

DIN EN 17851

ICS 67.050

Einsprüche bis 2022-07-06

Entwurf

**Lebensmittel –
Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen –
Bestimmung von Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, U und Zn mit
ICP-MS nach Druckaufschluss;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17851:2022**

Analysis of Foodstuffs –

Determination of Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, U and Zn in foodstuffs by
inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after pressure digestion;
German and English version prEN 17851:2022

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-05-06 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nal@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 84 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17851:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik – Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-01-09 AA „Elemente und ihre Verbindungen“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Lebensmittel – Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen – Bestimmung von Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, U und Zn mit ICP-MS nach Druckaufschluss

Analysis of Foodstuffs – Determination of Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, U and Zn in foodstuffs by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after pressure digestion

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	6
5 Chemikalien	6
6 Gerät	9
6.1 Allgemeines	9
6.2 ICP-MS	9
7 Probenahme	9
8 Durchführung	9
8.1 Aufschluss	9
8.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)	10
8.2.1 ICP-MS-Arbeitsbedingungen	10
8.2.2 Bestimmung mit ICP-MS	10
8.3 Qualitätskontrolle der Analyse	11
9 Evaluierung	11
9.1 Berechnung der Elementgehalte in Lebensmitteln	11
9.2 Bestimmungsgrenzen	12
9.3 Zuverlässigkeit des Verfahrens	13
10 Präzision	13
10.1 Allgemeines	13
10.2 Wiederholpräzision	13
10.3 Vergleichspräzision	13
11 Prüfbericht	18
12 Erläuterungen und Hinweise	18
Anhang A (normativ) Mögliche spektrale Störungen von empfohlenen Isotopen	19
Anhang B (informativ) Präzisionsdaten	23
Anhang C (informativ) Richtigkeit des Verfahrens	42
Literaturhinweise	43

Tabellen

Tabelle 1 — Anwendungsbereich ^a	5
Tabelle 2 — Beispiele für Multielement-Bezugslösungen und Nullwertlösung	8
Tabelle 3 — Präzisionsdaten	14
Tabelle A.1 — Potentielle spektrale Störungen für die empfohlenen Isotope der bestimmten Elemente	19
Tabelle A.2 — Empfohlene interne Standards und ihre potentiellen spektralen Störungen	21
Tabelle B.1 — Validierungsdaten für Arsen	24
Tabelle B.2 — Validierungsdaten für Blei	25
Tabelle B.3 — Validierungsdaten für Cadmium	26
Tabelle B.4 — Validierungsdaten für Chrom	28
Tabelle B.5 — Validierungsdaten für Kobalt	29
Tabelle B.6 — Validierungsdaten für Kupfer	31
Tabelle B.7 — Validierungsdaten für Mangan	32
Tabelle B.8 — Validierungsdaten für Molybdän	33
Tabelle B.9 — Validierungsdaten für Nickel	34
Tabelle B.10 — Validierungsdaten für Selen	35

Tabelle B.11 — Validierungsdaten für Silber	37
Tabelle B.12 — Validierungsdaten für Thallium	38
Tabelle B.13 — Validierungsdaten für Uran	39
Tabelle B.14 — Validierungsdaten für Zink	41
Tabelle C.1 — Referenzmaterialien — zertifizierte Gehalte in mg/kg	42

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17851:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik – Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

1 Anwendungsbereich

In diesem Dokument wird ein Verfahren zur Bestimmung von Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, U und Zn in Lebensmitteln durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nach Druckaufschluss angegeben.

In einem Ringversuch wurden folgende Lebensmittel auf die in Tabelle 1 aufgeführten Elemente untersucht: Banane (tiefgefroren), Kakaopulver, Weizennudelpulver, Johannisbeernektar (tiefgefroren), Milchpulver, Auster (getrocknet), Sellerie (getrocknet), Katzenhaileber (getrocknet), Leber (tiefgefroren), Grünkohl (getrocknet).

Tabelle 1 — Anwendungsbereich^a

Element	Massenanteil	
	mg/kg	
	unterer Bereich	oberer Bereich
Arsen	0,02	36,6
Blei	0,004	0,58
Cadmium	0,006	15,2
Chrom	0,06	5,71
Kobalt	0,03	7,49
Kupfer	0,71	74,0
Mangan	0,31	73,5
Molybdän	0,05	1,88
Nickel	0,11	11,0
Selen	0,06	8,70
Silber	0,011	1,98
Thallium	0,008	0,12
Uran	0,003	0,26
Zink	1,8	1 582

a In Tabelle 1 sind die im Ringversuch geprüften Anwendungsbereiche angegeben, wobei für jedes Element der niedrigste und der höchste bei den zehn untersuchten Lebensmittelmatrizes vorkommende Gehalt erfasst sind (siehe Anhang B, Tabelle B.1 bis Tabelle B.14). Die untere Grenze des Anwendungsbereiches des Verfahrens variiert in Abhängigkeit von der Lebensmittelmatrix und vom Wassergehalt des Lebensmittels. Sie ist laborspezifisch und wird für jedes Element bei der Ermittlung der Bestimmungsgrenze durch das Labor festgelegt (siehe 9.2).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 13804, *Lebensmittel — Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen — Allgemeines und spezielle Festlegungen*

EN 13805, *Lebensmittel — Bestimmung von Elementspuren — Druckaufschluss*

EN 15765, *Lebensmittel — Bestimmung von Elementspuren — Bestimmung von Zinn mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nach Druckaufschluss*

EN 17264, *Lebensmittel — Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen — Bestimmung von Aluminium mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)*

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

4 Kurzbeschreibung

Die Probe wird mit dem in EN 13805 beschriebenen Druckaufschlussverfahren, bei Lebensmitteln mit geringem Wassergehalt unter Zusatz von Wasser, aufgeschlossen. In der Aufschlusslösung werden die Elemente Silber, Arsen, Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Blei, Selen, Thallium, Uran und Zink mit ICP-MS quantitativ bestimmt. Hierfür wird die Aufschlusslösung zerstäubt und das Aerosol in ein induktiv gekoppeltes Argonplasma geleitet, wo die Elemente ionisiert werden. Die Ionen werden über ein Lochblendensystem in ein Massenspektrometer überführt, dort nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt und mit einem Pulszähl- und/oder Analogdetektor bestimmt.

Unter dem jeweiligen Gehalt an den in Abschnitt 1 genannten Elementen wird der nach dem hier beschriebenen Verfahren ermittelte Gesamtgehalt verstanden. Er wird, je nach Art der Probe, in mg/kg bzw. mg/l ausgedrückt.

Für die Bestimmung von Aluminium und Zinn in Lebensmitteln müssen EN 17264 und EN 15765 herangezogen werden.

5 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien, Gase und das Wasser müssen soweit frei von den zu bestimmenden Elementen sein, dass die Ergebnisse nicht beeinträchtigt werden. Soweit nicht anders angegeben, ist unter „Lösung“ eine wässrige Lösung zu verstehen.

5.1 Salpetersäure, ω = mindestens 65 %, Dichte = etwa 1,4 g/ml.

5.2 Stammlösungen

Es kann eine handelsübliche Multielement-Stammlösung, beispielsweise mit $\rho = 10$ mg/l, für Silber, Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Blei, und Thallium, und beispielsweise mit $\rho = 100$ mg/l, für Arsen, Selen und Zink, verwendet werden.

Alternativ können handelsübliche Einzelelement-Stammlösungen, beispielsweise mit $\rho = 1\,000$ mg/l verwendet werden.

Bei der Verwendung von Einzelelement-Stammlösungen muss darauf geachtet werden, dass diese für die ICP-MS geeignet sind, d. h. eine genügend hohe Reinheit aufweisen, um keine zusätzlichen Verunreinigungen mit anderen zu bestimmenden Elementen hervorzurufen. Ebenfalls muss bei der Mischung der Einzelelement-Stammlösungen auf die chemische Verträglichkeit geachtet werden.

ANMERKUNG Je nach Hersteller können auch Stammlösungen mit 10 000 mg/l verwendet werden, wenn sie in höheren Reinheiten erhältlich sind oder eine bessere metrologische Rückführbarkeit aufweisen.

5.3 Multielement-Standardlösung

Die Verdünnungen der Stammlösungen sind abhängig von der Konzentration der Elemente in den Stammlösungen und der Konzentration der Elemente in den Bezugslösungen.

Aus der Multielement-Stammlösung (5.2) wird eine Multielement-Standardlösung, z. B. mit $\rho = 0,1$ mg/l oder $\rho = 1,0$ mg/l je Element hergestellt. Zur Herstellung dieser Standardlösung wird beispielsweise ein 50-ml-Messkolben mit etwa 10 ml Wasser und 2 ml Salpetersäure (5.1) befüllt und gemischt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden exakt 0,5 ml der Multielement-Stammlösung (5.2) zupipettiert und mit Wasser aufgefüllt.

Die Multielement-Standardlösung ist mindestens 1 Monat stabil. Eine silberhaltige Multielement-Standardlösung muss lichtgeschützt aufbewahrt werden.

Alternativ kann die Multielement-Standardlösung über zusätzliche Zwischenverdünnungen auch aus Einzelement-Stammlösungen hergestellt werden.

5.4 Stammlösungen des internen Standards, z. B. $\rho = 1\,000$ mg/l

Bei der Auswahl von internen Standards muss darauf geachtet werden, dass sie den Massenbereich der Analyte abdecken und die Ionisierungsenergie mit den Spurennährstoffen vergleichbar ist, für die sie zur Korrektur verwendet werden. Es muss auch beachtet werden, dass die verwendeten internen Standards in vernachlässigbarer Konzentration in der zu untersuchenden Probe vorhanden sind und sie nicht durch Probenbestandteile gestört werden.

Als interne Standards haben sich z. B. Rhodium, Indium und Lutetium bewährt.

Alternativ können auch andere Elemente als interne Standards verwendet werden (siehe Tabelle 2 und Anhang A).

Scandium (Sc) ist als interner Standard wegen Störungen durch Ca- und Si-Molekülonen nicht geeignet.

Interne Standards mit einer Masse unter 100 m/z sollten nicht verwendet werden, da Matrixbestandteile vielfältige Störungen auf den Massen solcher internen Standards verursachen können.

5.5 Standardlösung des internen Standards, z. B. $\rho = 10$ mg/l

Zur Herstellung dieser Lösung wird beispielsweise ein 50-ml-Messkolben mit etwa 10 ml Wasser und 2 ml Salpetersäure (5.1) befüllt und gemischt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden exakt 0,5 ml Stammlösung des internen Standards (5.4) zupipettiert und mit Wasser aufgefüllt. Diese Standardlösung ist mindestens drei Monate stabil.

5.6 Multielement-Bezugslösungen und Nullwertlösung

5.6.1 Allgemeines

Die im Folgenden angegebenen Konzentrationen der Bezugslösungen sind beispielhaft und können entsprechend der Geräteempfindlichkeit und dem abzudeckenden Konzentrationsbereich geändert werden. Es ist darauf zu achten, dass die Kalibrierung im linearen Bereich des Detektorsystems durchgeführt wird. Zur Kalibrierung sollten mindestens 3 Bezugslösungen unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt werden. Die Säurekonzentration muss der in der Probenmesslösung entsprechen.

Die Bezugslösungen werden z. B. aus der Multielement-Standardlösung (5.3) unter Zusatz von internem Standard (5.5) nach folgendem Schema hergestellt:

Zur Herstellung dieser Lösungen wird jeweils ein 100-ml-Messkolben mit 10 ml bis 20 ml Wasser befüllt, 2 ml Salpetersäure (5.1) zugegeben und gemischt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden nacheinander die

Multielement-Standardlösung (5.3) sowie 0,1 ml des internen Standards (5.5) zupipettiert und bis zur Markierung mit Wasser aufgefüllt. Die Bezugslösungen müssen täglich frisch hergestellt werden.

ANMERKUNG Die Säurekonzentration der Bezugslösungen ist in dem Beispiel an einen Aufschluss mit 4 ml Salpetersäure (5.1) auf ein Füllvolumen von 20 ml und eine Verdünnung um den Faktor 10 (im Falle einer Verdünnung mit Wasser) angepasst.

Die interne Standardlösung kann auch über einen separaten Kanal der Schlauchpumpe zugeführt, über ein Y-Stück mit der Bezugslösung vermischt und anschließend zerstäubt werden. Bei dieser Art der Zugabe wird der interne Standard nicht zur Bezugslösung zupipettiert und muss entsprechend verdünnt werden. Bei dieser Vorgehensweise muss auf eine ausreichende Vermischung der Lösungen auf dem Weg zum Zerstäuber und eine konstante Pumprate für beide Kanäle geachtet werden.

5.6.2 Bezugslösung 1

Sie wird ausgehend von der Multielement-Standardlösung (5.3) z. B. wie folgt hergestellt:

In den nach 5.6 mit Wasser und Salpetersäure vorbereiteten 100-ml-Messkolben werden 0,5 ml Multielement-Standardlösung (5.3) pipettiert und es wird weiter wie unter 5.6 beschrieben verfahren.

ρ (Silber, Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Blei, Thallium und Uran) = 0,5 µg/l,
 ρ (Arsen, Selen und Zink) = 5 µg/l und ρ (interner Standard) = 10 µg/l.

5.6.3 Bezugslösung 2

In den nach 5.6 mit Wasser und Salpetersäure vorbereiteten 100-ml-Messkolben wird 1 ml Multielement-Standardlösung (5.3) pipettiert und es wird weiter wie unter 5.6 beschrieben verfahren.

ρ (Silber, Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Blei, Thallium und Uran) = 1 µg/l,
 ρ (Arsen, Selen und Zink) = 10 µg/l und ρ (interner Standard) = 10 µg/l.

5.6.4 Bezugslösung 3

In den nach 6.6 mit Wasser und Salpetersäure vorbereiteten 100-ml-Messkolben werden 2 ml Multielement-Standardlösung (5.3) pipettiert und es wird weiter wie unter 5.6 beschrieben verfahren.

ρ (Silber, Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Blei, Thallium und Uran) = 2 µg/l,
 ρ (Arsen, Selen und Zink) = 20 µg/l und ρ (interner Standard) = 10 µg/l.

5.6.5 Nullwertlösung

Die Nullwertlösung enthält 2 ml Salpetersäure (5.1) und internen Standard (in derselben Konzentration wie in den Bezugslösungen nach 5.6) in 100 ml Wasser.

Tabelle 2 — Beispiele für Multielement-Bezugslösungen und Nullwertlösung

Bezugslösung	Volumen der Multielement-Standardlösung (5.3) in 100 ml	Volumen der internen Standardlösung (5.5) in 100 ml	Elementkonzentration in der Bezugslösung ^a µg/l
Bezugslösung 1	0,5 ml	0,1 ml	0,5
Bezugslösung 2	1,0 ml	0,1 ml	1,0

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Bezugslösung	Volumen der Multielement- Standardlösung (5.3) in 100 ml	Volumen der internen Standardlösung (5.5) in 100 ml	Elementkonzentration in der Bezugslösung^a µg/l
Bezugslösung 3	2,0 ml	0,1 ml	2,0
Nullwertlösung	—	0,1 ml	—
^a Die Konzentrationsniveaus von Arsen, Selen und Zink sind zehn Mal höher.			

6 Gerät

6.1 Allgemeines

Alle Einrichtungen und Hilfsmittel, die direkt mit der Probe und den eingesetzten Lösungen in Berührung kommen, müssen zur Minimierung des Blindwertes sorgfältig nach EN 13804 vorbehandelt/gereinigt werden.

Es wird empfohlen, nur Gefäße aus Quarzglas, Perfluoralkoxyalkan (PFA), Perfluorethylenpropylen (FEP) oder Polypropylen zu verwenden. Dabei muss sichergestellt werden, dass die Gefäßwerkstoffe nicht die zu bestimmenden Elemente abgeben oder aufnehmen, damit die Untersuchungsergebnisse dadurch nicht verfälscht werden können.

6.2 ICP-MS

Das Massenspektrometer muss ein induktiv gekoppeltes Argonplasma, ein Probenzuführungs- und Zerstäubungssystem sowie eine Gerätesteuerungs- und Auswerteeinheit beinhalten. Um Störungen bei der Bestimmung der Atommasse aller in diesem Verfahren aufgeführten Elemente zu vermeiden, ist es notwendig, dass ein Massenspektrometer verwendet wird, das eine Beseitigung bzw. Minimierung von Störungen ermöglicht (z. B. Reaktions- und/oder Kollisionszelle, Tandem-MS, Auflösung über 4 000 m/z).

7 Probenahme

Das Probenahmeverfahren ist kein Bestandteil des in dieser amtlichen Methode festgelegten Untersuchungsverfahrens.

Die Probenahme muss so durchgeführt werden, dass keine Kontaminationen mit oder Verluste an den Analyten erfolgen.

8 Durchführung

8.1 Aufschluss

Die Probe wird mit Salpetersäure, bei Lebensmitteln mit geringem Wassergehalt unter vorherigem Zusatz von Wasser, mit dem EN 13805 beschriebenen Druckaufschlussverfahren mineralisiert.

Nach Abklingen der durch die Salpetersäure verursachten Spontanreaktion mit der Probenmatrix wird das Aufschlussgefäß verschlossen und der Druckaufschluss gestartet.

Die Aufschlussbedingungen richten sich nach den Angaben des Geräteherstellers, der Reaktivität der Probe, der größten Druckstabilität der Aufschlussgefäße und der erreichten Temperatur.

ANMERKUNG Je nach natürlichem Chloridgehalt der Proben könnte die Gewinnung von Silber beeinträchtigt sein. Deshalb könnte sich die Zugabe von Salzsäure als nützlich erweisen. Bei der Verwendung von HCl könnten außerdem zusätzliche Störungen auftreten.

Die nach dem Druckaufschluss erhaltene Aufschlusslösung wird auf ein definiertes Volumen, z. B. 20 ml, aufgefüllt. Sie kann für die nachfolgenden Elementbestimmungen direkt oder nach Verdünnung eingesetzt werden. Um die Signalunterdrückung zu minimieren, wird eine Verdünnung um einen Faktor von zehn, aber mindestens von 2,5 empfohlen. In allen Probenmesslösungen muss eine vergleichbare Konzentration an Säure und exakt die gleiche Konzentration an internem Standard vorhanden sein wie in den Bezugslösungen.

8.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

8.2.1 ICP-MS-Arbeitsbedingungen

Das Gerät wird entsprechend den Herstellerangaben eingestellt und das Plasma gezündet. Nach ausreichendem Aufwärmen und Stabilisieren des Gerätes (etwa 20 min bis 30 min) werden die Einstellungen optimiert.

Die Geräteeinstellungen sind so zu wählen, dass nicht nur eine hohe Empfindlichkeit, sondern auch ein geringer Anteil an Molekülionenstörungen (z. B. Oxidrate, doppelt geladene Ionen) gegeben ist.

Hierzu wird eine Optimierungslösung gemessen, die z. B. Mg, Rh, Pb und Ce ($\rho = 10 \mu\text{g/l}$) enthält. Die Bildungsrate von Oxiden und von doppelt geladenen Ionen sollte je nach Empfehlung des Geräteherstellers z. B. kleiner als 3 % sein.

Wird eine Kollisions- oder Reaktionszelle verwendet, um Störungen durch mehratomige Ionen zu verringern, sollte die Fließrate des Zellgases/der Zellgase unter Berücksichtigung der Matrix optimiert werden. Bei der Optimierung müssen die Empfehlungen des Geräteherstellers beachtet werden. Darüber hinaus müssen bei der Verwendung von Zellgasen diese auch auf mindestens einen internen Standard angewendet werden und die Korrektur muss mit diesem internen Standard durchgeführt werden.

Werden unterschiedliche Auflösungen¹ des Massenspektrometers verwendet, so muss für jede der gewählten Auflösungen eine Justierung der Massenfenster erfolgen, um sicherzustellen dass sich das zu bestimmende Isotop zentral im Fenster befindet. In jeder Auflösungsstufe muss mindestens ein interner Standard gemessen werden.

Handelsübliche Massenspektrometer verwenden häufig verschiedene Detektoren oder unterschiedliche Detektorbetriebsarten, um einen größeren linearen Konzentrationsbereich abzudecken. In solchen Fällen muss geräteseitig sichergestellt sein, dass der Empfindlichkeitsübergang der Detektoren bzw. Betriebsarten kontinuierlich und ohne Sprung verläuft.

8.2.2 Bestimmung mit ICP-MS

Nach der Optimierung des Gerätes werden die Messungen gestartet. Für die Bestimmung der zu untersuchenden Elemente werden die Isotope in der Anhang A empfohlen. Grundsätzlich sollten nur Isotope ausgewählt werden, die nicht anfällig für Störungen sind. Zur Beseitigung von Störungen sollten Gerätesysteme verwendet werden, die mit Kollisions- bzw. Reaktionszellen oder mit höherer physikalischer Auflösung arbeiten können. Sind solche Korrekturen nicht möglich, können die Störungen auch durch den Einsatz von Korrekturgleichungen verringert werden. Es ist ratsam, zur Plausibilitätskontrolle jeweils parallel die nicht korrigierten Signale zu messen.

Dabei müssen die in Anhang A angegebenen Störungen beachtet werden.

¹ Spezifischer Spektrometerwert: Auflösung = $m/(\Delta m)$. Diese Information dient zur Unterrichtung der Nutzer dieses Dokuments.

Die Nullwertlösung (5.6.5) und die Bezugslösungen (5.6) werden gemessen und eine Kalibrierkurve aus den Zählraten (Anzahl/s) und Konzentrationen erstellt. Bei komplexen Matrices und hoher Gesamtsalzkonzentration kann die Anwendung des Standard-Additionsverfahrens vorteilhaft sein.

Der lineare Bereich der Kalibrierfunktion muss ermittelt und regelmäßig überprüft werden.

Die Probenmesslösung wird angesaugt und gemessen. Es wird empfohlen, nur verdünnte Probenlösungen zu messen (siehe 8.1). Bei der Herstellung von Verdünnungen muss darauf geachtet werden, dass die verdünnten Probenmesslösungen die gleiche Konzentration an Säuren und internem Standard wie die ursprünglichen Probenmesslösungen bzw. die Bezugslösungen aufweisen. Der interne Standard kann über einen separaten Kanal der Schlauchpumpe über ein Y-Stück mit der Probenmesslösung vermischt und anschließend zerstäubt werden. Die Probenmess- und Bezugslösungen werden in diesem Fall vorher nicht mit internem Standard versetzt. Bei dieser Vorgehensweise muss auf eine ausreichende Vermischung der Lösungen auf dem Weg zum Zerstäuber und eine konstante Pumprate für beide Kanäle geachtet werden.

Die ermittelte Zählrate wird über die Kalibrierkurve in Konzentrationseinheiten umgerechnet.

Je nach Matrixeinflüssen könnte sich bei einzelnen Probenmesslösungen die Zählrate von internen Standards gegenüber der von reinen Bezugslösungen verringern oder erhöhen.

Ist die Zählrate der internen Standards um mehr als 20 % verringert, sollte eine stärkere Verdünnung der Aufschlusslösung hergestellt werden. Um mögliche Störeinflüsse auf die gemessenen Elementgehalte in den Probenmesslösungen zu erkennen, wird die Messung verschiedener Verdünnungen der Aufschlusslösung grundsätzlich empfohlen.

Bei einer Erhöhung der Zählrate von internen Standards um mehr als 20 % sollte ebenfalls die Ursache ermittelt werden. Kontinuierliche Intensitätsänderungen treten z. B. bei Ablagerungen auf den Lochblenden auf. Bei Erhöhung der Zählrate sollte auch geprüft werden, ob der interne Standard nicht bereits in der Probe enthalten war.

Matrixeinflüsse durch große Mengen an Salzen (üblicherweise größer als 0,1 %) in der Probenmesslösung können z. B. im Lochblendensystem verstärkt zu Ablagerungen führen und sogenannte Memory-Effekte im Probeneinführungssystem verursachen. Bei Proben mit hohen Elementkonzentrationen muss deshalb auf ausreichendes Spülen geachtet werden, bevor die nächste Probenmesslösung analysiert wird. Das Spülverhalten kann mit Nullwertlösung (5.6.5) kontrolliert werden.

Die Konstanz der Kalibrierfunktion muss in ausreichenden Abständen (z. B. nach zehn Proben) durch Messung einer Bezugslösung kontrolliert werden. Gegebenenfalls muss das System nachkalibriert werden.

8.3 Qualitätskontrolle der Analyse

Zur Qualitätskontrolle müssen parallel zu jeder Messserie Kontrollproben mit zuverlässig bekannten Gehalten an den zu bestimmenden Elementen analysiert werden. Dabei müssen alle Verfahrensschritte, beginnend mit dem Aufschluss, einbezogen werden. Ebenso sind für jede Aufschlussserie unter Einbeziehung aller Verfahrensschritte Blindwertlösungen herzustellen und zu messen.

Es wird empfohlen, ein zertifiziertes Referenzmaterial zu verwenden, das in Bezug auf Matrix und Konzentrationsbereich mit der Probe vergleichbar ist und ein geringes Unsicherheitsintervall aufweist.

9 Evaluierung

9.1 Berechnung der Elementgehalte in Lebensmitteln

Der Gehalt ω wird für jedes Element als Massenanteil in Milligramm je Kilogramm [Gleichung (1)] bzw. je Liter [Gleichung (2)] der Probe berechnet:

$$\omega = \frac{a \times V \times F}{1\,000 \times m} \quad (1)$$

$$\omega = \frac{a \times V \times F}{1\,000 \times v} \quad (2)$$

Dabei ist

- a der Elementgehalt in der Probenmesslösung in Mikrogramm je Liter;
- V das Volumen der Probenmesslösung nach dem Aufschluss, in Milliliter;
- F der Verdünnungsfaktor der Probenmesslösung;
- m die Probeneinwaage in Gramm;
- v das Probenvolumen in Milliliter.

Weitere zur Umrechnung der Einheiten notwendige 1 000er-Faktoren als die oben dargestellten wurden in den beiden Gleichungen gegeneinander gekürzt (für eine ausführlichere Darstellung siehe Beispielberechnung zur Bestimmungsgrenze in 9.2).

Eine Subtraktion des Blindwertes wird nicht empfohlen. Bei Kontaminationen, die sich auf die Gehalte in den Aufschlusslösungen auswirken, muss die gesamte Serie grundsätzlich verworfen werden. Vor Beginn einer neuen Aufschlussserie muss die Quelle der Kontamination ermittelt und deren Ursache beseitigt werden.

9.2 Bestimmungsgrenzen

Für jedes Element muss die Bestimmungsgrenze berechnet werden. Sie ist laborspezifisch und hängt von folgenden Faktoren ab:

- a) Verfahren zur Berechnung der Bestimmungsgrenze;
- b) Lebensmittelmatrix und Wassergehalt des Lebensmittels;
- c) Probeneinwaage und Probenvolumen;
- d) Volumen der Probenmesslösung nach dem Aufschluss;
- e) Gefäßmaterialien;
- f) Reinheit der Chemikalien;
- g) ICP-MS-Gerät;
- h) Arbeitsweise;
- i) Laborumgebung.

Die Berechnung der Bestimmungsgrenze in Lebensmitteln erfolgt nach den in 9.1 angegebenen Gleichungen. Für a wird der bei der Ermittlung der Bestimmungsgrenze erhaltene Elementgehalt in Mikrogramm je Liter Probenmesslösung eingesetzt. Als Verdünnungsfaktor gilt der Faktor, mit dem jede Probe routinemäßig mindestens verdünnt wird, z. B. 10. Stärkere Verdünnungen, die wegen zu hoher Gehalte in den Proben notwendig sind, gehen nicht in die Berechnung der Bestimmungsgrenze ein. Stärkere Verdünnungen, die wegen Matrixeinflüssen erforderlich werden, müssen bei der Berechnung der Bestimmungsgrenze berücksichtigt werden.

Berechnungsbeispiel für die Bestimmungsgrenze von Blei in Milch in mg/kg:

Beispielwerte:	Ermittelte Bestimmungsgrenze a :	0,05 µg/l Probenmesslösung
	Volumen der Aufschlusslösung V :	20 ml
	Verdünnungsfaktor F :	10
	Probeneinwaage m :	2 g

Berechnung durch Einsetzen der Beispielwerte mit ihren Einheiten in die Gleichung nach 9.1 [Gleichung (1)]:

$$\omega = \frac{0,05 \mu\text{g/l} \times 20 \text{ ml} \times 10}{1\,000 \times 2 \text{ g}} = 0,005 \text{ mg/kg}$$

Ausführliche Darstellung der Berechnung, aus der die Einheitenumrechnung ersichtlich ist:

$$\omega = \frac{0,05 \mu\text{g} \times 20 \text{ ml} \times 10 \times 1 \text{ l} \times 1 \text{ mg} \times 1\,000 \text{ g}}{1 \text{ l} \times 2 \text{ g} \times 1\,000 \text{ ml} \times 1\,000 \mu\text{g} \times 1 \text{ kg}} = 0,005 \text{ mg/kg}$$

9.3 Zuverlässigkeit des Verfahrens

Das vorliegende Verfahren wurde in einem Ringversuch (im Jahr 2017) mit 18 teilnehmenden Laboren geprüft.

Es wurden insgesamt elf Proben mit zehn unterschiedlichen Matrices (Banane, Kakaopulver, Weizennudeln, Johannisbeernektar, Milchpulver, Auster, Sellerie, Katzenhaileber, Leber, Grünkohl) mit jeweils unterschiedlichen Gehalten an den einzelnen Elementen verwendet.

Bei zwei dieser elf Proben handelte es sich um das identische Probenmaterial Weizennudeln. Jeder quantitative Wert eines Labors ergibt sich aus einer Doppelbestimmung oder, im Fall von Weizennudeln (Doppelblindwert), aus einer Vierfachbestimmung.

10 Präzision

10.1 Allgemeines

Einzelheiten zum Ringversuch zur Präzision der Verfahren sind in Anhang B zusammengefasst. Die aus diesem Versuch abgeleiteten Werte sind möglicherweise nicht auf andere als die in Anhang B angegebenen Konzentrationsbereiche und Matrices anwendbar.

10.2 Wiederholpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei voneinander unabhängigen einzelnen Untersuchungsergebnissen, die unter Anwendung desselben Verfahrens an identischem Untersuchungsmaterial im selben Labor durch denselben Bearbeiter mit derselben Geräteausrüstung in kurzen Zeitabständen erhalten wurden, wird in weniger als 5 % der Fälle die in Tabelle 3 aufgeführten Werte von r überschreiten.

10.3 Vergleichspräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Untersuchungsergebnissen, die unter Anwendung desselben Verfahrens an identischem Untersuchungsmaterial in verschiedenen Laboren von verschiedenen Bearbeitern mit unterschiedlicher Geräteausrüstung erhalten wurden, wird in weniger als 5 % der Fälle die in Tabelle 3 aufgeführten Werte von R überschreiten.

Tabelle 3 — Präzisionsdaten

Elemente/Probe	$\bar{x}$ mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Arsen			
Banane	0,017 4 ± 0,002 3	0,002 7	0,012 7
Kakao	0,140 ± 0,005	0,023	0,032
Leber	0,147 ± 0,006	0,021	0,035
Sellerie	0,192 ± 0,008	0,019	0,048
Weizennudeln 1	0,234 ± 0,012	0,024	0,070
Weizennudeln 2	0,230 ± 0,009	0,029	0,054
Johannisbeernektar	0,404 ± 0,019	0,031	0,109
Grünkohl	0,415 ± 0,021	0,070	0,126
Auster	7,95 ± 0,13	0,68	0,87
Katzenhaileber	36,6 ± 0,9	2,2	5,4
Cadmium			
Banane	0,005 54 ± 0,000 34	0,002 11	0,002 45
Milchpulver	0,011 5 ± 0,000 9	0,005 3	0,006 5
Leber	0,049 9 ± 0,001 2	0,008 1	0,009 0
Grünkohl	0,106 ± 0,003	0,009	0,018
Weizennudeln 1	0,116 ± 0,003	0,016	0,020
Weizennudeln 2	0,120 ± 0,003	0,009	0,016
Kakao	0,356 ± 0,008	0,027	0,051
Sellerie	0,696 ± 0,013	0,051	0,083
Johannisbeernektar	1,02 ± 0,02	0,05	0,15
Auster	2,65 ± 0,05	0,13	0,30
Katzenhaileber	15,2 ± 0,4	0,7	2,5
Chrom			
Johannisbeernektar	0,052 2 ± 0,004 0	0,005 0	0,023 2
Banane	0,164 ± 0,019	0,052	0,118
Auster	0,409 ± 0,019	0,060	0,113
Grünkohl	1,15 ± 0,07	0,09	0,43
Weizennudeln 1	1,26 ± 0,15	0,46	0,95
Weizennudeln 2	1,21 ± 0,11	0,54	0,76
Sellerie	1,62 ± 0,05	0,28	0,36
Katzenhaileber	2,54 ± 0,16	0,44	1,02
Kakao	5,71 ± 0,17	0,70	1,11
Kobalt			
Banane	0,028 3 ± 0,000 8	0,002 4	0,005 0
Leber	0,055 8 ± 0,002 1	0,008 2	0,013 6
Sellerie	0,157 ± 0,005	0,014	0,030

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Elemente/Probe	$\bar{x}$ mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Grünkohl	0,191 ± 0,011	0,014	0,062
Katzenhaileber	0,291 ± 0,008	0,021	0,047
Auster	0,381 ± 0,010	0,030	0,061
Johannisbeernektar	0,512 ± 0,012	0,017	0,066
Kakao	1,71 ± 0,03	0,10	0,21
Weizennudeln 1	7,33 ± 0,33	0,70	2,03
Weizennudeln 2	7,49 ± 0,23	0,70	1,36
Kupfer			
Banane	0,710 ± 0,022	0,052	0,137
Milchpulver	1,07 ± 0,03	0,18	0,23
Weizennudeln 1	2,68 ± 0,10	0,47	0,68
Weizennudeln 2	2,69 ± 0,11	0,22	0,65
Johannisbeernektar	6,08 ± 0,22	0,22	1,29
Sellerie	7,13 ± 0,21	0,52	1,28
Grünkohl	15,2 ± 0,5	1,6	2,9
Leber	29,8 ± 0,7	3,5	4,6
Katzenhaileber	37,6 ± 1,3	3,0	7,9
Kakao	43,9 ± 0,7	2,8	4,5
Auster	74,0 ± 2,0	4,3	12,0
Blei			
Leber	0,003 71 ± 0,000 60	0,000 63	0,002 70
Milchpulver	0,018 2 ± 0,002 3	0,004 0	0,012 7
Banane	0,021 9 ± 0,001 5	0,001 8	0,008 1
Johannisbeernektar	0,058 6 ± 0,003 3	0,003 1	0,019 4
Katzenhaileber	0,172 ± 0,009	0,041	0,062
Weizennudeln 1	0,200 ± 0,007	0,011	0,040
Weizennudeln 2	0,203 ± 0,008	0,015	0,050
Auster	0,305 ± 0,012	0,029	0,075
Grünkohl	0,339 ± 0,018	0,024	0,105
Sellerie	0,435 ± 0,017	0,038	0,107
Kakao	0,577 6 ± 0,021 0	0,041 7	0,127 9
Mangan			
Milchpulver	0,306 ± 0,014	0,051	0,093
Leber	1,91 ± 0,05	0,18	0,33
Banane	4,87 ± 0,08	0,26	0,50
Johannisbeernektar	6,22 ± 0,14	0,29	0,84
Weizennudeln 1	8,61 ± 0,23	0,57	1,40

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Elemente/Probe	$\bar{x}$ mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Weizennudeln 2	8,57 ± 0,23	0,40	1,37
Katzenhaileber	9,67 ± 0,24	0,75	1,51
Auster	19,2 ± 0,4	1,0	2,6
Sellerie	33,2 ± 1,0	2,8	6,5
Kakao	50,3 ± 1,3	3,3	7,9
Grünkohl	73,5 ± 2,5	6,5	14,7
Molybdän			
Banane	0,048 0 ± 0,002 1	0,006 7	0,013 1
Johannisbeernektar	0,131 ± 0,003	0,010	0,018
Auster	0,188 ± 0,008	0,031	0,053
Weizennudeln 1	0,297 ± 0,020	0,111	0,143
Weizennudeln 2	0,281 ± 0,016	0,046	0,097
Milchpulver	0,360 ± 0,012	0,033	0,069
Sellerie	0,476 ± 0,018	0,039	0,109
Kakao	0,488 ± 0,017	0,035	0,101
Leber	1,51 ± 0,04	0,11	0,26
Katzenhaileber	1,57 ± 0,05	0,15	0,32
Grünkohl	1,88 ± 0,06	0,11	0,36
Nickel			
Banane	0,110 ± 0,010	0,021	0,060
Johannisbeernektar	0,620 ± 0,015	0,045	0,090
Auster	1,05 ± 0,03	0,11	0,20
Sellerie	1,32 ± 0,02	0,14	0,15
Katzenhaileber	1,82 ± 0,10	0,46	0,69
Weizennudeln 1	2,53 ± 0,06	0,45	0,45
Weizennudeln 2	2,55 ± 0,06	0,54	0,54
Grünkohl	2,92 ± 0,07	0,36	0,51
Kakao	11,0 ± 0,2	0,8	1,5
Selen			
Banane	0,054 0 ± 0,006 9	0,019 9	0,039 0
Kakao	0,171 ± 0,019	0,025	0,099
Milchpulver	0,192 ± 0,014	0,039	0,072
Johannisbeernektar	0,391 ± 0,020	0,043	0,112
Weizennudeln 1	0,446 ± 0,026	0,093	0,154
Weizennudeln 2	0,461 ± 0,031	0,082	0,180
Grünkohl	0,484 ± 0,025	0,084	0,144
Leber	0,601 ± 0,031	0,087	0,180

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Elemente/Probe	$\bar{x}$ mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Sellerie	0,643 ± 0,032	0,110	0,186
Auster	2,25 ± 0,11	0,23	0,61
Katzenhaileber	8,70 ± 0,40	0,91	2,33
Silber			
Banane	0,010 7 ± 0,000 5	0,001 7	0,003 1
Johannisbeernektar	0,027 5 ± 0,001 8	0,002 3	0,010 1
Sellerie	0,057 3 ± 0,001 2	0,003 1	0,006 8
Weizennudeln 1	0,111 ± 0,004	0,010	0,024
Weizennudeln 2	0,112 ± 0,004	0,009	0,023
Kakao	0,184 ± 0,007	0,013	0,038
Leber	0,275 ± 0,006	0,013	0,035
Auster	0,652 ± 0,020	0,030	0,110
Katzenhaileber	1,98 ± 0,09	0,13	0,49
Thallium			
Auster	0,004 7 ± 0,000 7	0,001 0	0,003 4
Banane	0,007 55 ± 0,000 29	0,000 55	0,001 65
Johannisbeernektar	0,010 2 ± 0,000 4	0,000 6	0,002 1
Katzenhaileber	0,013 2 ± 0,000 8	0,003 0	0,005 1
Kakao	0,029 8 ± 0,001 3	0,002 9	0,007 6
Weizennudeln 1	0,057 4 ± 0,002 1	0,005 9	0,012 8
Weizennudeln 2	0,058 0 ± 0,002 5	0,009 1	0,015 9
Grünkohl	0,070 5 ± 0,004 0	0,007 4	0,024 2
Leber	0,072 5 ± 0,002 0	0,004 9	0,012 2
Sellerie	0,125 ± 0,005	0,011	0,032
Uran			
Grünkohl	0,002 93 ± 0,000 32	0,000 84	0,001 61
Banane	0,007 79 ± 0,00041	0,001 23	0,002 44
Leber	0,014 3 ± 0,000 6	0,001 4	0,003 2
Johannisbeernektar	0,019 8 ± 0,001 5	0,001 5	0,007 7
Sellerie	0,040 ± 0,001 8	0,004 1	0,010 6
Weizennudeln 1	0,075 6 ± 0,002 6	0,007 9	0,015 5
Weizennudeln 2	0,076 4 ± 0,002 5	0,003 8	0,013 8
Katzenhaileber	0,086 1 ± 0,004 0	0,008 2	0,023 4
Kakao	0,102 ± 0,004	0,013	0,024
Auster	0,264 ± 0,008	0,013	0,044
Zink			
Banane	1,75 ± 0,11	0,24	0,70

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Elemente/Probe	$\bar{x}$ mg/kg	r mg/kg	R mg/kg
Weizennudeln 1	9,55 ± 0,34	0,82	2,10
Weizennudeln 2	9,67 ± 0,37	1,22	2,29
Grünkohl	21,9 ± 0,8	2,3	5,2
Sellerie	30,0 ± 1,3	2,1	7,4
Milchpulver	45,9 ± 1,1	2,2	6,1
Leber	58,0 ± 1,6	5,2	10,3
Kakao	74,0 ± 2,1	5,0	13,2
Johannisbeernektar	80,9 ± 3,7	2,7	21,4
Katzenhaileber	118,8 ± 3,9	9,8	23,9
Auster	1582 ± 58	87	349

11 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens folgende Angaben enthalten:

- a) alle Informationen, die für die vollständige Identifizierung der Probe notwendig sind;
- b) das angewendete Verfahren unter Verweisung auf dieses Dokument einschließlich des Jahres seiner Veröffentlichung;
- c) die Ergebnisse und die Einheiten, in denen sie angegeben werden;
- d) das Datum des Probenahmeverfahrens (wenn bekannt);
- e) das Datum, an dem die Analyse abgeschlossen wurde;
- f) alle Einzelheiten zur Vorgehensweise, die nicht in diesem Dokument festgelegt sind oder als optional betrachtet werden, zusammen mit den Einzelheiten zu jeglichen Vorkommnissen während der Durchführung des Verfahrens, die die Prüfergebnisse beeinflusst haben könnten.

12 Erläuterungen und Hinweise

Diese amtliche Methode wurde von der Arbeitsgruppe „Elementanalytik“ des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit zur Durchführung des § 64 des Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB) erarbeitet und im Ringversuch mit insgesamt 18 Teilnehmern geprüft (siehe Anhang B).

Die Messung und Überprüfung von möglichen Störeinflüssen erfolgte durch die Arbeitsgruppe „Elemente und Elementspezies“ der Lebensmittelchemischen Gesellschaft der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) (siehe Anhang A).

**Anhang A
(normativ)**

Mögliche spektrale Störungen von empfohlenen Isotopen

Bei einigen Elementen wurde der Einfluss von Störungen mit Matrixlösungen in verschiedenen Laboren und mit verschiedenen ICP-MS-Geräten untersucht. Dazu wurden zwei Matrixlösungen gemessen, die simulierte Aufschlüsse darstellten (13 % Salpetersäure nach 5.1) und Konzentrationen an Elementen enthielten, wie sie bei Lebensmitteln als Matrix vorkommen können. Eine Lösung enthielt 500 mg Calcium/l, 200 mg Magnesium/l, 500 mg Kalium/l, 1 000 mg Natrium/l, 1 400 mg Chlorid/l als Salzsäure und 3,3 % Kohlenstoff. Die andere Lösung enthielt 300 mg Phosphor/l, 200 mg Schwefel/l, 200 mg Fluor/l, 800 mg Kalium/l, 1 100 mg Chlorid/l als Salzsäure und 2,8 % Kohlenstoff. Diese Lösungen wurden verdünnt gemessen (siehe 8.1).

In der rechten Spalte der Tabelle A.1 sind Beobachtungen angegeben, die aus den Untersuchungen mit simulierten Matrixlösungen resultieren. Für eine ausführlichere Darstellung potentieller Störungen wird auf die Literaturhinweise verwiesen.

Eine Vielzahl von Störungen können bei der ICP-MS-Bestimmung von Arsen und Selen auftreten (siehe auch Tabelle A.1), die nicht in allen Fällen beseitigt werden können. Probleme treten insbesondere bei niedrigen Gehalten auf.

Tabelle A.1 — Potentielle spektrale Störungen für die empfohlenen Isotope der bestimmten Elemente

Element	Masse m/z	Isotopen- häufigkeit %	Störungen durch Isobare	Mögliche Störungen durch mehratomige Ionen bei einem Auflösungsvermögen von 300	Beseitigung der Störung durch ein Auflösungs- vermögen von mindestens	Beobachtungen aus Prüfung mit stimulierten Matrixlösungen
Cr	52	83,8		$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ca}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$	4 000	Korrektur erforderlich
	53	9,5		$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{13}\text{C}^+$, $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$	4 000	Korrektur erforderlich
Mn	55	100		$^{40}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$, $^{38}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$, $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{14}\text{NH}^+$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$	4 000	Störungen können auftreten. Der Störeinfluss muss untersucht werden, ggf. sind Korrekturen erforderlich.
Ni	60	26,2		$^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$, $^{24}\text{Mg}^{36}\text{Ar}^+$	4 000	Der Störeinfluss muss untersucht werden, ggf. sind Korrekturen erforderlich. Bei Nickel-Lochblenden ist ein erhöhter Hintergrund möglich.
	62	3,7		$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+$	10 000 4 000	
Co	59	100		$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$, $^{23}\text{Na}^{36}\text{Ar}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+$, $^{40}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$	4 000	Störeinfluss bei hohem Ca-Gehalt in der Aufschlusslösung

Tabelle A.1 (fortgesetzt)

Element	Masse m/z	Isotopen- häufigkeit %	Störungen durch Isobare	Mögliche Störungen durch mehratomige Ionen bei einem Auflösungsvermögen von 300	Beseitigung der Störung durch ein Auflösungs- vermögen von mindestens	Beobachtungen aus Prüfung mit stimulierten Matrixlösungen
Cu	63	69,1		$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	4 000	Bei Messung geringer Cu-Konzentrationen wird Korrektur empfohlen.
	65	30,9		$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$, $^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}_2\text{H}^+$	10 000	
Zn	66	27,8		$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{33}\text{S}_2^+$	10 000	Der Störeinfluss muss untersucht werden, ggf. sind Korrekturen erforderlich.
	68	18,6		$^{36}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$, $^{34}\text{S}_2^+$	10 000	
				$^{136}\text{Ba}^{2+}$	>> 10 000	
As	75	100		$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}_2^+$, $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$, $^{57}\text{Fe}^{18}\text{O}^+$, $^{58}\text{Fe}^{17}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$, $^{63}\text{Cu}^{12}\text{C}^+$, $^{12}\text{C}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$	10 000	Korrektur erforderlich! Eine Beseitigung der Störungen ist nicht in allen Fällen möglich. Abhängig vom Rest-C- Gehalt in der Auf- schlusslösung können Überbefunde auftreten.
Se	77	7,6		$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$, $^{38}\text{Ar}_2\text{H}^+$, $^{65}\text{Cu}^{12}\text{C}^+$, $^{61}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$	10 000 >> 10 000	Signifikante Störungen vorhanden! Eine Korrektur und Störungsbeseitigung ist schwierig.
	78	23,5	Kr ⁺	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$, $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$, $^{66}\text{Zn}^{12}\text{C}^+$, $^{65}\text{Cu}^{13}\text{C}^+$	10 000	Potentielle Störungen durch doppelt geladene Seltene Erden möglich, z. B. $^{154}\text{Sm}^{++}$ auf ^{77}Se (insbesondere pflanzliche Matrix)
	80	49,6		$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	10 000	^{80}Se ist nur nach Störungsbeseitigung zugänglich.
Mo	95	15,9		$^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{55}\text{Mn}^{40}\text{Ar}^+$, $^{57}\text{Fe}^{38}\text{Ar}^+$	>> 10 000	Der Störeinfluss muss untersucht werden, ggf. sind Korrekturen erforderlich.
	98	24,1	Ru ⁺	$^{41}\text{K}_2^{16}\text{O}^+$, $^{58}\text{Fe}^{40}\text{Ar}^+$, $^{82}\text{Kr}^{16}\text{O}^+$	>> 10 000	
Ag	107	51,8		$^{67}\text{Zn}^{40}\text{Ar}^+$, $^{70}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$	10 000	Während der Matrix- Prüfung nicht untersucht
	109	48,2		$^{92}\text{Mo}^{17}\text{O}^+$, $^{74}\text{Se}^{35}\text{Cl}^+$	10 000	

Tabelle A.1 (fortgesetzt)

Element	Masse m/z	Isotopen- häufigkeit %	Störungen durch Isobare	Mögliche Störungen durch mehratomige Ionen bei einem Auflösungsvermögen von 300	Beseitigung der Störung durch ein Auflösungs- vermögen von mindestens	Beobachtungen aus Prüfung mit stimulierten Matrixlösungen
Cd	111	12,8	Sn ⁺	³⁹ K ₂ ¹⁶ O ₂ H ⁺ , ⁷⁵ As ³⁶ Ar ⁺ ⁹⁵ Mo ¹⁶ O ⁺	10 000 » 10 000	Je nach Isotop und Probenmatrix muss auf Mo- und Sn-Gehalte geachtet werden.
	112	24,1		⁹⁶ Mo ¹⁶ O ⁺ ⁴⁰ Ca ₂ ¹⁶ O ₂ ⁺ , ⁴⁰ Ar ₂ ¹⁶ O ₂ ⁺ , ⁷⁵ As ³⁷ Cl ⁺ , ⁷⁷ Se ³⁵ Cl ⁺	» 10 000 10 000	
	114	28,7	Sn ⁺	⁹⁸ Mo ¹⁶ O ⁺	» 10 000	
Tl	203	29,5		¹⁸⁷ Re ¹⁶ O ⁺	10 000	Bei Platin-Lochblenden und bei Anwesenheit von Seltenen Erden sind Störungen möglich.
	205	70,5		¹⁸⁷ Re ¹⁸ O ⁺ , ¹⁹² Pt ¹³ C ⁺	10 000	
Pb	206	24,1		¹⁰³ Rh ₂ ⁺ , ¹⁹⁴ Pt ¹² C ⁺	4 000	Bei Platin-Lochblenden sind Störungen möglich.
	207	22,1				
	208	52,4				
U	238	99,3		²⁰² Hg ³⁶ Ar ⁺	4 000	Während der Matrix- Prüfung nicht untersucht

Die Isotope ⁵⁸Ni und ⁶⁴Zn sind wegen isobarer Überlagerung durch Eisen bzw. Nickel nicht zur Bestimmung geeignet.

⁸²Se wird nicht empfohlen, da bei unterschiedlichen Lebensmittelmatrixes generell Überbefunde beobachtet wurden.

Tabelle A.2 — Empfohlene interne Standards und ihre potentiellen spektralen Störungen

Element	Masse m/z	Isotopenhäufigkeit %	Mögliche Störungen bei einem Auflösungsvermögen von 300	Beseitigung der Störung durch ein Auflösungsvermögen von mindestens
Rh	103	100	²⁰⁶ Pb ²⁺	4 000
			⁶³ Cu ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁶⁷ Zn ³⁶ Ar ⁺ , ⁸⁷ Sr ¹⁶ O ⁺ , ⁶⁸ Zn ³⁵ Cl ⁺	10 000
In	115	95,7	¹¹⁵ Sn ⁺ , ⁴⁰ Ca ⁴³ Ca ¹⁶ O ₂ ⁺	» 10 000
Lu	175	97,4	¹³⁵ Ba ⁴⁰ Ar ⁺	4 000
Re	187	62,6	¹⁸⁷ Os ⁺	» 10 000

Bei der Verwendung von Rhodium als internem Standard kann bei Rh-Konzentrationen größer als 100 µg/l eine Störung von Pb-206 auftreten. Bei der Verwendung von Rhenium könnte durch die Bildung von $^{187}\text{Re}^{16}\text{O}^+$ das Isotop Tl-203 gestört werden. Dies muss bei der Methodenentwicklung überprüft und beachtet werden.

Anhang B (informativ)

Präzisionsdaten

Das vorliegende Verfahren wurde in einem Ringversuch (im Jahr 2017) mit 18 teilnehmenden Laboren validiert. Die Labore verwendeten verschiedene Messgeräte und eine Vielzahl an Aufschlussmöglichkeiten, z. B. einschließlich der Verwendung von Salzsäure und Flusssäure. Zur Quantifizierung wurden sowohl externe Kalibrier- als auch Standardadditionsverfahren verwendet.

Es wurden insgesamt elf Proben mit zehn unterschiedlichen Matrices (Banane, Kakaopulver, Weizennudeln, Johannisbeernektar, Milchpulver, Auster, Sellerie, Katzenhaileber, Leber, Grünkohl) mit jeweils unterschiedlichen Gehalten an den einzelnen Elementen verwendet. Die Bananen-, Johannisbeernektar- und Leberproben wurden – zum Teil durch Aufstockung der interessanten Elemente – aus Proben des Einzelhandels hergestellt. Im Fall der Leberprobe wurde die gefrorene Leber mit nichtrostenden Stahlmessern homogenisiert, was zu einer inhomogenen Verunreinigung mit Chrom und Nickel führte. Diese Proben wurden gefroren verschickt, während andere Proben in Pulverform vorlagen. Drei zertifizierte Referenzmaterialien waren eingebunden: ERM BD150 Magermilchpulver, NIST SRM 1566b Austergewebe und NRC DOLT-5 Katzenhaileber. Zwei Materialien waren Referenzmaterialien aus vorherigen Eignungsprüfungsdurchgängen: Sellerie und Grünkohl. Kakao und Weizennudeln wurden durch Aufstockung und Homogenisierung frisch für den Versuch vorbereitet.

Bei zwei dieser elf Proben handelte es sich um das identische Probenmaterial Weizennudeln. Jeder quantitative Wert eines Labors ergibt sich aus einer Doppelbestimmung oder, im Fall von Weizennudeln (Doppelblindwert), aus einer Vierfachbestimmung.

In den nachfolgenden Tabellen sind die statistischen Kenngrößen für die geprüften Elemente und Lebensmittel dargestellt.

ANMERKUNG Der in den Tabellen angegebene HorRat-Wert wird als Quotient aus Vergleichstandardabweichung und Horwitz-Standardabweichung gebildet. Letztere wird für den korrigierten HorRat-Wert auf 22 % gekappt, da die Horwitz-Standardabweichung nur für Konzentrationen ab 0,120 mg/kg eine sinnvolle Schätzung der theoretisch zu erwartenden Vergleichstandardabweichung darstellt. Bei niedrigeren Konzentrationen wird eine korrigierte Horwitz-Standardabweichung herangezogen, welche 22 % der jeweiligen Konzentration entspricht[7].

- Entwurf -

Tabelle B.1 — Validierungsdaten für Arsen

Statistische Kenngröße	Probe 1 Banane	Probe 2 Kakao	Probe 3 Weizen- nudeln	Probe 4 Johannis- beernek- tar	Probe 5 Milchpul- ver ^a	Probe 6 Auster	Probe 7 Sellerie	Probe 8 Weizen- nudeln	Probe 9 Katzen- haileber	Probe 10 Leber	Probe 11 Grünkohl
Anzahl der teilnehmenden Labore	16	16	16	17	15	17	16	16	17	16	16
Anzahl Labore mit quantitativen Werten	15	16	16	17	0	17	16	16	17	16	16
Anzahl Ausreißerlabore	0	0	0	0	nicht auswert- bar	1	0	1	0	0	0
Anzahl Labore zur Ermittlung der Kenngrößen	15	16	16	17		16	16	15	17	16	16
Bezugswert (x_{Ref}) und/oder Sollwert aus Eignungsprüfung (PT) $\pm U$ (mg/kg)						(x_{Ref}) 7,65 $\pm 0,65$	(PT) 0,190 $\pm 0,005$		(x_{Ref}) 34,6 $\pm 2,4$		(PT) 0,409 $\pm 0,013$
Mittelwert	0,017 4	0,140	0,234	0,404		7,95	0,192	0,230	36,6	0,147	0,415
$\pm$ Vertrauensbereich (mg/kg)	$\pm 0,002 3$	$\pm 0,005$	$\pm 0,012$	$\pm 0,019$		$\pm 0,13$	$\pm 0,008$	$\pm 0,009$	$\pm 0,9$	$\pm 0,006$	$\pm 0,021$
Vergleichstandardabweichung s_R (mg/kg)	0,004 5	0,011	0,025	0,039		0,31	0,017	0,019	1,9	0,013	0,045
Relative Vergleichstandardabweichung $S_{R,\text{rel}}$	26,18 %	8,11 %	10,66 %	9,68 %		3,92 %	8,90 %	8,46 %	5,30 %	8,54 %	10,81 %
Vergleichsgrenze R (mg/kg)	0,012 7	0,032	0,070	0,109		0,87	0,048	0,054	5,4	0,035	0,126
Relative Vergleichsgrenze R_{rel}	73,32 %	22,71 %	29,84 %	27,10 %		10,99 %	24,92 %	23,69 %	14,83 %	23,90 %	30,27 %
Wiederholstandardabweichung s_r (mg/kg)	0,001 0	0,008	0,008	0,011		0,24	0,007	0,010	0,8	0,007	0,025
Relative Wiederholstandardabweichung $s_{r,\text{rel}}$	5,52 %	5,77 %	3,62 %	2,71 %		3,06 %	3,61 %	4,51 %	2,19 %	5,04 %	6,03 %
Wiederholgrenze r (mg/kg)	0,002 7	0,023	0,024	0,031		0,68	0,019	0,029	2,2	0,021	0,070
Relative Wiederholgrenze r_{rel}	15,45 %	16,16 %	10,13 %	7,59 %		8,58 %	10,11 %	12,64 %	6,12 %	14,10 %	16,89 %