

# HARMONISIERTE GRENZEN

## EU-Richtlinie für die Bestimmung von LOD und LOQ in der Kontaminantenanalytik



Wolfgang Brodacz

### Blanks und Pseudo-Blanks

Die harmonisierten Empfehlungen der EURLs für PAHs, Mykotoxine und Schwermetalle zur Ermittlung von LOD (Limit of Detection) basieren auf statistischen Betrachtungen der Variabilität von Wiederholanalysen. Die Verwendung von Blanks wird präferiert, sehr gering kontaminierte sog. Pseudo-Blanks (ideal  $\leq 1x$  bis max.  $5xLOD$ ) werden praxistauglich toleriert. Voraussetzungen sind Varianzhomogenität, ausreichende Linearität an der Bestimmungsgrenze und Wiederholmessungen, die unabhängig voneinander sein müssen. Für die 10 Wiederholanalysen sind mehrere ähnliche Matrizes erlaubt, die Einflüsse von eventuellen Unterschieden bei Extraktion, Clean up und Messung dürfen aber nicht durch „Poolen“ verloren gehen. Die resultierende Variabilität geht in Form der Standardabweichung in die Berechnung von LOD ein. Die Steigung  $b$  der Kalibrierkurve bezieht sich auf einen Konzentrationsbereich, dessen höchster Level maximal das Zehnfache des erwarteten LOD sein darf.

### Paired Observations

Bei ubiquitärer Verbreitung von Kontaminanten kann auf die „Paired Observations“-Variante ausgewichen werden. Dabei wird eine Reihe von Blanks für sich allein analysiert, und parallel dazu wird jeweils ein Aliquot der Blanks nach zusätzlicher Dotierung (mit einer konstanten Analytmenge) gemessen. Die Differenz der gekoppelten Signale zwischen einem dotierten Blank und dem korrespondierenden, reinen Blank geht dann als Messwert für eine einzelne Dotierung in die Statistik ein. Trotz doppeltem Aufwand, ergeben sich für Multimatrix-Methoden auch Vorteile. Bei Paired Observations dürfen nämlich auch unterschiedliche Probenmatrizes, die sich relativ ähnlich verhalten, gemeinsam eingesetzt werden. Die abgeleitete LOD und Bestimmungsgrenze gilt dann für diesen breiten Anwendungsbereich. Die unvermeidlichen Kontaminationen sollten möglichst klein und vergleichbar sein, da sie mit derselben Menge aufgestockt werden. Die Dotierung soll dem erwarteten LOD entsprechen und darf nicht höher sein als das Fünffache davon. Aus der Variabilität der Netto-Signale wird über die Standardabweichung und die Steigung der Kalibrierfunktion das LOD bestimmt.

### Kalibriergerade

Dieser Ansatz beruht auf Kalibrierkurven, die von repräsentativen Blanks bzw. Pseudo-Blanks stammen, welche äquidistant dotiert werden. Vier verschiedene Konzentrations-Levels mit einem Blank, d.h. 5 Niveaus werden je zweimal analysiert. Mit den 5 Doppelbestimmungen wird eine Kalibrierkurve mit (ungewichteter) linearer Regression erstellt, aus deren Kenndaten das LOD berechnet wird.

Vereinfachung ohne Aufarbeitungen: Wenn sichergestellt ist, dass keine Matrixeffekte u./od. Interferenzen auftreten, darf die Kalibrierkurve auch mit reinen Kalibrierstandards in Lösungsmitteln aufgebaut werden.

Das Leitdokument spezifiziert die Bestimmungsgrenze LOQ als das 3,3-fache von LOD.

Referenz:

Thomas Wenzl, Johannes Haedrich, Alexander Schaechtele, Piotr Robouch, Joerg Stroka: "Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food" 2016

[https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/lod\\_loq\\_guidance\\_document\\_food\\_contaminants\\_2016.pdf](https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/lod_loq_guidance_document_food_contaminants_2016.pdf)

