

# Wiederfindungsrate und Messunsicherheit bei Elementbestimmungen



Arbeitsgruppe „Elemente und Elementspezies“

der Lebensmittelchemischen Gesellschaft, Fachgruppe in der GDCh

Peter Fecher - Erlangen, Gisela Ruhnke - Speyer, Kerstin Schöberl - Karlsruhe

## Wiederfindungsrate

Bei Bestimmungen chemischer Elemente in Lebensmitteln werden, im Gegensatz zur Bestimmung organischer Kontaminanten, keine Korrekturfaktoren für Wiederfindungen angewendet. So steht es auch in der Verordnung (EG) Nr. 333/2007 [1]. Dafür, dass eine Wiederfindungskorrektur nicht angewendet wird, gibt es folgende Gründe [2]:

Ein Aufschluss zur Bestimmung von Elementgesamtgehalten zerstört die organische Matrix und stellt das Element zur Messung vollständig zur Verfügung. Es wird also nicht, wie bei organischen Kontaminanten, eine Extraktion durchgeführt. Ein Korrekturfaktor ist deshalb prinzipiell nicht gerechtfertigt. Mit zertifiziertem Referenzmaterial wird dieses Vorgehen abgesichert.

▶ Praktiker wissen aber auch, dass bei der Untersuchung von Referenzmaterialien Abweichungen vom zertifizierten Gehalt auftreten können.

Solche Mehr- oder Minderbefunde haben systematische oder zufällige Ursachen:

### ● Systematische Abweichungen

Diese liegen meist im Aufschluss – je nach chemischem Verhalten benötigen bestimmte Elemente und ihre Verbindungen nicht nur Salpetersäure zum Aufschluss, sondern auch Zusätze von Salzsäure (z.B. bei Fe, Sn) oder Flusssäure (bei TiO<sub>2</sub>).

▶ Bei einer korrekten Anwendung von validierten Methoden treten solche Fehler nicht auf !

### ● Zufällige Abweichungen

▶ Mehrfunde durch Kontaminationen. Die Quellen sind vielfältig: Reagenzien, unsaubere Gefäße, ungeeignetes Gefäßmaterial (z.B. Glas), Eintrag von Staub, Kontaminationen über Hände, Schmuck, gepuderte Handschuhe ...

▶ Minderbefunde durch Verluste. Durch Verflüchtigung (z.B. über die Wände von Kunststoffgefäßen), Adsorption (an rauen Gefäßoberflächen), Niederschläge (an denen Adsorptionen auftreten).

Erkennen von Mehr- und Minderbefunden durch:

▶ Doppelbestimmungen von der Einwaage an

▶ Blindwert in jeder Aufschlussserie

▶ Referenz-/Vergleichsmaterial in jeder Aufschlussserie

Es ist falsch, diese Mittel zugunsten des Probendurchsatzes anzugeben !

Alle diese Fehlerquellen sind nicht konstant, da die Abweichungen zufällig sind. Korrekturfaktoren sind daher immer methodisch falsch !

Zusätzliche Ratschläge:

▶ Aufschluss im geschlossenen System durchführen (Druckaufschluss).

▶ Hochreine Säuren und Gefäße aus Quarz oder Polyfluormaterial für den Aufschluss verwenden.

## Messunsicherheit

Die Messunsicherheit ist ein Leistungskriterium für eine Analysenmethode. Sie beschreibt die Summe der zufälligen Fehler und wird als quantitativer Begriff für das Streuungsmaß verwendet. Sie kann nach unterschiedlichen Verfahren ermittelt oder auch abgeschätzt werden. Dies führt zu erheblichen Differenzen zwischen verschiedenen Labors.

Werden Elementgehalte in Lebensmitteln nach der Verordnung (EG) Nr. 333/2007 amtlich kontrolliert, können solche Differenzen über die Akzeptanz oder Ablehnung einer Partie (Verkehrsfähigkeit) entscheiden.

In solchen Fällen hält die Arbeitsgruppe ein einheitliches Vorgehen für notwendig, um mit einer vergleichbaren Messunsicherheit eine einheitliche Beurteilung zu erzielen. Die EG-Verordnung Nr. 333/2007 [3] definiert in ihrem Tauglichkeitsansatz eine maximale Standardmessunsicherheit  $U_f$  (in  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) bei einer Konzentration  $C$  (in  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), die nach folgender Formel berechnet wird:

$$U_f = \sqrt{(\text{LOD}/2)^2 + (\alpha C)^2}$$

Dabei werden für die Nachweisgrenze (LOD) ein Zehntel (bzw. ein Fünftel bei niedrigen Konzentrationen  $C$ ) des Höchstgehaltes und  $\alpha$  als konzentrationsabhängiger Faktor eingesetzt.

▶ Die erweiterte Messunsicherheit wird durch die Multiplikation von  $U_f$  mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  erhalten und zur Ergebnisbeurteilung verwendet.

Unabhängig von der mit der genannten Formel ermittelten Messunsicherheit, muss jedes Labor seine eigene Messunsicherheit für die jeweilige Untersuchungsmethode ermitteln. Diese muss grundsätzlich kleiner sein als die Messunsicherheit nach dem Tauglichkeitsansatz. Sonst ist die Untersuchungsmethode nicht geeignet.

Die Vorteile dieser Vorgehensweise sind:

▶ Die für die Beurteilung angewendeten Messunsicherheiten werden nicht zu niedrig eingeschätzt.

▶ Die Einhaltung der Anforderungen der Verordnung (EG) Nr. 333/2007 wird geprüft.

▶ Die Beurteilungspraxis in der amtlichen Überwachung ist einheitlich und vergleichbar.

Auch in anderen Untersuchungsbereichen, wie z.B. der amtlichen Beurteilung von Pestizidrückständen (SANCO/10684/2009) werden einheitliche erweiterte Messunsicherheiten angewendet.

[1] Verordnung (EG) Nr. 333/2007, Punkt D.1.2. - Fassung vom 19.8.2011

[2] Positionspapier der Arbeitsgruppe in: Lebensmittelchemie 65 (2011) 77

[3] Verordnung (EG) Nr. 333/2007, Punkt C.3.3.2. - Fassung vom 19.8.2011