Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 68 (1977)

Heft: 1

Artikel: Ringversuch zur Bestimmung von Blei in Lebensmitteln mittels Atomabsorptionsspektrophotometrie

Autor: Müller, U. / Hauser, E. / Kappeler, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982220

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **68**, 126—150 (1977)
Eingegangen 26. Mai 1976. Angenommen 9. November 1976

Ringversuch zur Bestimmung von Blei in Lebensmitteln mittels Atomabsorptionsspektrophotometrie

U. Müller[1], *E. Hauser*[2], *A. Kappeler*[3], *E. Merk*[4], *K. Steiner*[4], *Helena Windemann*[1]

Einleitung

Es sind in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden, die sich mit der Bleibelastung der Umwelt und dem Nachweis des Bleis in pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln befaßten. Immer mehr setzt sich auch die Erkenntnis durch, daß die Zuverlässigkeit der zur Verfügung stehenden Bleibestimmungsmethoden eingehender geprüft werden muß (1, 2).

Neben der colorimetrischen und polarographischen Bleibestimmung hat die atomabsorptionsspektrophotometrische Methode, die durch ihre Einfachheit und Spezifität besticht, mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Auch bei dieser Methode ist eine stete kritische Betrachtung der Resultate notwendig, damit keine apparativ oder methodisch bedingten Fehler in das Endergebnis eingehen. Die exakte Bestimmung von Blei in Lebensmitteln im ppm-Bereich und darunter verlangt eine verlustfrei arbeitende Aufschlußmethode, durch die das organische Material vollständig zerstört wird. Die Aufschlußlösung, die neben kleinen Bleimengen meist weit größere Quantitäten an Mineralstoffen enthält, stellt eine Matrix dar, die nicht ohne weiteres gegen eine reine Bleisalz-Standardlösung vermessen werden kann.

Zweck des Ringversuches ist es, verschiedene aus der Literatur bekannte Aufschlußverfahren und Meßmethoden zu testen und eine Analysenvorschrift auszuarbeiten, die unabhängig vom verwendeten Atomabsorptions-Spektralphotometer zu zuverlässigen Resultaten führt. Die Auswahl der Teilnehmer ist daher so getroffen worden, daß vier verschiedene Geräte zur Verfügung stehen. Zwei dieser Geräte sind mit Deuterium-Kompensatoren ausgerüstet.

Die auszuarbeitende Analysenvorschrift soll der routinemäßigen Bleibestimmung in amtlichen Laboratorien dienen. Im Hinblick auf die vorhandenen Möglichkeiten wird die flammenlose Atomabsorption mittels der Graphitrohrküvette nicht in Betracht gezogen. Die Probenbootmethode wird nur in den ersten

[1] Kantonales Laboratorium, Bern.
[2] Eidg. Veterinäramt, Sektion Lebensmittelchemie, Bern.
[3] Firma Carl Zeiss Zürich AG.
[4] Kantonales Laboratorium Thurgau, Frauenfeld.

Versuchsreihen von zwei Laboratorien als Meßmethode zusätzlich angewandt. Sie verlangt nämlich je nach Matrix verschiedene Versuchsbedingungen und eine die Routine überfordernde Sorgfalt in der Ausführung. Ihr Vorteil, mit sehr geringen Substanzmengen auszukommen, fällt nicht ins Gewicht, wenn genügend Probenmaterial zur Verfügung steht.

Der Ringversuch umfaßt acht Versuchsreihen und führt vom Gerätetest über die Auswahl der geeigneten Aufschlußmethode zur Ueberprüfung der Arbeitsmethode mit Standardmaterial bekannten Bleigehaltes. In den Versuchsserien werden von allen Laboratorien jeweils die gleichen Aufschlußmethoden angewandt. In den aufgeschlossenen Lösungen wird der Bleigehalt in allen Laboratorien nach mehreren Meßmethoden bestimmt und zwar so, daß wenn möglich mindestens zwei Laboratorien die gleiche Meßmethode verwenden. Die Ergebnisse werden statistisch ausgewertet.

Nach jeder Versuchsserie sind deren Ergebnisse in einer Fachsitzung aller Teilnehmer ausgewertet worden. Die im Laufe des Versuchs zutage getretenen Schwierigkeiten haben dazu geführt, daß der Ringversuch sowohl in seinem Umfang als auch in seiner zeitlichen Dauer weit über das vorgesehene Maß ausgedehnt werden mußte.

Apparatives

Der Ringversuch wird mit folgenden AAS-Geräten durchgeführt:

— Beckman-Einstrahlgerät Modell 1301 mit Turbulenzbrenner (Wasserstoff/Luft)
— Beckman-Einstrahlgerät Modell 448 mit Laminarbrenner (Azetylen/Luft)
— Perkin-Elmer-Zweistrahlgerät Modell 306 mit Dreischlitzbrenner (Azetylen/Luft) und D_2-Kompensator
— Zeiss-Einstrahlgerät Modell FMD 3 mit Universal-Laminarbrenner (Azetylen/Luft) mit D_2-Kompensator

Methodisches

Meßmethoden

6 Meßmethoden werden gebraucht, und zwar:

Meßmethode A: Eichkurvenverfahren ohne Untergrundkompensation

Aus 1000 ppm Standard-Bleisalzlösungen werden mindestens drei Verdünnungen hergestellt, innerhalb deren Bereich der erwartete Pb-Gehalt der Probelösung liegt (z. B. 0,5; 1; 1,5; 2 ppm). Allfällige unspezifische Lichtverluste und der chemische Einfluß der Matrix der Probelösung sind nicht erfaßbar und bedingen systematische Fehler.

Meßmethode B: Additionsverfahren ohne Untergrundkompensation

Der unbekannten Probelösung werden Eichlösungen verschiedener Konzentrationen zugemischt. Durch Extrapolieren der erhaltenen Extinktionswerte gegen Null läßt sich

die Konzentration in der Probelösung ermitteln. Die Verdünnung der Probelösung durch den Bleistandardzusatz muß vernachlässigbar sein oder in die Berechnung einbezogen werden. Der chemische Einfluß der Lösungsmatrix auf das Meßergebnis wird eliminiert, der Einfluß unspezifischer Lichtverluste bleibt hingegen bestehen.

Meßmethode C: Eichkurvenverfahren mit D_2-Kompensation

Um eine einwandfreie Kompensation zu erreichen, ist es absolut notwendig, daß die Strahlengänge der Hohlkathodenlampe und der D_2-Lampe im Probenraum deckungsgleich justiert sind. Der chemische Einfluß der Lösungsmatrix wirkt sich aus, unspezifische Lichtverluste sind weitgehend eliminiert.

Meßmethode D: Extraktionsmethode (APDC/MIBK), Additionsverfahren ohne Untergrundkompensation

Die von *Mack* und *Berg* (3) beschriebene Extraktionsmethode wird wie folgt modifiziert:

— 4 aliquote Teile der Probelösung (je nach Konzentration 10—100 ml) in 4 Scheidetrichter oder Meßkölbchen (125—250 ml) pipettieren
— In 3 der vier Gefäße Pb-Zusätze machen
— Mit pH-Meter und 10%iger NaOH pH auf 3,5—4,0 einstellen
— 1 ml Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat-Lösung (APDC) zufügen, kurz durchmischen (nicht schütteln)
— 5—10 ml Methylisobutylketon (MIBK) (je nach Pb-Konzentration) zufügen, 2 Minuten schütteln, Phasen abtrennen lassen
— Organische Phase bei 283,3 nm gegen MIKB messen
— Reagentien-Blindwert (alle Zusätze ohne Aufschlußlösung bzw. ohne Pb-Zusätze)
— Die Pb-Eichkurve ist bis 5 ppm Pb in MIBK linear.

Der Einfluß der Lösungsmatrix ist weitgehend eliminiert. Unspezifische Lichtverluste sind praktisch nicht vorhanden. Durch das gewählte Verhältnis wäßrige Lösung/organisches Lösungsmittel kann eine Konzentrierung erzielt werden.

Meßmethode E: Probenbootmethode, Eichkurvenverfahren ohne Untergrundkompensation

Die Probenbootmethode lehnt an die Bleibestimmung mit der Graphitrohrküvette an, verlangt aber einen wesentlich geringeren apparativen Aufwand.

Die Methode verlangt die strikte Einhaltung gleichbleibender Bedingungen. Die Matrix der Lösung kann sich auswirken. Unspezifische Lichtverluste werden nicht berücksichtigt.

Meßmethode F: Probenbootmethode, Eichkurvenverfahren mit D_2-Kompensation

Unspezifische Lichtverluste werden weitgehend eliminiert, der chemische Einfluß der Lösungsmatrix dagegen nicht.

Meßmethode G: Eichkurvenverfahren mit Zweiwellenlängen-Untergrundkompensation

Die Zweiwellenlängemethode gestattet, unspezifische Lichtverluste mit AAS ohne D_2-Kompensator zu bestimmen. Die erste Messung erfolgt bei einer Pb-Resonanzlinie; dabei entspricht das Meßergebnis der Summe der spezifischen und der unspezifischen Absorption. Die zweite Messung der gleichen Probe wird bei gleichen Arbeitsbedingungen an einer benachbarten Wellenlänge, die keine Pb-Resonanzlinie sein darf, vorgenommen. Dieses zweite Meßergebnis entspricht der unspezifischen Absorption und wird vom ersten subtrahiert. Es ist zu beachten, daß die Energieabgabe des Photomultipliers durch Aenderung der Spannung an demselben für beide Wellenlängen auf den gleichen Pegel gebracht werden muß.

Die Meßmethode G eliminiert den unspezifischen Lichtverlust, berücksichtigt aber die Matrix der Lösungen nicht.

Meßmethode H: Additionsverfahren mit Zweiwellenlängen-Untergrundkompensation

Hier sind sowohl die unspezifischen Lichtverluste als auch der Einfluß der Matrix eliminiert.

Veraschungsmethoden

Trockene Veraschung mit Platin- oder Porzellanschalen

Platinschalen oder neue glasierte Porzellanschalen werden mit 25%iger HNO_3 gewaschen. In die getrockneten Schalen werden ca. 25 g Probe eingewogen. Die Trocknung der Proben erfolgt auf dem Wasserbad und anschließend im Trockenschrank. Darauf wird im Muffelofen je eine Stunde bei 200, 300 und 400°C verascht und schließlich während 4 Stunden (Platinschalen) bzw. ca. 10 Stunden (Porzellanschalen) bei 550°C geglüht, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Das Glühen wird 3—5mal unterbrochen, um die Schaleninhalte mit wenigen ml 10%iger Salpetersäure anzufeuchten; nach dem jeweiligen Trocknen auf dem Wasserbad und im Trockenschrank wird die Veraschung fortgesetzt.

Modifikationen:

— Labor II: Einwaage 40 g
— Labor IV: 5—10 g Probe; 30 Minuten bei 120°C, 30 Minuten bei 250°C, 30 Minuten bei 350°C, anschließend bei 550°C bis die Asche weiß ist.

Nasse Veraschung

— Labor I
1 g Trockensubstanz werden eingewogen und im Erlenmeyerkolben mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden bei Raumtemperatur gelöst.
Dann werden 2 ml konzentrierte Salpetersäure zugegeben und nach Abklingen der Hauptreaktion erwärmt, bis die Entwicklung nitroser Gase nachläßt. Bis zur vollständigen Oxidation werden abwechselnd 1 ml H_2O_2 (30%) und 1 ml konz. HNO_3 hinzugefügt und jeweils erwärmt. Ist die Lösung nahezu farblos geworden, werden 10 ml Wasser zugegeben und die Lösung bis zur Entwicklung von Dämpfen eingeengt.

Die Zugabe von Wasser und das anschließende Einengen werden nochmals wiederholt. Am Schluß wird im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt.

— Labor II
Pyrex-Kjeldalkolben werden mit konzentrierter Salpetersäure ausgekocht. In diesen gereinigten Kolben schließt man 40 g Probe mit 50 ml konzentrierter Salpetersäure und 2 ml Wasserstoffsuperoxid 30%ig auf. Drei weitere Portionen von je 10 ml Salpetersäure und 2 ml H_2O_2 werden während der ca. 4stündigen Dauer des Aufschlusses zugesetzt. Der Aufschluß kann mit dem völligen Klarwerden der gelben Lösung als beendet betrachtet werden.

— Labor III
Wie Labor II, jedoch mit einer Einwaage von 25 g.

— Labor IV
2 g Probe und 5 ml konzentrierte HNO_3 werden 30 Minuten stehen gelassen. Anschließend gibt man 2ml 30%iges H_2O_2 dazu und erwärmt, bis der Aufschluß farblos wird, dann läßt man abkühlen. Nach Zugabe von 5 ml destilliertem Wasser wird 60 Minuten bei 90—95°C erwärmt, wieder abgekühlt, filtriert und auf 50 ml aufgefüllt.
Zusätzlich führt Labor IV auch noch die nasse Veraschung mit Perchlorsäure durch: 1 g Probe wird mit 20 ml 60%iger Perchlorsäure auf dem Infrarotbrenner gekocht, bis die Probe sich ganz auflöst und die Lösung klar wird (ca. 60 min), dann läßt man abkühlen und füllt auf 50 ml mit destiliertem Wasser auf.

Chemikalien, Standardlösungen

— HNO_3 (mit Dithizon geprüft), Merck
— H_2O_2 30%, p. A., Merck
— HCl suprapur, Merck
— NaCl suprapur, Merck
— KCl suprapur, Merck
— $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ suprapur, Merck
— $CaCl_2 \cdot 4\ H_2O$, p. A., Merck
— $Zn\ (CH_3COO)_2 \cdot 2\ H_2O$, p. A., Merck
— H_3PO_4, p. A., Merck
— Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat (APDC), p. A., Merck
— Methylisobutylketon (MIBK) zur Extraktionsanalyse, Merck
— NaOH, p. A., Merck
— Pb-Stammlösung: 1000 ppm Pb in verdünnter HNO_3, Fisher Scientific Company
— Fe-Stammlösung: 1000 ppm Fe in verdünnter HCl, Fisher Scientific Company.

Versuchsreihen

Beschreibung

Der Ringversuch wurde bewußt so angelegt, daß vorerst die Bleibestimmung in reinen wässerigen Lösungen, anschließend in Lösungen mit bestimmten Salzgehalten und schlußendlich in veraschten Lebensmittel-, Futtermittel- und Stan-

dardproben durchgeführt wurde. Damit sollte eine sukzessive Steigerung des Schwierigkeitsgrades und der Störmöglichkeiten erreicht werden. Als Eichlösung wurde bei sämtlichen Versuchsreihen eine 100 ppm Pb-Lösung mitgeliefert.

Versuchsreihe a (Tabelle 1)

— Wäßrige Lösungen (a 1—a 20) mit 0,1—1,2 ppm Pb in 2,5%iger HNO_3.
— Mit der Versuchsreihe wollte man in erster Linie ein Bild über die Funktionstüchtigkeit des AAS sowie über die Arbeitsweise des Bedienungspersonals erhalten.
— Die Lösungen a 1—a 20 wurden durch das Labor II hergestellt und den Labors I, III, IV, welche keine Kenntnis vom genauen Pb-Gehalt der Lösungen hatten, zugestellt.

Versuchsreihe b (Tabelle 3)

— 0,1—1,2 ppm Pb (Lösungen b 1—b 20) in einer laboratoriumsmäßig hergestellten Salzlösung 1.
— Die Salzlösung 1 enthielt pro 100 ml 2,5%ige HNO_3-Lösung:
  — 550 mg K als KCl
  — 250 mg Na als NaCl
  — 25 Mg als $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$
  — 60 mg Ca als $CaCl_2 \cdot 4\ H_2O$
  — 5 mg Fe aus Fe-Stammlösung
  — 25 mg Zn als $Zn\ (CH_3COO)_2 \cdot 2\ H_2O$
  — 100 mg P als H_3PO_4
— Die reine Salzlösung wurde mittels der Extraktionsmethode APDC/MIBK auf Bleifreiheit geprüft: In 100 ml der Salzlösung konnte kein Pb nachgewiesen werden.
— Die Lösungen b 1—b 20 wurden durch das Labor II hergestellt und den Labors I, III, IV, welche keine Kenntnis vom genauen Pb-Gehalt der Lösungen hatten, zugestellt.

Versuchsreihe c (Tabelle 5)

— Die Lösungen c 1—c 3 enthielten 0,2; 0,7; 2,0 ppm Pb in der Salzlösung 1. Die Lösungen c 4 und c 5 enthielten 0,4 und 0,5 ppm Pb in der Salzlösung 2.
— Salzlösung 1. Siehe Versuchsreihe b.
  Die Salzlösung 2 enthielt pro 100 ml 2,5%ige HNO_3-Lösung:
  — 5 mg Na als NaCl
  — 100 mg K als KCl
  — 2 mg Fe aus Fe-Stammlösung
  — 25 mg P als H_3PO_4
— Die reinen Salzlösungen wurden wie bei der Versuchsreihe b auf die Bleifreiheit geprüft.
— Die Lösungen c 1—c 5 wurden durch das Labor II hergestellt und den Labors I, III, IV, welche keine Kenntnis vom genauen Pb-Gehalt der Lösungen hatten, zugestellt.

Versuchsreihe d (Tabelle 7)

— Die Lösungen d 1—d 11 enthielten 0,2—1,8 ppm Pb in der Salzlösung 2.
— Diese Bestimmungen stellten einen Parallelversuch zu den Versuchsreihen b und c dar, wobei jedoch als herstellendes Laboratorium diesmal Labor III als verantwortlich zeichnete.

Versuchsreihe e (Tabelle 8)

— Probe e 1: Fisch
  Probe e 2: Leber
  Probe e 3: Haar
  Probe e 4: Salat
  Probe e 5: Apfelkompott

— Die Proben e 1—e 3 wurden durch das Labor IV, die Proben e 4 und e 5 durch das Labor II naß (HNO_3/H_2O_2) aufgeschlossen und den übrigen Laboratorien als meßfertige Aufschlußlösungen zur Verfügung gestellt. Gleichzeitig wurde den Laboratorien zu Kontrollzwecken die Aufschluß-Blindlösung zugestellt.
— Mit dieser Versuchsreihe sollte die Meßmethodik an Aufschlußlösungen mit unbekanntem Pb-Gehalt überprüft werden. Um in dieser Phase des Ringversuches den Störfaktor «Aufschluß» auszuschließen, wurden die Proben bereits als fertig aufgeschlossene Lösungen verschickt.

Versuchsreihe f (Tabellen 10 und 11)

— Probe f 1: Birnen
  Probe f 2: Kopfsalat
  Probe f 3: Fleisch
  Probe f 4: Tomatenpurée
  Probe f 5: Fleischkonserve
  Probe f 6: Kontrollösung mit 2,7 ppm Pb in Salzlösung 2
— Die Proben f 1—f 5 wurden durch das Labor IV labormäßig homogenisiert, in Polyäthylenflaschen abgefüllt und in tiefgefrorenem Zustand den Laboratorien zugestellt.
— Als Veraschungsmethoden wurden den Laboratorien vorgeschrieben:
  — trockene Veraschung
  — nasse Veraschung

Versuchsreihe g (Tabelle 12)

— Probe g 1: Baumlaub aus Nähe Autobahn
  Probe g 2: Gemüse aus Nähe Autobahn
  Probe g 3: Gras aus Nähe Autobahn
  Probe g 4: Kontrollösung mit 10 ppm Pb in 2,5%iger HNO_3-Lösung
— Zwecks einwandfreier Homogenisierung wurden die Proben g 1—g 3 in der Firma Haco AG Gümligen gefriergetrocknet, anschließend in einer industriellen Kugelmühle

zu einem feinen Pulver gemahlen und in dieser Form den Laboratorien zur Verfügung gestellt.
— Als Veraschungsmethode wurde die nasse Veraschung vorgeschrieben.

Versuchsreihe h (Tabelle 13)

— Probe h 1: Standardmaterial Nr. 1577 des National Bureau of Standards, Washington D. C. (Bovine liver)
Probe h 2: Standardmaterial Nr. 1571 des National Bureau of Standards, Washington D. C. (Orchard leaves)
— Als Veraschungsmethode wurde die nasse Veraschung vorgeschrieben.

Transport der Proben

— Die Proben der Versuchsreihen a, b, c, d, e, g wurden in Polyäthylenflaschen abgefüllt und den Laboratorien per Post zugestellt.
— Die Proben der Versuchsreihe h wurden den Laboratorien in Originalpackungen per Post zugestellt.
— Die Proben der Versuchsreihe f wurden in Polyäthylenflaschen tiefgefroren und in diesem Zustand den einzelnen Laboratorien überbracht.

Zur Aufbewahrung von Probenmaterial wurde prinzipiell kein Glasgeschirr verwendet. Das zur Probevorbereitung benötigte Glasgeschirr wurde in verdünnter HNO_3-Lösung ausgekocht und anschließend mit entionisiertem Wasser gespült.

Resultate und Diskussion

Bemerkungen zur statistischen Auswertung

Die Meßwerte dieses Ringversuches wurden — soweit möglich — nach den in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren statistisch ausgewertet.

Die Qualität von Labormeßwerten läßt sich durch die zwei Eigenschaften «Präzision» und «Zuverlässigkeit» charakterisieren. Mit diesen zwei Begriffen sind die statistischen Verfahren verbunden, mit denen die Variabilität von Meßwerten in die Form «zufällige Fehler» und «systematische Fehler» zerlegt wird.

Die *Präzision* ist ein Maß für die Variabilität von wiederholten Meßwerten des gleichen Laboratoriums. Sie beschreibt die zufälligen Fehler eines Meßprozesses und ist ein Ausdruck für die Genauigkeit wiederholter Meßwerte. Die Präzision wird im folgenden durch die Standardabweichung ausgedrückt.

Die *Zuverlässigkeit* von wiederholten Meßwerten wird durch den Grad der Uebereinstimmung des Mittelwertes mit dem wahren Wert oder dem Referenzwert des Materials dargestellt. Mit der Zuverlässigkeit werden die systematischen Fehler eines Meßprozesses beschrieben.

Zur Beurteilung der Meßwerte, die aus Stichproben der verschiedenen angewendeten Meßmethoden und der verschiedenen Laboratorien stammen, werden

die folgenden mit den Begriffen «Präzision» und «Zuverlässigkeit» verbundenen statistischen Verfahren angewendet: Einfache lineare Regressionsanalyse, Varianzanalysen mit einem und zwei Faktoren und Covarianzanalyse.

Bei der Regressionsanalyse werden die Meßwerte y von Proben mit bekannten Materialwerten x in Beziehung gebracht. Im Falle einer gültigen linearen Funktion zwischen den Werten x und y dient die Regressionskurve $y = a + bx$ zur Eichung des Meßprozesses.

Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit sind mit Hilfe der Varianzanalyse Mittelwertsunterschiede zwischen den Laboratorien geprüft worden. Da das untersuchte Material oftmals in mehreren Punkten eines Bereiches des wahren Wertes analysiert worden ist, konnten bei gültigen linearen Beziehungen die Regressionsgeraden von den Meßwerten auf die wahren Werte mittels der Covarianzanalyse auf die Nichtparallelität und den Abstand getestet werden.

Für den Vergleich von Meßmethoden, die auf Stichproben mit unbekannten wahren Werten angewendet werden, dienen die *Maßzahlen der Empfindlichkeit* bzw. die relativen Empfindlichkeitsverhältnisse (4). Die Empfindlichkeit einer Meßmethode wird durch das Produkt der reziproken Präzision und der absoluten Steigung der Eichungskurve dargestellt. Falls die Eichungskurven von zwei Methoden nicht bekannt sind, lassen sich diese trotzdem vergleichen. Es kann nämlich leicht gezeigt werden, daß durch die Verhältnisbildung der zwei Empfindlichkeiten auf die Kenntnis der Eichungskurven verzichtet werden kann. Die Meßmethode mit der absolut größeren Empfindlichkeit ist die bessere.

Zusammenstellung der Resultate und Diskussion

Versuchsreihe a (Tabelle 1)

Mit dieser Meßreihe konnten die Präzisionen und Zuverlässigkeiten der einfachsten Messungen unter günstigsten Bedingungen geprüft werden.

Die statistische Auswertung dieser Versuchsreihe ergab folgendes:

— *Regressionskurven*

Die Regressionskurven ($y = a_j + b_j x$; $j = I, II, III, IV$) der Labors I, II, III, IV wurden für die vorliegende Versuchsreihe unter Berücksichtigung der Meßmethode A (Seite 127) auf Abbildung 1 aufgezeichnet. Dabei wurde die Regression von den Meßwerten y auf die wahren Werte x betrachtet. Die Regressionskoeffizienten b_j und die Standardabweichungen s_j der einzelnen Laboratorien betrugen:

Labor j	b_j	s_j
I	0,934	0,058
II	1,003	0,013
III	1,086	0,035
IV	1,158	0,103

Tabelle 1
Verschiedene Pb-Konzentrationen in reinen 2,5%igen HNO_3-Lösungen; Meßmethoden (Meth.) A, C, E, F; alle Resultate in ppm Pb

Laboratorium		I		II	III		IV			
Probe	Soll-wert	Meth. A	Meth. C	Meth. A	Meth. A	Meth. E	Meth. A	Meth. C	Meth. E	Meth. F
a 1	0,8	0,76	0,76	0,79	0,81	0,81	0,83	0,77	0,77	0,76
a 17		0,77	0,77	0,79	0,82	0,80	0,93	0,55	0,72	0,66
a 2	0,6	0,57	0,57	0,61	0,25	0,57	0,70	0,65	0,58	0,58
a 7		0,71	0,71	0,61	0,64	0,60	0,83	0,80	0,59	0,58
a 9		0,58	0,58	0,58	0,57	0,58	0,90	0,58	0,58	0,54
a 14		0,65	0,65	0,61	0,65	0,67	0,94	0,68	0,62	0,57
a 15		0,57	0,57	0,60	0,59	0,57	0,94	0,67	0,56	0,54
a 3	0,2	0,18	0,18	0,19	0,15	0,11	0,33	0,25	0,15	0,15
a 4	1,2	1,16	1,16	1,21	1,26	1,22	1,40	1,12	1,09	1,20
a 5	1,0	0,94	0,94	1,00	1,04	0,97	1,16	1,02	0,86	0,79
a 8		0,95	0,95	0,99	1,00	0,91	1,26	1,05	0,96	0,89
a 11		0,85	0,85	0,98	1,08	1,07	1,33	1,05	1,00	1,00
a 6	0,4	0,39	0,39	0,39	0,34	0,34	0,56	0,50	0,27	0,38
a 20		0,27	0,27	0,38	0,38	0,32	0,50	0,50	0,35	0,33
a 10	0,9	0,84	0,84	0,89	0,89	0,83	1,16	1,12	0,91	0,84
a 19		0,75	0,75	0,86	0,93	0,89	1,00	0,87	0,80	0,79
a 12	0,1	0,07	0,07	0,09	0,11	<0,1	0,03	0,01	0,08	0,07
a 13	0,5	0,47	0,47	0,49	0,49	0,48	0,56	0,55	0,45	0,41
a 16		0,48	0,48	0,48	0,46	0,44	0,66	0,55	0,50	0,56
a 18		0,48	0,48	0,49	0,48	0,44	0,66	0,50	0,50	0,46

— *Empfindlichkeiten der Meßmethoden*

Die Empfindlichkeiten der durch die einzelnen Laboratorien verwendeten Meßmethoden sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

— *Diskussion der statistisch ausgewerteten Versuchsreihe a*

Die Regressionsgeraden auf der Basis der Meßmethode A ergaben keine Parallelen, sondern signifikante Unterschiede in den Steigungen b_j der Geraden. Die Präzision des Labors IV war schlechter als die der anderen Laboratorien.

Die Schlußfolgerungen, welche sich aus der Auswertung der Empfindlichkeiten ziehen ließen, sind in der Diskussion der Versuchsreihe b enthalten.

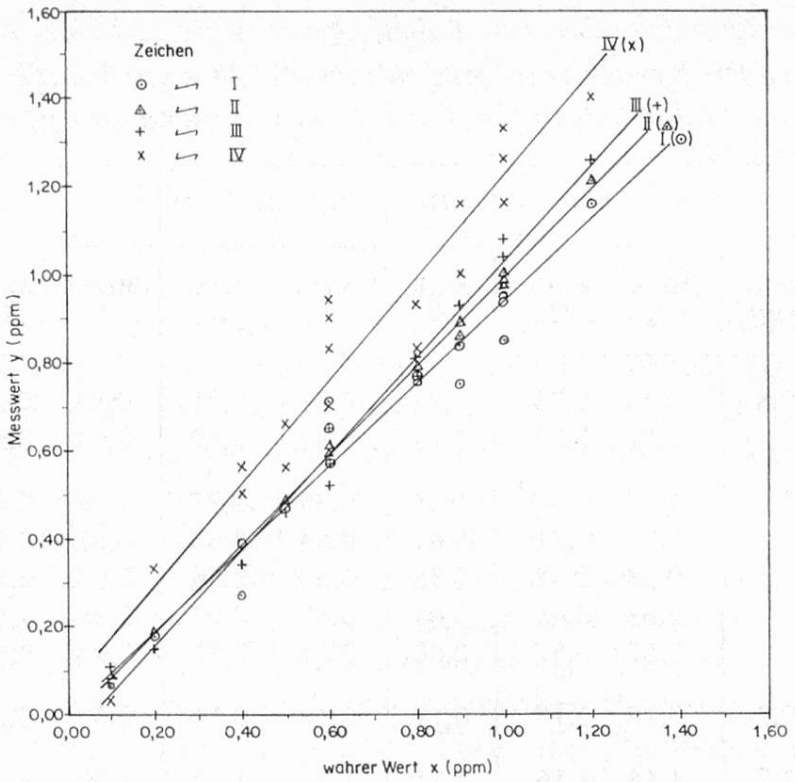

Abb. 1. Regressionskurven der Laboratorien I, II, III, IV für die Versuchsreihe a, Meßmethode A.

Tabelle 2

Empfindlichkeiten der Meßmethoden und Laboratorien bei der Versuchsreihe a

Meßmethode (y)	Labor	Standard-abweichung s_y	$\frac{dy}{dx} = b$	Empfindlichkeit $E_y = \frac{b}{s_y}$	Rang r
A	I	0,058	0,934	16,1	6
	II	0,013	1,003	77,2	1
	III	0,035	1,086	31,0	2
	IV	0,112	1,200	10,7	7
C	IV	0,104	0,962	9,3	8
E	III	0,044	1,086	24,7	3
	IV	0,046	0,958	20,8	4
F	IV	0,057	0,942	16,5	5

Die Varianz- und Covarianzanalyse der Meßwerte auf der Basis der Meßmethode A ergab, daß zwischen den Meßwerten der Laboratorien starke Unterschiede bestehen. Das Labor IV kam auf wesentlich höhere Meßwerte als die anderen Laboratorien. Bei Anwendung der Meßmethode E (Seite 128) ließen sich jedoch zwischen den Labors III und IV keine Unterschiede feststellen. Da die Meßwerte auf der Basis der Meßmethode A des Labors IV gegenüber den anderen Laboratorien in einem gewissen Grade abfielen, wurde die Varianz- und Cova-

rianzanalyse der Meßwerte auf der Basis der Meßmethode A für die Labors I, II, III nochmals durchgeführt. Dabei ließen sich zwischen den Meßwerten der Labors I, II und III immer noch signifikante, aber nicht mehr besonders starke Unterschiede erkennen.

Versuchsreihe b (Tabelle 3)

Da anorganische Matrices AAS-Messungen erheblich stören und erschweren können, sollte mit dieser Versuchsserie der Einfluß der folgenden — dem Aufschluß einer Gemüsekonserve annähernd entsprechenden — Probematrix auf die Präzision und Zuverlässigkeit der Meßverfahren ermittelt werden.

Tabelle 3
Verschiedene Pb-Konzentrationen in gleicher Salzlösung; Meßmethoden (Meth.) A, B, C, D, E, F; alle Resultate in ppm Pb

Laboratorium		I	II			III			IV			
Probe	Sollwert	Meth. C	Meth. A	Meth. B	Meth. D	Meth. A	Meth. B	Meth. E	Meth. A	Meth. C	Meth. E	Meth. F
b 1	0,2	0,31	0,69		0,20	0,54	0,46	0,15	0,53	0,37	0,11	0,10
b 2	0,6	0,75	1,01		0,60	0,95	0,92	0,33	1,03	0,75	0,37	0,32
b 4		0,74	1,02			0,90	0,95	0,28	1,00	0,75	0,37	0,32
b 9		0,74	1,08			0,94	0,95	0,42	1,30	0,75	0,45	0,34
b 16		0,77	1,00			0,93	0,90	0,36	1,33	0,87	0,33	0,32
b 3	0,8	0,93	1,18			1,12	1,12	0,36	1,33	0,78	0,40	0,50
b 7		0,93	1,18		0,79	1,13	1,13	0,46	1,40	1,02	0,43	0,43
b 11		0,92	1,20			1,12	1,12	0,39	1,50	1,00	0,48	0,30
b 18		0,93	1,08			1,13	1,13	0,43	1,50	1,00	0,50	0,50
b 5	0,9	1,04	1,24			1,23	1,24	0,36	1,33	1,20	0,48	0,50
b 15		1,03	1,22		0,90	1,22	1,28	0,42	1,66	1,13	0,61	0,44
b 6	0,4	0,52	0,89		0,40	0,76	0,75	0,25	0,93	0,62	0,25	0,24
b 20		0,52	0,91	1,00		0,75	0,73	0,21	1,06	0,50	0,29	0,22
b 8	1,0	1,18	1,34		1,00	1,34	1,37	0,62	1,70	1,08	0,61	0,54
b 14		1,12	1,29			1,33	1,32	0,50	1,83	1,25	0,59	0,52
b 10	0,1	0,21	0,62		0,10	0,48	0,42	0,12	0,70	0,50	0,12	0,12
b 12	0,7	0,85	1,07	1,20		1,01	1,02	0,38	1,33	0,75	0,43	0,29
b 13	0,5	0,63	0,96			0,84	0,81	0,25	1,13	0,87	0,33	0,30
b 19		0,63	0,98		0,50	0,85	0,80	0,27	1,32	0,75	0,33	0,30
b 17	1,2	1,32	1,47	1,70		1,52	1,59	0,63	2,00	1,25	0,69	0,56

Leider waren nicht alle Laboratorien apparativ in der Lage, die Messungen mit der D_2-Untergrundkompensation durchzuführen. Im übrigen wurde die Extraktionsmethode (Meßmethode D (Seite 128) nur von Labor II angewandt, da die anderen Laboratorien zu diesem Zeitpunkt des Ringversuches noch nicht genügende Erfahrungen mit dieser Methode hatten. Die Labors III und IV — als einzige mit dem Probenbootzusatz Methode E (Seite 128) ausgerüstet — bestimmten die Bleigehalte der Salzlösungen auch mit dieser Methode, währenddem das Labor I aus Zeitgründen auf die Anwendung der Meßmethode A verzichten mußte und ausschließlich nach Meßmethode C (Seite 128) arbeitete.

Die statistische Auswertung dieser Versuchsreihe ermöglichte folgende Aussagen:

— *Regressionskurven*

Die Regressionskurven der Laboratorien II, III, IV ergaben für die vorliegende Versuchsreihe unter Berücksichtigung der Meßmethode A die auf Abbildung 2 aufgezeichneten Geraden.

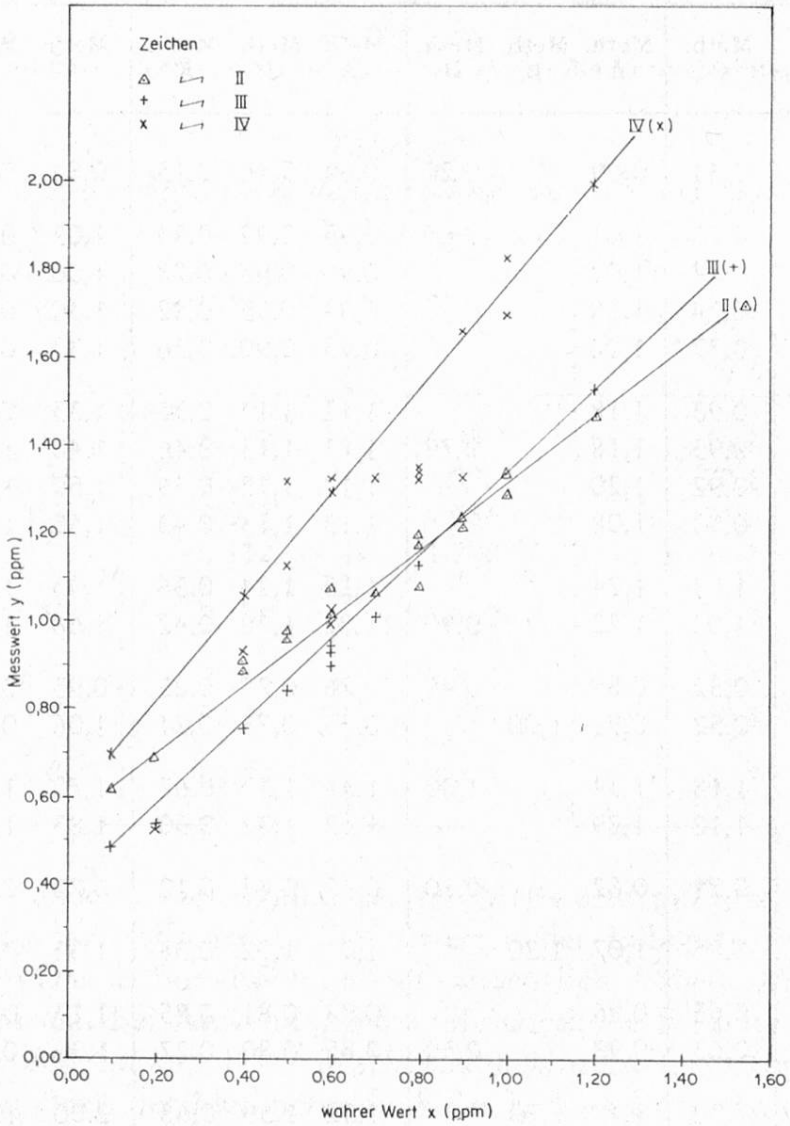

Abb. 2. Regressionskurven der Laboratorien II, III, IV für die Versuchsreihe b, Meßmethode A.

Tabelle 4
Empfindlichkeiten der Meßmethoden und Laboratorien bei der Versuchsreihe b

Meßmethode (y)	Labor	Standard-abweichung s_y	$\frac{dy}{dx} = b$	Empfindlichkeit $E_y = \frac{b}{s_y}$	Rang r
A	II	0,034	0,740	21,8	3
	III	0,015	0,959	63,9	1
	IV	0,134	1,227	9,2	7
B	III	0,024	1,065	44,4	2
C	I	0,049	1,013	20,7	4
	IV	0,101	0,852	8,4	9
E	III	0,051	0,457	9,0	8
	IV	0,041	0,538	13,1	5
F	IV	0,049	0,460	9,4	6

— *Empfindlichkeiten der Meßmethoden und Laboratorien*

Die Empfindlichkeiten der durch die einzelnen Laboratorien verwendeten Meßmethoden sind in Tabelle 4 festgehalten.

— *Diskussion der statistisch ausgewerteten Versuchsreihe b*

Bei der Meßmethode A waren zwischen den Meßwerten der einzelnen Laboratorien starke Unterschiede nachzuweisen. Die Regressionskurven der Labors II, III und IV ergaben keine Parallelen. Alle Meßwerte lagen höher als die wahren Werte; es handelte sich hierbei um ein bekanntes, durch die Matrix bedingtes Phänomen der unspezifischen Absorption (1, 2). Die Meßmethode A schien sich offensichtlich für salzhaltige Lösungen schlecht zu eignen. Bei der Anwendung der Meßmethode C ließen sich zwischen den Meßwerten der Labors I und IV signifikante Unterschiede nachweisen. Die Meßwerte von IV fielen höher aus, d. h. sie wiesen im vorliegenden Fall größere Abweichungen vom wahren Wert auf als diejenigen des Labors I.

Die Meßmethode D (Seite 128) ergab eine gute Uebereinstimmung der Resultate mit dem wahren Wert und sollte daher neben der Meßmethode C (Seite 128) vorzugsweise im weiteren Verlauf des Ringversuches zur Anwendung gelangen.

Bei der Probenbootmethode ergaben sich zwischen den Labors III und IV starke Unterschiede; die Meßwerte von IV fielen höher aus als diejenigen von III. Die Meßwerte lagen durchwegs wesentlich unter dem wahren Wert.

Aus dem Vergleich der Empfindlichkeiten (Tabellen 2, 4) ließen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Meßmethoden E und F (Seite 128) waren vor allem für salz-

haltige Lösungen schlechter geeignet als für reine wässerige Lösungen. Bei den Meßmethoden A und C fielen die Empfindlichkeiten des Labors IV kleiner aus als diejenigen der anderen Laboratorien; die Labors II und III arbeiteten besonders mit der Meßmethode A mit großer Empfindlichkeit. Das Labor IV, das als einziges Laboratorium vier Meßmethoden anwandte, erzielte mit den Meßmethoden E und F die besseren Empfindlichkeiten als mit den Meßmethoden A und C.

Versuchsreihe c (Tabelle 5)

Bei dieser Versuchsreihe handelte es sich wiederum um salzhaltige Lösungen, wobei jedoch die Proben c 1—c 3 und c 4 und c 5 eine unterschiedliche Matrix aufwiesen. Mit diesem Versuch sollte vor allem die Meßmethode D, also die Extraktionsmethode, überprüft werden. Leider konnte sich das Labor I aus Zeitgründen nicht an der Meßmethode D beteiligen. Die Aussagen der statistischen Auswertung wurden in Tabelle 6 zusammengestellt.

Bei der Meßmethode D ließen sich mittels der Varianzanalyse zwischen den Meßwerten der drei Labors II, III und IV keine Unterschiede feststellen; die Laboratorien arbeiteten also aufgrund des gegenseitigen Versuchs zuverlässig. Die

Tabelle 5
Diverse Pb-Konzentrationen in 2 verschiedenen Salzlösungen; Meßmethoden (Meth.) A, C, D, E, G, H; alle Resultate in ppm Pb

Laboratorium		I			II		
Probe	Sollwert	Meth. A	Meth. C	Meth. G	Meth. A	Meth. D	Meth. H
c 1	0,2	0,46	0,26	0,27	0,77	0,23	0,19
c 2	0,7	0,96	0,75	0,77	1,09	0,73	0,66
c 3	2,0	2,26	2,05	2,06	2,24	1,90	2,00
c 4	0,4	0,45	0,44	0,46	0,45	0,40	0,43
c 5	0,5	0,56	0,53	0,58	0,58	0,54	0,60

Laboratorium		III				IV			
Probe	Sollwert	Meth. D	Meth. E	Meth. G	Meth. H	Meth. A	Meth. C	Meth. D	Meth. E
c 1	0,2	0,16	0,50	0,21	0,21	0,46	0,25	0,14	0,38
c 2	0,7	0,44	1,10	0,70	0,75	0,84	0,62	0,50	0,96
c 3	2,0	2,11	2,30	2,02	2,20	2,00	1,90	1,50	1,77
c 4	0,4	0,50	0,50	0,41	0,39	0,46	0,43	0,29	0,53
c 5	0,5	0,59	0,70	0,53	0,54	0,50	0,50	0,44	0,76

Tabelle 6
Statistische Auswertung der Versuchsreihe c

Meßmethode	Labor	Ergebnisse
A	I, II, IV	signifikante Unterschiede Meßwerte II > Meßwerte IV
C	I, IV	keine signifikanten Unterschiede
D	II, III, IV	keine signifikanten Unterschiede
G	I, III	signifikante Unterschiede Meßwerte I > Meßwerte III
H	II, III	keine signifikanten Unterschiede

Covarianzanalyse war wegen der ungenügenden Anzahl von Probewerten nicht durchführbar.

Ebenso zuverlässig arbeiteten die Labors I und IV bei der Anwendung der Meßmethode C. Zusätzlich wurden bei der vorliegenden Meßreihe die Meßmethoden G und H angewandt: Bei der Anwendung des Eichkurvenverfahrens waren signifikante Unterschiede zwischen den Labors I und III feststellbar. Bei der Anwendung des Additionsverfahrens arbeiteten die Labors II und III zuverlässig.

Aufgrund der festgestellten Ergebnisse drängten sich für den weiteren Verlauf des Ringversuches vor allem die Meßmethoden C, D, G und H auf (Seiten 128, 129).

Versuchsreihe d (Tabelle 7)

Bei dieser Versuchsreihe handelte es sich wiederum um salzhaltige Lösungen gleicher Matrix, welche diesmal jedoch durch ein anderes Laboratorium vorbereitet und eingestellt wurden. Im übrigen konnten sich nur zwei Laboratorien an diesem Versuch beteiligen.

— *Diskussion der statistisch ausgewerteten Resultate*

Die Resultate dieser Meßreihe bestätigten den in der Versuchsreihe c diskutierten Befund; unter Anwendung des Eichkurvenverfahrens ließen sich zwischen den Meßwerten der Laboratorien bedeutende Unterschiede nachweisen; die Meßwerte von Labor II fielen kleiner aus als jene des Labors III. Es handelte sich hier offensichtlich um chemische Störungen, die bei der vom Labor II angewandten Brennerart deutlicher auftraten. Mittels Zusatzmethode erreichte auch das Labor II die Uebereinstimmung mit dem wahren Wert.

Tabelle 7
Verschiedene Pb-Konzentrationen in gleicher Salzlösung; Meßmethode (Meth.) D, G, H; alle Resultate in ppm Pb

Laboratorium		II			III	
Probe	Sollwert	Meth. D	Meth. G	Meth. H	Meth. G	Meth. H
d 1	0,3	0,28	0,26	0,31	0,32	—
d 2	1,2	1,21	1,06	1,27	1,09	1,30
d 3	0,9	0,93	0,80	0,96	0,86	—
d 4	0,7	0,74	0,59	0,71	0,59	0,68
d 5	1,6	1,56	1,28	1,54	1,35	1,35
d 6	0,9	0,95	0,78	0,93	0,78	0,81
d 7	0,6	0,57	0,54	0,65	0,61	—
d 8	1,4	1,45	1,16	1,39	1,35	—
d 9	0,2	0,22	0,19	0,23	0,19	—
d 10	0,9	0,87	0,70	0,84	0,83	—
d 11	1,8	1,68	1,42	1,71	1,76	—

Tabelle 8
Lösungen von naß (HNO_3/H_2O_2) aufgeschlossenen Proben; Meßmethoden (Meth.) A, B, C, D, E, F; alle Resultate in ppm Pb

Laboratorium	I		II		
Probe	Meth. A	Meth. C	Meth. A	Meth. B	Meth. D
e 1 Fisch	0,28	0,24	0,23	0,26	0,28
e 2 Leber	0,19	0,19	0,16	0,20	0,20
e 3 Haar	0,27	0,23	0,22	—	0,23
e 4 Salat	0,88	0,55	0,82	—	0,40
e 5 Apfelkompott	1,00	0,97	0,93	—	0,90

Laboratorium	III			IV			
Probe	Meth. A	Meth. B	Meth. E	Meth. A	Meth. C	Meth. E	Meth. F
e 1 Fisch	0,23	0,23	0,03	0,25	0,25	0,14	0,14
e 2 Leber	0,34	0,30	0,10	0,37	0,30	0,11	0,10
e 3 Haar	0,26	0,28	0,05	0,40	0,37	0,11	0,11
e 4 Salat	0,87	0,74	0,10	0,75	0,62	0,18	0,19
e 5 Apfelkompott	1,19	0,99	0,36	0,80	0,80	0,50	0,40

Versuchsreihe e (Tabelle 8)

Zur Anpassung des Schwierigkeitsgrades des Ringversuches an die Praxis wurden in dieser Reihe salzhaltige Lösungen mit unterschiedlicher Matrix und unbekannter Pb-Konzentration eingeschaltet. Die statistische Auswertung der Resultate ist in Tabelle 9 zusammengestellt.

Ganz offensichtlich lieferten auch hier die Meßverfahren E und F im Vergleich mit den Meßmethoden A, C und D tiefere Meßwerte.

Tabelle 9
Statistische Auswertung der Versuchsreihe e

Meßmethode	Labor	Ergebnisse
A	I, II, III, IV	keine signifikanten Unterschiede
C	I, IV	keine signifikanten Unterschiede
E	III, IV	signifikante Unterschiede Meßwerte III < Meßwerte IV

Versuchsreihe f (Tabellen 10 und 11)

5 Lebensmittelproben (f 1—f 5) wurden labormäßig homogenisiert und anschließend *trocken* sowie *naß* aufgeschlossen.

Wie aus den Tabellen 10 und 11 hervorgeht, streuten die Meßwerte derart stark, daß sich eine statistische Auswertung erübrigte. Möglicherweise war das Probematerial ungenügend homogenisiert. Da sich jedoch schon bei der Kontroll-Lösung Pb-Verluste bei Anwendung der trockenen Veraschung zeigten, wurde für den weiteren Verlauf des Ringversuches auf diese Veraschungsmethode verzichtet. Aus anwendungstechnischen Gründen wurde für den weiteren Verlauf des Ringversuches die nasse Veraschung mit HNO_3/H_2O_2 gewählt.

Versuchsreihe g (Tabelle 12)

Zur einwandfreien Homogenisierung wurden drei verschiedene Lebensmittelproben in einem Lebensmittelbetrieb gefriergetrocknet und gemahlen. Alle Proben wurden naß aufgeschlossen (HNO_3/H_2O_2). Zur Kontrolle wurde bei jeder Bestimmung zusätzlich die Konzentration einer wässerigen Lösung mit bekanntem Bleigehalt (g 4) bestimmt. Diese Meßwerte wurden ebenfalls statistisch ausgewertet.

Mittels Varianzanalyse konnten für die Proben g 1 bis g 3 zwischen den vier Laboratorien keine Unterschiede nachgewiesen werden: Die Laboratorien arbei-

Tabelle 10

Trockene Veraschung verschiedener Proben und einer Pb-Standardlösung; Meßmethoden (Meth.) D, H; alle Resultate in ppm Pb

Laboratorium		Platinschale			Porzellanschale		
		II	III	IV	II	III	IV
Probe	Sollwert	Meth. D	Meth. H	Meth. D	Meth. D	Meth. H	Meth. D
f 1 Birnen	—	1,0	2,3	1,0	0,9	1,3	1,2
f 2 Kopfsalat	—	5,0	6,1	3,4 4,2	4,8	4,4	2,9
f 3 Fleisch	—	0,9	1,1	2,2	1,0	1,2	2,1
f 4 Tomatenpurée	—	0,6	0,3 0,6	0,8	0,4	1,3 0,5	1,0
f 5 Fleischkonserven	—	18,4 48,8 20,4	22,1	13,8	40,9	16,5 23,1	16,0
f 6 Pb-Standardlösung	2,7	2,2	1,6 2,3	2,2	2,4	2,4	2,6

Tabelle 11

Nasse Veraschung verschiedener Proben und einer Pb-Standardlösung; Meßmethoden (Meth.) C, D, E, H; alle Resultate in ppm Pb

Laboratorium		I	II	III	IV		
Probe	Sollwert	Meth. C	Meth. D	Meth. H	Meth. D HNO_3/H_2O_2	Meth. D $HClO_4$	Meth. E HNO_3/H_2O_2
f 1 Birnen	—	<0,1	1,8	2,1	4,3	23,4	1,4
f 2 Kopfsalat	—	<0,1	6,0	5,6	27,9	21,4	2,1
f 3 Fleisch	—	<0,1	1,5	0,8	8,8 7,9	4,6 7,3	1,9
f 4 Tomatenpurée	—	<0,1	0,6	0,6	5,9 6,4	7,5	0,9
f 5 Fleischkonserven	—	25,0 72,0	106,0 3,6	26,5	28,3 27,5	33,7	16,3
f 6 Pb-Standardlösung	2,7	2,7	2,8	2,8	2,8	—	2,0

Tabelle 12

Nasse Veraschung verschiedener Proben und einer Pb-Standardlösung; Meßmethoden (Meth.) D, G, H; alle Resultate in ppm Pb

Laboratorium	Lebensmittelproben							
	g 1 Baumlaub		g 2 Gemüse		g 3 Gras		g 4 Pb-Standardlösung (Sollwert 10 ppm Pb)	
		Mittelwert Standardabweichung		Mittelwert Standardabweichung		Mittelwert Standardabweichung		Mittelwert Standardabweichung
I	116	Meth. G	330	Meth. G	104	Meth. G	10,1	Meth. G
	152	140,8	360	349,6	102	105,9	10,8	10,38
	138	± 14,93	378	± 29,70	99	± 4,59	10,6	± 0,38
	128		344		109		10,4	
	153		371		107		9,8	
	157		370		113			
	142		294		107		10,0	
II	131	Meth. H	308	Meth. H	102	Meth. D	9,9	Meth. H
	128	133,0	305	317,4	92	98,8	10,3	9,91
	128	± 9,34	348	± 15,55	100	± 4,40	10,0	± 0,22
	139		322		94		9,6	
	149		316		99		9,8	
	136		302		104		10,0	
	120		321		101		9,8	
III	145	Meth. H	347	Meth. H	104	Meth. H	10,0	Meth. H
	148	130,3	329	348,6	122	97,3	8,4	9,55
	134	± 17,16	334	± 41,84	104	± 19,49	9,4	± 0,65
	143		363		117		9,4	
	127		443		71		10,0	
	105		334		82		9,3	
	110		300		81		10,4	
IV	148	Meth. H	385	Meth. H	112	Meth. H	10,0	Meth. H
	105	128,9	310	319,9	96	102,3	11,6	10,40
	134	± 15,06	323	± 31,90	122	± 10,81	10,1	± 0,58
	122		294		95		10,5	
	144		322		102		10,0	
	131		287		93		10,6	
	118		318		96		10,0	

teten also aufgrund des gegenseitigen Vergleichs zuverlässig. Für die Proben g 4 ließen sich jedoch zwischen den vier Laboratorien signifikante Unterschiede beobachten: Die Meßwerte des Labors III fielen gegenüber denjenigen von I und IV niedriger aus.

Versuchsreihe h (Tabelle 13)

In der vorliegenden Meßreihe wurden die Bleibestimmungen speziell zur Beurteilung der Zuverlässigkeit in Standardsubstanzen mit bekanntem Bleigehalt durchgeführt. Jedes Laboratorium hatte nach freier Wahl eine der in früheren Phasen des Ringversuches empfohlenen Meßmethoden anzuwenden. Die Proben wurden naß aufgeschlossen (HNO_3/H_2O_2).

Für die statistische Auswertung konnten beim Labor I und IV je ein Ausreißer nicht berücksichtigt werden.

Mittels Varianzanalyse ließen sich bei Probe Nr. 1571 (Obstbaumblätter) zwischen den Laboratorien keine bedeutenden Unterschiede nachweisen; die Laboratorien arbeiteten zuverlässig. Die Abweichungen vom wahren Wert waren nicht signifikant. Auch bei der Probe Nr. 1577 (Leber) waren keine signifikanten Unterschiede zwischen den Laboratorien festzustellen; die Meßwerte der Labors II und III wichen jedoch systematisch vom wahren Wert ab.

Schlußfolgerungen aus der statistischen Auswertung der Resultate

Zur *Versuchsplanung* eines Kontrollversuches seien an dieser Stelle einige ergänzende Hinweise angebracht. Bezüglich der Anzahl Probebestimmungen in einem Kontrollversuch mit mehreren Laboratorien wurde von *Mandel* (4) die gebräuchliche Regel vorgeschlagen, daß 30 Freiheitsgrade verlangt werden sollten, um eine vernünftige Schätzung für die Präzision zu erhalten, da mit steigender Anzahl Freiheitsgrade die Schätzungen besser und die Prüfbeurteilungen aussagekräftiger werden. Wiederholte Meßwerte einer Probe wirken sich bei der Anwendung der erwähnten statistischen Prüfverfahren vorteilhaft aus. Es wäre aus statistischen Gründen empfehlenswert, wenn sich zur gegenseitigen Ueberprüfung möglichst viele Laboratorien an einem Kontrollversuch beteiligten und alle Versuchsreihen regelmäßig und vollständig durchmessen würden. Als zusätzliche Schwierigkeit würde allerdings das Problem der Beschaffung einer genügenden Menge von homogenem Probematerial ins Gewicht fallen.

Die Anordnung dieses Ringversuches wurde in manchen Teilen nicht von Anfang an an die Anforderungen der Statistik angepaßt. Aus diesem Grunde konnten dann in der Folge verschiedene Resultate gar nicht statistisch ausgewertet werden.

Meßmethoden

Folgende *Hauptergebnisse* konnten aus den Datenauswertungen festgehalten werden:

— Zwischen den Laborpräzisionen bestanden signifikante Unterschiede. Das Labor IV arbeitete besonders bei der Anwendung der Meßmethode A und C mit großen Standardabweichungen.

— Das Phänomen der Nichtparallelität der Regressionskurven wurde vielfach festgestellt. Das Labor IV wies ebenfalls besonders bei den Meßmethoden A

Tabelle 13

Nasse Veraschung von Standardmaterialien; Meßmethoden (Meth.) C, D, G, H; alle Resultate in ppm Pb

Laboratorium		I		II	
Probe	Sollwert		Mittelwert Standard-abweichung		Mittelwert Standard-abweichung
h1	0,34	0,33	Meth. G	0,49	Meth. D
Nr. 1577	± 0,08	0,32	0,363	0,48	0,437
(Leber)		0,57	± 0,11	0,41	± 0,034
		1,81*		0,42	
		0,27		0,44	
		0,29		0,40	
		0,40		0,42	
		III		IV	
		0,40	Meth. H	0,36	Meth. D
		0,40	0,406	0,48	0,422
		0,41	± 0,018	0,40	± 0,064
		0,41		0,37	
		0,44		0,50	
		0,40			
		0,38			
		I		II	
h 2	45	44,2	Meth. C	44,8	Meth. D
Nr. 1571	± 3	46,5	44,70	44,1	43,89
(Obstbaumblätter)		45,8	± 1,32	43,3	± 0,54
		44,2		44,2	
		45,2		43,9	
		44,6		43,6	
		42,4		43,3	
		III		IV	
		40,2	Meth. H	40,3	Meth. D
		47,8	43,53	44,3	42,18
		47,1	± 3,89	44,3	± 2,46
		46,7		39,8	
		42,4		30,0*	
		43,1			
		37,4			

* Ausreißer

und C (Seiten 127, 128) systematische Abweichungen auf, die sich mit zunehmenden Materialwerten noch verstärkten.

— Gerade die letzte Versuchsreihe mit Standardmaterialien bekannten Pb-Gehaltes zeigte, daß die Abweichungen der einzelnen Resultate vom Sollwert recht groß waren, daß die Mittelwerte der Mehrfachbestimmungen jedoch innerhalb der Streubreite des Sollwertes lagen. Es sollten daher vor allem bei kleinen Meßwerten mindestens 4- bis 5fache Bestimmungen durchgeführt werden.

— Die Meßmethoden A, E und F (Seite 128) eigneten sich schlecht für salzhaltige Lösungen. In beiden Fällen wurden systematische Abweichungen vom wahren Wert beobachtet. Unter Anwendung der Meßmethoden C, D, G und H (Seiten 128, 129) arbeiteten die Laboratorien zuverlässig; die genannten Methoden wurden als geeignete Meßmethoden für Salzlösungen betrachtet.

— Bei den Meßmethoden E und F (Probenbootmethode) zeigte sich, daß der chemische Einfluß der Lösungsmatrix wesentlich stärker ins Gewicht fiel als die unspezifischen Lichtverluste. Mit der Methode F waren keine erkennbar besseren Resultate als mit der Methode E zu erhalten.

— Mittels der Zweiwellenlängenmethode ließen sich im normalen Konzentrationsbereich zuverlässige Resultate ermitteln; sie stellte eine schnelle und einfache Pb-Meßmethode für jene Laboratorien dar, deren Gerät nicht mit einer D_2-Untergrundkompensation ausgerüstet ist.

— Ueber die Vor- und Nachteile der Lösungsmittelextraktion wurde in der Literatur schon oft und ausführlich berichtet (3, 5). Unsere Erfahrungen zeigen, daß die Methode leicht zu standardisieren ist, daß sie jedoch zeitaufwendig ist. Für tiefe Bleikonzentrationen erwies sie sich wegen der guten Anreicherungsmöglichkeit als Methode der Wahl.

— Die bekanntlich sehr problematische (6, 7) AAS-Vermessung von salzhaltigen Lösungen ließ sich gemäß unseren Untersuchungen in bezug auf die unspezifische Lichtabsorption wie folgt erfolgreich korrigieren:
  — durch Anwendung der Deuterium-Untergrundkompensation. Hier ist jedoch auf die von *Massmann* (8) beschriebene Möglichkeit eines systematischen Meßfehlers im Falle eines feinstrukturierten Untergrundes hinzuweisen.
  — Durch Vermessung der Probelösung auf einer nicht absorbierenden Linie in unmittelbarer Nähe der Resonanzlinie.
  — Durch Ueberführung des Metallkomplexes in eine organische Phase.

Aufschlußmethoden

Die trockene Veraschung von Lebensmittelproben für die Bleibestimmung mußte fallengelassen werden, da trotz der teilweise in der Literatur beschriebenen guten Resultate (9, 10) nach einigen orientierenden Versuchen Zweifel über die Güte dieser Methode auftraten. Abschließende Aussagen über die Verwendbarkeit der trockenen Veraschung könnten jedoch erst nach Vornahme von breitangelegten Kontrollanalysen gemacht werden.

Die nasse Veraschung mit HNO_3/H_2O_2 bewährte sich gut.

Aufgrund dieser Schlußfolgerungen werden den amtlichen Laboratorien folgende Methoden zur Bestimmung von Blei in Lebensmitteln empfohlen:

Veraschung. Nasse Veraschung mit HNO_3/H_2O_2 (vgl. Seite 130 Labor II).

Meßmethoden. Additionsverfahren mit Zweiwellenlängen-Untergrundkompensation (Meßmethode H) oder Additionsverfahren mit D_2-Kompensation (Seite 128). Extraktionsmethode APDC/MIBK, Additionsverfahren ohne Untergrundkompensation (Meßmethode D) (Seite 128).

Dank

Die statistische Auswertung wurde verdankenswerterweise durch Herrn Prof. *Riedwyl* (Institut für mathematische Statistik und Versicherungslehre der Universität Bern) und Herrn Dr. *U. Kreuter* (Consult AG, Bern) durchgeführt.

Der Haco AG Gümligen danken wir an dieser Stelle für ihre Mitarbeit.

Zusammenfassung

Vier unterschiedlich ausgerüstete Laboratorien beteiligten sich an einem Ringversuch zur Bestimmung des Bleigehaltes von Lebensmitteln. Zweck des Ringversuches war die Ausarbeitung einer Aufschluß- und Meßmethode, die unabhängig vom verwendeten Gerät zu zuverlässigen Meßwerten führt.

Der Ringversuch war in acht zeitlich gestaffelte Versuchsserien mit steigendem Schwierigkeitsgrad unterteilt und führte von der Bestimmung reiner wässeriger Bleisalzlösungen zum Aufschluß und Ausmessen von Standard Referenzmaterial des «National Bureau of Standards». Getestet wurden insbesondere der nasse Aufschluß und acht verschiedene Meßverfahren.

Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsserien wurden statistisch ausgewertet. Präzision und Zuverlässigkeit wurden durch die einfache lineare Regressionsanalyse, die Varianzanalyse mit einem und zwei Faktoren und die Covarianzanalyse ermittelt.

Die Meßergebnisse der Versuchsserien und deren statistische Auswertung wurden in Tabellen und graphischen Darstellungen vorgestellt und diskutiert. Die Auswertungsergebnisse der Bleikonzentrationsbestimmungen zeigten bezüglich der Präzision und der Zuverlässigkeit zum Teil bedeutende Unterschiede zwischen den Meßwerten verschiedener Laboratorien auf. Bei der Prüfung der verschiedenen Meßmethoden auf ihre Eignung konnten unterschiedliche Empfindlichkeiten festgestellt werden.

Als empfehlenswerte Aufschlußmethode wurde der nasse Aufschluß mit HNO_3/H_2O_2 vorgeschlagen, als zweckmäßige Meßmethode das Additionsverfahren mit Zweiwellenlängen-Untergrundkompensation bzw. mit D_2-Kompensation und für geringe Bleigehalte die Extraktionsmethode.

Résumé

Quatre laboratoires équipés différemment prirent part à des analyses comparatives de dosage du plomb dans les denrées alimentaires. Le but de ce travail était d'élaborer

une méthode de minéralisation et de dosage qui, indépendamment des appareils utilisés, donnerait des valeurs expérimentales sûres.

Ce travail a été échelonné dans le temps et a compris huit séries d'analyses de difficultés croissantes, allant du dosage d'une solution acqueuse et pure de sels de plomb à la minéralisation et au dosage du plomb dans des matières de référence du «National Bureau of Standards». La minéralisation par voie humide fut testée tout particulièrement ainsi que huit méthodes de mesure différentes.

Les résultats de chaque série d'analyses ont été évalués séparément et statistiquement: précision et fiabilité ont été déterminées par l'analyse de la droite de régression simple, de la variance avec un et deux facteurs et de la covariance. Les résultats expérimentaux de chaque série d'essais, ainsi que leur interprétation statistique sont présentés dans des tableaux et des graphiques, puis discutés. L'interprétation des résultats du dosage du plomb fit apparaître entre les divers laboratoires des différences considérables quant à la précision et la fiabilité. En outre des sensibilités différentes furent constatées après examen de l'applicabilité des diverses méthodes de mesure.

Il est proposé, comme méthodes de minéralisation et de dosage, la minéralisation par voie humide avec HNO_3/H_2O_2 et la méthode par addition avec compensation du bruit de fond par double faisceau de longueur d'ondes ou par compensation au deuterium et la méthode par extraction, lors de faibles teneurs en plomb.

Literatur

1. *Boppel, B.:* Bleigehalte von Lebensmitteln. Z. anal. Chem, **268**, 114—119 (1974).
2. *Stoeppler, M., Backhaus, F.* und Mitarb.: Zur Blei- und Cadmiumanalytik in biologischen Matrices. Internationales Symposium über «Neueste Erkenntnisse in der Beurteilung der gesundheitlichen Folgen der Umweltverschmutzung». Paris 1974.
3. *Mack, D.* und *Berg, H.:* Bestimmung von Blei in Gemüse und Obst, einschließlich Weintrauben durch AAS. Deut. Lebensm. Rundschau **68**, 262—263 (1972).
4. *Mandel, J.:* The statistical analysis of experimental data. John Wiley & Sons, New York 1964.
5. *Sachdev, S. L.* and *West, P. W.:* Concentration and dertermination of traces metals. Anal. Chim. Acta **44**, 301—307 (1969).
6. *Dujmovic, M., Adrian, P.* und *Knözinger, E.:* Eine neuartige Methode der Kompensation unspezifischer Lichtversuche in der AAS. Z. anal. Chem. **272**, 177—181 (1974).
7. *Fletscher, K.:* Direct determination of lead in plant materials by AAS. J. Sci. Food Agr. **22**, 260—261 (1971).
8. *Massmann, K.:* State of development of atomic absorption spectrometry. Angew. Chem. **13**, 504—513 (1974).
9. *Gajan, R. J.* and *Larry, D.:* Determination of lead in fish by AAS and by polarography. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **55**, 727—736 (1972).
10. *Boppel, B.:* Schnelle Trockenveraschung von Lebensmitteln. Z. anal. Chem. **266**, 257 bis 263 (1973).

Dr. Urs Müller
Kantonales Laboratorium
Muesmattstraße 19
Postfach
CH - 3000 Bern 9