg/L Phosphat und 1.09 mg/L Sulfat enthält. Säule: Metrosep A Supp 5 – 100, Eluent: 3.2 mmol/L Natriumcarbonat und 1.0 mmol/L Natriumhydrogencarbonat, Flussrate: 0.7 mL/min, Säulentemperatur: 30 °C, Injektionsvolumen: 20 µL, Akzeptorlösung: Reinstwasser, Dialysezeit: 14 min.



**Abb. 2** Anionenchromatogramm einer Milchprobe für Babynahrung, welche nach der 1:100 Verdünnung 7.37 mg/L Chlorid, 7.41 mg/L Phosphat und 0.76 mg/L Sulfat enthält. Die chromatographischen Bedingungen entsprechen jenen aus Abbildung 1.

## Kompakte „Stopped-Flow“-Dialyse

Die Dialyse basiert auf der selektiven Diffusion von Molekülen oder Ionen von einer Lösung (Donator oder Probenlösung) durch eine Membran in eine andere Lösung (Akzeptor- oder Transferlösung). Die Triebkraft des Transfers ist das Konzentrationsgefälle über die Membran. Im Unterschied zu dynamischen Dialysen, bei welchen die zwei Lösungen fortlaufend durch das Dialysemodul strömen, wird hier die Akzeptorlösung gestoppt, bis die Konzentration auf beiden Seiten der Membran praktisch gleich ist. Das patentierte „Stopped-Flow“-Verfahren benötigt maximal 14 Minuten und lässt sich direkt an ein IC-System koppeln. Da die chromatographische Trennung parallel zur Dialyse der nachfolgenden Probe abläuft, verlängert sich die gesamte Analysendauer nur unwesentlich.

Während im herkömmlichen Aufbau zwei Zweikanal-Peristaltikpumpen die Probe und Akzeptorlösung zur und von der Dialysezelle wegtransportieren, dosiert bei der kompakten Dialyse ein Dosino hochreines Wasser durch die Akzeptorseite der Zelle. Der Auslass der Akzeptorseite wird zuerst durch das Injektionsventil des 881 Professional IC pro und danach zum Ventil des 858 Professional IC Sample Processors geleitet. Durch die Ventilstellung am 858 Professional IC Sample Processor kann der Auslass der Akzeptorseite nun entweder geöffnet oder geschlossen werden, um die „Stopped-Flow“-Dialyse zu steuern.

## Systemeigenschaften

### Kalibrierung

Die Herstellung der Kalibrierlösungen für die externe Kalibrierung erfolgt durch Verdünnung eines Multiionenstandards (0.5, 1, 5, 10 und 20 mg/L; Tabelle 1).



Der 881 Compact IC pro mit dem 858 Professional IC Sample Processor mit Dialysezelle und dem 800 Dosino. Die Gerätesteuerung, Datenerfassung und -verarbeitung erfolgte mit der Software MagIC Net™.

## Probenverschleppung (Carryover)

Zur Bestimmung der Probenverschleppung wurde direkt nach der Injektion eines Standards Reinstwasser injiziert (Tabelle 2).

## Wiederfindungsraten

Um die Wiederfindungsraten zu bestimmen, wurden die durch direkte Injektion erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen, welche man durch die Injektion eines Dialysats erhält, verglichen (Tabelle 3).

## Milchprodukte

### UHT-Milchprobe

Vor der Analyse erfolgt eine 1:100 Verdünnung der UHT-Milch mit Reinstwasser. Die anschließende Dialyse der Milchprobe und die Injektion des Dialysats verlaufen voll automatisch. Unter den in der Legende von Abb. 1 beschriebenen Bedingungen wird eine ausgezeichnete Basislinientrennung von Chlorid, Phosphat und Sulfat innerhalb von 12 Minuten erzielt. Während sich die Undurchlässigkeit der Membran für Proteinmoleküle in den konstanten Peakflächen und Retentionszeiten widerspiegelt, unterstreichen die nahezu vollständigen Dialyseraten, bestimmt durch den Vergleich von Direktinjektion und Dialyse-IC-Kopplung, die ungehinderte Migration der Analyten durch die Membran.

### Milchpulver für Babynahrung

Das Babymilchpulver wird entsprechend den Herstellerangaben in das vorgeschriebene Wasservolumen eingerührt. Anschließend erfolgt eine 1:100 Verdünnung der Milchprobe mit Reinstwasser.

Wie bei der UHT-Milchprobe liegt eine exzellente Basislinientrennung von Chlorid, Phosphat und Sulfat vor (Abb. 2).

## Fazit

Die automatisierte, kompakte „Stopped-Flow“-Dialyse ist eine hoch effiziente und zeitsparende Probenvorbereitungstechnik, welche die Trennsäule vor schädlichen Matrixeinflüssen schützt und so eine optimale Trennleistung gewährleistet. Da Dialyse und Trennung der nachfolgenden Probe synchron verlaufen, ist die gesamte Analysenzeit im Vergleich zur Direktinjektion nur unwesentlich verlängert.

→ [ast@metrohm.com](mailto:ast@metrohm.com)

### Literatur

- [1] S. Rick, A. Steinbach and A. Wille, Analysis of food samples with ion chromatography after inline dialysis, G.I.T. Laboratory Journal Europe 11-12, 41-43 (2008).
- [2] Metrohm Application Notes AN-S-044, AN-S-162, AN-N-018, AN-C-100 and AN-C-028 (downloadable under <http://products.metrohm.com>).
- [3] Metrohm Monograph: Sample preparation techniques for ion chromatography, Metrohm AG, Herisau, Switzerland, 108 pages, 8.025.5003.
- [4] Steinbach A. and Wille A., Ion chromatographic analysis of carbohydrates in essential and non-essential foodstuffs, Food Engineering & Ingredients, 10/2008, 33-36.



ACHEMA  
Stand F1  
Halle 6.2

## Smartline

## ▶ HPLC- Systeme

„Ätsch – kleiner ist feiner!“. KNAUER Smartline HPLC-Geräte sind mit 23 x 40 cm Standfläche nicht nur besonders klein, sondern auch äußerst zuverlässig und glänzen mit hoher Präzision und pulsationsarmem Fluss. Sanftanlauf ist ebenso serienmäßig wie eine automatische Spülung der Kolbendichtungen. Durch den modularen Aufbau können verschiedenste Lösungen realisiert werden – auch biokompatibel. Ein Smartline-System passt sich Ihren Ansprüchen optimal an und braucht nur wenig Platz.

[www.knauer.net](http://www.knauer.net)

