

# Blei – Vom Papyrus Ebers zum CERN – Teil 2

## Analytik

**Torsten Arndt und Karsten Stemmerich**

Bioscientia Institut für Medizinische Diagnostik GmbH, Konrad-Adenauer-Straße 17,  
55218 Ingelheim; torsten.arndt@bioscientia.de

---



Abb. 1. „Spektroskopie“ an einem Herbstmorgen in Koblenz am Rhein (Foto: 11/2025, T. Arndt).

Teil 1 unserer Übersicht [1] befasst sich mit der Chemie und den Erscheinungsformen von Blei und seinen Mineralien, mit der Gewinnung und der Verwendung von Blei, mit den natürlichen Bleiquellen und anthropogenen Bleiemitteln sowie mit der Bleiaufnahme über die Nahrung und das Trinkwasser. Wir wenden uns jetzt, die Methoden der Feststoffanalytik auslassend, der Analytik von Blei, insbesondere in Proben vom Menschen, zu. Hier waren lange nasschemische Methoden der Standard im klinischen und toxikologischen Labor, bevor sie durch atomspektrometrische Methoden abgelöst wurden.

Wir möchten einleitend daran erinnern: Blei ist ein in vielen chemischen und mineralogischen Erscheinungsformen vorliegender, natürlicher und ubiquitärer Bestandteil unserer Umwelt. Blei ist bei Anwendung genügend sensitiver Analyseverfahren immer und überall nachweisbar, mindestens in Form der natürlichen (geogenen) Hintergrundkonzentration (siehe [1]). Es besteht deshalb stets die Gefahr für falsch-hohe Analyseergebnisse durch Bleieintrag in das Untersuchungsgut, bei der Probennahme und während der Analyse. Schon frühe Arbeiten befassten sich mit der „Vermeidung von Fremdblei“, zum Beispiel in [2,3]. Im „Handbook on the Toxicology of Metals“ wird dies besonders akzentuiert formuliert [4]:

*“Regardless of the analytical method used, the issues of contamination and calibration are crucial for success in the determination of lead, especially at the low levels found in most biological samples. Contamination always occurs at all steps from sampling to determination. Thus, the question is not whether there is contamination, but how large it is and how much it varies between samples.”*

Falsch-hohen Messergebnissen durch Bleieintrag stehen falsch-niedrige durch Bleiverlust gegenüber, etwa durch Adsorption an den Laborgeräten, durch unvollständige Freisetzung des Bleies aus seinen Verbindungen, durch Bildung schwerlöslicher oder flüchtiger Substanzen. Eine optimale Probenvorbereitung ist deshalb auch hier wichtig für ein richtiges Analyseergebnis. Historisch betrachtet standen hierfür zwei prinzipielle Vorgehensweisen zur Verfügung: trockene Veraschung und nasser Aufschluss; beides auch als Mineralisation bezeichnet. [5]

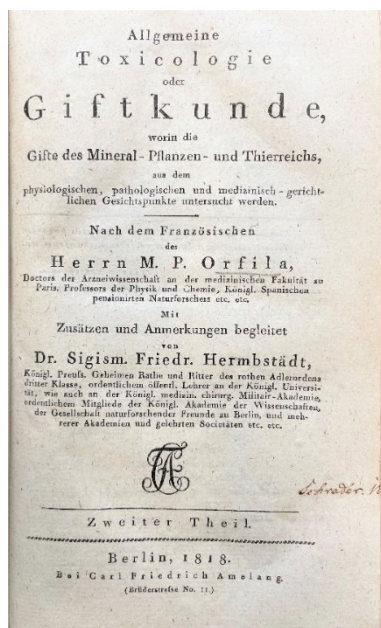
Moderne Methoden, insbesondere das induktiv gekoppelte Plasma (ICP), erreichen durch sehr hohe Aufschlusstemperaturen gewöhnlich eine vollständige Atomisierung und trotz erheblich vereinfachter Probenvorbereitung eine höhere Wiederfindung (und Sensitivität).

Alle nachfolgend vorgestellten historischen und heutigen Methoden messen den gesamten Bleigehalt einer biologischen Probe; Speziationsanalytik ist für Blei und seine Verbindungen derzeit noch nicht allgemein etabliert, bis auf wenige Ausnahmen, wie die Bestimmung verschiedener Bleiisotope und der (ehemaligen) Antiklopfmittel Tetraethyl- und Tetramethylblei.

## 1. Vorproben

Klassisch-chemische Nachweisverfahren wie **Flammenfärbung** sowie **Borax- und Phosphorsalzperle** liefern für Blei(verbindungen) keine aussagefähigen Ergebnisse. Die **Lötrohrprobe** ist nach [6] noch die beste „Blei-Vorprobe“. Hier werden alle Bleiverbindungen leicht reduziert. Es bildet sich ein Korn aus Bleimetall, oft mit einem gelben Oxidbeschlag. Aus der Lösung des Kornes in verdünnter  $\text{HNO}_3$  werden, nach Neutralisation mit Soda, mit  $\text{H}_2\text{S}$  schwarzes  $\text{PbS}$ , mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weißes  $\text{PbSO}_4$  und mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  gelbes  $\text{PbCrO}_4$  gefällt. [6]

Diese Vorproben waren lange Zeit die einzigen Methoden zum Nachweis einer Bleivergiftung. Oft ging es um den Nachweis von Blei aus Bleiacetat, das zum Beispiel zur „Verbesserung“ saurer Weine eingesetzt wurde<sup>1</sup> oder sich bei der Aufbewahrung von (essig)sauren Getränken und Speisen in (schlecht verzinnnten) Bleigefäßen gebildet hatte [2].



Hierzu wurden die flüssigen und die nach Veraschung in Lösung gebrachten festen Proben filtriert und den o. g. Fällungsreaktionen unterzogen. Orfila schreibt hierzu in der im Jahr 1818 erschienenen deutschen Übersetzung (Abb. 2) seiner „Allgemeine[n] Toxicologie oder Giftkunde...“ [2]: „Die Schwefelsäure [...] bewirkt darin einen sehr reichlichen Niederschlag von weißen schwefelsaurem Blei [ $\text{PbSO}_4$ ]; [...] selbst dann [...], wenn die Auflösung des essigsauren Bleies außerordentlich verdünnt war.“ Und weiter: „getrocknet und mit Kohle und Kali geglühet, wird [...] das freie Bleioxyd wieder hergestellt.“ (§755 in [2])

Zur Behandlung von flüssigen Proben mit Schwefelwasserstoff schreibt Orfila [2]: „Der Schwefelwasserstoff, gasförmig oder tropfbar und auch die auflöselichen Hydro-Sulfuren [...] schwärzen die Auflösung des essigsauren Bleies auf der Stelle und setzen ein schwarzes Schwefelblei [ $\text{PbS}$ ] ab...“ (§755 in [2])

Abb. 2. Titelblatt der deutschen Übersetzung (1818) der „Traité des poisons tirés des règnes...“ (1814) von Mathieu Joseph Bonaventur („M. P.“) Orfila (1787-1853), (Bibliothek und Foto: Torsten Arndt, Koblenz).

Orfila stellt in §776 aber auch fest [2]: „Man muß nie außer Acht lassen, daß die bloße Untersuchung mit Reagentien durchaus nicht hinreicht, die Gegenwart oder Abwesenheit der metallischen Gifte zu behaupten.“ Und weiter: „Wenn alle mit dem flüssigen Theile der ausgebrochenen Materien angestellten Versuche fruchtlos waren das Gift zu entdecken, so muß man die vorher getrockneten festen Theile mit Kali und Kohle [in einem Tiegel] glühen“ und wird „nach  $\frac{3}{4}$  Stunden [...] bei einer Rothglühhitze metallisches Blei bekommen...“ Hermbstädt, Übersetzer von Orfila, vermerkt in einer von ihm zu §776 eingefügten Fußnote: „Man gelangt nicht weniger leicht zum Zweck, wenn man [...] den trockenen Rückstand ausglühet, den verkohlten Rest mit Salpetersäure extrahiert, und dann die Auflösung auf Blei prüft.“

<sup>1</sup>Einen zweifelsfreien experimentellen Beleg für die Behauptung, dass Bleiacetat süß schmeckt, konnten wir nicht finden. Offenbar wurde aber auch Bleioxid zur „Weinverbesserung“ eingesetzt: Im „Handbuch der Gerichtlichen Chemie“ von 1869 ist hierzu zu lesen [7]: „Durch Bleioxid hat man [...] seit den ältesten Zeiten dem Wein die Säure entziehen wollen und dadurch denselben vergiftet.“ Der „Säurentzug“ beruhte wahrscheinlich auf der Ausfällung von praktisch wasserunlöslichem Bleitarrat. Bleiacetat könnte also direkt (Süßung) und indirekt (Entsäuerung) den Weingeschmack beeinflussen. Dass die Zugabe von Bleiverbindungen in einigen deutschsprachigen Gebieten mindestens schon gegen Ende des 18. Jahrhunderts verboten war, belegt die scharfe (und lesenswerte) Kritik von Samuel Hahnemann an der „Württembergischen Weinprobe“ [8].

## 2. Nasschemische Verfahren

**Hahnemannsche Weinprobe.**<sup>2</sup> Das nach Samuel Hahnemann (1755-1843) benannte Verfahren zum Bleinachweis in Wein wurde auch in der Toxikologie zur Untersuchung von Proben vom Menschen eingesetzt. Hermbstädt ergänzt in einer Fußnote zu §777 in Orfilas „Toxicologie“ [2]: „*Einer [!] der empfindlichsten Prüfungsmittel für das Blei im gelösten Zustande ist doch immer die Hahnemannsche Weinprobe, alle Bleisalze werden bestimmt dadurch angedeutet, wenn sie auch noch ungelöst in den ausgebrochenen Theilen enthalten seyn sollten.*“

**Bleiiodid-Methode.** James Bäumler, Gründungspräsident der Gesellschaft für Toxikologische und Forensische Chemie (GTFCh), kommentiert die Bleiiodid-Methode in der Festschrift zum 30-jährigen Bestehen der Fachgesellschaft im Jahr 2009 so [11]:



„*Betrachten wir die früheren Metallanalysen, so handelt es sich z. T. um recht abenteuerliche Verfahren. Fast einem Würfelspiel glich die Bleibestimmung in Blut*“. In der von ihm angewandten Methode wurden „*20 g Blut [...] zuerst mit Salpetersäure, anschliessend mit Wasserstoff-superoxid mineralisiert. Dies alles im offenen Kjeldahl-Kolben (alle 2 Jahre musste der Abzug neu gemauert werden!)*“. Bäumler fährt fort: „*Nach Auflösung des Rückstandes wurde das Blei mit Kaliumjodid als Bleijodid ausgefällt. Die durch die Flitter der gelblich glänzenden Kristalle [Abb. 3] entstandene Trübung konnte nephelometrisch ausgemessen werden. Die Stärke der Trübung war nicht allein von der Konzentration an Blei abhängig, sondern auch von der Matrix, der Temperatur und dem Salzgehalt usw.*“ [11]

Abb. 3. Fällung von Bleiiodid ( $\text{PbI}_2$ ) mit einer wässrigen Lösung von Kaliumiodid (KI). Abbildung aus: [www.seilnacht.com/Lexikon/82Blei.htm](http://www.seilnacht.com/Lexikon/82Blei.htm). Mit freundlicher Genehmigung vom 10.03.2022 von Thomas Seilnacht.

**Dithizon-Methode.** Diphenylthiocarbazon (Dithizon) bildet mit Metallionen, die in wässriger Lösung schwerlösliche Sulfide formen, Dithizonate. Diese geben, jeweils in einem bestimmten pH-Bereich, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform eine charakteristische Färbung. Bleiionen bilden „*bei pH 5-12, vollständig aber erst ab pH 7*“ und in Gegenwart von überschüssigem Cyanid und Citrat zur „*Maskierung einer Reihe von Elementen*“ Blei-Dithizon-Komplexe (Abb. 4). Diese lösen sich gut in Chloroform und färben dabei das ursprünglich grün getönte dithizonhaltige Lösungsmittel rot bis blau-rot. Um alles Blei einer biologischen Probe zu erfassen, muss diese mit Säure und in Hitze aufgeschlossen (verascht) werden. Trotzdem wurde Dithizon, nach dessen Entdeckung (ca. 1925) als „*Blei-Testreagenz*“, schnell zu dem „*häufigst gebrauchten Reagens in der Metallspurenanalyse*“ (alle Zitate aus [12]).

<sup>2</sup>Hahnemann entwickelte seine Weinprobe, weil bisherige Verfahren, insbesondere die „*Württembergische Weinprobe*“ [8] nicht hinreichend zwischen Blei und dem im Wein mglw. enthaltenen Eisen unterschieden. Dies führte wiederholt zu Fehlerurteilen betreffs der in Teilen des deutschsprachigen Raumes schon Ende des 18. Jahrhunderts verbotenen Behandlung von Wein mit Bleiverbindungen – weil Präzipitate schwarzer Eisenverbindungen als Bleisulfid fehlinterpretiert wurden [8,9].

Die „Hahnemannsche Weinprobe“ beruht auf einer Fällung von Schwermetallen als Sulfide mit Hilfe einer lagerstabilen Testlösung, dem „*Liquor probatorius fortior*“. Sie enthält ein mit „*Schwefelleberluft* [Schwefelwasserstoff] gesättigtes Wasser“ und eine hohe Konzentration an Weinsäure. Der Schwefelwasserstoff diente dazu, „*die Metalle geschwefelt (dunkelfarbig) zu fällen*“, die Weinsäure diente der Komplexbildung der Eisenionen in löslichen Eisen-Tartrat-Komplexen. Dadurch konnte „Eisen“ nicht durch den Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag (Eisensulfid) gefällt werden.

Neben Blei, als dem eigentlichen Zielanalyt, können mit diesem Reagenz auch Ionen von Kupfer, Zinn, Arsen, Quecksilber etc. als Sulfide gefällt werden. Dies war einerseits für die Weintestung auf Blei von untergeordneter Bedeutung, weil diese Metallionen üblicherweise nicht in relevanten Mengen in Wein vorkommen. Andererseits konnte das Reagenz dadurch auch eingesetzt werden „*zur Entdeckung der schädlichen Metalle, bey gerichtlich-arzneylichen Untersuchungen der des Bleyes, Kupfers, Arsens verdächtigen Weine, der Vergiftungen, der Quacksalberarzneyen u.s.w.*“, wobei auch hier „Eisen“ nach Hahnemann nicht interferierte. Alle Zitate aus [10].

Offenbar wandte auch Bäumler die Dithizon-Methode an. Er berichtet hierzu in der o. g. Festschrift [11]: „*Als Alternative [zur oben erwähnten Bleiiodid-Methode] bot sich [...] die Dithizonmethode an [...]. Die erhaltenen Bleiwerte im Blut lagen durchwegs zu hoch.*“

Um den aus heutiger Sicht unfassbar großen Aufwand für eine Bleibestimmung in Blut, Urin oder Stuhl mit der Dithizon-Methode zu dokumentieren, geben wir hier den Arbeitsablauf aus [12] in Fußnote 3 in ungekürzter Form wieder. Man beachte: Alle Reagenzien mussten bleifrei sein! Dazu wurden diese im Scheidetrichter solange fraktioniert mit dithizonhaltigem Chloroform ausgeschüttelt, bis dessen ursprüngliche grüne Färbung nicht mehr in die Farbe der roten Blei-Dithizon-Komplexe umschlug. Die bleihaltigen Chloroform-Phasen wurden jeweils abgetrennt und anschließend verworfen. Einige Reagenzien waren nur wenige Tage stabil und mussten stets neu angesetzt werden. Wegen der Gefahr von Bleiadsorption (Bleiverlust) an den Glaswandungen wurden verstärkt Geräte aus Quarzglas eingesetzt.<sup>3</sup>

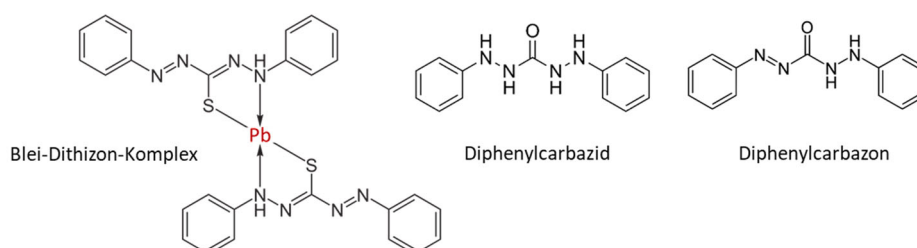


Abb. 4. Blei-Dithizon-Komplex (Grafik: <https://de.wikipedia.org/wiki/Dithizon> modifiziert), Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon aus [de.wikipedia.org](https://de.wikipedia.org) Suchbegriffe Diphenylcarbazid bzw. Diphenylcarbazon (12.06.2025).

**Diphenylcarbazid-Methode.** Diphenylcarbazon (Abb. 4) bildet mit Cr(III)-Ionen einen roten Farbkomplex. Man nutzte dies zur indirekten Bestimmung von Bleiionen. Hierzu wird die Probe bei 500 °C trocken verascht, anschließend gewaschen und gelöst und mit Kaliumchromatlösung versetzt. In Gegenwart von Blei fällt ein Doppelchromat der Formel  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$  oder  $\text{PbK}_2(\text{CrO}_4)_2$  aus. Die darin gebundenen Cr(VI)-Ionen werden mit Salzsäure freigesetzt, nach Zugabe von Diphenylcarbazid zu Cr(III)-Ionen reduziert und durch das dabei entstehende Diphenylcarbazon (Abb. 4) komplexiert. Gemessen wird die Extinktion bei 534 nm. [13]

<sup>3</sup>„In den Quarz-Kjeldahlkolben werden 10-15 g Blut oder 50-100 ml Urin oder 10-15 g Faeces, verrührt mit einer gleichen Menge Wasser; eingewogen und mit 10 ml konz.  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,40$ ) und 1 ml 70proz.  $\text{HClO}_4$  versetzt. Der Kolben wird dann langsam auf Temperaturen bis 150° erwärmt, daß der Inhalt eben zu sieden beginnt (a). Der Urin muß zuerst fast vollständig eingedampft werden. Das Ende der Aufheizzeit wird am Hellerwerden des Veraschungsgutes erkennbar. Jetzt wird die Temperatur auf über 200° gesteigert, bis sich weiße Säurenebel bilden. Man versetzt nochmals mit 1-3 ml konz.  $\text{HNO}_3$  und notfalls 1 ml  $\text{HClO}_4$  und raucht die überschüssigen Säuren ab (b). Bilden sich keine braunen Dämpfe mehr, und bleibt der Veraschungsrückstand weiß bis hellgelb gefärbt, so ist der Aufschluß beendet.“ [12] Kamm fährt fort:

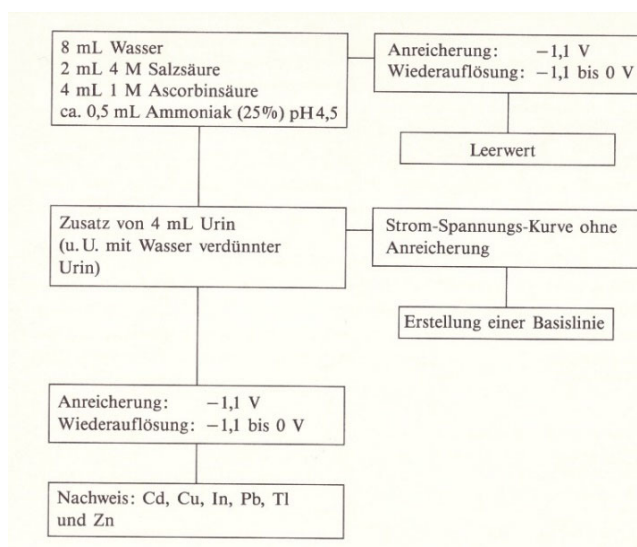
„Der kristalline Rückstand wird mit 10 ml Wasser versetzt und zur Vertreibung nitroser Gase aufgeköcht. Meist löst sich dabei der gesamte Rückstand, und die Lösung wird in einen bleifrei gemachten (c) Scheidetrichter mit einem Fassungsvermögen von 100-150 ml überführt. Den Kjeldahlkolben erwärmt man anschließend mit 10 ml 5N HCl unter Umschwenken, um alle Bleispuren zu erfassen, und gibt diese Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter (d). Darauf werden 15 ml Ammoniumcitratlösung zupipettiert, mit 1 ml Hydroxylaminlösung alles Fe-[III] zu Fe-[II] reduziert und dann mit Ammoniak gegen Thymolblau neutralisiert. Nach Zugabe von 5 ml KCN-Lösung wird auf pH 9,0-9,5 eingestellt. In diese Lösung läßt man aus der Burette in Portionen von 0,2-0,5 ml die eingestellte Dithizonlösung einfließen, schüttelt 30 Sek. kräftig durch, läßt absitzen und trennt die rot bis blaurot gefärbte Chloroformschicht so oft in ein sauberes Gefäß ab, bis sie grüingefärbt erscheint. Der Verbrauch an Dithizon wird vermerkt, und die wäßrige Phase nach Durchschütteln mit reinem Chloroform verworfen.“ [12]

„Der Chloroformextrakt wird zur Abtrennung des Thalliums zweimal mit 15 ml bidest. Wasser geschüttelt (e); die wäßrigen Anteile werden verworfen. Zur Trennung von Blei und Wismut schüttelt man die Lösung der Dithizonate in Chloroform zweimal mit je 15 ml der Pufferlösung pH 3,4. Das Blei wandert dabei in die wäßrige Phase, die sorgfältig abgetrennt wird (f). Die Chloroformschicht färbt sich grün; bei Anwesenheit von Wismut ergibt sich eine Mischfarbe von Grün und Rot. Nach Zugabe von 5 ml KCN-Lösung zu den vereinigten Pufferphasen stellt sich ein pH von 9,0-9,5 ein und die zweite extractive Titration kann vorgenommen werden. Der dabei erhaltene Chloroformextrakt, der das gesamte Bleidithizonat neben wenig Dithizon enthält, kann sofort bei 520 nm nach der Mischfarbenmethode photometriert werden.“ [12]

### 3. Elektrochemische Verfahren

Elektrochemische Verfahren der Elementbestimmung, zum Beispiel das 1993 von Daldrup und Franke publizierte Verfahren [14], brachten deutliche Verbesserungen betreffs Analysenaufwand und Validität der Messergebnisse. Bäumler schreibt hierzu in [11]: „Als man das Blei im Blut polarographisch bestimmen konnte, mußte der Normalwert von Blei in Blut um das 3 - 4 - fache herabgesetzt werden.“<sup>4</sup>

**Differentielle-Puls-Voltammetrie (DPV).** Bei dem in [14] für das Metallscreening im Urin beschriebenen Verfahren (Abb. 5) werden die in der Urinprobe befindlichen Bleiionen unter Stickstoffatmosphäre und Rühren an einer hängenden Quecksilbertropfen-Elektrode reduziert und in Form von metallischem Blei angereichert.



Anschließend wird in der ruhenden Lösung, ausgehend von einer Spannung von -1,1 V, ein Potentialscan bis 0,0 V geführt. Dabei wird das Blei oxidiert und in Lösung gebracht, was einen erhöhten Stromfluss auslöst. Um den störenden Einfluss des durch die Potentialänderung bedingten Kapazitätsstroms zu reduzieren, werden dem Potentialscan Spannungspulse überlagert. Registriert wird die Differenz zwischen dem Stromfluss vor und während des Pulses. Ist die Elektrolyse abgeschlossen (d. h. ist alles Blei in Lösung gegangen), kehrt der Strom auf das Ausgangsniveau zurück. [14]

Abb. 5. Metallscreening in Urin mit DPV, u. a. zur Bestimmung von Blei (Abbildung aus [14]).

In der resultierenden Strom-Spannungs-Kurve dient das Peakpotential der Identifizierung des Bleies; es ist unter den in der Messzelle herrschenden Bedingungen wie Zusammensetzung und Stärke der Elektrolyselösung charakteristisch. Die Signalhöhe dient der Quantifizierung; sie ist proportional zur Bleimenge im analysierten Probenaliquot. Die Bleikonzentration der Probe wird über eine geeignete Kalibrationsfunktion ermittelt. [14]

Das „Metallscreening“ [14] war für den notfallmedizinischen Einsatz vorgesehen. Es erfordert keine Urinveraschung und vermeidet zudem aufwändige Extraktionsschritte und korrosive und giftige Reagenzien. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung von 12 Elementen. Diese sind nach ihren elektrochemischen Eigenschaften in 4 Gruppen aufgeteilt. Um alle 12 Elemente zu bestimmen, sind 4 separate Analysenansätze nötig. Für die Bleibestimmung allein reicht ein Analysenlauf (Abb. 5). Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt um 0,1 mg/L. [14]

Die in [16] vorgestellte **Anodische Stripping Voltammetrie (ASV)** unterscheidet sich von der DPV hauptsächlich durch das Fehlen der Spannungspulse (und die Stromdifferenzmessung). Diese Methode hat(te) offenbar in den US-amerikanischen klinischen Laboren eine relativ große Verbreitung. Die Detektionsgrenze liegt in [16] bei um 0,01 mg/L.

<sup>4</sup>Bei der Polarographie wird eine tropfende Hg-Elektrode eingesetzt. Bäumler [11] müsste danach mit einer tropfenden Hg-Elektrode gearbeitet haben. Die Volumenzunahme des tropfenden Hg-Tropfens bedingt einen hohen Kapazitätsstrom und dadurch eine geringere Sensitivität im Vergleich zur Voltammetrie, bei der mit einem hängenden Hg-Tropfen oder mit einer Hg-beschichteten Elektrode gearbeitet wird. [14,15]

#### 4. Atomspektrometrische Verfahren

Die Atomspektrometrie hat(te) seit der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts große Bedeutung für die Spurenelement-Analytik im klinischen und toxikologischen Labor, zunächst insbesondere in Form der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und der Atomemissionsspektrometrie (AES), letztere heute zumeist als Optische Emissionsspektrometrie (OES) bezeichnet.<sup>5</sup> Für die Spurenelementbestimmung im Allgemeinen und für die Bleibestimmung in biologischen Matrices im Speziellen wurden beide Methoden inzwischen weitgehend durch eine Kombination aus induktiv gekoppeltem Plasma mit einem massenspektrometrischen Detektor (ICP-MS) ersetzt.<sup>6</sup> Sie gehört nach IUPAC auch zur Atomspektrometrie [19], obwohl sie Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse von Ionen und nicht Strahlungsphänomene von Atomen analysiert.

**Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).** Für die Atomabsorptionsspektrometrie wurde eine Vielzahl von Methoden beschrieben, auch für den klinischen und toxikologischen Einsatz und auch für Bleibestimmungen in flüssigen und festen Proben. Wir verzichten auf Einzelbeschreibungen



zum Beispiel zur Probenvorbereitung und zu den Messbedingungen, weil beide stark von den zu untersuchenden Matrices, den verfügbaren Geräten und den geforderten Detektionsgrenzen abhängen. So wird zum Beispiel die Bestimmung von Blei im Vollblut zum Ausschluss einer akuten Bleivergiftung andere Anforderungen an die Probenvorbereitung und Geräteleistung stellen als eine Schmauchspurenanalyse zur Identifikation eines Schützen oder zur Zuordnung von Projektilen zu einer Schusswaffe.

Zu Details verweisen wir auf das nebenstehend abgebildete Standardwerk (Abb. 6) [20]. Es behandelt auf fast 1000 Seiten „alle“ technischen und applikativen Aspekte der AAS. Jedem Element und dessen Bestimmung mit AAS, auch in biologischen Proben, ist ein gesondertes Kapitel gewidmet. Auch wenn die jüngste Auflage im Jahr 1999 erschien: „Der Welz“ ist immer noch ein wertvolles Nachschlagewerk.

Abb. 6. Titel des im Jahr 1972 in erster und zuletzt im Jahr 1999 in vierter Auflage erschienenen deutschsprachigen Standardwerkes zur Atomabsorptionsspektrometrie (Foto: Torsten Arndt, Ingelheim).

Vor dem Einzug der ICP-MS-Techniken in das klinische Routinelabor war die **Graphitrohr-AAS (GF-AAS)** die Methode für die Bestimmung von Blei in Blut und Urin.<sup>7</sup> Das allgemeine Prinzip lässt sich wie folgt zusammenfassen: Wenige Mikroliter der mit einem Modifier zur Unterstützung der Freisetzung der Bleiionen behandelten Blut- oder Urinprobe werden im Graphitrohr abgelegt. Durch moderates Erwärmen wird das Lösungsmittel verdampft. Temperaturerhöhung führt zur Trocknung und thermischen Zersetzung (Veraschung) der Probe. Die dabei

<sup>5</sup>In der älteren deutschsprachigen und in der aktuellen englischsprachigen Literatur werden oft die Begriffe „Atomspektroskopie“, „Atomabsorptionsspektroskopie“ und „Atomemissionsspektroskopie“, im Englischen entsprechend „atomic spectroscopy“, „atomic absorption spectroscopy“ und „atomic emission spectroscopy“ verwendet. Nach der IUPAC-Definition ist der Begriff „spectrometry“ immer dann anzuwenden, wenn optische Phänomene **gemessen** werden (siehe [17]).

<sup>6</sup>Für spezielle Fragestellungen kommen zur Multielementanalyse noch Kopplungen aus ICP mit einem OES-Detektor (ICP-OES) zum Einsatz, nach unserer Kenntnis jedoch nicht für die Bleibestimmung in biologischen Proben. Hier zeigt die ICP-MS im Vergleich zur ICP-OES eine höhere Sensitivität und Selektivität. Zur ICP-OES siehe zum Beispiel [18].

<sup>7</sup>Einer von uns erinnert sich an Diskussionen Anfang der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts zum Beispiel a) über den Einsatz eines Graphitrohrs ohne oder mit Plattform und ob diese fest im Rohr integriert oder bei Bedarf dort platzierbar sein sollte, b) über die analytische Sensitivität bei Einsatz von Ein- und Mehrelement-Hohlkathodenlampen und c) über Sensitivität und Selektivität bei Untergrundkompensation mit einer Deuteriumlampe mit breitem Wellenlängenbereich oder mit Hilfe des Zeeman-Effektes (wobei dieses Verfahren nur in entsprechend ausgerüsteten, teureren Zeeman-AAS-Geräten verfügbar war).

entstehenden Gase werden durch Argon aus dem Graphitrohr getrieben. Schließlich wird die so veraschte Probe bei einer sehr hohen Temperatur atomisiert. Die in der Gasphase im Grundzustand vorliegenden Bleiatome werden durch Licht aus einer Blei-Hohlkathodenlampe (die Kathode besteht aus Blei) im Wellenlängenbereich der Blei-Resonanzstrahlung angeregt. [20-22]

Für die Bestimmung der durch Blei ausgelösten Extinktion stehen mehrere Wellenlängen zur Verfügung. Welz und Sperling [20] führen hierzu aus: „Obwohl die 217,0-nm-Linie merklich empfindlicher als die 283,3-nm-Linie ist, ergibt sie wegen des ungünstigeren S/R [Signal/Rausch]-Verhältnisses keine bessere Nachweisgrenze [...] Außerdem treten [...] leichte Untergrundabsorptionseffekte auf, so daß die 283,3-nm-Linie meist mit größerem Erfolg verwendet wird.“ Über einen im Strahlengang der Blei-Hohlkathodenlampe nach dem Graphitrohr liegenden Monochromator wird diese Wellenlänge selektiert und auf einen Detektor (Photomultiplier) gelenkt (Abb. 7). Spektrale und nichtspektrale Störungen werden durch Untergrundkompensation eliminiert. Methodenbeschreibungen zur Bleibestimmung in Blut finden sich in [21,22].



Abb. 7. Strahlengang in einem Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer. Der Hohlkathodenstrahl verläuft durch die Gasphase im Graphitrohr und wird dort von den Bleiatomen geschwächt. Im Monochromator wird die Analysenwellenlänge selektiert und auf einen Photomultiplier geleitet. Die Extinktion dieser Wellenlänge wird über eine mit Kalibrierlösungen erstellte Kalibrationsfunktion der Bleikonzentration in der Probe zugeordnet.

**Atomemissionspektrometrie (AES, OES).** In frühen Ausführungen der AES wurde die Probe in einer Flamme (Flammen-AES) oder in einem Lichtbogen (siehe [3]) getrocknet, vernebelt und atomisiert. Für die Bestimmung von Bleispuren unter physiologischen Bedingungen war die analytische Sensitivität dieses Verfahrens zu gering. Die oben beschriebene GF-AAS war deshalb gewöhnlich das Verfahren der Wahl. Zur Kopplung von ICP und OES siehe Fußnote 6.

**Induktiv Gekoppeltes Plasma mit Massenspektrometrie (ICP-MS).** ICP-MS-Kopplungen sind heute das Standardverfahren der Bleibestimmung im klinischen und toxikologischen Labor. Es besteht durch die Möglichkeit zur einfachen Probenvorbereitung und durch eine hohe analytische Sensitivität und Selektivität (Tab. 1).

Vorteile der ICP-MS im Vergleich zu den vorgenannten Verfahren der Elementbestimmung sind außerdem die Option zur Isotopendifferenzierung, zum Beispiel zur Alters- oder Herkunftsbestimmung von bleihaltigen Artefakten und, in Kombination mit einer HPLC als HPLC-ICP-MS, HPLC-ICP-MS/MS oder hochauflösend (high resolution) als HR-ICP-MS, die Option der Speziationsanalytik [23-25]. Erstaunlicherweise ist diese allerdings für die Bleianalytik im klinischen und im toxikologischen Labor, zum Beispiel in der Arbeits- und Umweltmedizin, noch nicht etabliert (während dies für Arsen heute Standard ist, siehe zum Beispiel [23]).

Der im klinischen Labor am häufigsten genutzte Vorteil der ICP-MS, abgesehen von der unter Routinebedingungen unübertroffenen analytischen Sensitivität, ist sicherlich die Möglichkeit zur **Multielementanalyse**. Mit dieser kann eine Vielzahl von Elementen in einem Analysengang zeitgleich bestimmt werden – sowohl aus Sicht der klinischen Diagnostik als auch hinsichtlich toxikologisch/forensischer Fragestellungen ist dies ein unschlagbares Argument für die ICP-MS. Beispiele für Multielementanalysen mit mehreren zehn Elementen in biologischen Proben (Blut, Erythrozyten, Serum, Urin) vom Menschen geben [24,26].

Das allgemeine Prinzip der Bleibestimmung im Blut mit ICP-MS ist das folgende: Wenige Mikroliter Probe werden verdünnt, mit internen Standards versehen und anschließend im „Nebulizer“ und in einer nachgeschalteten „Spray Chamber“ einem schnell strömenden Argongas mit etwa doppeltem Atmosphärendruck ausgesetzt und dabei zu einem Aerosol aus Tröpfchen unterschiedlichen Durchmessers vernebelt.

Diese Tröpfchen werden in der „Spray Chamber“ entsprechend ihrer Größe separiert. Nur Tröpfchen mit einem Durchmesser unter 10 µm gelangen zur Plasma-Quelle (sog. „ICP torch“), weil die Ionisierungseffizienz im Argonplasma mit dem Tropfendurchmesser abnimmt.

Das Plasma wird durch einen Radiofrequenzgenerator erzeugt und durch einen Hochspannungsfunken gezündet. Der feine Tröpfchenstrom hat eine derart hohe kinetische Energie, dass er in das Argonplasma eine Schleuse schlägt und über diese das Plasma passiert. In den verschiedenen Temperaturzonen des Plasmas wird die Probe nacheinander getrocknet (Entfernung des Lösungsmittels, Bildung kleiner fester Partikel), in die Gasphase überführt und schließlich atomisiert. Dabei bleiben alle Atome im Grundzustand. Durch Kollision mit hochenergetischen Argonatomen werden Elektronen aus den äußeren Elektronenschalen der Atome herausgeschlagen und Atomionen generiert. Diese verlassen über ein „Interface“ das Plasma und treten in das Massenspektrometer (Beispiel in Abb. 8) ein. Die Trennung und Detektion der Analyte erfolgt nach den aus der Massenspektrometrie allgemein bekannten Prinzipien. [25]

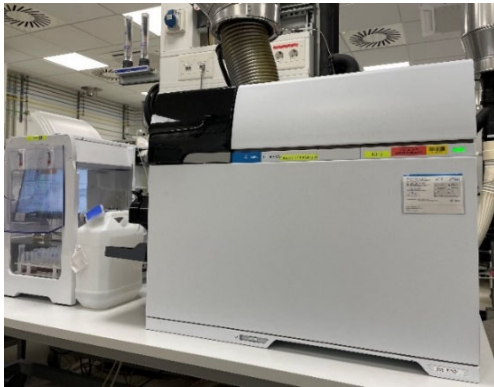


Abb. 8. ICP-MS-Gerät (Agilent 7850 Single-Quadrupole-Massenspektrometer) zur Multielementanalyse, u. a. von Blei, im Labor der Bioscientia Ingelheim.

Polyatomare spektrale Interferenzen, das heißt die Überlagerung (ggf. die Suppression) der Analytsignale durch Signale von Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, sind eine Quelle für Fehlmessungen mit ICP-MS. So ist zum Beispiel das im Argonplasma gebildete  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ -Ion isobar mit dem für die Arsenanalytik essentiellen  $^{75}\text{As}^+$ -Ion [23,24,27].

Für Blei sind solche Interferenzen weniger relevant: a) Gewöhnlich werden 3 Isotope bestimmt,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Pb}$ , dabei könnten interferieren  $^{190}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$  mit  $^{206}\text{Pb}^+$ ,  $^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$  mit  $^{207}\text{Pb}^+$  und  $^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$  mit  $^{208}\text{Pb}^+$  [27]. Allerdings sind gewöhnlich weder Platin noch Iridium in relevanten Konzentrationen in Proben vom Menschen enthalten (< 0,1 µg/L in Blut [24]). b) Abnormale Bleiisotopenverhältnisse können auf spektrale Interferenzen hinweisen und c) durch eine Multielementanalyse können ungewöhnliche Platin- und Iridiumkonzentrationen erkannt werden.

Eine Verringerung von polyatomaren Interferenzen wird in modernen ICP-MS-Systemen durch eine dem Massenanalysator vorgeschaltete Kollisionszelle (Abbremsen der Störionen durch ein Inertgas wie Helium) oder mit einer Reaktionszelle (Umsetzung der Störionen mit zum Beispiel Wasserstoff) erreicht. In ICP-MS/MS-Systemen wird der Einfluss polyatomarer Interferenzen durch die Selektion geeigneter Massenübergänge und durch das als Kollisionszelle wirkende Quadrupol 2 weiter reduziert. [24,25] Eine weitere Option zur Selektivitätserhöhung sind Kopplungen aus ICP und hochauflösender Massenspektrometrie (HR-ICP-MS).

Eine detaillierte Darstellung der ICP-MS findet man in [25], ausführliche Methodenbeschreibungen für klinische Multielementanalysen zum Beispiel in [24] und [26].

## 5. Verfahrensvergleich

Tabelle 1 fasst einige Leistungsdaten der hier besprochenen Verfahren zur Bleibestimmung in biologischen Proben zusammen. Auch hieraus wird die derzeit im Routineeinsatz dominierende Rolle der ICP-MS für die Multielementanalyse im Allgemeinen und für die Bleibestimmung im Speziellen im klinischen und toxikologischen Labor deutlich.

Tab. 1. Gegenüberstellung einiger Verfahren zur Bleibestimmung in Blut und Urin vom Menschen.

Verfahren	Proben- volumen	Proben- vorbereitung	Detektions- grenze	Multi- methode	Quelle
Dithizon-Methode	10 - 15 g Blut = 9,5 - 14 mL	komplex s. Text	µg- Bereich	nein	12
„Spektrochemische Mikrobestimmung“	2000 µL Blut	komplex s. Text	um 200 µg/L	nein	3
DPV	4000 µL Urin	s. Abb. 5	um 100 µg/L	ja	14
ASV	100 µL	einfach	10 µg/L	nein	16
GF-AAS	50 µL Blut	einfach	10 µg/L	nein	22
GF-AAS	10 µL Blut		0,7 - 1,2 µg/L		21
ICP-MS	100 µL Blut	einfach	0,1 µg/L	ja	28
ICP-MS/MS	200 µL Blut	einfach	0,04 µg/L	ja	24

DPV: Differentielle Puls-Voltammetrie, ASV: Anodische Stripping-Voltammetrie, GF-AAS: Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie, ICP-MS: Induktiv Gekoppeltes Plasma mit Massenspektrometrie, ICP-MS/MS: ICP mit Triple-Quadrupol-Massenspektrometrie

## 6. Blei-Nachweis mit Perovskit-basierter Photolumineszenz

Mit vergleichsweise einfachen Mitteln, einem Sprüh- oder Tropfreagenz und einer UV-Lampe, kann man Blei auf Oberflächen (Glas, Keramik, Kunststoffe, Metall, Papier etc.) durch ein aus der Solarenergietechnik abgeleitetes Verfahren optisch sichtbar machen. Hierzu wird die zu prüfende Fläche mit einer isopropanolischen Methylammoniumbromid-Lösung ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ ) besprüht oder betropft. In Gegenwart von Blei bildet sich, unabhängig von dessen Oxidationsstufe, ein Perovskit<sup>8</sup> der Formel  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . UV-Licht der Wellenlänge 365 nm regt diese Verbindung zu einer intensiven grünen Photolumineszenz (Fluoreszenz) an [32] (Abb. 9).



Abb. 9. Bleidetektion (Lumetallix-Testkit) mit Perovskit-basierter Photolumineszenz. Oben das Objekt unter Tageslicht, darunter unter UV-Licht (365 nm) v. l. n. r.: Weinglas aus Bleikristall, Wandfarbe und Keramik mit bleihaltigen Pigmenten, Abdruck einer mit Blei kontaminierten Schuhsohle.

Fotos: AMOLF, The Netherlands, Dr. Wim Noorduyn, mit freundlicher Genehmigung vom 21.10.2025.

Abhängig von den Untersuchungsbedingungen und der Matrix liegt die Sichtbarkeitsgrenze (Detektionsgrenze) bei 1 - 10  $\text{ng}/\text{mm}^2$ , mit Fotoaufnahme und Bildbearbeitung bis 50  $\text{pg}/\text{mm}^2$  [32]. Für Farbschichten wird mitunter eine geringere Sensitivität beobachtet [33,34].

<sup>8</sup>Perovskit ist ein natürlich vorkommendes Mineral der Idealformel  $\text{CaTiO}_3$ . Es wurde von Gustav Rose (1798 - 1873) nach dem russischen Politiker und Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski (1792 - 1856) benannt [29]. Perovskit ist darüber hinaus der Namensgeber für die Mineralgruppe der Perovskite, die sich durch eine bestimmte Kristallstruktur und die Summenformel  $\text{ABO}_3$  auszeichnen [30]. Perovskite verfügen über hervorragende optoelektronische Eigenschaften, die die Silicium-basierte Solarzellindustrie revolutionieren könnten, u. a. weil sie in sehr dünnen Schichten (Folien für Fensterscheiben) und preisgünstig hergestellt werden können. Da Perovskit-Photozellen gewöhnlich Blei enthalten, geben sie bei Beschädigung Blei in die Umgebung ab. Für die Detektion von Leckagen wurden deshalb Verfahren entwickelt, aus denen das hier vorgestellte hervorging. [31]

Ob dies durch die Umhüllung der Bleipigmente mit dem Bindemittel und/oder durch über den bleihaltigen Farbschichten liegende Lasuren bedingt ist (siehe hierzu [35,36]), ist noch unklar.

Ein Besteck zur Vor-Ort-Analyse mit Methylammoniumbromid-Reaktionslösung zum Sprühen und zum Tropfen und mit einer UV-Lampe wird von Lumetallix vertrieben [37]. Der Test wurde u. a. für den Nachweis von Blei in Schmauchspuren erprobt [38].

## **7. In-vivo-Bleibestimmung mit Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)**

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. x-ray fluorescence analysis, XRF) ist ein Verfahren der zerstörungsfreien Feststoffanalyse. Hierbei werden mit Hilfe von Röntgenstrahlung, strahlungsenergieabhängig, Elektronen aus tieferen Elektronenschalen (zum Beispiel der K-Schale in der K-XRF) oder aus höheren Elektronenschalen herausgeschlagen. Die entstehenden Elektronenlücken werden mit Elektronen aus höheren Energieniveaus aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz in Form von Fluoreszenz abgestrahlt wird. Aufgezeichnet wird diese über das gesamte Spektrum, wobei elementspezifische Fluoreszenzspektren erhalten werden. [39,40]

Röntgenstrahlung kann Weichgewebe wie Haut durchdringen. Dies ermöglicht den Einsatz der Röntgenfluoreszenztechnik für die In-vivo-Bestimmung von Blei im Knochen des lebenden Patienten. Damit eröffnet die XRF einen direkten nicht-invasiven Zugang zum Hauptdepot des im menschlichen Organismus gespeicherten Bleies. Derzeit befindet sich die In-vivo-XRF zur Bleibestimmung noch in der Erprobung. Ein Ziel ist der Einsatz in epidemiologischen Studien, um zum Beispiel den Zusammenhang zwischen dem Bleidepot im Knochen, der Bleikonzentration im Blut und den toxischen Wirkungen des Bleies in den Organen und Geweben zu studieren. Ein weiteres Einsatzgebiet könnte die Überwachung der Chelattherapie von Patienten mit akuter oder chronischer Bleivergiftung sein. Erste Studien mit gesunden Probanden und mit bleibelasteten Werkträgern zeigten vielversprechende Erfolge, sowohl hinsichtlich der analytischen Sensitivität und Spezifität als auch betreffs der Korrelation zwischen den Bleibestimmungen im Knochen und klassischen Kenngrößen einer Bleibelastung wie Blei im Blut. [40] Zur Anwendung der XRF in der Kriminaltechnik verweisen wir auf die Spezialliteratur.

## **8. Zusammenfassung**

Blei ist ein ubiquitärer natürlicher Bestandteil unserer Umwelt. Unabhängig von der Analyse-methode muss deshalb bei der Probennahme, bei der Probenvorbereitung und bei der Analyse stets mit Bleieintrag und daraus resultierend mit falsch-hohen Analyseergebnissen gerechnet werden. Bleiverlust und dadurch bedingt falsch-niedrige Analyseergebnisse können durch Adsorption an Gefäßen und Geräten oder durch Bildung leicht flüchtiger Verbindungen eintreten.

Die Bleianalytik bleibt ungeachtet aller apparativen Fortschritte eine Herausforderung für das klinische und toxikologische Labor. Dies gilt umso mehr, weil die Entscheidungsgrenzen, zum Beispiel in der Arbeits- und Umweltmedizin, im Laufe der letzten Jahrzehnte wiederholt abgesenkt wurden und sich inzwischen der Blei-Hintergrundkonzentration nähern.

## **9. Danksagung**

Wir danken Dr. Herbert Desel (Berlin) für die erneut kritische Durchsicht und Kommentierung unseres Manuskriptes. Dr. Manfred Gimbel (München), Dr. Jürgen Kropf (Großauheim) und Dipl.-Chem. Christiane Arndt (Koblenz) danken wir für interessante Diskussionen und viele Anregungen zu unserer Arbeit. Apotheker Johannes Hesse (Ingelheim) und Dipl.-Bioinf. (FH) Stefanie Stemmerich (Ingelheim) sind wir für die finalen Durchsichten dankbar.

## 10. Literatur

- [1] Arndt T, Stemmerich K. Blei - Vom Papyrus Ebers zum CERN - Teil 1. Chemie / Erscheinungsformen / Verwendung / Umwelt und Nahrung. Toxichem Krimtech 2026;93(1):29-51.
- [2] Orfila MP. Allgemeine Toxicologie oder Giftkunde, worin die Gifte des Mineral- Pflanzen- und Thierreichs aus dem physiologischen, pathologischen und medizinisch - gerichtlichen Gesichtspunkte untersucht werden. Nach dem Französischen des Herrn M. P. Orfila mit Zusätzen und Anmerkungen begleitet von Dr. Sigism. Friedr. Hermbstädt. Zweiter Theil, Carl Friedrich Amelang, Berlin, 1818, 231.
- [3] Pfeilsticker K. Aus dem Chemischen Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart. Eine spektrochemische Mikrobestimmung des Bleis in biologischem Material. Microchimica Acta 1956;1-6:319-333.
- [4] Bergdahl IA, Skerfving S. Lead. In: Nordberg GF, Costa M (eds.). Handbook on the Toxicology of Metals. Volume II Specific Metals. 5th ed., Academic Press, London, 2022, 427-493 (Zitat Seite 428).
- [5] Seiler H. Probenvorbereitung und Mineralisation. Vortrag auf dem GTFCh-Symposium 1983 (Mosbach) - Anorganische Stoffe in der Toxikologie und Kriminalstatistik. Toxichem 1983 Nummer 25, Seiten 5-6.
- [6] Jander G, Wendt H. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie (Mit Ausnahme der quantitativen Analyse). 3. Aufl., S. Hirzel, Leipzig, 1960, 238.
- [7] Sonnenschein FL. Handbuch der Gerichtlichen Chemie. Verlag August Hirschwald, Berlin, 1869, 439-440.
- [8] Hahnemann S. Etwas über die Würtembergische und die Hahnemannische Weinprobe [erschienen 1793]. In: Schmidt JM, Kaiser D (Hrsg.). Samuel Hahnemann - Gesammelte kleine Schriften. Karl F. Haug Verlag, Heidelberg, 2001, 166-168.
- [9] Hahnemann S. Ueber die Weinprobe auf Eisen und Bley [erschienen 1788]. In: Schmidt JM, Kaiser D (Hrsg.). Samuel Hahnemann - Gesammelte kleine Schriften. Karl F. Haug Verlag, Heidelberg, 2001, 81-86.
- [10] Hahnemann S. Ueber die neuere Weinprobe und den neuen Liquor probatorius fortior [erschienen 1794]. In: Schmidt JM, Kaiser D (Hrsg.). Samuel Hahnemann - Gesammelte kleine Schriften. Karl F. Haug Verlag, Heidelberg, 2001, 168-171.
- [11] Bäumler J. Eine Wissenschaft entsteht: Toxikologische und Forensische Chemie 1950 – 1980. Eine Dokumentation zur Gründung der Gesellschaft für Toxikologische und Forensische Chemie. Toxichem Krimtech 2009;76(1):4-17.
- [12] Kamm G. Bestimmung von Blei in biologischem Material durch zweifache direkte extraktive Titration mit Dithizon. Z Klin Chem Klin Biochem 1968;6(3):182-185.
- [13] Letonoff TV, Reinhold JG. Colorimetric determination of lead chromate by diphenylcarbazide: application of a new method to analysis of lead in blood, tissues, and excreta. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition 1949;12(5):280-284.
- [14] Daldrup T, Franke JP. Metallscreening aus Urin bei akuten Vergiftungen: schneller Nachweis von Antimon, Arsen, Bismut, Blei, Cadmium, Cobalt, Indium, Kupfer, Nickel, Thallium, Zink und Zinn. DFG - Deutsche Forschungsgemeinschaft. Mitteilung XXII der Senatskommission für Klinisch-toxikologische Analytik. VCH, Weinheim, 1993.
- [15] Latscha HP, Linti GW, Klein HA. Analytische Chemie. Chemie - Basiswissen III. 4. Aufl., Springer, Heidelberg, 2004, 427-428.
- [16] Bannon DI, Chisolm JJ Jr. 2. Anodic stripping voltammetry compared with graphite furnace atomic absorption spectrophotometry for blood lead analysis. Clin Chem 2001;47(9):1703-1704.
- [17] Arndt T. Spektrometrie/Spektroskopie. In: Gressner AM, Arndt T (Hrsg.). Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik. Band 3 P-Z. 3. Aufl., Springer, Heidelberg, 2019, 2188-2189.
- [18] Nölte J. ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker. Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendung. 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2020.
- [19] Inductively-coupled plasma spectrometry. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 5th ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2025. Online version 5.0.0, 2025. <https://doi.org/10.1351/goldbook.08489>; letzter Zugriff am 05.12.2025.
- [20] Welz B, Sperling M. Atomabsorptionsspektrometrie. 4. Aufl., Wiley-VCH, 1999.
- [21] Navarro JA, Granadillo VA, Parra OE, Romerot RA. Determination of lead in whole blood by graphite furnace atomic absorption spectrometry with matrix modification. J Analyt At Spectrom 1989;4:401-406.
- [22] Pacer EJ, Palmer CD, Parsons PJ. Determination of lead in blood by graphite furnace atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction: Improving a well-established method to support a lower blood lead reference value for children. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2022;190:106324.
- [23] Arndt T, Stemmerich K. Vom Fliegenteller zur Arseniksuppe - Teil 2. Toxichem Krimtech 2023;90(3):381-400.
- [24] Heitland P, Köster HD. Human biomonitoring of 73 elements in blood, serum, erythrocytes and urine. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 2021;64:126706.
- [25] Thomas R. Practical guide to ICP-MS - A tutorial for beginners. 2nd ed., CRC Press Taylor Francis Group, Boca Raton, 2008.

- [26] Huber S, Michel J, Reijnen M, Averina M, Bolann B, Odland JØ, Hansen S, Brox J. A fast-forward dilute-and-shoot multielement method for analysis of 33 elements in human whole blood, serum, and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry: a streamlined approach for clinical diagnostic and biomonitoring. *J Anal Methods Chem* 2024; article 9944995, doi 101155/2024/9944995.
- [27] May WT, Wiedmeyer RH. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *Atom Spectrosc* 1998;19(5):150-155.
- [28] Bioscientia Verfahrensweisung Multi Element Blut - EDTA- & Heparin-Vollblut, Version 05.09.2025.
- [29] <https://de.wikipedia.org/wiki/Perowskit>; letzter Zugriff am 02.12.2025.
- [30] <https://www.mindat.org/min-29176.html>; letzter Zugriff am 02.12.2025.
- [31] Pancini L, Montecucco R, Larini V, Benassi A, Mirani D, Pica G, de Bastiani M, Doria F, Grancini G. A fluorescent sensor to detect lead leakage from perovskite solar cells. *Mater Adv* 2023;4:2410-2417.
- [32] Helmbrecht L, van Dongen SW, van der Weijden A, van Campenhout CT, Noorduyn WL. Direct environmental lead detection by photoluminescent perovskite formation with nanogram sensitivity. *Environ Sci Technol* 2023;57:20494-20500.
- [33] Korrespondenz von TA mit Dr. Wim Noorduyn (Amsterdam) vom 21.10.2025.
- [34] van Green A, Helmbrecht L, Ritter E, Ahoussi KE, Soro P, Koné M, Nongbé MC, Gardon J, Noorduyn WL. Lead-based paint detection using perovskite fluorescence and X-ray fluorescence. *Analytica Chim Acta* 2024;1307:342618.
- [35] Arndt T, Stemmerich K. Zur aktuellen Diskussion um mögliche toxikologische Belastungen beim Umgang mit arsenfarben-haltigen Bibliotheksbeständen. *Toxichem Krimtech* 2024;91(2):129-132.
- [36] dbv-Kommission Bestandserhaltung. Information zum Umgang mit potenziell gesundheitsschädigenden Farbmitteln in historischen Bibliotheksbeständen (hier: arsenhaltige Pigmente). Stand 07.11.2024. *Bibliotheksdienst* 2025;59(2):80-93.
- [37] <https://www.bleitest.de/shop>; letzter Zugriff am 02.12.2025.
- [38] Adelberg K, van der Weijden A, Helmbrecht L, Blaauw D, van Asten AC, Noorduyn WL. Perovskite-based photoluminescent detection of lead particles in gunshot residue. *Forensic Sci Int* 2025;370:112415.
- [39] Hu H, Aro A, Rotnitzky A. Bone lead measured by X-ray fluorescence: epidemiologic methods. *Environ Health Perspect* 1995;103(Suppl 1):105-110.
- [40] Zhang X, Specht AJ, Wells E, Weisskopf MG, Weuve J, Nie LH. Evaluation of a portable XRF device for in vivo quantification of lead in bone among a US population. *Sci Total Environ* 2021;753:142351.