

Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 90 (1999)

Heft: 6

Artikel: Ringversuch "Mikrowellenaufschluss für die Spurenelementbestimmung"

Autor: Haldimann, Max / Zimmerli, Bernhard / Rieder, Konrad

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-981803>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 16.03.2025

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

Ringversuch «Mikrowellenaufschluss für die Spurenelementbestimmung»

Max Haldimann und Bernhard Zimmerli, Bundesamt für Gesundheit, Sektion Lebensmittelchemie und -analytik, Bern

Konrad Rieder und Urs Müller, Kantonales Laboratorium Bern, Bern

Peter Lischer, ConStat Consulting, Spiegel bei Bern

Eingegangen 21. Oktober 1999, angenommen 28. Oktober 1999

Einleitung und Problemstellung

Die Bestimmung von Spurenelementen in Lebensmitteln gliedert sich meistens in folgende Arbeitsschritte:

1. Probenahme und Lagerung
2. Homogenisieren
3. Aufschluss einer Teilprobe mit Säure
4. Analytische Messung des Gehaltes der Spurenelemente in der Aufschlusslösung
5. Datenauswertung und Interpretation der Resultate

Neben der eigentlichen analytischen Messung kommt dem Aufschluss besondere Bedeutung zu. In den letzten Jahren ist der Mikrowellenaufschluss wegen seiner Einfachheit in den Vordergrund gerückt (1).

Die Qualität einer Methode zur Bestimmung von Spurenelementen kann z. B. in einem Ringversuch überprüft werden. Dabei werden mittels statistischer Verfahren meistens die Wiederholbarkeit r und die Vergleichbarkeit R für das gesamte Verfahren ermittelt. In der Literatur sind nur wenige Daten über die Wiederhol- und Vergleichbarkeit von einzelnen Teilschritten publiziert. Die Beiträge der einzelnen Teilschritte zur gesamten Variabilität der Methode sind somit in der Regel nicht bekannt. Eine gute Wiederhol- und Vergleichbarkeit muss jedoch noch nicht zwingend ein richtiges Ergebnis darstellen. Die eigentliche Zielgrösse *Richtigkeit* kann durch den Einsatz von zertifizierten Referenzmaterialien ermittelt werden.

In der analytischen Praxis werden Ringversuche oft zwischen Laboratorien mit zumindest ähnlicher Aufgabenstellung und damit vergleichbarer Erfahrung und instrumenteller Ausrüstung durchgeführt. Die meisten kantonalen Laboratorien in der Schweiz verfügen heute über Geräte für den Säureaufschluss von Proben in Druckbehältern, die durch Mikrowellen erhitzt werden. Die Subkommission 14a «Elemente» des Schweizerischen Lebensmittelbuches (SLMB) beschloss im Sommer 1998, die Methode für den Säureaufschluss mittels Mikrowelle in einem Ringversuch zu prüfen. Es nahmen insgesamt acht kantonale Laboratorien teil, die alle über Mikrowellengeräte des gleichen Herstellers verfügten. Die Teilnehmer führten nur den Aufschluss mit der entsprechenden Verdünnung durch und sandten die so erhaltenen Probelösungen zusammen mit den Blindwertlösungen an den Ringversuchsveranstalter (BAG). Die Spurenelemente Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn, Pb und Zn in allen Lösungen wurden im Laboratorium des BAG gemessen. Die hierfür verwendete Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) ermöglicht den Einsatz von internen Standards, wodurch im Gegensatz zur Graphitrohr-AAS (GF-AAS) eine Korrektur von Matrixeffekten, Schwankungen und Drift ermöglicht wird. Für die Messung der Elemente Cadmium und Kupfer wurde zu Vergleichszwecken auch die GF-AAS als Alternativverfahren eingesetzt.

Die Besonderheit des Versuchsplans bestand darin, die Messung der Probelösungen nur in einem Laboratorium (BAG) durchzuführen. Der Beitrag zur Gesamtvariabilität, der sich ansonsten bei konventionellen Ringversuchen etwa aus dem Einsatz unterschiedlicher Messgeräte oder Kalibrationslösungen ergibt, konnte dadurch vermieden werden. Die Variabilität der Ergebnisse wurde somit hauptsächlich durch den Aufschluss bestimmt. Das Ziel dieser Arbeit war demnach, den Einfluss von Arbeitsschritt 3 (Aufschluss einer Teilprobe mit Säure) auf Richtigkeit, Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse abzuschätzen.

Experimentelles und Methodik

Geräte

- Mikrowellenaufschluss-System mit Druckbehältern aus TFM (polyfluorierter Kunststoff), entweder mit oder ohne Quarzeinsätze (Tabelle 1)
- ICP-MS Elan 5000 (Perkin-Elmer / Sciex), mit dem Probengeber AS-90 (Perkin-Elmer) und einem Burgener-Zerstäuber mit Ryton-Sprühkammer
- GF-AAS 4100 ZL (Perkin-Elmer) mit Zeman-Untergrundkompensation und quer beheiztem Graphitrohr (THGA)

Reagenzien

- Salpetersäure, HNO₃ 65 %, suprapur, z. B. Merck 441.1000 oder «subboiling-point» destillierte Qualität
- Wasserstoffperoxid, H₂O₂ 30 %, suprapur, z. B. Merck 7298.1000
- Reinstwasser (18 MΩ)

Tabelle 1

Angaben und Bemerkungen gemäss den Teilnehmerprotokollen

| Labor-Nr. ¹ | Geräte und Einsätze ² | Bemerkungen |
|------------------------|---|--|
| 1 | MLS 1200 mega, HPR 1000/6, HPS 100/10 | |
| 2 | MLS 1200 mega, HPR 1000/6 mit Quarzeinsätzen | |
| 3 | MLS 1200 mega, HPR 1000/6 | |
| 4 | MLS 1200 mega, HPR 1000/6, HPS 100/10 | Probe A nur dreifach abgegeben. Die Einwaage wurde als zu hoch erachtet. Abweichung im Schritt 2: 540 W / 5 min. |
| 5 | MLS 1200, 45-ml-Einsätze | Nur halbe Einwaage, Lösungen um Faktor 2 stärker verdünnt. |
| 6 | MLS 1200 mega, HPR 6, HPS 100/10 | |
| 7 | Hochdruckverascher HPA | Nur zum Vergleich, in der Ringversuchsauswertung nicht miteinbezogen. |
| 8 | MLS 1200 mega, HPR 1000/6, HPS 100 mit Quarzeinsätzen | Alternatives Programm verwendet. |
| 9 | MLS 1200 mega, HPR 1000/6, HPS 100/10 | Vorveraschung bei Raumtemperatur (30 min) durchgeführt. |

¹ Die Nummerierung der Laboratorien entspricht der Sequenz bei der ICP-MS-Messung

² Typenbezeichnungen: Mikrowellengerät = MLS 1200, Rotorblock = HPR 1000/6 und Hochdruckgefässe = HPS 100/10

- Waschlösung Salpetersäure 0,5 % (aus HNO₃ 65 %, suprapur oder «subboiling-point» destillierter Qualität und Reinstwasser herstellen)

Probenmaterial

Als Probenmaterial wurden zwei zertifizierte Referenzmaterialien (CRM) mit besonders unterschiedlicher Matrixzusammensetzung verwendet: Muskelgewebe, NIST *Bovine Muscle* RM 8414 (Probe A) und Brot, BCR *Brown Bread* CRM Nr. 191 (Probe B). Homogenität und Haltbarkeit der Materialien werden vom Hersteller garantiert. Jedem Teilnehmer wurden je 2 g von Probe A und B in Dosen aus Polypropylen (Semadeni, Ostermundigen) abgegeben.

Prinzip

Die homogenisierte Probe wird in einem Druckaufschlussbehälter in saurem oxidierendem Milieu mit Hilfe von Mikrowellen (MW) aufgeschlossen. Die MW mit der Frequenz von 2450 MHz werden in einer Senderöhre (Magnetron) erzeugt und gelangen über einen Kanal (Hohlleiter) in den Probenraum. Dabei sorgt der

Rotor für eine homogene Verteilung der MW im Probenraum. Stoffe mit hohem Dipolmoment wie Wasser, Säuren, Alkohole unterliegen hierbei einer starken Eigenwärmung. Der sich infolgedessen einstellende Druckaufbau bewirkt gleichzeitig eine Erhöhung des Siedepunktes der Aufschlusslösung.

Reinigung der Druckaufschlussbehälter

Die Druckaufschlussbehälter (z. B. 100 ml) werden nach jedem Probenaufschluss mit einem «Leeraufschluss» gereinigt. 3 ml HNO₃ 65 % und 2 ml H₂O₂ 30 % in den Druckaufschlussbehälter einfüllen und während 10 Minuten bei 500 W Leistung im Mikrowellenofen erhitzen. Diese Lösungen können für die Kontrolle der Reinigung eingesetzt werden.

Arbeitsvorschrift für getrocknetes organisches Material

Je nach Behältertyp und Behältervolumen müssen Einwaagen, Reagenzienmengen und Mikrowellenofen-Programme gemäss den Vorschriften des Herstellers angepasst werden.

Die folgende Arbeitsvorschrift für 100 ml Druckaufschlussbehälter ist in der Regel anwendbar für pflanzliche und tierische Materialien in pulverisierter Form, bei einem Wassergehalt von weniger als 5 %:

1. Probe im Bereich von 480–520 mg in einen Druckaufschlussbehälter auf 0,1 mg genau einwiegen.
2. 2 ml HNO₃ 65 %, 2 ml H₂O₂ 30 % und 2 ml Reinstwasser zugeben.
3. Gefäss gemäss Anleitung des Geräteherstellers verschliessen und in den Rotor einsetzen.
4. Aufschluss gemäss dem Programm in Tabelle 2
5. Öffnen des Druckaufschlussbehälters gemäss Anleitung des Geräteherstellers.
6. Aufschlusslösung in Behälter für Zwischenlagerung umgiessen und mit Reinstwasser auf 30 ml auffüllen.

Elementbestimmung

ICP-MS-Bedingungen: 1 Messpunkt pro Masseneinheit, 25 ms Verweilzeit pro Messpunkt (ausser Cr und Cd 75 ms), 10 Durchgänge pro Massenpunkt und 10 Wiederholungsmessungen. Argongasflüsse: 15 l/min bei 1 kW für das Plasma, 0,8 l/min als Hilfgas und 0,9 l/min für den Zerstäuber. Spülzeiten: 70 s Verzögerungszeit und 120 s Waschzeit.

In den erhaltenen Probelösungen wurden zunächst die Elemente Cd, Cu, Cr, Ni, Pb und Zn gemessen. Die folgenden Isotope wurden bei 60-facher Verdünnung gemessen: ⁵³Cr, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁷Zn, ¹¹⁴Cd und ²⁰⁸Pb. Die Kalibration erfolgte gegen externe Bezugslösungen in 3 % Salpetersäure: 0,5 – 1 – 2 – 3,3 ng/ml für Cd, 2,5 – 5 – 10 – 6,7 ng/ml für Ni, 10 – 20 – 40 – 67 ng/ml für Cu, 0,5 – 1 – 2 – 3,3 µg/ml für Zn und 1,5 – 3 – 6 – 10 ng/ml für Pb. Infolge der höheren Konzentrationen in den Proben wurden die folgenden Isotope in einer separaten Messung bei 600-facher Ver-

Tabelle 2

Programm für den Mikrowellenaufschluss

| Schritt | Zeit in Minuten | Energie in Watt ¹ |
|-------------|-----------------|------------------------------|
| 1 | 5 | 250 |
| 2 | 4 | 600 |
| 3 | 5 | 450 |
| 4 | 5 | 350 |
| Ventilation | 10 | 0 |

¹ nominal

dünnung gemessen: ⁵⁵Mn und ⁵⁷Fe. Die Kalibration erfolgte gegen externe Bezugslösungen in 3 % Salpetersäure mit 10 – 20 – 50 – 100 ng/ml Mn, beziehungsweise Fe. Zur Korrektur von Fluktuationen und Drifteffekten wurden die folgenden internen Standards in einer Konzentration von jeweils 40 ng/ml verwendet: Wismut für Blei und Rhodium für alle übrigen Elemente.

Bei der als Alternativverfahren eingesetzten Graphitrohr-AAS wurden die Elemente Cu und Cd gemäss den empfohlenen Bedingungen des Geräteherstellers gemessen (2). Um die Effekte von Schwankungen der Betriebsparameter (z. B. Graphitrohrfläche) gering zu halten, wurde die Kalibration für jede Laborserie erneut durchgeführt.

Aufgabe der Ringversuchsteilnehmer

Die Ringversuchsteilnehmer mussten folgende 12 Mikrowellen-Druckaufschlüsse, unterteilt in zwei Serien, gemäss Arbeitsanweisung durchführen:

1. Serie: 4 Aufschlüsse von Probe A, 2 Aufschlüsse von Nullproben (Reinstwasser anstelle von Probe A).
2. Serie: 4 Aufschlüsse von Probe B, 2 Aufschlüsse von Nullproben (Reinstwasser anstelle von Probe B).

Abweichungen bei Einwaagen, Reagenzienmengen und Programmen für den Mikrowellenofen, bedingt durch die unterschiedlichen Einsätze und Gefässe (Tabelle 1), waren erlaubt. Das Verhältnis von Einwaage zu Säure, Wasserstoffperoxid und Wasser durfte aber – wenn möglich – nicht verändert werden. Die apparativen Abweichungen waren auf dem Protokollformular anzugeben (Tabelle 1). Die Aufschlusslösungen (je 30 ml) mussten in den mitgelieferten graduierten Röhrchen (30 ml), in Versandröhrchen verpackt (beide Artikel aus Polypropylen, Semadeni, Ostermundigen), an den Ringversuchsorganisator zur Elementbestimmung gesandt werden. Um allfällige Veränderungen der Probelösungen während der Lagerung möglichst gering zu halten und alle Proben in einer Serie zu messen, wurde den Teilnehmern nur eine kurze Frist von zwei Wochen zur Durchführung der Aufschlüsse gewährt.

Statistische Auswertung

Die Schätzung der Präzisionskenndaten, der Wiederholbarkeit (r) und der Vergleichbarkeit (R) erfolgte mit der vom SLMB empfohlenen Methode (3), die auf der robusten Statistik basiert (4). Robuste Methoden zeichnen sich unter anderem dadurch aus, dass sie einen grösseren Anteil an zweifelhaften Messungen tolerieren und gegenüber Abweichungen von der Normalverteilung weniger empfindlich sind. Statt mittels umstrittener Ausreissertests (Grubb, Cochran) zu entscheiden, ob einzelne Laboratorien in die Auswertung einbezogen werden sollen oder nicht, werden stärker abweichende Messungen weniger stark gewichtet, aber keine Laboratorien ausgeschlossen.

Neben der Ermittlung der Präzisionskenndaten will man mit einem Ringversuch zur Methodenprüfung auch noch Erkenntnisse über eventuelle Lücken in der Beschreibung der analytischen Methode und über Schwachstellen bei den teilnehmenden Laboratorien gewinnen. Ein diagnostisches Werkzeug bietet sich in den von *Mandel* vorgeschlagenen h - und k -Statistiken an (5). Bei der h -Statistik wird für jeden Analyten die Differenz zwischen Labormittelwert und Gesamtmittelwert in Einheiten der Vergleichsstandardabweichung s_R berechnet und grafisch dargestellt. Bei der k -Statistik wird die laborinterne Standardabweichung durch die Wiederholstandardabweichung s_r geteilt. Aus den grafischen Darstellungen erkennt man dann unmittelbar diejenigen Laboratorien mit einem grösseren systematischen Fehler oder mit einer grösseren laborinternen Variabilität der Messwerte. Ein Nachteil dieser statistischen Auswertungen besteht allerdings darin, dass es sich nur um relative Grössen handelt. Anhand eines solchen relativen Massstabes lässt sich nur ermitteln, welche Leistungen das Labor im Vergleich zu den übrigen am Ringversuch beteiligten Laboratorien erbracht hat. Bestehen aber bei allen Laboratorien gleichzeitig analytische Probleme, kommt dies bei diesen Statistiken nicht zum Ausdruck.

Horwitz entwickelte auf der Grundlage von zahlreichen (ca. 3000) AOAC-Ringversuchen zur Methodenprüfung eine empirische exponentielle Beziehung zwischen der Vergleichsstandardabweichung s_R und der Konzentration c . Existiert eine derartige Beziehung, wie sie *Horwitz* beschrieben hat, lassen sich auch absolute Massstäbe definieren (6). *Horwitz* führte zu diesem Zweck ein nach ihm benanntes Verhältnis HORRAT ein, indem er die im Ringversuch gefundene Vergleichsstandardabweichung durch die erwartete, d. h. aus der Horwitzkurve abgeleitete Vergleichsstandardabweichung dividiert (7). Mit diesem Kunstgriff gelingt es, die Konzentrationsabhängigkeit zu eliminieren und auch Gruppen von Analyten ein HORRAT zuzuordnen. Verhältnisse grösser als 2 weisen auf analytische Probleme und eventuelle analytische Verbesserungsmöglichkeiten hin.

Lischer definierte ein *verallgemeinertes Horwitzverhältnis*. Falls eine *Horwitzbeziehung* besteht, lassen sich die Messwerte derart transformieren, dass die Vergleichsstandardabweichung nach der Transformation homogen ist (8). Die Vergleichsstandardabweichungen der transformierten Resultate entsprechen denen der Rohdaten auf dem Konzentrationsniveau $c = 1$ (für g/g oder z. B. $c = 10^{-6}$ für $\mu\text{g}/$

g). Es ist dann möglich, Analytgruppen gemittelte Präzisionskenndaten zuzuordnen und zu zeigen, bei welchen Elementen oder Elementgruppen analytische Probleme auftreten und bei welchen nicht.

Resultate und Diskussion

Einwaage und Aufschlussprogramm

Drei Teilnehmer mussten aus apparativen Gründen die in der Arbeitsvorschrift vorgegebene Einwaage reduzieren oder eigene Aufschlussprogramme anwenden. Die ursprüngliche Zielsetzung, mögliche Abweichungen, als Folge unterschiedlicher Heizleistung zu vermeiden, konnte somit nicht vollumfänglich realisiert werden.

Blindwertproblematik

Beim Aufschluss der Proben A ($n = 4$) und B ($n = 4$) in zwei unabhängigen Serien wurden jeweils auch zwei Reagenzienblindwertlösungen dem Aufschlussprozess unterzogen. Zur Berechnung der Elementkonzentrationen wurde der mittlere Blindwert ($n = 2$) aus der jeweils der Probe entsprechenden Serie subtrahiert. Zwischen den Blindwerten beider Serien waren laborintern jedoch kaum Unterschiede erkennbar. In Tabelle 3 sind daher die Mittelwerte mit den Standardabweichungen aller Blindwerte ($n = 4$) zusammengefasst. Blindwerte setzen sich aus einem spezifischen reellen Elementbeitrag, z. B. aus Kontaminationen der Reagenzien, den Aufschlussgefäßen, dem Probenzufuhr- und Vakuuminterfacebereich des ICP-MS-Gerätes sowie einem unspezifischen Anteil zusammen.

Der unspezifische Anteil war vor allem bei Chrom und Nickel relativ hoch. Diese Elemente können durch intensive Molekülioneninterferenzen wie $(^{37}\text{Cl}^{16}\text{O})^+$, beziehungsweise $(^{44}\text{Ca}^{16}\text{O})^+$, gestört werden. Der Blindwertanteil am Gesamtsignal war denn auch für Chrom und Nickel besonders hoch (Tabelle 3). Kontaminationen waren hauptsächlich für Kupfer und Blei erkennbar, da für diese Elemente erhebliche Differenzen von 6–8 ng/ml zwischen den Laboratorien bestanden. Der Anteil, bezogen auf die Gesamtkonzentration in der Probelösung, war jedoch bei diesen beiden Elementen verhältnismässig gering (Tabelle 3).

Ergebnisse der Elementbestimmungen und Ringversuchskenndaten

Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und zertifizierten Werten war in der Regel sehr gut (Tabelle 4). Mit der gewählten Methodik traten keine groben systematischen Fehler auf, d. h. die Voraussetzung für weiterführende statistische Auswertungen war dadurch gegeben. Für die Elemente Chrom und Nickel in Probe B waren keine zertifizierten Gehaltsangaben bekannt. Da die Präzisionsparameter in Tabelle 4 vom Konzentrationsniveau abhängig sind (6), wurden die standardisierten Abweichungen vom Referenzwert¹ als Boxplots dargestellt (Abb. 1). Dabei fällt be-

¹ Abweichungen der transformierten Labormittelwerte vom zertifizierten Wert in Einheiten der aus der Horwitzkurve abgeleiteten Vergleichsstandardabweichung.

Tabelle 3

Zusammenfassung aller Blindwertbeiträge¹ der Nullproben der verschiedenen Laboratorien 1–9 und ihr Anteil an der Gesamtkonzentration für die Proben A und B

| <i>Mittlere Blindwertbeiträge (n = 4) ± Standardabweichung (ng/ml)</i> | | | | | | |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|--------------|
| | <i>Cr</i> | <i>Ni</i> | <i>Cu</i> | <i>Zn</i> | <i>Cd</i> | <i>Pb</i> |
| 1 | 0,29 ± 0,00 | 1,32 ± 0,90 | 7,70 ± 4,07 | 0,37 ± 0,05 | 0,02 ± 0 | 8,61 ± 3,84 |
| 2 | 0,33 ± 0,03 | 1,56 ± 0,26 | 5,58 ± 4,76 | 0,45 ± 0,16 | 0,02 ± 0 | 9,72 ± 2,81 |
| 3 | 0,43 ± 0,04 | 2,68 ± 0,35 | 7,86 ± 4,10 | 1,72 ± 1,04 | 0,02 ± 0 | 15,42 ± 5,86 |
| 4 | 0,39 ± 0,05 | 0,85 ± 0,13 | 2,95 ± 0,76 | 0,84 ± 0,28 | 0,03 ± 0 | 8,23 ± 3,68 |
| 5 | 0,33 ± 0,02 | 1,22 ± 0,10 | 2,91 ± 0,51 | 0,33 ± 0,07 | 0,02 ± 0 | 7,17 ± 1,99 |
| 6 | 0,37 ± 0,03 | 3,87 ± 0,07 | 7,63 ± 1,07 | 0,51 ± 0,16 | 0,02 ± 0 | 14,01 ± 5,18 |
| 7 | 1,15 ± 0,48 | 2,07 ± 0,19 | 3,54 ± 0,58 | 0,59 ± 0,27 | 0,01 ± 0 | 10,22 ± 1,52 |
| 8 | 0,30 ± 0,02 | 1,85 ± 0,09 | 3,23 ± 0,69 | 0,30 ± 0,06 | 0,01 ± 0 | 15,71 ± 19,9 |
| 9 | 0,18 ± 0,02 | 3,37 ± 0,29 | 1,15 ± 0,27 | 0,19 ± 0,14 | 0,01 ± 0 | 8,47 ± 1,09 |
| <i>Relativer Anteil des Blindwertbeitrages am Gesamtsignal bei der Messung (%)</i> | | | | | | |
| A | 25–57 | 22–73 | 1–3 | 0–1 | 15–31 | 2–10 |
| B | 15–63 | 5–28 | 1–5 | 1–4 | 6–14 | 8–14 |

¹ Der angegebene Blindwertbeitrag setzt sich aus der tatsächlichen Elementkonzentration (Kontamination) und einem nicht spezifischem Anteil aus der ICP-MS-Messung (z. B. Molekülionen) zusammen.

sonders die hohe Variabilität der Werte für Chrom auf. Für Blei waren die Abweichungen vom zertifizierten Wert verhältnismässig gross, wobei auch im Zertifikat zumindest Probe A mit einem breiten Vertrauensbereich angegeben ist. Beide Proben ergaben, bei vergleichbarer Lage der Quartile, nahezu identische Abweichungen von den zertifizierten Gehalten. Dies bedeutet, dass bei der Bestimmung beider Proben trotz der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung kein Matrixeffekt auftrat und die Methode Resultate lieferte, die mindestens im vorliegenden Fall weitgehend unabhängig von der Probe waren. Die Ergebnisse für das Element Eisen stimmten überraschend gut mit dem zertifizierten Wert überein. Der in der Literatur üblicherweise empfohlene Zusatz von Salzsäure zum Aufschluss scheint für dieses Element unter den gewählten Bedingungen nicht notwendig zu sein (9).

Laborvergleich

Zur Beurteilung möglicher systematischer Unterschiede wurden zusätzlich Aufschlusslösungen mit einem Hochdruckverascher² (HPA) hergestellt (Labor 7), die Ergebnisse aber nicht in den Ringversuch einbezogen. Abgesehen von einzelnen

² Konventionelles Heizsystem, es können aber höhere Aufschlusstemperaturen erreicht werden (11).

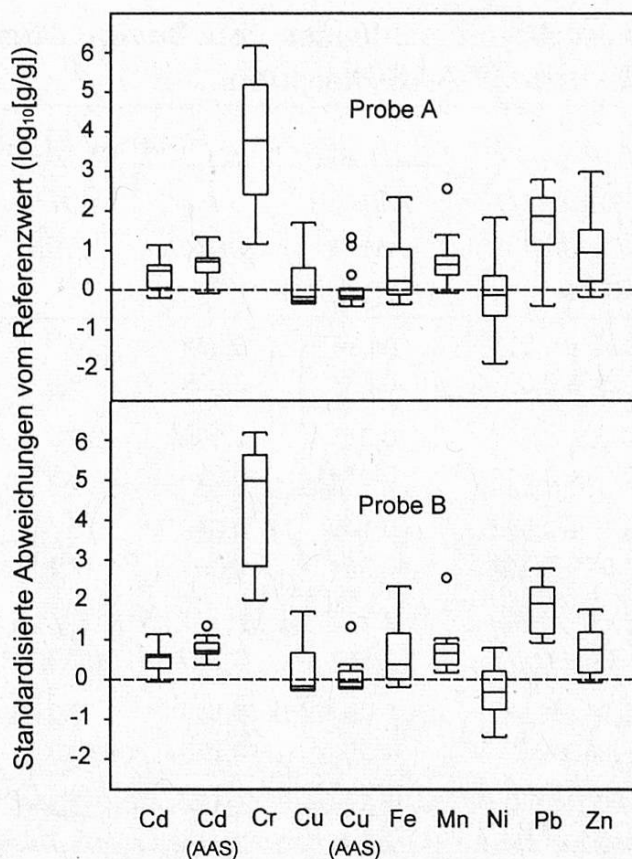


Abbildung 1 **Verteilungen der Abweichungen der transformierten Labormittelwerte vom zertifizierten Referenzwert in Einheiten der aus der Horwitzkurve abgeleiteten Vergleichsstandardabweichung (Horwitzverhältnisse)**

Ausreißern für die Elemente Chrom, Eisen und Blei waren abweichende Werte gegenüber dem Mikrowellenaufschluss nicht zu beobachten (Ergebnisse nicht im Detail angegeben). Die in der Regel höheren Restkohlenstoffgehalte (10) bei Mikrowellenaufschlüssen sind folglich für die Messung der untersuchten Elemente mittels ICP-MS oder GF-AAS unerheblich.

Die Probelösungen von Labor 9 mussten in einer separaten Serie gemessen werden, da die Probelösungen nicht innerhalb des vorgegebenen Zeitraums beim Ringversuchsorganisator eintrafen. Die unterschiedliche Tagesempfindlichkeit des Gerätes hatte keinen Einfluss auf die Ergebnisse, da weder die Steigungen der Kalibrationsgeraden noch die Zählraten der internen Standards Rhodium und Wismut größere Abweichungen gegenüber der Serie mit den übrigen Laboratorien zeigten (innerhalb $\pm 15\%$). Bei der Beurteilung der Laboratorien anhand der h-Statistik wies Labor 9 zwar etwas höhere Werte auf als die übrigen Laboratorien, diese sind jedoch noch vergleichbar mit Labor 3 (Abb. 2). Insgesamt weichen nur zwei Werte um mehr als drei Standardabweichungen vom Gesamtmittelwert ab (Chrom bei Labor 9 und Kupfer bei Labor 3). Die k-Statistik zeigt, dass bei den meisten Laboratorien ein- oder mehrmals größere laborinterne Streuungen der

Tabelle 4

Ergebnisse des Mikrowellenaufschlusses von *Bovine Muscle* (A) und *Brown Bread* (B) mit ICP-MS- und GF-AAS-Messung

| Element | Probe | Zertifiziert ¹ ($\mu\text{g/g}$) | Robuste Schätzung | | | | |
|----------|-------|--|-----------------------------------|----------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
| | | | Mittelwert ($\mu\text{g/g}$) | r ($\mu\text{g/g}$) | RSD_r (%) | R ($\mu\text{g/g}$) | RSD_R (%) |
| Cd | A | 0,013 \pm 0,011 | 0,014 | 0,005 | 20 | 0,007 | 23 |
| Cd | B | 0,028 \pm 0,0014 | 0,033 | 0,009 | 9,3 | 0,011 | 9,3 |
| Cd – AAS | A | 0,013 \pm 0,011 | 0,015 | 0,006 | 17 | 0,006 | 18 |
| Cd – AAS | B | 0,028 \pm 0,014 | 0,034 | 0,006 | 6,9 | 0,009 | 8,3 |
| Cr | A | 0,071 \pm 0,038 | 0,149 | 0,048 | 13 | 0,148 | 35 |
| Cr | B | (0,07 – 0,36) ² | 0,364 | 0,064 | 7,1 | 0,334 | 32 |
| Cu | A | 2,84 \pm 0,45 | 2,83 | 0,171 | 2,4 | 0,528 | 4,4 |
| Cu | B | 2,6 \pm 0,1 | 2,56 | 0,179 | 2,5 | 0,312 | 3,1 |
| Cu – AAS | A | 2,84 \pm 0,45 | 2,75 | 0,133 | 2,2 | 0,215 | 3,0 |
| Cu – AAS | B | 2,6 \pm 0,1 | 2,59 | 0,155 | 2,2 | 0,320 | 3,6 |
| Fe | A | 71,2 \pm 9,2 | 72,5 | 5,37 | 3,5 | 13,5 | 9,3 |
| Fe | B | 40,7 \pm 2,3 | 42,4 | 2,27 | 1,7 | 8,44 | 5,7 |
| Mn | A | 0,37 \pm 0,09 | 0,415 | 0,058 | 4,8 | 0,101 | 8,8 |
| Mn | B | 20,3 \pm 0,7 | 21,8 | 1,18 | 2,2 | 2,69 | 4,8 |
| Ni | A | 0,05 \pm 0,04 | 0,049 | 0,036 | 43 | 0,050 | 44 |
| Ni | B | (0,4) ² | 0,381 | 0,130 | 12 | 0,195 | 17 |
| Pb | A | 0,38 \pm 0,24 | 0,539 | 0,275 | 28 | 0,290 | 30 |
| Pb | B | 0,19 \pm 0,014 | 0,274 | 0,170 | 22 | 0,188 | 25 |
| Zn | A | 142 \pm 14 | 155,1 | 7,41 | 2,3 | 38,6 | 8,9 |
| Zn | B | 19,5 \pm 0,5 | 21,1 | 1,49 | 2,6 | 4,64 | 7,9 |

¹ Zertifizierte Werte mit 95 % Vertrauensbereich

² Werte nicht zertifiziert

Werte auftraten (Ausreisser), mit Ausnahme der Laboratorien 2, 4 und 6 (Abb. 2). Hohe Einzelwerte sind vermutlich auf Kontamination aus Gefässwänden oder Staubpartikeln zurückzuführen.

Elementvergleich

Obwohl die Horwitz-Kurve eine empirische Beziehung ist, kann sie auch für diesen Ringversuch zur Beurteilung der erhaltenen Vergleichsstandardabweichungen herangezogen werden. In Abbildung 3 sind jeweils die logarithmischen Werte der Vergleichsstandardabweichungen gegen die mittleren Konzentrationen aufgetragen. Herausragende Elemente mit besonders grosser (Chrom) oder kleiner (Kupfer mit GF-AAS-Bestimmung) Vergleichsstandardabweichung sind markiert.

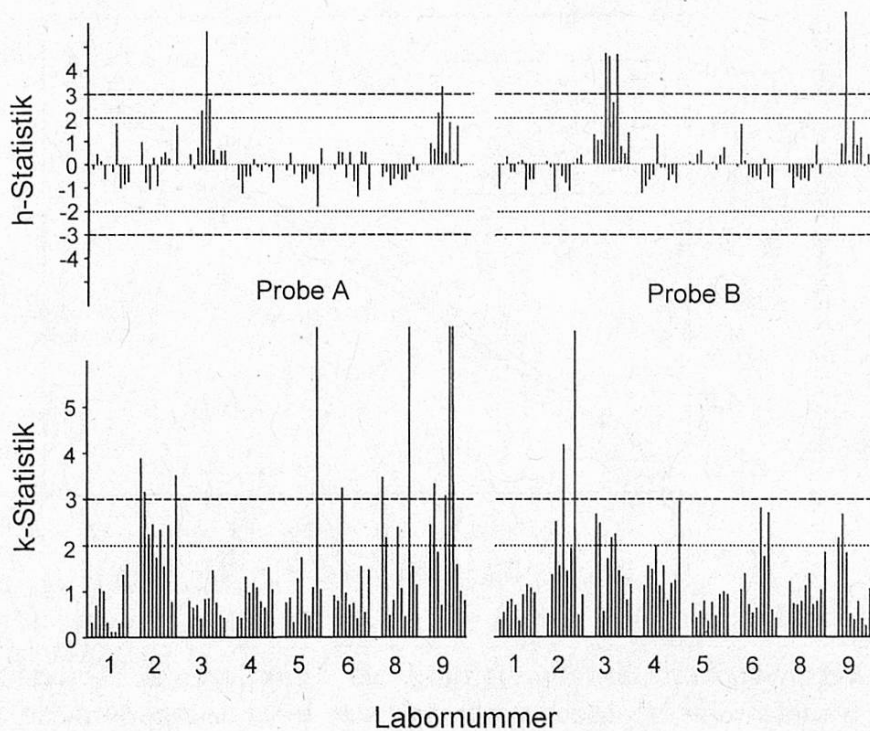


Abbildung 2 **h- und k-Statistik für die Proben A und B, für jedes Labor sind die entsprechenden h- beziehungsweise k-Werte in der Reihenfolge Cd, Cd – AAS, Cr, Cu, Cu – AAS, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn aufgetragen**

Es besteht ein ausgeprägter linearer Zusammenhang und die zugehörige Regressionsgerade verläuft unterhalb, aber nahezu parallel zur Horwitz-Kurve. Dies bedeutet, dass die im Ringversuch ermittelten Vergleichsstandardabweichungen tendenziell kleiner sind als entsprechende Werte aus der Horwitzbeziehung. Dadurch wird die Ausgangshypothese dieser Arbeit bestätigt, dass bei Messung aller Proben im selben Labor die Variabilität der Ergebnisse kleiner ist.

In Abbildung 4 sind die Abweichungen der transformierten Labormittelwerte vom Gesamtmittelwert (Residuen), beziehungsweise die verallgemeinerten Horwitzverhältnisse dargestellt. Chrom ist auch in dieser konzentrationsunabhängigen Darstellung auffällig, die Spannweite zwischen dem oberen und unteren Quartil der Residuenverteilung ist gegenüber den restlichen Elementen mehr als doppelt so gross. Dies lässt darauf schliessen, dass für dieses Element analytische Probleme bestanden, beispielsweise durch Interferenz von Molekülonen (vgl. Abschnitt «Blindwertproblematik»). Wenn mehrere Elemente gleichzeitig bestimmt werden, müssen in der Regel Kompromissbedingungen gewählt werden, die nicht in jedem Fall optimal sind.

Einfluss des Aufschlusses

Die gesamte Variabilität der Ergebnisse setzt sich aus unterschiedlichen Anteilen aus Aufschluss und Messung zusammen. Als Indikator zur Abschätzung des

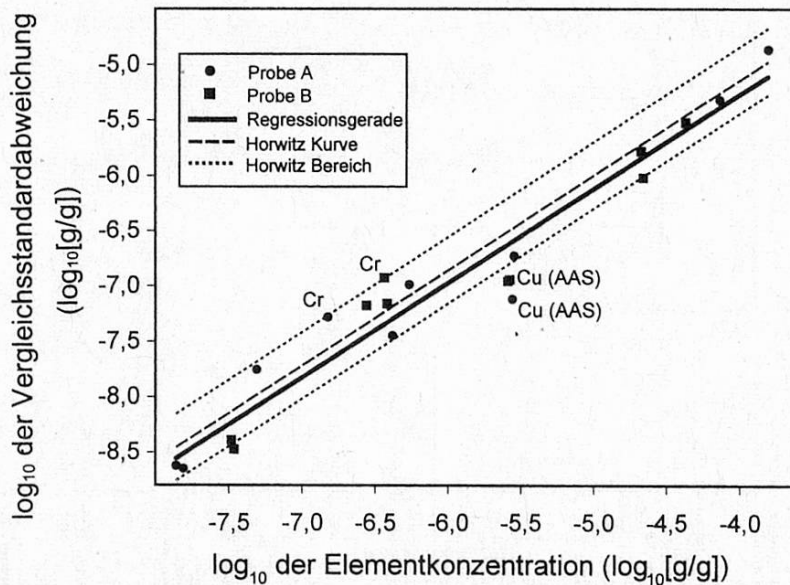


Abbildung 3 Vergleichsstandardabweichung als Funktion der Konzentrationen der transformierten Messwerte mit der Regressionsgeraden und Horwitzkurve mit dem Horwitzbereich

Anteils aus der Messmethode und indirekt des Aufschlusses eignen sich die Signale des Elementes Wismut, welches ohne den Aufschlussprozess zu durchlaufen als interner Standard für Blei in allen Messlösungen vorhanden war. Um Plasmafluktuationen rechnerisch zu eliminieren, werden die Wismutsignale, analog den reell gemessenen Elementen (ausser Blei), auf den internen Standard Rhodium bezogen. Das Konzentrationsniveau von Wismut von 40 ng/ml in der Messlösung entspricht dabei etwa 2,4 µg/g in einer Probe. Werden die fiktiven Wismutkonzentrationen (Probe B) gemäss dem Versuchsplan des Ringversuchs ausgewertet, resultiert eine Vergleichsstandardabweichung (s_R) von nur 0,11 µg/g. Durch die Regressionsgerade (Abb. 3), die aus der Bestimmung aller Elemente hervorgeht, wird demgegenüber auf dem Konzentrationsniveau von Wismut ein Wert für s_R von 0,22 µg/g festgelegt. Wird mit den entsprechenden Varianzen (s_R^2) die Streuungsdifferenz ermittelt, so kann der Anteil aus dem Aufschluss auf 75 % geschätzt werden.

Auch aus dem Vergleich der beiden Messmethoden ICP-MS und GF-AAS geht hervor, dass die Variabilität der Werte überwiegend dem Aufschluss zuzuschreiben ist. In Abbildung 5 sind die Einzelwerte der Cadmiummessungen beider Methoden für Probe A in einem Punktehistogramm dargestellt. Die Streuungsmuster der Einzelbestimmungen sind für beide Messmethoden sehr ähnlich, insbesondere bei Laboratorien 3, 5 und 9.

Die Verwendung von verschiedenartigen Gefässen beziehungsweise die Beschaffenheit der Gefässwandungen erklärt vermutlich die Variabilität aus dem Aufschluss. Die Oberfläche ist im mikroskopischen Bereich je nach Material und Alter mehr oder weniger zerklüftet. Elemente können dadurch adsorbiert oder auch zu

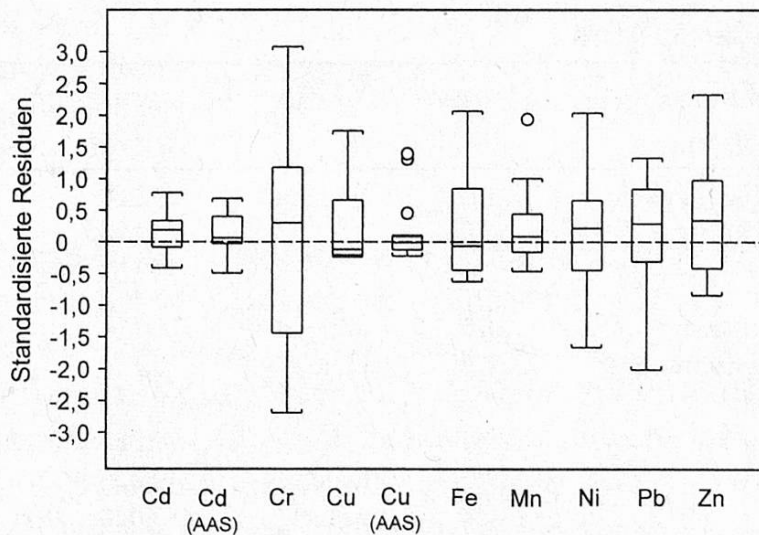


Abbildung 4 **Verteilung der Residuen der transformierten Messwerte, gruppiert nach Elementen, die Proben A und B sind zusammengefasst**

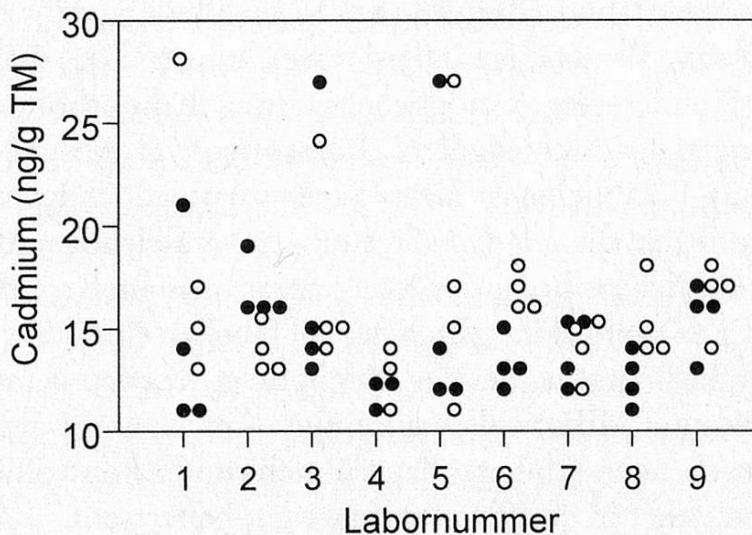


Abbildung 5 **Streuung der Einzelwerte für Cd in Probe A, gemessen mit ICP-MS (schwarze Punkte) und GF-AAS (weisse Punkte) in den Einzelaufschlüssen (n = 4)**

einem späteren Zeitpunkt wiederum desorbiert werden. Daneben spielt auch die apparativ-methodische Seite, wie zum Beispiel voneinander abweichende Aufschlussprogramme, eine Rolle.

Vergleich mit anderen Ringversuchen

Die Ergebnisse für Probe B (Brot) lassen sich sowohl hinsichtlich des Konzentrationsniveaus als auch der Matrix mit den Werten für eine Weizenprobe aus einer

Tabelle 5
Vergleich mit anderen Studien

| Versuch | Minerali- sation | Element | Matrix | Konzentration ($\mu\text{g/g}$) | n^1 | RSD_r (%) | RSD_R (%) |
|--|------------------------|---------|------------------|--------------------------------------|-------|----------------|----------------|
| Laborvergleich (Referenz Nr. 12) | Mikrowelle u, HPA | Pb | Weizen | 0,040 | 15 | 27 | 49 |
| | | Cd | | 0,014 | 24 | 6,5 | 21 |
| | | Ni | | 0,153 | 15 | 8,9 | 24 |
| Ringversuch (Referenz Nr. 13) | Trocken- veraschung | Pb | Weizen- kleie | 0,114 | 13 | | 48 |
| | | Cd | | 0,177 | 11 | | 11 |
| | | Cu | | 8,75 | 13 | | 23 |
| | | Ni | 0,387 | 9 | | 39 | |
| | | Pb | Milch- pulver | 0,025 | 9 | | 74 |
| | | Cd | | 0,020 | 8 | | 80 |
| | | Cu | | 0,482 | 13 | | 47 |
| Ni | 0,038 | 6 | | 66 | | | |

¹ Anzahl Laboratorien nach Elimination von Ausreißern

andern Studie (Laborvergleich) vergleichen (Tabelle 5). Dabei fällt auf, dass die relativen Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) für Blei ungefähr übereinstimmen, hingegen ist die relative Vergleichsstandardabweichung (RSD_R) deutlich höher (12). Dieser Unterschied widerspiegelt möglicherweise auch die erhöhte Variabilität aufgrund von Messungen in verschiedenen Laboratorien (vgl. Abschnitt «Elementvergleich» und Abb. 3). Für Nickel ist dieser Sachverhalt jedoch weniger stark ausgeprägt. Für Cadmium sind die relativen Streuungen vergleichbar, zudem sind in beiden Arbeiten, vermutlich als Folge der Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze, RSD_r und RSD_R ungefähr gleich gross (Tabellen 4 und 5).

Eine Laborvergleichsstudie, bei der Milchpulver trocken verascht wurde (13), ergab im Vergleich zum Mikrowellenaufschluss – nicht unerwartet – eine höhere RSD_R für Blei. Trockenveraschungen laufen nicht unter kontrollierten Bedingungen ab und werden daher in der Regel weniger gut beherrscht.

Insgesamt zeigen diese Betrachtungen, besonders der Quervergleich zur Trockenveraschung, dass mit moderner Druckaufschlusstechnik die Variabilität der Ergebnisse verhältnismässig gering ist.

Schlussfolgerung

Die mittels Mikrowellenaufschluss hergestellten Probenlösungen eignen sich zur Messung einer Vielzahl von Elementen (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn) mittels ICP-MS oder GF-AAS. Die gewählten Aufschlussbedingungen sind für protein- und kohlenhydratreiche Lebensmittel anwendbar. Der Mikrowellenaufschluss trägt etwa 75 % zur gesamten Variabilität bei. Obwohl nur die Elemente Kupfer und Cadmium mit den beiden Methoden ICP-MS und GF-AAS bestimmt wurden, zeigte sich zudem, dass die Wahl der instrumentellen Messtechnik für die Variabili-

tät der Messwerte nicht entscheidend war, da diese überwiegend durch den Aufschluss bestimmt wird. Die stark streuenden Ergebnisse für Chrom sind nicht dem Aufschluss zuzuschreiben, sondern ergeben sich vielmehr aus den suboptimalen Messbedingungen für dieses Element.

Dank

Die Autoren danken den Teilnehmern des Ringversuchs von den verschiedenen Kantonalen Laboratorien: Frau *P. Blaser*, Aarau, Herrn Dr. *D. Andrey*, Brunnen, Herrn *R. Schmid*, Luzern, Herrn Dr. *Ch. Hohl*, Basel, Herrn Dr. *D. Imhof*, Zürich, Herrn Dr. *J. Ruf*, Frauenfeld, und Herrn Dr. *P. Wenk*, Füllinsdorf. Herrn *E. Grollimund* von der Firma Egrolyt, Oberwil, danken wir für die technische Mithilfe, Frau *A. Blanc*, BAG, für die Durchführung der Analysen sowie Herrn Dr. *H. Schwab*, Abteilungsleiter, BAG, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Die zertifizierten Referenzmaterialien Muskelgewebe (NIST RM 8414) und Brot (BCR CRM No. 191) wurden von den acht Ringversuchsteilnehmern in ihren Mikrowellengeräten aufgeschlossen. Um möglichst nur den Einfluss des Aufschlusses zu dokumentieren, wurden zentral in einem Laboratorium die Elemente Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn, Pb und Zn in den Probelösungen mittels ICP-MS gemessen. Der Anteil des Mikrowellenaufschlusses an der gesamten Variabilität wurde auf etwa 75 % geschätzt. Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und zertifizierten Werten war gut, einzig bei Chrom traten Probleme bei der Messung mittels ICP-MS auf. Cadmium und Kupfer wurden zudem mit GF-AAS gemessen, wobei sich gezeigt hat, dass die Messmethodik keinen einschneidenden Einfluss auf die Ergebnisse dieser Elemente hatte. Die robust geschätzten Vergleichsstandardabweichungen waren eher kleiner als entsprechende Werte aus der Horwitzbeziehung. Zudem wurden die Ergebnisse anhand von verallgemeinerten Horwitzverhältnissen diskutiert.

Résumé

Les matériaux de référence certifiés muscle bovin (NIST RM 8414) et pain brun (BCR CRM No. 191) ont été minéralisés dans les fours à micro-ondes des huit participants à l'étude collective. Dans le but d'obtenir une unique variation provenant de la minéralisation, les échantillons en solution contenant les éléments Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn, Pb, et Zn ont été analysés par ICP-MS dans un seul et même laboratoire. La part de variabilité attribuée à la minéralisation par micro-ondes fut estimée à 75 %. La corrélation entre les valeurs mesurées et celles certifiées était bonne, excepté pour le chrome qui a engendré quelques problèmes lors de la mesure par ICP-MS. De plus, le cadmium et le cuivre ont été également mesurés par GF-AAS, ce qui démontre que le choix du type de méthode instrumentale n'influence aucunement les résultats de ces éléments. Les déviations standards de reproductibilité estimées étai-

ent légèrement plus basses que les valeurs correspondantes calculées à partir de l'équation de Horwitz. Par ailleurs, les résultats ont été discutés sur la base des quotients généralisés de Horwitz.

Summary «Collaborative Study of a Microwave Assisted Mineralization for the Determination of Trace Elements»

The certified reference materials bovine muscle (NIST RM 8414) and brown bread (BCR CRM No. 191) were mineralized in a collaborative study by eight participants in their microwave ovens. In order to obtain a response that was mainly attributed to the mineralization, the elements Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn, Pb and Zn in the sample solutions were measured entirely in a single laboratory by IC-MS. The variability attributable to the mineralization step was estimated at 75 %. The measured and the certified values agreed well except the chromium results were inadequate owing to measurement problems. In addition, cadmium and copper were measured by GF-AAS, however, the instrumental method had no significant influence on the results. The robust estimates of the among-laboratories standard deviation were lower than the corresponding values calculated from the Horwitz equation. Moreover, the results were discussed on the basis of generalized Horwitz ratios.

Key words

Trace elements, Microwave, Mineralization, ICP-MS, Collaborative trial

Literatur

- 1 *Zischka, M., Kettisch, P., Schalk, A. and Knapp, G.*: Closed vessel microwave-assisted wet digestion with simultaneous control of pressure and temperature in all vessels. *Fresenius J. Anal. Chem.* **361**, 90–95 (1998).
- 2 *Anonymous*: The THGA graphite furnace: Techniques and recommended conditions. Bodenseewerk Perkin-Elmer, Ueberlingen 1991.
- 3 SLB: Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kapitel 60. Statistik und Ringversuche. Eidg. Druck-sachen- und Materialzentrale, Bern 1989.
- 4 *Lischer, P.*: Robuste Ringversuchsauswertung. *Lebensmittel-Technologie* **20**, 167–172 (1987).
- 5 *Mandel, J.*: Interlaboratory testing and rejection of observations. Proceedings ISO/REMCO 184. International Organisation for Standardization, Geneva, Switzerland 1989.
- 6 *Horwitz, W.*: Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. *Anal. Chem.* **54**, 67A–76A (1982).
- 7 *Horwitz, W., Albert, R., Deutsch, M.J. and Thomson, J.N.*: Precision parameters of methods of analysis required for nutritional labeling. Part I. Major nutrients. *J. Ass. Off. Anal. Chem.* **73**, 661–680 (1990).
- 8 *Lischer, P.*: Laborvergleichsuntersuchungen bei Vorhandensein einer Varianzfunktion vom Horwitz-Typ. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **88**, 100–113 (1997).
- 9 *Fecher, P.*: ICP-OES und ICP-MS. In: Matter, L. (Hrsg.), *Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektrometrie*, S. 90–95. VCH, Weinheim 1995.
- 10 *White, R.T., Kettisch, P. and Kainrath, P.*: The high pressure asher: a high performance sample decomposition system as an alternative to microwave-assisted digestion. *Atomic. Spec.* **19**, 187–192 (1998).

- 11 *Haldimann, M. und Zimmerli, B.*: Hydrid-ICP-MS-Bestimmung von Selen in Weizen mit Isotopenverdünnungskalibration. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **85**, 111–131 (1994).
- 12 *Matter, L.*: Unveröffentlichte Resultate 1996.
- 13 *Jorhem, L.*: Determination of metals in foodstuff by atomic absorption spectrophotometry after dry ashing: NMKL interlaboratory study of lead, cadmium, zinc, copper, iron, chromium and nickel. *J. Ass. Off. Anal. Chem. Int.* **76**, 798–813 (1993).

Korrespondenzadresse: Max Haldimann, Bundesamt für Gesundheit, CH-3003
Bern