

Proficiency Tests

DLA

food
cosmetics
consumer goods
www.dla-lvu.de

Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA 69/2016

Bedarfsgegenstände I:

Metalllässigkeit eines Lebensmittelbedarfsgegenstands

Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR
Waldemar-Bonsels-Weg 170
22926 Ahrensburg, Germany

proficiency-testing@dla-lvu.de www.dla-lvu.de

Koordinator der LVU:
Dr. Matthias Besler

Allgemeine Informationen zur Eignungsprüfung (EP)
General Information on the proficiency test (PT)

<i>EP-Anbieter</i> <i>PT-Provider</i>	DLA - Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR Gesellschafter: Dr. Gerhard Wichmann und Dr. Matthias Besler Waldemar-Bonsels-Weg 170, 22926 Ahrensburg, Germany Tel. ++49(0)171-1954375 Fax. ++49(0)4102-9944976 eMail. proficiency-testing@dla-lvu.de
<i>EP-Nummer</i> <i>PT-Number</i>	DLA 69/2016
<i>EP-Koordinator</i> <i>PT-Coordinator</i>	Dr. Matthias Besler
<i>Status des EP-Bericht</i> <i>Status of PT-Report</i>	Abschlussbericht / Final report (26. Januar 2017) Gültig ist die jeweils letzte Version/Korrektur des Berichts. Sie ersetzt alle vorangegangenen Versionen. Only the latest version/correction of the report is valid. It replaces all preceeding versions.
<i>EP-Bericht Freigabe</i> <i>PT-Report Authorization</i>	Dr. Matthias Besler (Technischer Leiter / Technical Manager) - <i>gezeichnet / signed M. Besler</i> Dr. Gerhard Wichmann (QM-Beauftragter / Quality Manager) - <i>gezeichnet / signed G. Wichmann</i> Datum / Date: 26. Januar 2017
<i>Unteraufträge</i> <i>Subcontractors</i>	Die Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern wird von DLA im Unterauftrag vergeben. The analysis of the content, homogeneity and stability of PT-parameters are subcontracted by DLA.

Inhalt

1. Einleitung.....	4
2. Durchführung.....	4
2.1 Untersuchungsmaterial.....	4
2.1.1 Homogenität.....	4
2.1.2 Stabilität.....	5
2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung.....	5
2.3 Ergebnisübermittlung.....	6
3. Auswertung.....	7
3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert).....	7
3.2 Robuste Standardabweichung.....	7
3.3 Wiederholstandardabweichung.....	7
3.4 Vergleichsstandardabweichung.....	8
3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer.....	8
3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung).....	9
3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz bzw. Thompson.....	10
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	11
3.6.3 Wert aus Erkenntnissen	12
3.7 z-Score.....	12
3.8 z'-Score.....	14
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	14
3.10 Quotient S^*/opt	15
3.11 Standardunsicherheit.....	15
4. Ergebnisse.....	16
4.1 Blei in mg/L.....	17
4.2 Chrom in mg/L.....	20
4.3 Eisen in mg/L.....	29
4.4 Kupfer in mg/L.....	38
4.5 Nickel in mg/L.....	41
4.6 Zink in mg/L.....	44
5. Dokumentation.....	47
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	47
5.1.1 Primärdaten.....	47
5.1.2 Analytische Methoden.....	53
5.2 Homogenität.....	59
5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der LVU-Proben.....	59
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	60
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	61

1. Einleitung

Die Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen (LVU) bzw. Eignungsprüfungen (PT) ist ein unverzichtbares Element für das Qualitäts-Management-System eines jeden, mit der Untersuchung von Lebensmitteln, Futtermitteln, kosmetischen Mitteln und Bedarfsgegenständen befassten Labors. Die Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen ermöglicht den teilnehmenden Laboren die eigene analytische Kompetenz unter realen Bedingungen nachzuweisen. Gleichzeitig erhalten sie wertvolle Daten für die erforderliche Verifizierung oder Validierung der durchgeführten Untersuchungsmethode [1, 5].

Das Ziel von DLA ist es, LVU für ausgesuchte Parameter in praxisrelevanten Konzentrationen und Matrices anzubieten.

Durchführung und Auswertung der vorliegenden Laborvergleichsuntersuchung erfolgten nach den technischen Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17043 (2010) und DIN ISO 13528-2009 bzw. ISO 13528-2015 [2, 3].

2. Durchführung

2.1 Untersuchungsmaterial

Bei dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um befüllbare Lebensmittelbedarfsgegenstände aus Metall: Kännchen mit Henkel aus Chromstahl 18/0 (0,03 Liter). Das Material wurde von DLA als aus einer Produktionseinheit stammend aus dem Handel bezogen. Der Untersuchungsumfang wurde anhand von Voruntersuchungen gemäß der Resolution des Council of Europe über Metalle und Legierungen in Lebensmittelbedarfsgegenständen (CM/Res(2013)9, [16]) auf 6 Elemente (Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn), mit bestimmbareren Gehalten im Eluat, eingegrenzt.

Je drei Muster wurden in PE-LD Kunststoffbeutel verpackt und anschließend etikettiert.

2.1.1 Homogenität

Die Eignung der DLA-Proben wurde anhand von 5 fach Bestimmungen von Chrom und Blei im jeweiligen 1. Eluat mittels ICP-MS geprüft. Die erhaltenen Wiederholstandardabweichungen von 25 % für Blei und 21 % für Chrom lagen im Bereich der Zielstandardabweichungen nach Horwitz bzw. Thompson. Daher wurde die Eignung des Materials hinsichtlich seiner Homogenität als hinreichend gesichert angesehen. Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung sind in der Dokumentation angegeben.

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung S_r der Dreifachbestimmungen der Teilnehmer** wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Die Wiederholstandardabweichungen lagen für Eisen bei 12,3 %, für Chrom bei 17,3% und für Nickel bei 21,7% im Bereich der Vorgaben der Council of Europe Resolution. Die Wiederholstandardabweichungen von Zink, Kupfer und Blei lagen mit 35,7%, 46,3% bzw. 51,6% deutlich darüber.

Gemäß der Council of Europe Resolution liegt die Wiederholstandardabweichung (predicted within-laboratory standard deviation based on Horwitz

Equation) für Konzentrationen von 10 mg/L bei 11,3 %, von 1 mg/L bei 16,0 % und von 100 µg/L bei 22,6 % [16].

Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 bis 4.6).

Falls die Kriterien für eine ausreichende Homogenität des Probenmaterials bezüglich eines Parameters nicht erfüllt sind, werden die Auswirkungen auf die Zielstandardabweichung geprüft und ggf. erfolgt die Bewertung der Ergebnisse der Teilnehmer mittels z'-Score unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes (s. 3.8 und 3.11) [3].

2.1.2 Stabilität

Die Prüfgegenstände aus Metall (Chromstahl) sind erfahrungsgemäß bei Raumtemperatur und trockener Lagerung stabil gegen Korrosion. Die Stabilität des Materials kann für den Untersuchungszeitraum als gegeben angesehen werden.

2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jeden Teilnehmer wurden in der 41. Kalenderwoche 2016 drei Muster A, B und C des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 25. November 2016.

Mit dem Proben-Anschreiben wurden den Teilnehmern u.a. nachstehende Informationen mitgeteilt:

Bei den drei Mustern A, B und C handelt es sich um 3 um Kännchen mit Henkel aus Chromstahl (0,03 Liter). Die Bestimmung der spezifischen Migration der Metalle **Blei, Chrom, Eisen, Kupfer, Nickel** und **Zink** wird mit teils niedrigen Gehalten zur Bestimmung angeboten.

Die **nachstehenden Untersuchungsbedingungen** werden in Anlehnung an die Resolution des Council of Europe über Metalle und Legierungen in Lebensmittelbedarfsgegenständen (CM/Res(2013)9) für "Heiß-Befüllung" **vorgegeben:**

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none">1. Volumen zur Befüllung: 20 mL,2. zu verwendendes Simulanzmittel: Citronensäure 5g/L (in Wasser)3. Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C, danach 24 h bei 40°C4. Ergebnisangabe in mg/L. |
|--|

Die Ergebnisse des ersten Eluats werden ausgewertet. Sofern genügend Ergebnisse weiterer Eluate vorliegen, wird die jeweilige Summe der Eluate ausgewertet. Verwendet wird von DLA jeweils, der von Ihnen angegebene Wert in der Spalte „**Abschließendes Ergebnis**“. Bitte geben Sie auch die Einzelwerte der DLA-Muster A, B und C an.

2.3 Ergebnisübermittlung

Die Ergebnisabgabe erfolgte einheitlich mittels an die teilnehmenden Labore übergebenen Übermittlungstabellen (per eMail).

Zur statistischen Auswertung kamen die abschließend als Mittelwert der angegebenen Gehalte der Analyten. Für die Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandabweichung wurden auch die Einzelwerte der Doppelbestimmungen herangezogen.

Abgefragt und dokumentiert wurden Einzelergebnisse, Angaben zur Wiederfindung und Stichpunkte zur durchgeführten Methode.

Falls Teilnehmer mehrere Ergebnisse für denselben Parameter abgegeben haben, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, wurden diese Ergebnisse mit derselben Auswertenummer mit einem Buchstaben als Suffix unter Angabe der jeweiligen Methode ausgewertet.

Alle Teilnehmer haben fristgerecht Ergebnisse abgegeben.

3. Auswertung

3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert)

Für die Auswertung wurde als zugewiesener Wert (X_{pt}) der robuste Mittelwert der eingesandten Ergebnisse verwendet („Konsenswert der Teilnehmer“). Die Berechnung erfolgt nach Algorithmus A gemäß Anhang C der ISO 13528 [3].

Voraussetzung ist, dass die Mehrzahl der Ergebnisse der teilnehmenden Laboratorien einer Normalverteilung unterliegen bzw. unimodal und symmetrisch verteilt sind. Hierzu erfolgt eine Prüfung der Verteilung u.a. anhand der Kern-Dichte-Schätzung [3, 12].

Falls Hinweise für Quellen von höherer Variabilität, wie z.B. eine bimodale Verteilung der Ergebnisse, vorliegen, werden Ursachen dafür gesucht. In Frage kommt häufig die Verwendung unterschiedlicher Untersuchungsmethoden. Ist dies der Fall, werden nach Möglichkeit getrennte Auswertungen mit eigenen zugewiesenen Werten (X_{pti}) vorgenommen.

Die statistische Auswertung erfolgt für alle Parameter, für die mindestens 7 Werte vorliegen.

Die tatsächlichen Messergebnisse sind anzugeben. Einzelergebnisse die außerhalb des angegebenen Messbereiches eines teilnehmenden Labors liegen (z.B. mit der Angabe > 25 mg/kg oder $< 2,5$ mg/kg) oder die Angabe „0“ werden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt [3].

3.2 Robuste Standardabweichung

Zum Vergleich mit der Zielstandardabweichung σ_{pt} (Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) wird die robuste Standardabweichung (S^*) der eingesandten Ergebnisse verwendet. Die Berechnung erfolgt nach Algorithmus A gemäß Anhang C der ISO 13528 [3].

3.3 Wiederholstandardabweichung

Die Wiederholstandardabweichung S_r basiert auf den laborinternen Standardabweichungen der (ausreißerfreien) Einzelergebnisse der Teilnehmer, die jeweils unter Wiederholbedingungen, d.h. Analysen an derselben Probe von demselben Bearbeiter mit demselben Gerät im gleichen Labor innerhalb kurzer Zeit, ermittelt wurden. Sie charakterisiert die mittlere Streuung der Ergebnisse innerhalb der Laboratorien [3] und wird von DLA als Hinweis für die Homogenität des Untersuchungsmaterials herangezogen.

Sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, erfolgt die Berechnung der Wiederholstandardabweichung S_r , auch als Standardabweichung innerhalb der Laboratorien S_w bezeichnet, nach: [3, 4].

Die relative Wiederholstandardabweichung in Prozent des Mittelwerts ist als Variationskoeffizient VK_r bei den statistischen Kenndaten im Ergebnisteil mit angegeben, sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen.

3.4 Vergleichsstandabweichung

Die Vergleichsstandabweichung S_R stellt eine laborübergreifende Schätzung der Standardabweichung für die Bestimmung des jeweiligen Parameters anhand der (ausreißerfreien) Einzelergebnisse der Teilnehmer dar. Sie berücksichtigt sowohl die Wiederholstandardabweichung als auch die Standardabweichung zwischen den Laboratorien. Vergleichsstandardabweichungen von LVUs können von Vergleichsstandardabweichungen von RVs abweichen, da die beteiligten Laboratorien bei LVUs i.d.R. unterschiedliche interne Bedingungen und Methoden zur Bestimmung der Messwerte benutzen. In der vorliegenden Auswertung bezieht sich die Angabe der Vergleichsstandardabweichung daher nicht auf eine spezifische Messmethode, sondern charakterisiert annähernd die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Laboratorien untereinander. Vorausgesetzt der Einfluss von Homogenität und Stabilität des Probenmaterials sind zu vernachlässigen.

Sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, erfolgt die Berechnung der Vergleichsstandabweichung S_R nach: [3, 4].

Die relative Vergleichsstandardabweichung in Prozent des Mittelwerts ist als Variationskoeffizient VK_R bei den statistischen Kenndaten im Ergebnisteil mit angegeben, sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, und die Bedeutung unter 3.9 näher erläutert.

3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer

Ergebnisse können vorab von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden, wenn offensichtliche grobe Fehler, wie z. B. falsche Einheiten, Dezimalstellen oder Angaben für einen falschen Prüfgegenstand vorliegen [2]. Alle Ergebnisse sollen mit mindestens 2 signifikanten Dezimalstellen angegeben werden. Die Angabe von 3 Dezimalstellen ist i.d.R. ausreichend.

Ergebnisse, die mit unterschiedlichen Verfahren erhalten wurden und zu einer erhöhten Variabilität und/oder zu einer bi- oder mehrmodalen Verteilung der Ergebnisse führen, werden separat behandelt oder, wenn dafür zu wenige Ergebnisse vorliegen, ausgeschlossen. Hierfür erfolgt die Prüfung der Ergebnisse anhand der Kern-Dichte-Schätzung [3, 12].

Auf Ausreißer wird mittels robuster Statistik geprüft: Ergebnisse, die um mehr als das Dreifache der robusten Standardabweichung vom robusten Mittelwert abweichen, werden als Ausreißer eingestuft [3]. Ermittelte Ausreißer werden informativ genannt sofern gleichzeitig der z-Score des Teilnehmers < -2 oder > 2 ist. Aufgrund der Anwendung der robusten Statistik werden Ausreißer nicht ausgeschlossen, sofern keine anderen Gründe vorliegen [3].

3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

Die Zielstandardabweichung des zugewiesenen Wertes σ_{pt} (= Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) kann nach unten dargestellten, unterschiedlichen Verfahren bestimmt werden.

Sofern ein akzeptabler Quotient S^*/σ_{pt} vorliegt, wird für die Eignungsbeurteilung bevorzugt die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz bzw. Horwitz/Thompson (Konzentration < 120 ppb) verwendet, da diese in der Regel für Auswertungen von Laborvergleichsuntersuchungen, bei denen von den Teilnehmern unterschiedliche Analysenmethoden eingesetzt werden, geeignet ist. Die Zielstandardabweichung aus der Auswertung von Präzisionsdaten eines Versuchs leitet sich dagegen aus Ringversuchen mit vorgegebener Analysenmethode ab.

In Fällen, in denen beide o.g. Modelle ungeeignet sind, wird die Zielstandardabweichung anhand von Werten aus Erkenntnissen nach 3.6.3 ermittelt.

Zur Information werden, sofern verfügbar, jeweils die z-Scores beider Modelle in der Auswertung angegeben.

Zur Bewertung der Ergebnisse wurde in der vorliegenden LVU je nach Konzentrationsbereich für Chrom und Eisen die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz und für Blei, Kupfer, Nickel und Zink die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz/Thompson (s. 3.6.1) verwendet.

Zusätzlich wurde für Kupfer die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.8).

Aufgrund der Anzahl von < 7 wurden die Ergebnisse der weiteren Eluate (Eluat 2 und 3) der Elemente Blei, Kupfer, Nickel und Zink nicht mittels z-Scores bewertet.

3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz bzw. Thompson

Anhand der in zahlreichen LVUs für unterschiedliche Parameter und Analysemethoden erhaltenen statistischen Kenndaten hat Horwitz ein allgemeines Modell für die Schätzung der Vergleichsstandardabweichung σ_R abgeleitet [6]. Später wurde das Modell von Thompson für bestimmte Konzentrationsbereiche modifiziert [10]. Die Vergleichsstandardabweichung σ_R kann als relative Zielstandardabweichung σ_{pt} in % des zugewiesenen Wertes verwendet werden und nach untenstehenden Gleichungen berechnet werden [3]. Dabei wird für die Konzentration c der zugewiesene Wert X_{pt} eingesetzt.

Gleichungen	Konzentrationsbereiche	entspricht
$\sigma_R = 0,22c$	$c < 1,2 \times 10^{-7}$	$< 120 \mu\text{g}/\text{kg}$
$\sigma_R = 0,02c^{0,8495}$	$1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138$	$\geq 120 \mu\text{g}/\text{kg}$
$\sigma_R = 0,01c^{0,5}$	$c > 0,138$	$> 13,8 \text{ g}/100\text{g}$

mit c = Massenanteil des Analyten (als relative Größe, z.B. $1 \text{ mg}/\text{kg} = 1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ kg}/\text{kg}$)

Die Zielstandardabweichung für Gehalte $< 120 \mu\text{g}/\text{kg}$ (bzw. $\mu\text{g}/\text{L}$) wird in der vorliegenden Auswertung als „Zielstandardabweichung nach Thompson“ bezeichnet [10].

3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichsstandardabweichung σ_R und der Wiederholstandardabweichung σ_r eines Versuchs zur Präzision einer Methode (Ringversuch oder LVU) kann unter Berücksichtigung der Anzahl der Wiederholmessungen m der Teilnehmer in der vorliegenden Vergleichsuntersuchung die Zielstandardabweichung σ_{pt} abgeleitet werden [3]:

$$\sigma_{pt} = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 (m-1/m)}$$

Die in Tabelle 1 angegebenen relativen Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relativen Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) wurden in Ringversuchen mittels der angegebenen Methoden ermittelt. In der Council of Europe Resolution wurden keine entsprechenden Präzisionsdaten angegeben [16].

Zum Vergleich wurden daher Kenndaten für die Bestimmung in Wasser angegeben [17, 18].

Tabelle 1: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [17, 18]

Parameter	Matrix	Mittelwert [mg/L]	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
Blei	Abwasser	0,147	2,9%	7,2%	6,8%	ICP-OES [18]
	Trinkwasser	0,0184	8,2%	15,8%	14,3%	ICP-OES [18]
	Oberflächenwasser	0,0576	3,4%	9,2%	8,7%	ICP-OES [18]
Chrom	Abwasser	0,0983	3,3%	5,6%	4,9%	ICP-OES [18]
	Trinkwasser	0,0162	3,1%	9,0%	8,6%	ICP-OES [18]
	Oberflächenwasser	0,0302	2,1%	5,8%	5,4%	ICP-OES [18]
Eisen	Abwasser	0,817	1,8%	5,9%	5,7%	ICP-OES [18]
	Trinkwasser	0,196	1,7%	4,7%	4,5%	ICP-OES [18]
	Oberflächenwasser	0,302	1,9%	4,8%	4,5%	ICP-OES [18]
	Mineralwasser	13,798	2,58%	4,84%	4,4%	ICP-OES [17]
Kupfer	Abwasser	1,957	1,4%	4,4%	4,3%	ICP-OES [18]
	Trinkwasser	0,634	1,2%	3,7%	3,6%	ICP-OES [18]
	Oberflächenwasser	0,802	3,9%	4,8%	3,6%	ICP-OES [18]
Nickel	Abwasser	0,192	1,6%	5,1%	4,9%	ICP-OES [18]
	Trinkwasser	0,0259	3,8%	7,4%	6,7%	ICP-OES [18]
	Oberflächenwasser	0,0523	2,8%	6,4%	6,0%	ICP-OES [18]
Zink	Abwasser	1,210	2,4%	5,9%	5,6%	ICP-OES [18]
	Trinkwasser	0,124	1,9%	4,9%	4,6%	ICP-OES [18]
	Oberflächenwasser	0,187	1,5%	4,9%	4,7%	ICP-OES [18]

3.6.3 Wert aus Erkenntnissen

Die Zielstandardabweichung kann für die Eignungsbeurteilung auf einen Wert festgesetzt werden, der dem Leistungsfähigkeitsniveau entspricht, das der Koordinator für ein wünschenswertes Ziel für die teilnehmenden Laboratorien hält [3].

In der vorliegenden LVU wurden die Zielstandardabweichungen gemäß 3.6.1 als geeignet angesehen.

Tabelle 2 zeigt ausgewählte Kenndaten der Teilnehmer-Ergebnisse der vorliegenden LVU im Vergleich zu LVU Ergebnissen der Vorjahre.

3.7 z-Score

Der z-Score wird herangezogen zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore. Er besagt um welches Vielfache der Zielstandardabweichung (σ_{pt}) das Ergebnis (x_i) des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert (x_{pt}) abweicht [3].

Die Berechnung erfolgt nach:

$$z_i = \frac{(x_i - x_{pt})}{\sigma_{pt}}$$

Die Anforderungen an die Analytik gelten im Allgemeinen als erfüllt, wenn

$$-2 \leq z \leq 2 .$$

Der für die Eignungsprüfung gültige z-Score wird in der Auswertung mit z-Score (σ_{pt}) bezeichnet, während der als z-Score (Info) bezeichnete Wert rein informativen Charakter hat. Die beiden z-Scores werden mit den unterschiedlichen Zielstandardabweichungen nach 3.6 berechnet.

3.7.1 Warn- und Eingriffssignale

Gemäß der ISO 13528 für statistische Verfahren für Eignungsprüfungen wird empfohlen, dass ein Ergebnis, das einen z-Wert $> 3,0$ oder $< - 3,0$ ergibt, als „Eingriffssignal“ zu werten ist [3]. Gleichermäßen ist ein z-Wert $> 2,0$ oder $< -2,0$ als „Warnsignal“ zu beurteilen. Ein einzelnes „Eingriffssignal“ oder aber „Warnsignale“ bei zwei aufeinander folgenden LVU-Runden sind als Beleg dafür zu werten, dass eine Anomalie aufgetreten ist, die untersucht werden muss. Eine Fehler- bzw. Ursachenanalyse kann durch Prüfung des Analysenablaufs inkl. Verständnis und Umsetzung der Messung durch das Personal, Einzelheiten des Messablaufs, Kalibrierung von Geräten und Zusammensetzung von Reagenzien, Übertragungs- bzw. Berechnungsfehler, Richtigkeit und Präzision sowie Einsatz von Referenzmaterial durchgeführt werden. Falls notwendig, muss auf die Probleme durch angemessene Korrekturmaßnahmen reagiert werden [3].

DLA stellt in den z-Score-Abbildungen die Grenzen für die Warn- und Eingriffssignale als gelbe bzw. rote Linien dar. Die jeweiligen Werte haben gemäß ISO 13528 nur Gültigkeit sofern ≥ 10 Ergebnisse vorliegen [3].

Tabelle 2: Kenndaten der aktuellen LVU (dunkelgrau unterlegt) im Vergleich zu den vorangegangenen LVUs ab 2015 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Parameter	Matrix	rob. Mittelwert [mg/L]	rob. SD (S*) [mg/L]	rel. SD (VK _{S*}) [%]	Quotient S*/σ _{pt}	DLA- Bericht
Chrom	Becher aus Edelstahl	0,116	0,0226	19,5	0,88	DLA 48/2015
Chrom	Kännchen aus Chrom- stahl	0,262	0,0404	15,4	0,79	DLA 69/2016
Eisen	Becher aus Edelstahl	5,13	1,55	30,2	2,0	DLA 48/2015
Eisen	Kännchen aus Chrom- stahl	7,84	1,30	16,6	1,4	DLA 69/2016
Kupfer	Becher aus Edelstahl	0,0324	0,0169	52,2	1,9	DLA 48/2015
Kupfer	Kännchen aus Chrom- stahl	0,0582	0,0324	55,7	1,9	DLA 69/2016

3.8 z'-Score

Der z'-Score kann u.a. zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore herangezogen werden, wenn die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes berücksichtigt werden muss (s. 3.8). Der z'-Score drückt das Verhältnis der Abweichung des Ergebnisses (x_i) des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert zur Wurzel aus der Quadratsumme von Zielstandardabweichung (σ_{pt}) und Standardunsicherheit ($U(x_{pt})$) aus [3].

Die Berechnung erfolgt nach:

$$z'_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u_{(x_{pt})}^2}}$$

Sofern eine Bewertung der Ergebnisse mittels z'-Score erfolgt, haben wir im Folgenden den Ausdruck im Nenner als Zielstandardabweichung σ_{pt}' definiert.

Die Anforderungen an die Analytik gelten im Allgemeinen als erfüllt, wenn

$$-2 \leq z' \leq 2 .$$

Zu Warn- und Eingriffssignalen siehe 3.7.1.

3.9 Variationskoeffizient (VK_R)

Der Variationskoeffizient (VK_R) der Vergleichspräzision (= relative Vergleichsstandardabweichung) errechnet sich aus der Vergleichsstandardabweichung S_R und dem Mittelwert [4, 13]:

$$VK_R = \frac{S_R * 100}{\bar{x}}$$

Im Gegensatz zur Standardabweichung als ein Maß für die absolute Variabilität gibt der VK_R die relative Variabilität innerhalb eines Datenbereichs an. Während ein niedriger VK_R von z.B. < 5-10% als Beleg für einen homogenen Ergebnissatz gelten kann, deutet ein VK_R von mehr als 50% auf eine „starke Inhomogenität der statistischen Masse“ hin, sodass die Eignung für bestimmte Anwendungszwecke wie die Beurteilung von Höchstwertüberschreitungen oder die Leistungsbeurteilung der teilnehmenden Laboratorien ggf. nicht mehr gegeben sein kann [3].

3.10 Quotient S^*/σ_{pt}

In Anlehnung an den HorRat-Wert kann die Bewertung einer Laborvergleichsuntersuchung als aussagekräftig gelten, wenn der Quotient von robuster Standardabweichung S^* und Zielstandardabweichung σ_{pt} nicht über 2 liegt. Ein über 2 liegender Wert bedeutet, dass die Präzision nicht zufriedenstellend ist, d.h., dass die Präzision aus analytischen Gründen zu variabel ist oder die festgestellte Variation höher ist als für die angewandte Methode geschätzt wurde. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse nicht gewährleistet [3].

3.11 Standardunsicherheit

Jeder zugewiesene Wert ist mit einer Standardunsicherheit behaftet, die von der Analysenmethode, Unterschieden der eingesetzten Analysenmethoden, dem Probenmaterial und der Anzahl der Teilnehmer (P) einer LVU beeinflusst wird. Die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes ($U_{(x_{pt})}$) wird für die vorliegende LVU wie folgt berechnet [3]:

$$u_{(x_{pt})} = 1,25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

Ist $U_{(x_{pt})} \leq 0,3 \sigma_{pt}$ muss die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes nicht berücksichtigt werden [3]. Ein deutliches Überschreiten des Wertes von 0,3 ist ein Hinweis darauf, dass die Zielstandardabweichung ggf. zu gering für die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes gewählt wurde.

Der Quotient $U_{(x_{pt})}/\sigma_{pt}$ ist in den Kenndaten angegeben.

4. Ergebnisse

Alle folgenden Tabellen sind anonymisiert. Den teilnehmenden Instituten wird mit dem Versand dieser Auswertung ihre individuelle Auswertenummer mitgeteilt.

In der oberen Tabelle sind die Kenndaten aufgeführt:

Kenndaten
Anzahl der Messergebnisse
Anzahl der Ausreißer
Mittelwert
Median
Robuster Mittelwert (X_{pt})
Robuste Standardabweichung (S^*)
Anzahl mit m Wiederholmessungen
Wiederholstandardabweichung (S_r)
Variationskoeffizient (VK_x) in %
Vergleichsstandardabweichung (S_R)
Variationskoeffizient (VK_R) in %
Zielkenndaten:
Zielstandardabweichung σ_{pt} oder σ_{pt}'
Zielstandardabweichung zur Information
untere Grenze des Zielbereichs ($X_{pt} - 2\sigma_{pt}$) *
obere Grenze des Zielbereichs ($X_{pt} + 2\sigma_{pt}$) *
Quotient S^*/σ_{pt} oder S^*/σ_{pt}'
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$
Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}$ oder $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}'$
Ergebnisse im Zielbereich
Prozent im Zielbereich

* Zielbereich berechnet mit z-Score oder z'-Score

In der unteren Tabelle sind die Einzelergebnisse der teilnehmenden Labore aufgeführt:

Auswertenummer	Parameter [Einheit / Unit]	Abweichung	z-Score σ_{pt}	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation			Remark

4.1 Blei in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,0153
Median	0,0130
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,0148
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,00527
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,00744
Variationskoeffizient (VK_r)	51,6%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	-
Variationskoeffizient (VK_R)	-
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,00326
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,00483
Untere Grenze des Zielbereichs	0,00830
Obere Grenze des Zielbereichs	0,0213
Quotient S^*/σ_{pt}	1,6
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,00183
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,56
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	77%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Thompson berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Wiederholstandardabweichung liegt über dem Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ ist mit 0,56 erhöht.

77% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

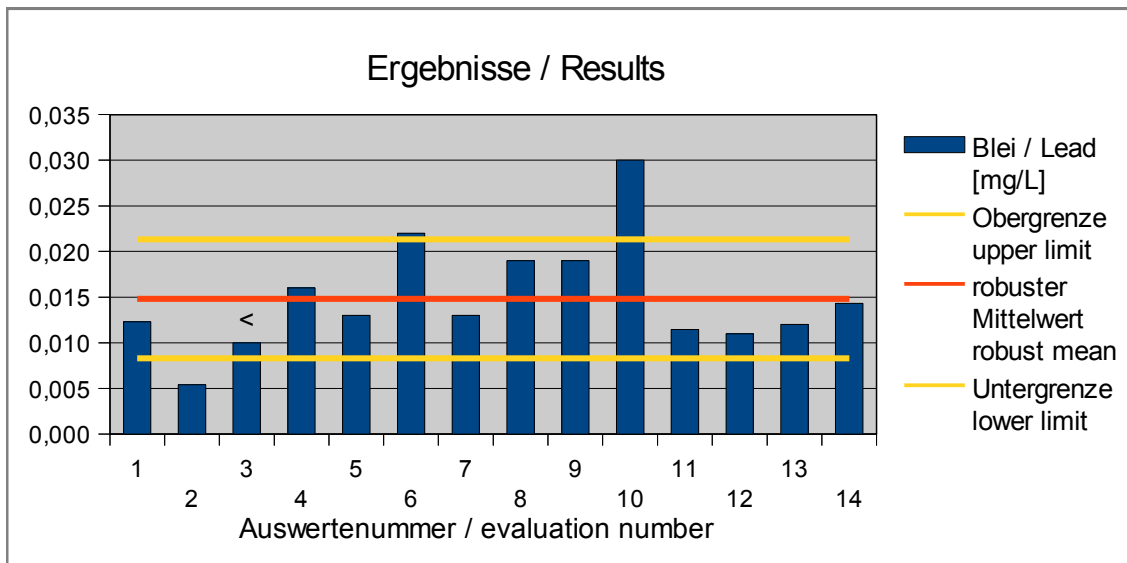


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse Blei / Results Lead

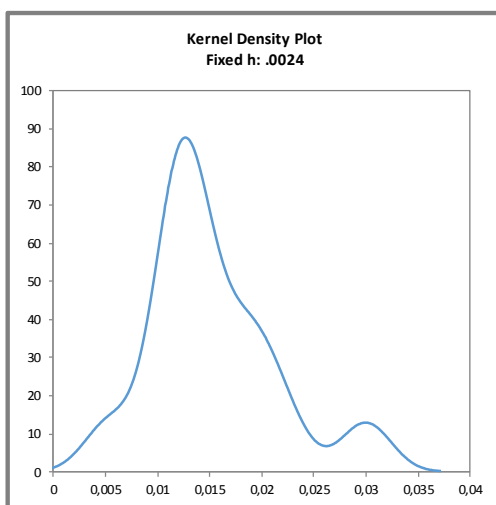


Abb. / Fig. 2:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse
(mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Kernel density plot of results
(with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak und zwei Schultern, die auf die drei Teilnehmerergebnisse außerhalb des Zielbereichs zurückgehen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Blei / Lead [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	0,0123	-0,00251	-0,8	
2	0,00541	-0,00941	-2,9	
3	< 0,0100			
4	0,0160	0,00118	0,4	
5	0,0130	-0,00182	-0,6	
6	0,0220	0,00718	2,2	
7	0,0130	-0,00182	-0,6	
8	0,0190	0,00418	1,3	
9	0,0190	0,00418	1,3	
10	0,0300	0,0152	4,7	
11	0,0115	-0,00337	-1,0	
12	0,0110	-0,00382	-1,2	
13	0,0120	-0,00282	-0,9	
14	0,0143	-0,000524	-0,2	

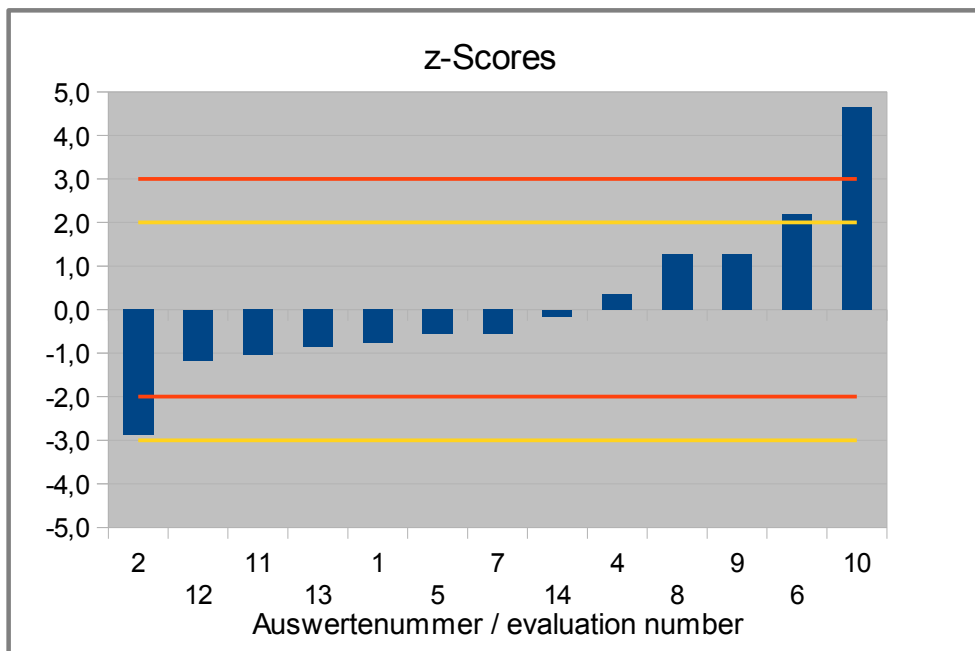


Abb. / Fig. 3: z-Scores Blei / Lead

4.2 Chrom in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	14
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,260
Median	0,257
Robuster Mittelwert (x_{pt})	0,262
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0404
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	13
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0449
Variationskoeffizient (VK_r)	17,3%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0481
Variationskoeffizient (VK_R)	18,5%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0513
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0530
Untere Grenze des Zielbereichs	0,160
Obere Grenze des Zielbereichs	0,365
Quotient S^*/σ_{pt}	0,79
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	0,0135
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$	0,26
Ergebnisse im Zielbereich	14
Prozent im Zielbereich	100%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Der Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,26 niedrig.

Alle Ergebnisse lagen im Zielbereich.

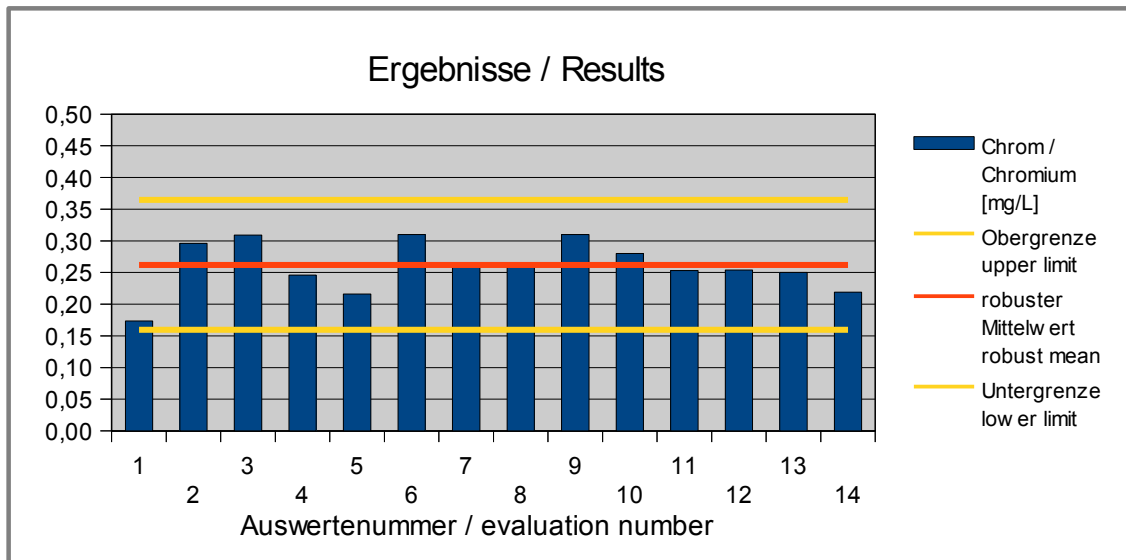


Abb. / Fig. 4: Ergebnisse Chrom / Results Chromium

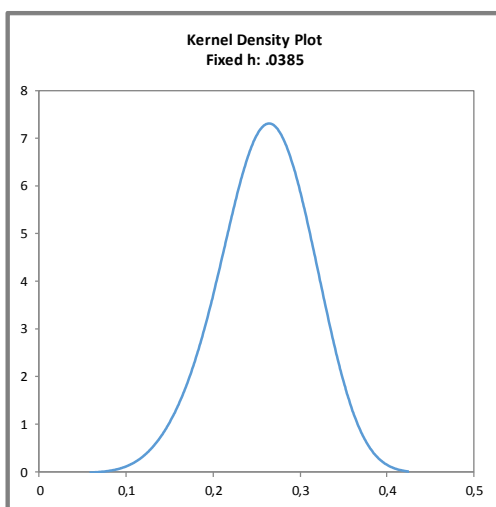


Abb. / Fig. 5:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse
(mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Kernel density plot of results
(with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Chrom / Chromium [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	0,173	-0,0887	-1,7	
2	0,296	0,0338	0,7	
3	0,309	0,0469	0,9	
4	0,246	-0,0161	-0,3	
5	0,216	-0,0461	-0,9	
6	0,310	0,0479	0,9	
7	0,260	-0,00210	0,0	
8	0,265	0,00290	0,1	
9	0,310	0,0479	0,9	
10	0,280	0,0179	0,3	
11	0,253	-0,00910	-0,2	
12	0,254	-0,00810	-0,2	
13	0,250	-0,0121	-0,2	
14	0,219	-0,0431	-0,8	

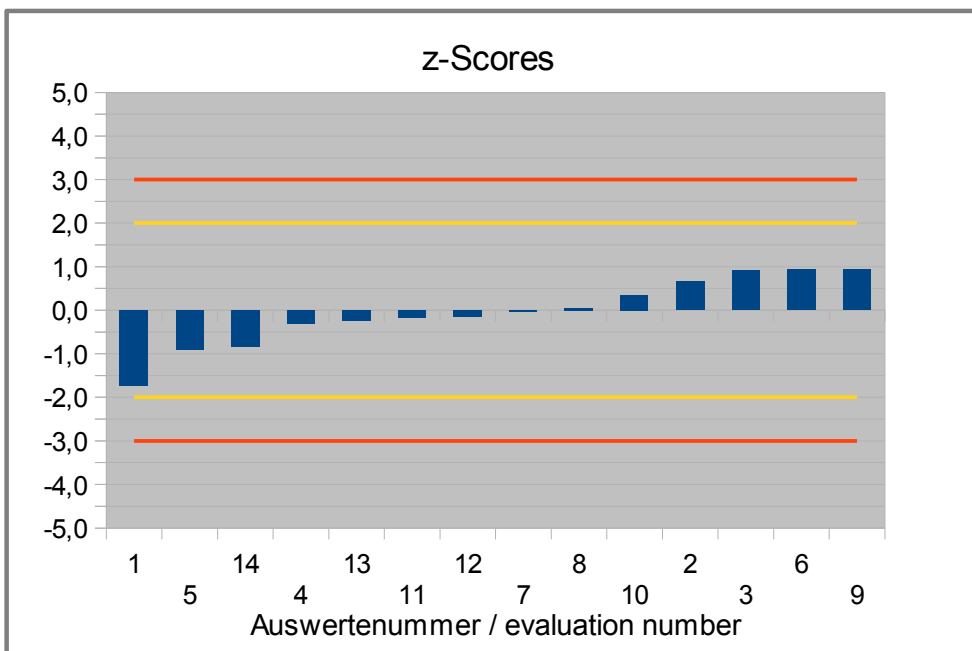


Abb. / Fig. 6: z-Scores Chrom / Chromium

Summe der Eluate 1 + 2 / Sum of Eluates 1 + 2Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,346
Median	0,342
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,347
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0824
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0651
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0758
Untere Grenze des Zielbereichs	0,217
Obere Grenze des Zielbereichs	0,477
Quotient S^*/σ_{pt}	1,3
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0389
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,60
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	100%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,60 über 0,3.

Alle Ergebnisse lagen im Zielbereich.

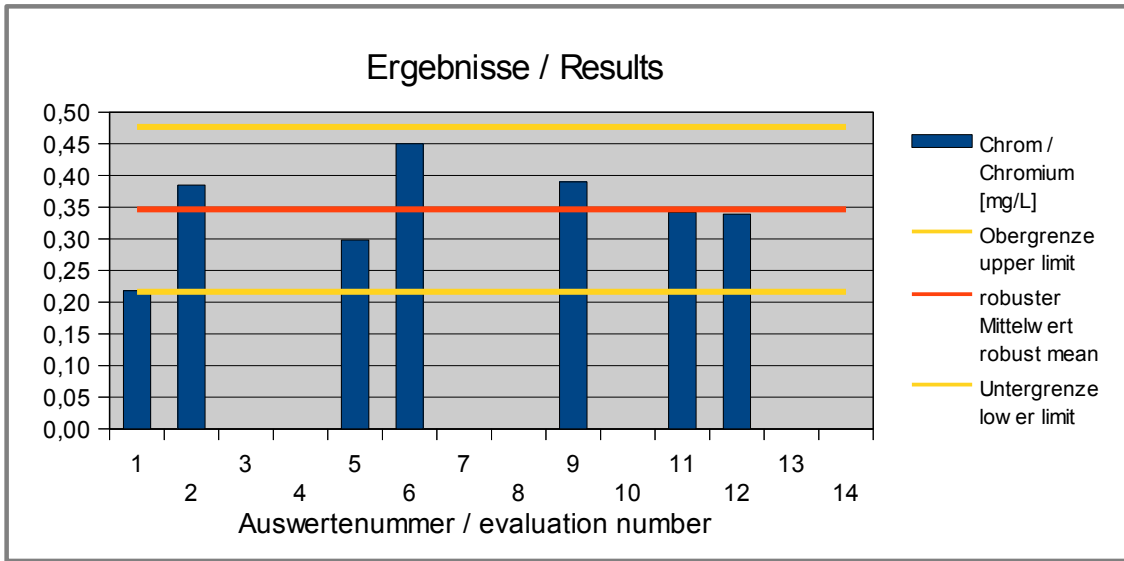


Abb. / Fig. 7: Ergebnisse Chrom (Summe der Eluate 1 + 2)/ Results Chromium (Sum of Eluates 1 + 2)

Anmerkung:

Eine Kerndichte-Schätzung wurde aufgrund der Anzahl von < 8 Ergebnissen nicht vorgenommen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Chrom / Chromium [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number	[mg/L]	Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	0,218 *	-0,129	-2,0	
2	0,385 *	0,0382	0,6	
3				
4				
5	0,298 *	-0,0488	-0,7	
6	0,450 *	0,103	1,6	
7				
8				
9	0,390 *	0,0432	0,7	
10				
11	0,342 *	-0,00477	-0,1	
12	0,339 *	-0,00777	-0,1	
13				
14				

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

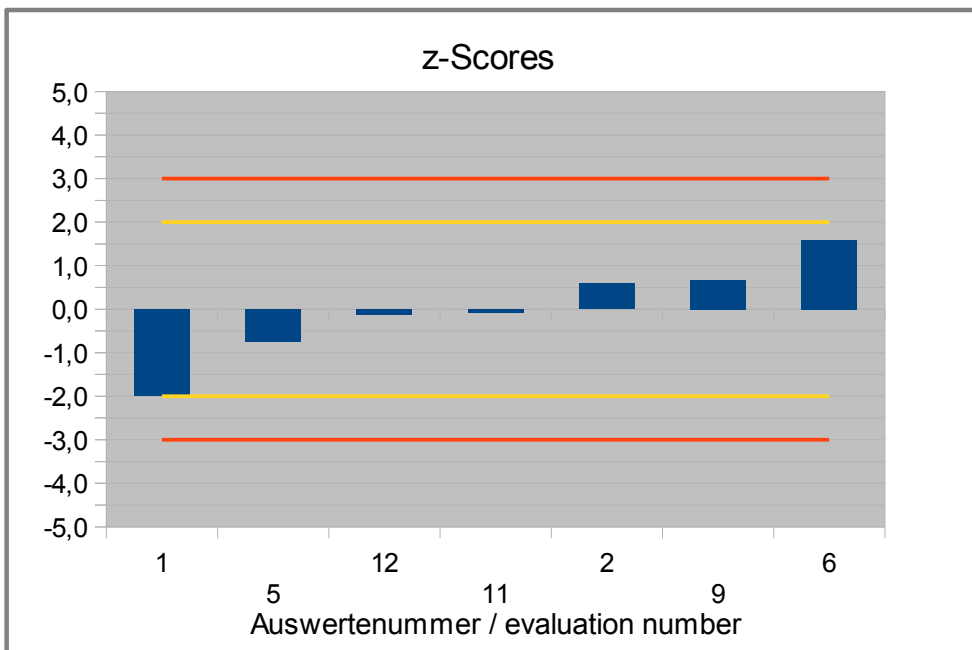


Abb. / Fig. 8: z-Scores Chrom (Summe der Eluate 1 + 2) / Chromium (Sum of Eluates 1 + 2)

Summe der Eluate 1 + 2 + 3 / Sum of Eluates 1 + 2 + 3Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,406
Median	0,406
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,409
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0945
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0748
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0871
Untere Grenze des Zielbereichs	0,259
Obere Grenze des Zielbereichs	0,558
Quotient S^*/σ_{pt}	1,3
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$	0,0446
Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}$	0,60
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	86%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Der Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,60 über 0,3.

86% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

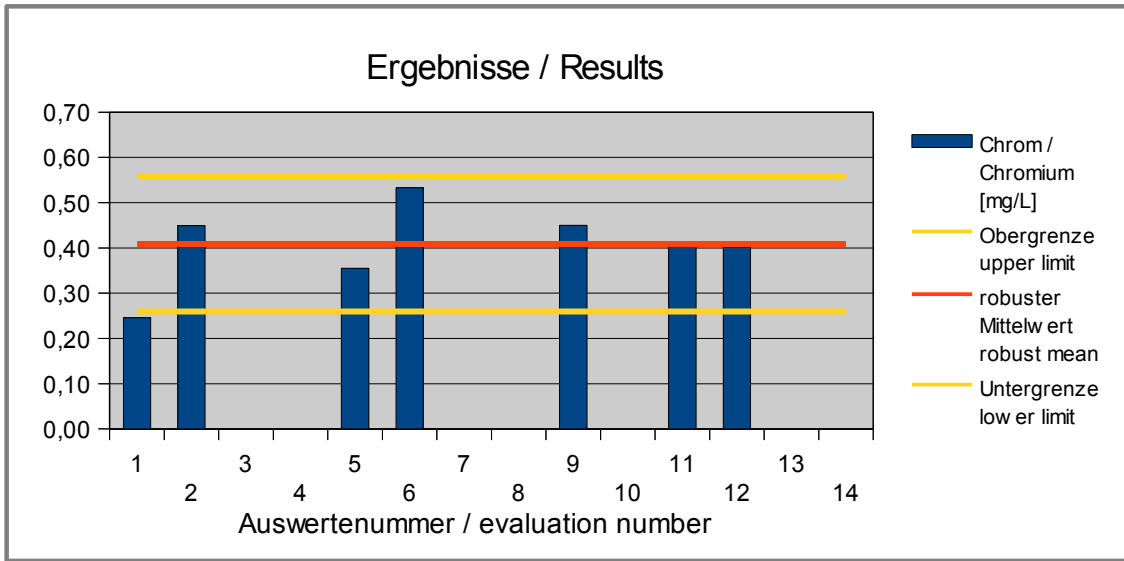


Abb. / Fig. 9: Ergebnisse Chrom (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Results Chromium (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

Anmerkung:

Eine Kerndichte-Schätzung wurde aufgrund der Anzahl von < 8 Ergebnissen nicht vorgenommen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Chrom / Chromium [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	0,246 *	-0,163	-2,2	
2	0,449 *	0,0402	0,5	
3				
4				
5	0,355 *	-0,0538	-0,7	
6	0,533 *	0,124	1,7	
7				
8				
9	0,450 *	0,0412	0,6	
10				
11	0,406 *	-0,00280	0,0	
12	0,401 *	-0,00780	-0,1	
13				
14				

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

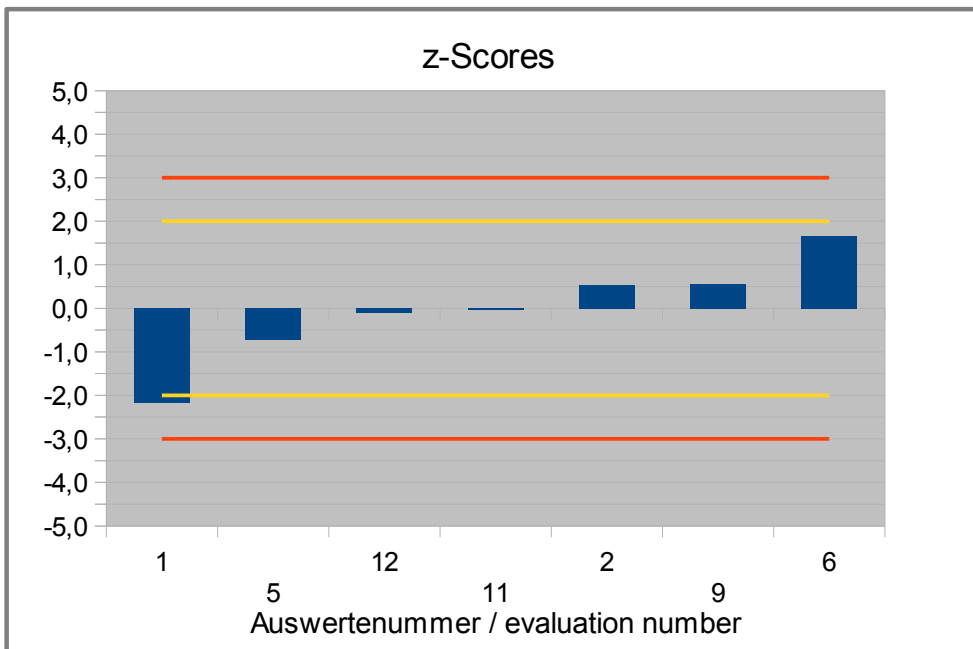


Abb. / Fig. 10: Z-Scores Chrom (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Chromium (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

4.3 Eisen in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	7,73
Median	8,08
Robuster Mittelwert (X_{pt})	7,84
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,30
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,962
Variationskoeffizient (VK_r)	12,3%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	1,55
Variationskoeffizient (VK_R)	19,9%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,920
Zielstandardabweichung (zur Information)	1,03
Untere Grenze des Zielbereichs	6,00
Obere Grenze des Zielbereichs	9,68
Quotient S^*/σ_{pt}	1,4
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,452
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,49
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	77%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,49 über 0,3.

77% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

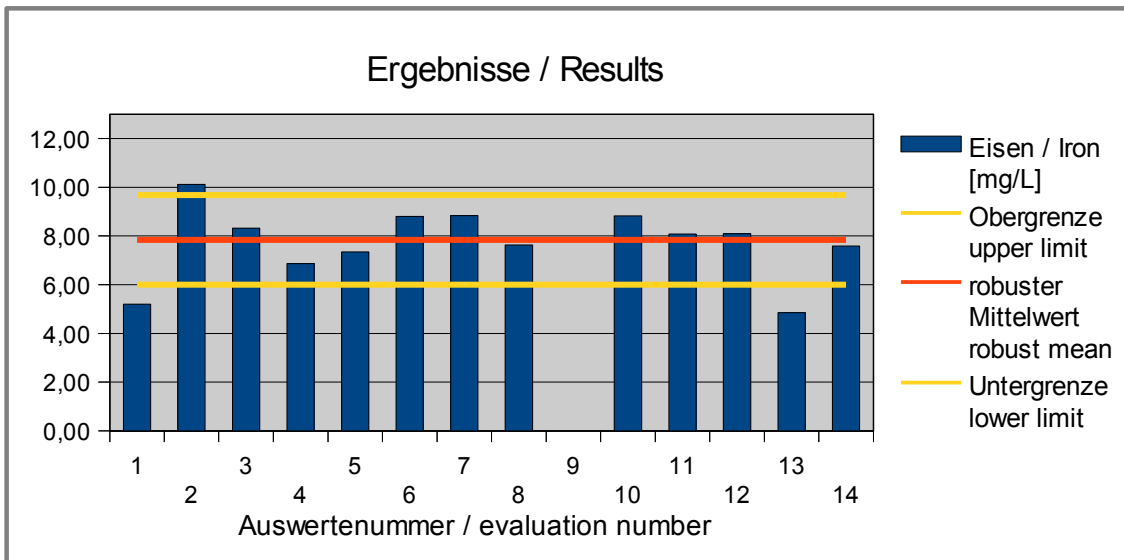


Abb. / Fig. 11: Ergebnisse Eisen / Results Iron

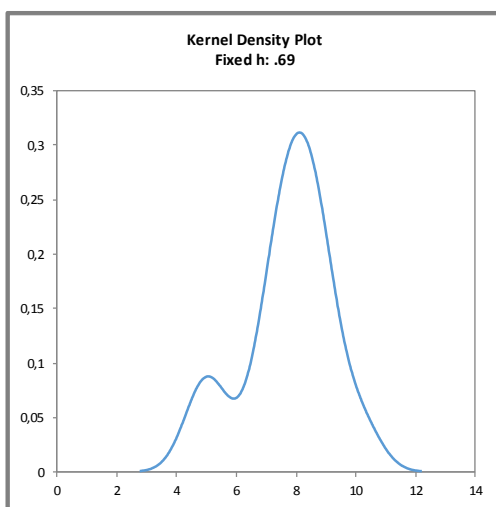


Abb. / Fig. 12:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse
(mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Kernel density plot of results
(with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einer Schulter, die auf die zwei Teilnehmerergebnisse unterhalb des Zielbereichs zurückgehen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Eisen / Iron [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	5,20	-2,64	-2,9	
2	10,1	2,28	2,5	
3	8,32	0,472	0,5	
4	6,86	-0,983	-1,1	
5	7,35	-0,493	-0,5	
6	8,80	0,957	1,0	
7	8,83	0,988	1,1	
8	7,63	-0,215	-0,2	
9				
10	8,82	0,977	1,1	
11	8,08	0,237	0,3	
12	8,09	0,249	0,3	
13	4,85	-2,99	-3,3	
14	7,59	-0,253	-0,3	

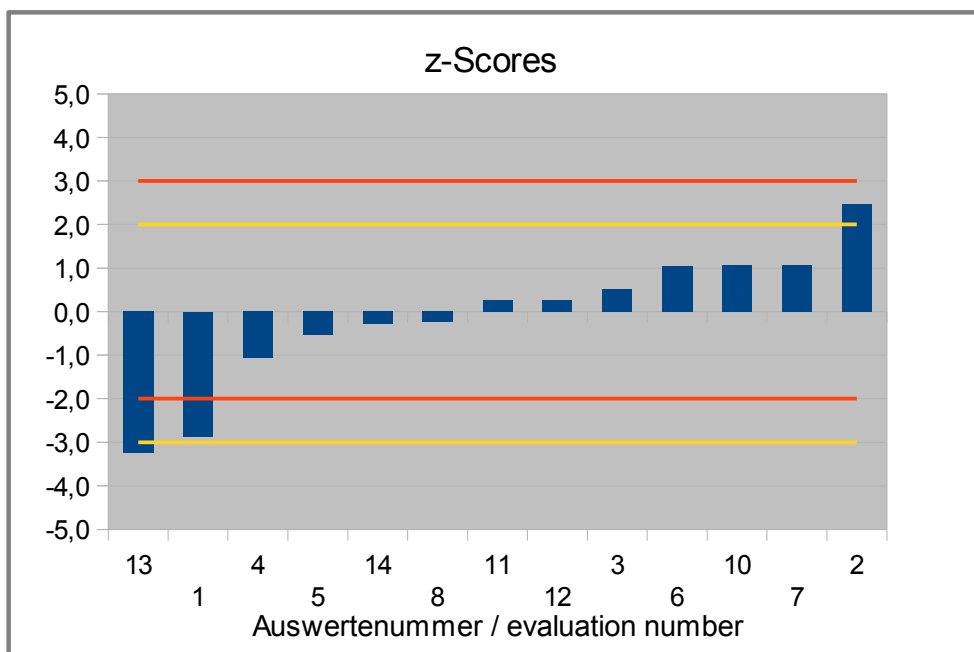


Abb. / Fig. 13: Z-Scores Eisen / Iron

Summe der Eluate 1 + 2 / Sum of Eluates 1 + 2Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	9,05
Median	9,19
Robuster Mittelwert (X_{pt})	9,24
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,46
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	1,06
Zielstandardabweichung (zur Information)	1,26
Untere Grenze des Zielbereichs	7,12
Obere Grenze des Zielbereichs	11,4
Quotient S^*/σ_{pt}	1,4
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,689
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,65
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	86%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,65 über 0,3.

86% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

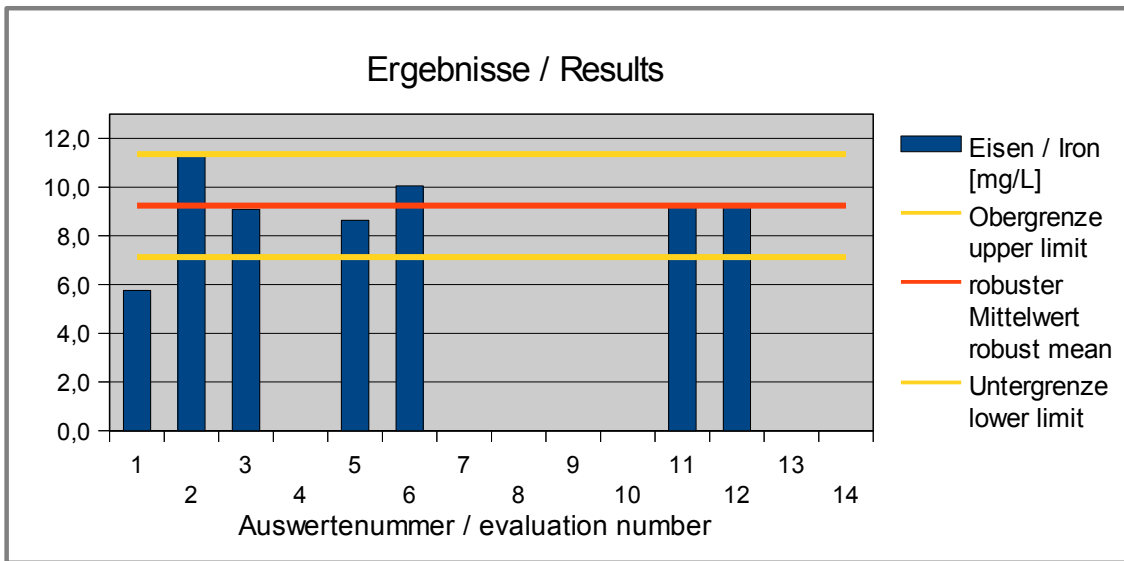


Abb. / Fig. 14: Ergebnisse Eisen (Summe der Eluate 1 + 2) / Results Iron (Sum of Eluates 1 + 2)

Anmerkung:

Eine Kerndichte-Schätzung wurde aufgrund der Anzahl von < 8 Ergebnissen nicht vorgenommen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Eisen / Iron [mg/L]		Abweichung [mg/L]	z-Score (σ_{pt})	Hinweis
Evaluation number			Deviation [mg/L]		Remark
1	5,75	*	-3,49	-3,3	
2	11,3	*	2,07	2,0	
3	9,09	*	-0,153	-0,1	
4					
5	8,64	*	-0,596	-0,6	
6	10,1	*	0,811	0,8	
7					
8					
9					
10					
11	9,29	*	0,0494	0,0	
12	9,19	*	-0,0446	0,0	
13					
14					

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

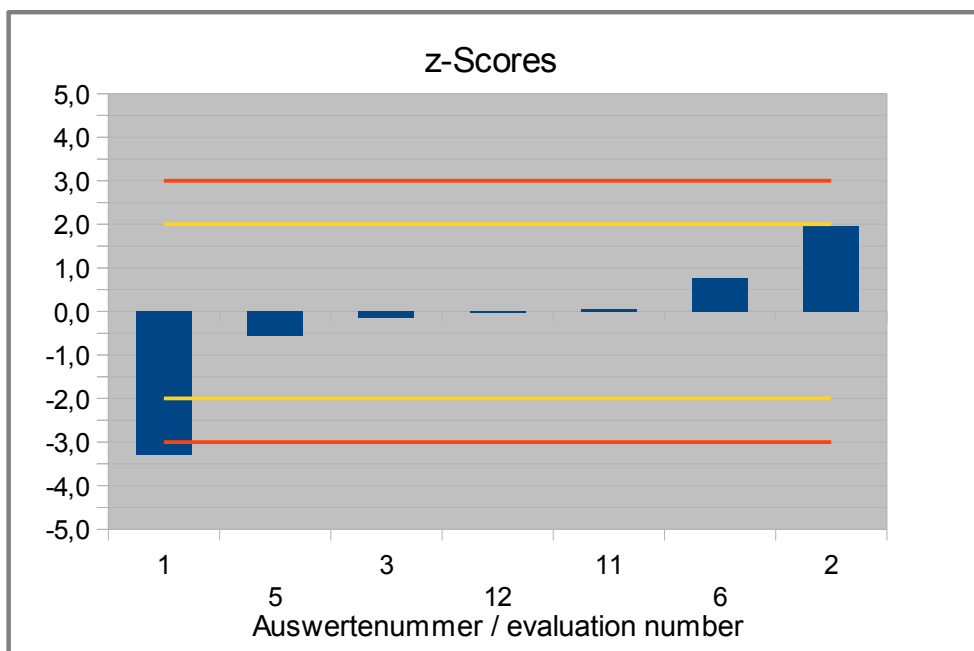


Abb. / Fig. 15: Z-Scores Eisen (Summe der Eluate 1 + 2) / Iron (Sum of Eluates 1 + 2)

Summe der Eluate 1 + 2 + 3 / Sum of Eluates 1 + 2 + 3Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	9,68
Median	9,84
Robuster Mittelwert (X_{pt})	9,94
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,43
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	1,13
Zielstandardabweichung (zur Information)	1,31
Untere Grenze des Zielbereichs	7,69
Obere Grenze des Zielbereichs	12,2
Quotient S^*/σ_{pt}	1,3
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,677
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,60
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	86%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,60 über 0,3.

86% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

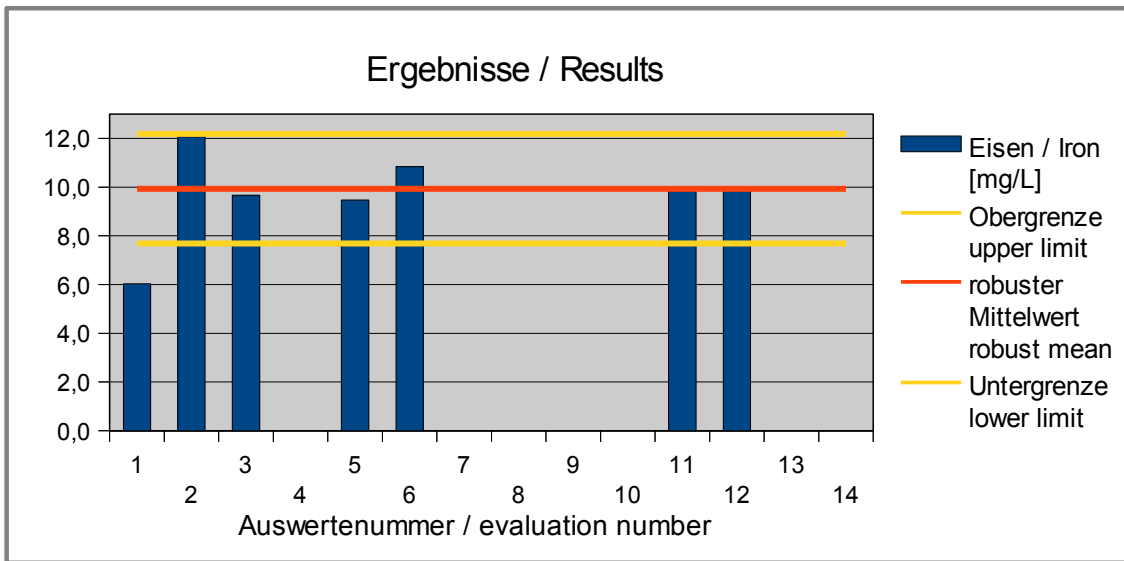


Abb. / Fig. 16: Ergebnisse Eisen (Summe der Eluate 1 + 2 + 3)/ Results Iron (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

Anmerkung:

Eine Kerndichte-Schätzung wurde aufgrund der Anzahl von < 8 Ergebnissen nicht vorgenommen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Eisen / Iron [mg/L]		Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number			Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	6,03	*	-3,90	-3,5	
2	12,1	*	2,13	1,9	
3	9,67	*	-0,269	-0,2	
4					
5	9,47	*	-0,466	-0,4	
6	10,8	*	0,904	0,8	
7					
8					
9					
10					
11	9,84	*	-0,0938	-0,1	
12	9,86	*	-0,0758	-0,1	
13					
14					

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

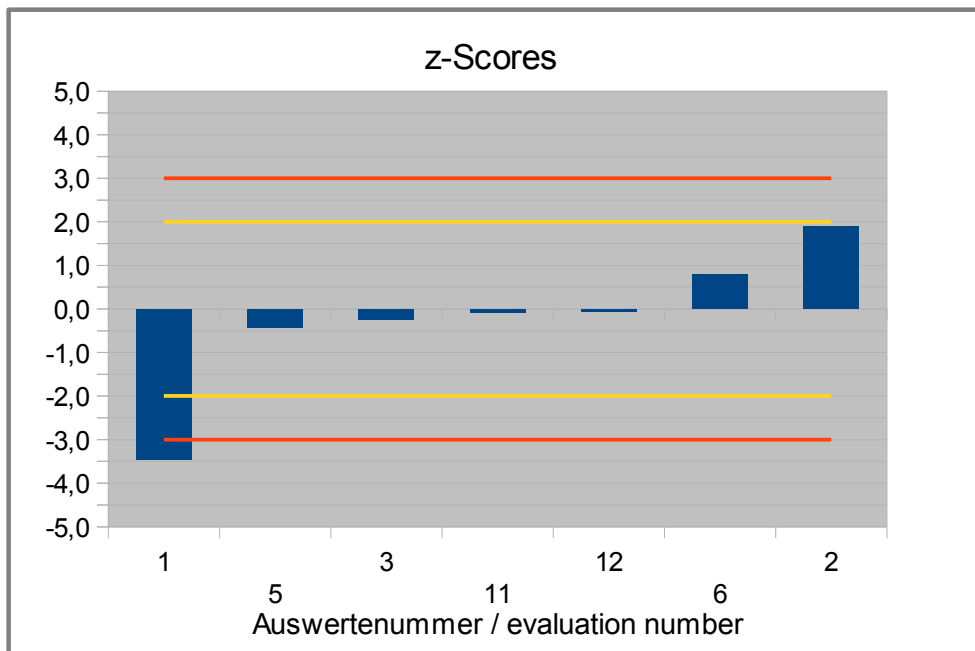


Abb. / Fig. 17: Z-Scores Eisen (Summe der Eluate 1 + 2 + 3)/ Iron (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

4.4 Kupfer in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	12*
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,0649
Median	0,0585
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,0619
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0283
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	11
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0292
Variationskoeffizient (VK_r)	46,3%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0384
Variationskoeffizient (VK_R)	60,9%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,0170
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0136
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0279
Obere Grenze des Zielbereichs	0,0959
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,7
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0102
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,60
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	83%

*ohne Ergebnis von Teilnehmer 13 (vorab ausgeschlossen)

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Thompson unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte im Vergleich zur Zielstandardabweichung nach Thompson eine leicht erhöhte Variabilität. Daher wurden die Zielstandardabweichung σ_{pt}' und der z'-Score zur Bewertung verwendet. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen über dem Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden. Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$ ist mit 0,60 erhöht.

83% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

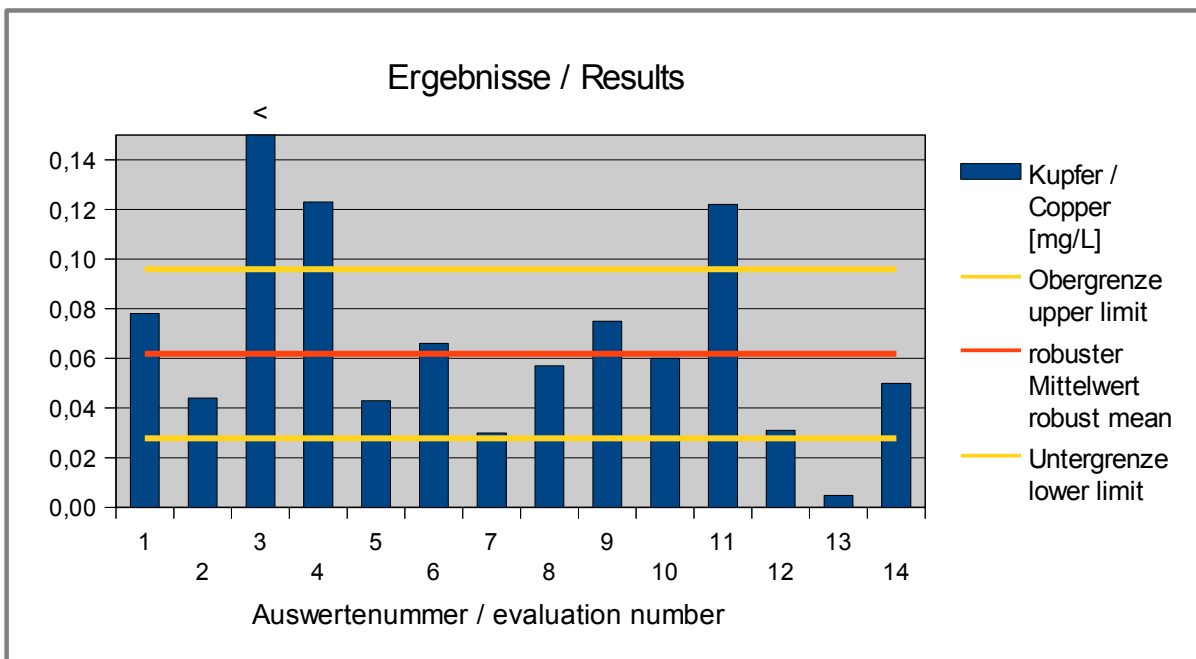


Abb. / Fig. 18: Ergebnisse Kupfer / Results Copper

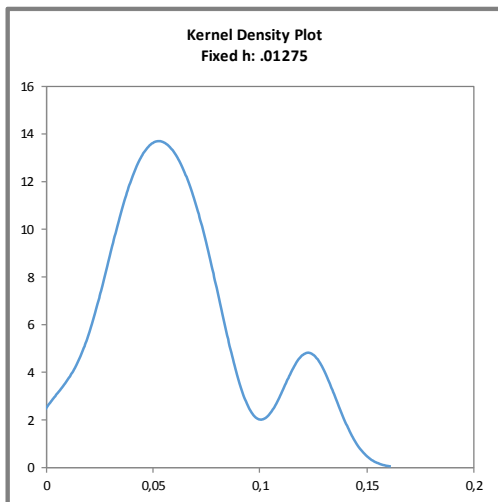


Abb. / Fig. 19:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Kernel density plot of results (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak, der auf die zwei Teilnehmerergebnisse oberhalb des Zielbereichs zurückgehen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Kupfer / Copper [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z'-Score (σ _{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]			Remark
1	0,0781	0,0163	1,0	1,2	
2	0,0441	-0,0178	-1,0	-1,3	
3	< 0,570				
4	0,123	0,0611	3,6	4,5	
5	0,0430	-0,0189	-1,1	-1,4	
6	0,0660	0,00414	0,2	0,3	
7	0,0300	-0,0319	-1,9	-2,3	
8	0,0570	-0,00486	-0,3	-0,4	
9	0,0750	0,0131	0,8	1,0	
10	0,0600	-0,00186	-0,1	-0,1	
11	0,122	0,0601	3,5	4,4	
12	0,0310	-0,0309	-1,8	-2,3	
13	0,00480	-0,0571	-3,4	-4,2	Ergebnis ausgeschlossen (Faktor 10?) / Result excluded (factor 10?)
14	0,0500	-0,0119	-0,7	-0,9	

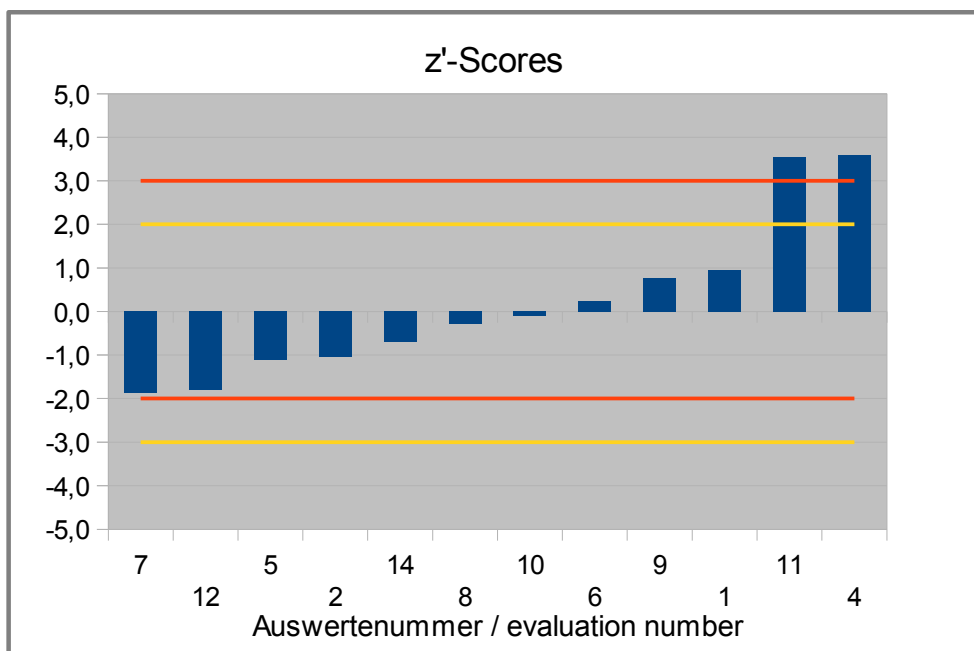


Abb. / Fig. 20: z'-Scores Kupfer / Copper

4.5 Nickel in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,0240
Median	0,0236
Robuster Mittelwert (x_{pt})	0,0240
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,00529
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,00518
Variationskoeffizient (VK_r)	21,7%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,00545
Variationskoeffizient (VK_R)	22,8%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,00527
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,00558
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0134
Obere Grenze des Zielbereichs	0,0345
Quotient S^*/σ_{pt}	1,0
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	0,00183
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$	0,35
Ergebnisse im Zielbereich	13
Prozent im Zielbereich	100%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Thompson berechnet. Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Wiederholstandardabweichung liegt über dem Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Der Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$ ist mit 0,35 geringfügig erhöht.

Alle Ergebnisse lagen im Zielbereich.

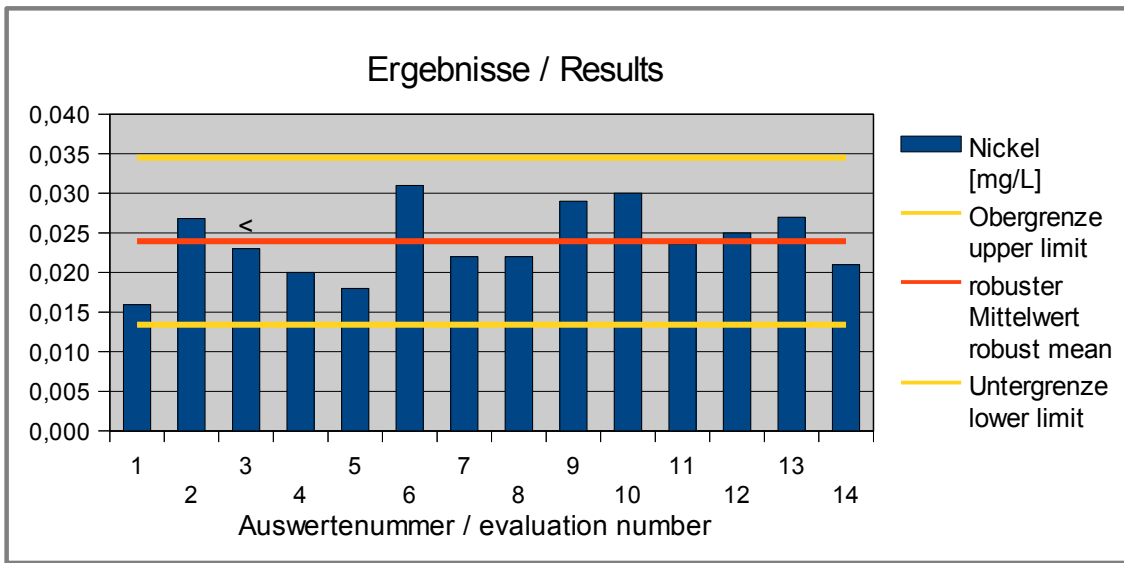


Abb. / Fig. 21: Ergebnisse Nickel / Results Nickel

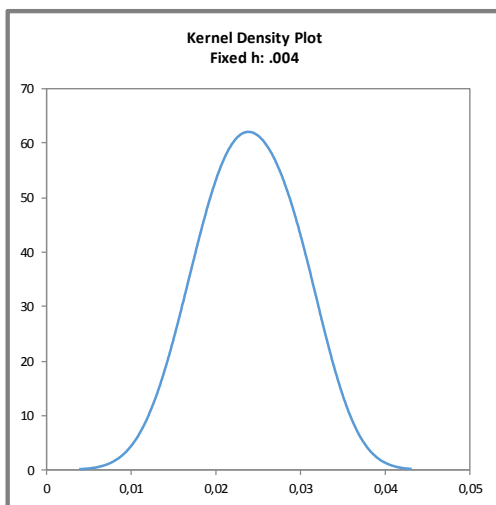


Abb. / Fig. 22:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Kernel density plot of results (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Nickel [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	0,0159	-0,00803	-1,5	
2	0,0268	0,00287	0,5	
3	< 0,0230			
4	0,0200	-0,00396	-0,8	
5	0,0180	-0,00596	-1,1	
6	0,0310	0,00704	1,3	
7	0,0220	-0,00196	-0,4	
8	0,0220	-0,00196	-0,4	
9	0,0290	0,00504	1,0	
10	0,0300	0,00604	1,1	
11	0,0236	-0,000359	-0,1	
12	0,0250	0,00104	0,2	
13	0,0270	0,00304	0,6	
14	0,0210	-0,00296	-0,6	

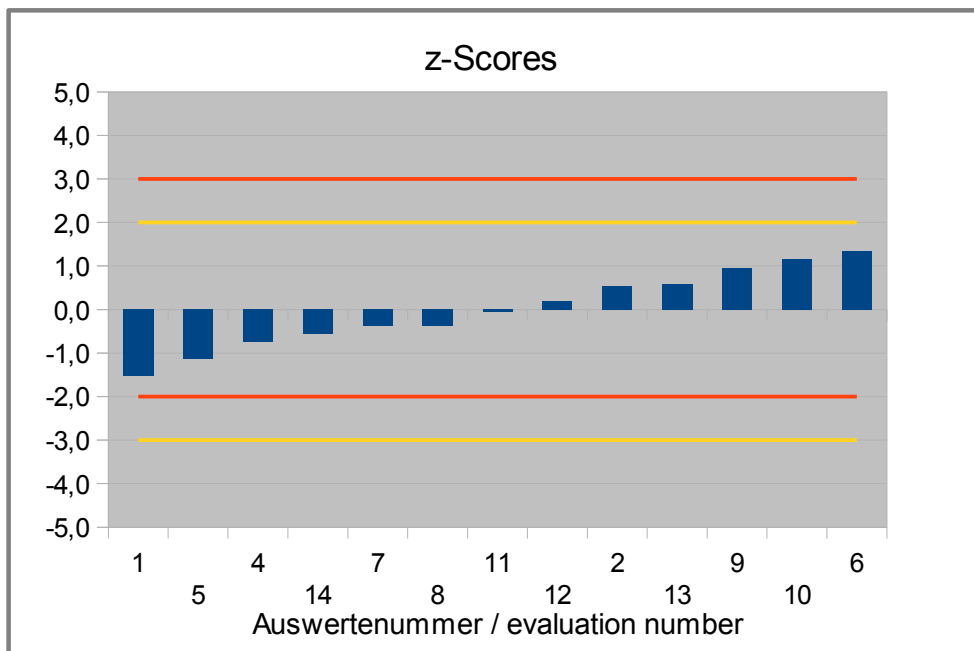


Abb. / Fig. 23: Z-Scores Nickel

4.6 Zink in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	10*
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,0296
Median	0,0282
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,0293
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,00816
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0099
Variationskoeffizient (VK_r)	35,7%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0102
Variationskoeffizient (VK_R)	36,8%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,00646
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,00861
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0164
Obere Grenze des Zielbereichs	0,0423
Quotient S^*/σ_{pt}	1,3
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,00322
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,50
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	90%

*ohne Ergebnis von Teilnehmer 9 (vorab ausgeschlossen)

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Thompson berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Wiederholstandardabweichung liegt über dem Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ ist mit 0,50 leicht erhöht.

90% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

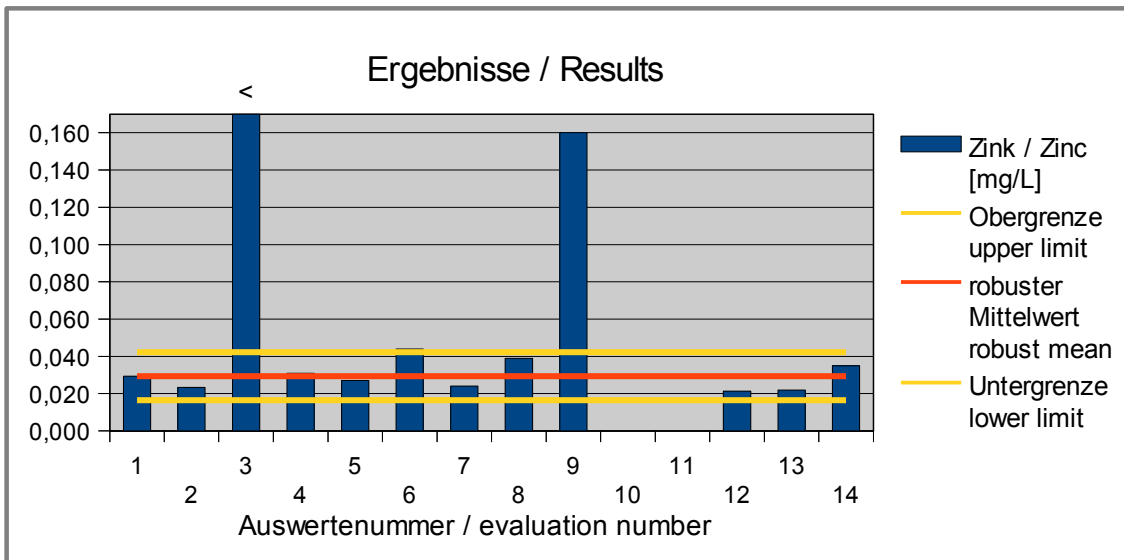


Abb. / Fig. 24: Ergebnisse Zink / Results Zinc

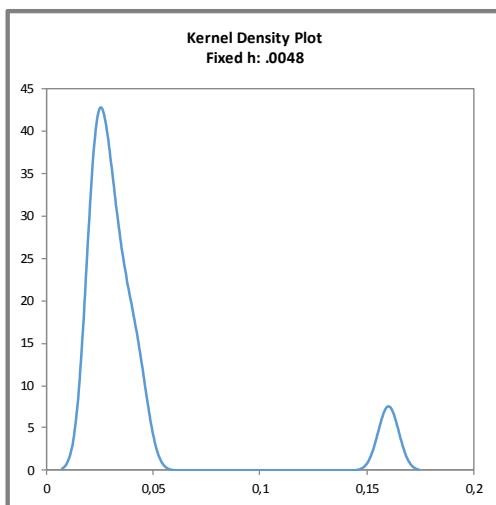


Abb. / Fig. 25:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Kernel density plot of results (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak, der auf das ausgeschlossene Teilnehmerergebnis (Auswertenummer 9) oberhalb des Zielbereichs zurückgeht.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Zink / Zinc [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	0,0294	0,0000417	0,0	
2	0,0233	-0,00604	-0,9	
3	< 0,920			
4	0,0310	0,00165	0,3	
5	0,0270	-0,00235	-0,4	
6	0,0440	0,0147	2,3	
7	0,0240	-0,00535	-0,8	
8	0,0390	0,00965	1,5	
9	0,160	0,1310	20	Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded
10				
11	0,000			
12	0,0213	-0,00805	-1,2	
13	0,0220	-0,00735	-1,1	
14	0,0349	0,00555	0,9	

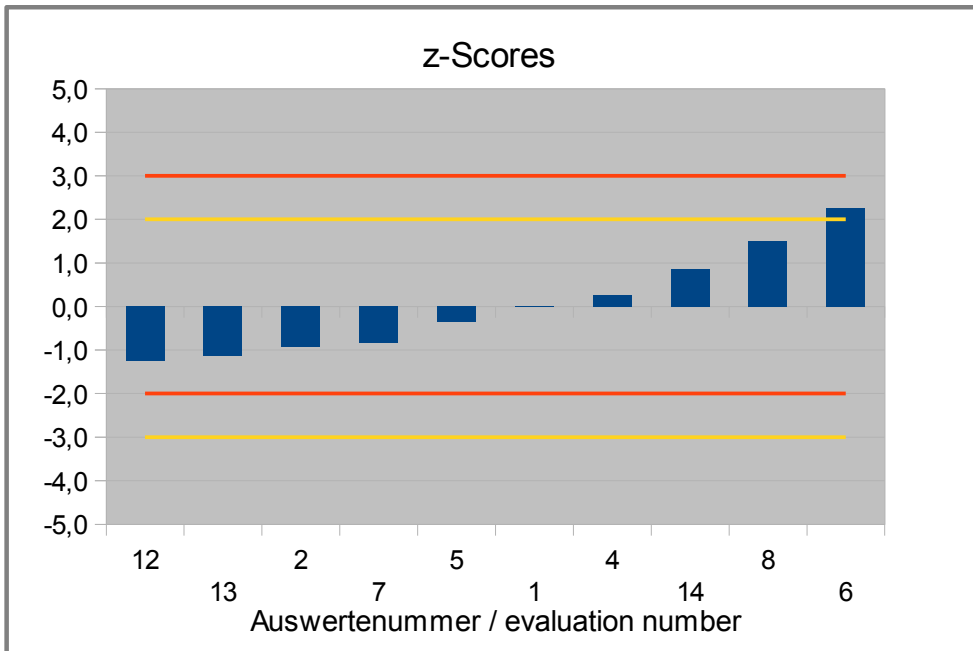


Abb. / Fig. 26: Z-Scores Zink / Zinc

5. Dokumentation

5.1 Angaben der Teilnehmer

5.1.1 Primärdaten

Parameter	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Summen der Eluate	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Sums of Eluates	Final Result	Result A	Result B	Result C
Cr	1	mg/L	1		0,1734	0,1734	0,1733	0,2435
		mg/L	2	0,218	0,04415	0,04415	0,0539	0,06952
		mg/L	3	0,246	0,02851	0,02851	0,02974	0,03749
Cr	2	mg/L	1		0,296	0,252	0,363	0,273
		mg/L	2	0,385	0,0888	0,0876	0,1072	0,0714
		mg/L	3	0,449	0,0641	0,0684	0,0678	0,0562
Cr	3	mg/L	1		0,309	0,306	0,272	0,348
		mg/L	2		<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
		mg/L	3		<0,13	<0,13	<0,13	<0,13
Cr	4	mg/L	1		0,246	0,244	0,255	0,238
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cr	5	mg/L	1		0,216	0,231	0,193	0,224
		mg/L	2	0,298	0,082	0,076	0,089	0,080
		mg/L	3	0,355	0,057	0,050	0,073	0,047
Cr	6	mg/L	1		0,31	0,313	0,256	0,328
		mg/L	2	0,450	0,14	0,141	0,111	0,143
		mg/L	3	0,533	0,083	0,095	0,066	0,083
Cr	7	mg/L	1		0,26	0,285	0,224	0,27
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cr	8	mg/L	1		0,265	0,256	0,273	
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cr	9	mg/L	1		0,31	0,27	0,41	0,24
		mg/L	2	0,390	0,08	0,08	0,10	0,05
		mg/L	3	0,450	0,06	0,06	0,08	0,04
Cr	10	mg/L	1		0,28	0,22	0,31	0,3
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cr	11	mg/L	1		0,253	0,263	0,2195	0,275
		mg/L	2	0,342	0,089	0,089	0,0835	0,095
		mg/L	3	0,406	0,065	0,055	0,073	0,066
Cr	12	mg/L	1		0,254	0,205	0,319	0,238
		mg/L	2	0,339	0,0846666667	0,068	0,1	0,086
		mg/L	3	0,401	0,0626666667	0,053	0,071	0,064
Cr	13	mg/L	1		0,25	0,27	0,23	0,25
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cr	14	mg/L	1		0,219	0,257	0,217	0,182
		mg/L	2					
		mg/L	3					

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

Parameter	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Summen der Eluate	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Sums of Eluates	Final Result	Result A	Result B	Result C
				Summen				
Cu	1	mg/L	1		0,07812	0,07812	0,03036	0,03851
		mg/L	2	0,083	0,00499	0,00499	0,003927	0,005884
		mg/L	3	0,086	0,002598	0,002598	0,001669	0,002724
Cu	2	mg/L	1		0,044	0,026	0,035	0,072
		mg/L	2	0,048	0,0035	0,0028	0,0040	0,0036
		mg/L	3	0,050	0,0028	0,0029	0,0026	0,0030
Cu	3	mg/L	1		<0,57	<0,57	<0,57	<0,57
		mg/L	2		<0,57	<0,57	<0,57	<0,57
		mg/L	3		<0,57	<0,57	<0,57	<0,57
Cu	4	mg/L	1		0,123	0,137	0,051	0,181
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cu	5	mg/L	1		0,043	0,047	0,032	0,051
		mg/L	2		<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
		mg/L	3		<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Cu	6	mg/L	1		0,066	0,075	0,045	0,066
		mg/L	2	0,075	0,009	0,01	0,008	0,011
		mg/L	3	0,082	0,007	0,008	0,006	0,007
Cu	7	mg/L	1		0,03	0,063	0,007	0,021
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cu	8	mg/L	1		0,057	0,057		
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cu	9	mg/L	1		0,075	0,051	0,112	0,062
		mg/L	2	0,093	0,018	0,018	0,02	0,016
		mg/L	3	0,120	0,027	0,042	0,019	0,02
Cu	10	mg/L	1		0,06	0,03	0,09	0,07
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cu	11	mg/L	1		0,122	0,136	0,105	0,126
		mg/L	2		0,000	<	<	<
		mg/L	3		0,000	<	<	<
Cu	12	mg/L	1		0,031	0,028	0,048	0,017
		mg/L	2	0,067	0,0363333333	0,03	0,037	0,042
		mg/L	3	0,097	0,03	0,016	0,032	0,042
Cu	13	mg/L	1		0,0048	0,005	0,0051	0,0043
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cu	14	mg/L	1		0,05	0,0557	0,0536	0,0406
		mg/L	2					
		mg/L	3					

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

Parameter	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Summen der Eluate	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Sums of Eluates	Final Result	Result A	Result B	Result C
				Summen				
Fe	1	mg/L	1		5,204	5,204	5,437	7,524
		mg/L	2	5,753	0,5489	0,5489	0,7836	0,9041
		mg/L	3	6,033	0,2803	0,2803	0,2772	0,3709
Fe	2	mg/L	1		10,120	9,377	11,424	9,561
		mg/L	2	11,313	1,1926	1,2817	1,4017	0,8944
		mg/L	3	12,069	0,7556	0,8995	0,6852	0,6820
Fe	3	mg/L	1		8,315	8,435	7,028	9,481
		mg/L	2	9,086	0,771	0,848	0,689	0,777
		mg/L	3	9,667	0,581	0,631	0,543	0,57
Fe	4	mg/L	1		6,86	6,822	6,78	6,977
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Fe	5	mg/L	1		7,35	7,34	6,99	7,72
		mg/L	2	8,643	1,293	0,978	1,7	1,200
		mg/L	3	9,470	0,827	0,748	1,12	0,613
Fe	6	mg/L	1		8,8	8,92	7,78	8,91
		mg/L	2	10,050	1,25	1,19	0,975	1,502
		mg/L	3	10,840	0,79	0,801	0,666	0,883
Fe	7	mg/L	1		8,831	8,845	7,842	9,806
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Fe	8	mg/L	1		7,628	7,522	7,733	
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Fe	9	mg/L	1		-	-	-	-
		mg/L	2		-	-	-	-
		mg/L	3		-	-	-	-
Fe	10	mg/L	1		8,82	6,79	10,05	9,61
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Fe	11	mg/L	1		8,080	8,295	7,285	8,66
		mg/L	2	9,288	1,208	1,04	1,37	1,215
		mg/L	3	9,842	0,554	0,5535	0,812	0,0793
Fe	12	mg/L	1		8,0913333333	7,374	8,941	7,959
		mg/L	2	9,194	1,1023333333	0,936	1,141	1,23
		mg/L	3	9,860	0,666	0,605	0,666	0,727
Fe	13	mg/L	1		4,85	5,37	4,23	4,94
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Fe	14	mg/L	1		7,59	8,42	7,33	7,01
		mg/L	2					
		mg/L	3					

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

Parameter	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Summen der Eluate	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Sums of Eluates	Final Result	Result A	Result B	Result C
				Summen				
Ni	1	mg/L	1		0,01593	0,01593	0,01488	0,02249
		mg/L	2	0,018	0,001987	0,001987	0,001717	0,0026
		mg/L	3	0,018	0,000572	0,000572	0,000168	0,000784
Ni	2	mg/L	1		0,027	0,023	0,033	0,024
		mg/L	2	0,030	0,0035	0,0031	0,0051	0,0023
		mg/L	3	0,032	0,0018	0,0022	0,0020	0,0013
Ni	3	mg/L	1		<0,023	<0,023	<0,023	<0,023
		mg/L	2		<0,023	<0,023	<0,023	<0,023
		mg/L	3		<0,023	<0,023	<0,023	<0,023
Ni	4	mg/L	1		0,02	0,018	0,023	0,02
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Ni	5	mg/L	1		0,018	0,018	0,016	0,02
		mg/L	2		<0,005	<0,005	0,005	<0,005
		mg/L	3		<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ni	6	mg/L	1		0,031	0,029	0,025	0,035
		mg/L	2	0,036	0,005	0,005	0,003	0,009
		mg/L	3	0,039	0,003	0,002	0,002	0,006
Ni	7	mg/L	1		0,022	0,025	0,019	0,023
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Ni	8	mg/L	1		0,022	0,021	0,022	
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Ni	9	mg/L	1		0,029	0,023	0,042	0,022
		mg/L	2	0,032	0,003	0,002	0,00	0,001
		mg/L	3	0,033	0,001	nn	0,001	nn
Ni	10	mg/L	1		0,03	0,02	0,03	0,03
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Ni	11	mg/L	1		0,024	0,02336	0,02391	0,02339
		mg/L	2	0,027	0,004	0,00307	0,00438	0,00352
		mg/L	3	0,029	0,001	0,00134	0,0022089571	0,00188
Ni	12	mg/L	1		0,025	0,018	0,034	0,023
		mg/L	2	0,029	0,004	0,003	0,006	0,003
		mg/L	3	0,032	0,0026666667	0,002	0,003	0,003
Ni	13	mg/L	1		0,027	0,027	0,026	0,026
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Ni	14	mg/L	1		0,021	0,0219	0,0206	0,0205
		mg/L	2					
		mg/L	3					

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

Parameter	Auswerte nummer	Einheit	Eluat	Summen der Eluate	Abschließen- des Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Sums of Eluates	Final Result	Result A	Result B	Result C
				Summen				
Pb	1	mg/L	1		0,01231	0,01231	0,00613	0,01367
		mg/L	2	0,013	0,00075	0,00075	0,00063	0,00062
		mg/L	3	0,013	0,00035	0,00035	0,0001	0,00009
Pb	2	mg/L	1		0,005	0,003	0,005	0,008
		mg/L	2	0,006	0,0005	0,0004	0,0005	0,0006
		mg/L	3	0,007	0,0010	0,0011	0,0010	0,0010
Pb	3	mg/L	1		<0,01	< 0,01	<0,01	<0,01
		mg/L	2		<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
		mg/L	3		<0,01	0<0,01	<0,01	<0,01
Pb	4	mg/L	1		0,016	0,018	0,009	0,02
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Pb	5	mg/L	1		0,013	0,018	0,009	0,011
		mg/L	2		<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
		mg/L	3		<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Pb	6	mg/L	1		0,022	0,029	0,022	0,011
		mg/L	2	0,024	0,002	0,002	0,001	0,001
		mg/L	3	0,025	0,001	0,001	0,001	<0,001
Pb	7	mg/L	1		0,013	0,029	0,01	0,011
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Pb	8	mg/L	1		0,019	0,018	0,019	
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Pb	9	mg/L	1		0,019	0,012	0,028	0,018
		mg/L	2	0,021	0,002	0,002	0,00	0,001
		mg/L	3	0,022	0,001	0,001	0,001	0,001
Pb	10	mg/L	1		0,03	0,01	0,04	0,02
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Pb	11	mg/L	1		0,011	0,0112	0,00895	0,01421
		mg/L	2	0,012	0,001	<	0,00073	0,00086
		mg/L	3	0,012	<	<	2,2089571178	0,00053
Pb	12	mg/L	1		0,011	0,017	0,007	0,009
		mg/L	2	0,012	0,0006666667	0,002	0	0
		mg/L	3	0,012	0	0	0	0
Pb	13	mg/L	1		0,012	0,019	0,012	0,0046
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Pb	14	mg/L	1		0,0143	0,015	0,0131	0,0148
		mg/L	2					
		mg/L	3					

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

Parameter	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Summen der Eluate	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Sums of Eluates	Final Result	Result A	Result B	Result C
				Summen				
Zn	1	mg/L	1		0,02939	0,02939	0,01434	0,02446
		mg/L	2	0,031	0,001807	0,001807	0,005984	0,001522
		mg/L	3	0,032	0,000685	0,000685	0,002368	0,000205
Zn	2	mg/L	1		0,023	0,006	0,020	0,044
		mg/L	2	0,025	0,0016	0,0005	0,0013	0,0031
		mg/L	3		< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Zn	3	mg/L	1		<0,92	<0,92	<0,92	<0,92
		mg/L	2		<0,92	<0,92	<0,92	<0,92
		mg/L	3		<0,92	<0,92	<0,092	<0,92
Zn	4	mg/L	1		0,031	0,023	0,027	0,043
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Zn	5	mg/L	1		0,027	0,026	0,016	0,038
		mg/L	2	0,041	0,014	0,012	0,018	0,011
		mg/L	3	0,052	0,011	0,011	<0,010	0,011
Zn	6	mg/L	1		0,044	0,041	0,053	0,037
		mg/L	2	0,048	0,004	0,004	0,004	0,004
		mg/L	3	0,049	0,001	0,001	0,001	0,001
Zn	7	mg/L	1		0,024	0,032	0,012	0,03
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Zn	8	mg/L	1		0,039	0,024	0,054	
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Zn	9	mg/L	1		0,16	0,138	0,168	0,175
		mg/L	2	0,172	0,012	0,018	0,01	0,01
		mg/L	3	0,172	nn	nn	nn	nn
Zn	10	mg/L	1					
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Zn	11	mg/L	1		0,000	<	<	<
		mg/L	2		0,000	<	<	<
		mg/L	3		0,000	<	<	<
Zn	12	mg/L	1		0,0213333333	0,022	0,024	0,018
		mg/L	2	0,036	0,0146666667	0,004	0,03	0,01
		mg/L	3	0,036	0,0003333333	0,001	0	0
Zn	13	mg/L	1		0,022	0,024	0,02	0,022
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Zn	14	mg/L	1		0,0349	0,0347	0,0293	0,0407
		mg/L	2					
		mg/L	3					

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

5.1.2 Analytische Methoden

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	Description of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
Cr	1	1	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja	LOQ = 0,020 mg/l	ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		2	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		3	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
Cr	2	1	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		2	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		3	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
Cr	3	1	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9	ohne	ja	ja	ja		-	
		2	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
		3	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
Cr	4	1	ICP-MS	mit Wasser gespült	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cr	5	1	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		2	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		3	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
Cr	6	1	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		2	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		3	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
Cr	7	1	DIN EN ISO 11885		ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cr	8	1	ICP-MS		-	ja	ja		nein	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cr	9	1	Metall-Llässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschliessendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
		2	Metall-Llässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschliessendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
		3	Metall-Llässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschliessendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
Cr	10	1	DIN EN ISO 17294-2 2005-02		ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cr	11	1	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 17,5 ml
		2	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 17,5 ml
		3	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 12 ml für Probe B, daher keine Summe als abschließendes Ergebnis angegeben
Cr	12	1			ja	ja	ja	267,716 nm	ja	
		2			ja	ja	ja		ja	
		3			ja	ja	ja		ja	
Cr	13	1	DIN EN ISO 17294-2	abspülen	ja	nein*	nein*		ja	*Zeit-Temperatur- Programm: s. Blei
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cr	14	1		ausgewischt mit fussefreiem Tuch	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	Description of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
					ja / nein	ja / nein	ja / nein		ja / nein	
Cu	1	1	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja	LOQ = 0,050 mg/l	ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		2	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		3	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
Cu	2	1	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		2	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		3	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
Cu	3	1	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9	ohne	ja	ja	ja		-	
		2	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
		3	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
Cu	4	1	ICP-MS	mit Wasser gespült	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cu	5	1	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		2	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		3	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
Cu	6	1	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		2	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		3	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
Cu	7	1	DIN EN ISO 11885		ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cu	8	1	ICP-MS		-	ja	ja		nein	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cu	9	1	Metall-Lässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschliessendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
		2	Metall-Lässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschliessendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
		3	Metall-Lässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschliessendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
Cu	10	1	DIN EN ISO 17294-2 2005-02		-	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cu	11	1	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 17,5 ml
		2	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 17,5 ml, BG = 0,05 mg/L
		3	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 17,5 ml, BG = 0,05 mg/L
Cu	12	1			ja	ja	ja	327,393 nm	ja	
		2			ja	ja	ja		ja	
		3			ja	ja	ja		ja	
Cu	13	1	DIN EN ISO 17294-2	abspülen	ja	nein*	nein*		ja	*Zeit-Temperatur-Programm: s. Blei
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cu	14	1		ausgewischt mit fusselfreiem Tuch	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	Description of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
Fe	1	1	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja	LOQ nicht abgeschätzt	nein	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		2	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		nein	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		3	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		nein	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
Fe	2	1	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		2	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		3	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
Fe	3	1	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9	ohne	ja	ja	ja		-	
		2	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
		3	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
Fe	4	1	ICP-MS	mit Wasser gespült	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Fe	5	1	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		2	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		3	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
Fe	6	1	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		2	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		3	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
Fe	7	1	DIN EN ISO 11885		ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Fe	8	1	ICP-MS		-	ja	ja		nein	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Fe	9	1			-	-	-		-	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Fe	10	1	DIN EN ISO 17294-2 2005-02		ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Fe	11	1	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 17,5 ml
		2	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 17,5 ml
		3	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 12 ml für Probe B, daher keine Summe als abschließendes Ergebnis angegeben
Fe	12	1			ja	ja	ja	238,204	ja	
		2			ja	ja	ja		ja	
		3			ja	ja	ja		ja	
Fe	13	1	§ 64 LFGB L 00.00-19	abspülen	ja	nein*	nein*		ja	*Zeit-Temperatur- Programm: s. Blei
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Fe	14	1		ausgewischt mit fusselfreiem Tuch	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	Description of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
					ja / nein	ja / nein	ja / nein		ja / nein	
Ni	1	1	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja	LOQ = 0,010 mg/l	ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		2	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		3	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
Ni	2	1	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		2	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		3	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
Ni	3	1	P3B00217 Metalllöslichkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9	ohne	ja	ja	ja		-	
		2	P3B00217 Metalllöslichkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
		3	P3B00217 Metalllöslichkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
Ni	4	1	ICP-MS	mit Wasser gespült	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Ni	5	1	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		2	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		3	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
Ni	6	1	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		2	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		3	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
Ni	7	1	DIN EN ISO 11885		ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Ni	8	1	ICP-MS		-	ja	ja		nein	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Ni	9	1	Metall-Löslichkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschließendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
		2	Metall-Löslichkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschließendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
		3	Metall-Löslichkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschließendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
Ni	10	1	DIN EN ISO 17294-2 2005-02		ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Ni	11	1	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-MS	-	Endvolumen 17,5 ml
		2	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-MS	-	Endvolumen 17,5 ml
		3	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-MS	-	Endvolumen 12 ml für Probe B, daher keine Summe als abschließendes Ergebnis angegeben
Ni	12	1			ja	ja	ja	231,604 nm	ja	
		2			ja	ja	ja		ja	
		3			ja	ja	ja		ja	
Ni	13	1	§ 64 LFGB L 00.00-19	abspülen	ja	nein*	nein*		ja	*Zeit-Temperatur- Programm: s. Blei
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Ni	14	1		ausgewischt mit fusselfreiem Tuch	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	Description of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
					ja / nein	ja / nein	ja / nein		ja / nein	
Pb	1	1	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja	LOQ = 0,00050 mg/l	ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		2	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		3	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		ja	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
Pb	2	1	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		2	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		3	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
Pb	3	1	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9	ohne	ja	ja	ja		-	
		2	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
		3	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
Pb	4	1	ICP-MS	mit Wasser gespült	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Pb	5	1	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	zu Vorbehandlung: jeweils kurzes Ausschwenken mit demin Wasser, um anhaftenden Staub zu entfernen
		2	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		3	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
Pb	6	1	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		2	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		3	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
Pb	7	1	DIN EN ISO 11885		ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Pb	8	1	ICP-MS		-	ja	ja		nein	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Pb	9	1	Metall-Llässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschließendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
		2	Metall-Llässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschließendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
		3	Metall-Llässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	GTA-AAS	ja	Abschließendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
Pb	10	1	DIN EN ISO 17294-2 2005-02		ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Pb	11	1	Extraktion: 120 min/70°C anschließend 24 h/40°C - Simulanz: 0,5 % Citronensäure; Bestimmung der Elemente mittels ICP-OES	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-MS	-	Endvolumen 17,5 ml
		2	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-MS	-	Endvolumen 17,5 ml
		3	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-MS	-	Endvolumen 12 ml für Probe B, daher keine Summe als abschließendes Ergebnis angegeben; BG = 0,0005 mg/L
Pb	12	1	Probe vor Untersuchung gespült, getrocknet, mit 20 ml Citronensäure (0,5% 70 °C) befüllt und 2 h bei 70 °C abgedeckt im Wärmeschrank aufbewahrt. Anschließend auf 40 °C abgesenkt und 24 h gehalten. Vorgang wird 2 weitere Male wiederholt.		ja	ja	ja	220,353 nm	ja	
		2			ja	ja	ja		ja	
		3			ja	ja	ja		ja	
Pb	13	1	DIN EN ISO 17294-2	abspülen	ja	nein*	nein*		ja	*Zeit-Temperatur-Programm wurde missverstanden zunächst wurde mit 20 ml befüllt und 2h bei 70°C ausgelaugt dann wurde die Lösung abgefüllt, das Gefäß mit 20 ml frisch befüllt und 24 h bei 40°C ausgelaugt beide Lösungen (70°C und 40°C) wurden getrennt gemessen und später die Werte addiert
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Pb	14	1		ausgewischt mit fusselfreiem Tuch	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	Description of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
					ja / nein	ja / nein	ja / nein		ja / nein	
Zn	1	1	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja	LOQ nicht abgeschätzt	nein	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		2	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		nein	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
		3	ICP-OES Citronensäure	keine	ja	ja	ja		nein	Nach der Migration wurde das Volumen des Simulanzmittels reduziert, und ad 20 ml mit milli-q Wasser aufgefüllt
Zn	2	1	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		2	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
		3	TG Metals + Alloys 2013	keine	ja	ja	ja		nein	
Zn	3	1	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9	ohne	ja	ja	ja		-	
		2	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
		3	P3B00217 Metalllässigkeit von Lebensmittelkontaktmaterialien und -gegenständen aus Metall und Metalllegierungen in Anlehnung an CM/Res (2013)9		ja	ja	ja		-	
Zn	4	1	ICP-MS	mit Wasser gespült	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Zn	5	1	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		2	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
		3	DIN EN 13130-1 (2004/08) / DIN EN ISO 11855 (E22) 2009-09 (ICP-OES) bzw. DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS)		ja	ja	ja		ja	
Zn	6	1	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		2	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
		3	ICP-MS EN 17294-2		ja	ja	ja		-	
Zn	7	1	DIN EN ISO 11885		ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Zn	8	1	ICP-MS		-	ja	ja		nein	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Zn	9	1	Metall-Lässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	Flammen-AAS	ja	Abschließendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
		2	Metall-Lässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	Flammen-AAS	ja	Abschließendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
		3	Metall-Lässigkeit mit AAS	Reinigung mit Geschirrspülmittel	ja	ja	ja	Flammen-AAS	ja	Abschließendes Ergebnis ist der Mittelwert aus A, B und C
Zn	10	1			-	-	-		-	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Zn	11	1	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 17,5 ml, BG = 0,05 mg/L
		2	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 17,5 ml, BG = 0,05 mg/L
		3	dto.	mit verdünntem Spülmittel gereinigt	ja	ja	ja	ICP-OES	-	Endvolumen 12 ml für Probe B, daher keine Summe als abschließendes Ergebnis angegeben
Zn	12	1			ja	ja	ja	213,857	ja	
		2			ja	ja	ja		ja	
		3			ja	ja	ja		ja	
Zn	13	1	DIN EN ISO 17294-2	abspülen	ja	nein*	nein*		ja	*Zeit-Temperatur- Programm: s. Blei
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Zn	14	1		ausgewischt mit fusselfreiem Tuch	ja	ja	ja		ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	

5.2 Homogenität

5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der LVU-Proben

Homogenitätsprüfung der Muster anhand der Bestimmung von Blei und Chrom mittels ICP-MS:

Blei

Wiederholmessungen	mg/L
1	0,015
2	0,020
3	0,029
4	0,021
5	0,018

Allgemeiner Mittelwert 0,0206
Wiederholstandardabweichung 0,00522 25%

Chrom

Wiederholmessungen	mg/L
1	0,21
2	0,36
3	0,30
4	0,35
5	0,27

Allgemeiner Mittelwert 0,298
Wiederholstandardabweichung 0,0614 21%

6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer / Participant	Ort / Town	Land / Country
		Deutschland
		Belgien
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Schweiz
		Schweiz
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland

[Die Adressdaten der Teilnehmer wurden für die allgemeine Veröffentlichung des Auswertebereichs nicht angegeben.]

[The address data of the participants were deleted for publication of the evaluation report.]

7. Verzeichnis relevanter Literatur

1. DIN EN ISO/IEC 17025:2005; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien / General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
2. DIN EN ISO/IEC 17043:2010; Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen / Conformity assessment - General requirements for proficiency testing
3. ISO 13528:2015 & DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche / Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
4. ASU §64 LFGB: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodvalidierung / DIN ISO 5725 series part 1, 2 and 6 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
5. Verordnung / Regulation 882/2004/EU; Verordnung über über amtliche Kontrollen zur Überprüfung der Einhaltung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts sowie der Bestimmungen über Tiergesundheit und Tierschutz / Regulation on official controls performed to ensure the verification of compliance with feed and food law, animal health and animal welfare rules
6. Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs; W. Horwitz; Analytical Chemistry, 54, 67-76 (1982)
7. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Laboratories ; J.AOAC Int., 76(4), 926 - 940 (1993)
8. A Horwitz-like funktion describes precision in proficiency test; M. Thompson, P.J. Lowthian; Analyst, 120, 271-272 (1995)
9. Protocol for the design, conduct and interpretation of method performance studies; W. Horwitz; Pure & Applied Chemistry, 67, 331-343 (1995)
10. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing; M. Thompson; Analyst, 125, 385-386 (2000)
11. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories; Pure Appl Chem, 78, 145 - 196 (2006)
12. AMC Kernel Density - Representing data distributions with kernel density estimates, amc technical brief, Editor M Thompson, Analytical Methods Committee, AMCTB No 4, Revised March 2006 and Excel Add-in Kernel.xla 1.0e by Royal Society of Chemistry
13. EURACHEM/CITAC Leitfaden, Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen (2003); Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (1999)
14. GMP+ Feed Certification scheme, Module: Feed Safety Assurance, chapter 5.7 Checking procedure for the process accuracy of compound feed with micro tracers in GMP+ BA2 Control of residues, Version: 1st of January 2015 GMP+ International B.V.
15. MTSE SOP No. 010.01 (2014): Quantitative measurement of mixing uniformity and carry-over in powder mixtures with the rotary detector technique, MTSE Micro Tracers Services Europe GmbH
16. Council of Europe Resolution CM/Res(2013)9: Metals and alloys used in food contact materials and articles, 1st Edition, Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products (P-SC-EMB), published by Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare, Council of Europe (2013)
17. ASU §64 L 59.11-28: Bestimmung von Bor, Barium, Calcium, Eisen, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium und Strontium in Mineralwasser mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)
18. DIN EN ISO 11885:2009-09: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) / Water quality -Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

DLA 69/2016 - Bedarfsgegenstände I

Alle 14 Teilnehmer haben fristgerecht Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung der Metalllössigkeit in einem Lebensmittelbedarfsgegenstand erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz bzw. Thompson. Es lagen je nach Parameter 77 bis 100% Ergebnisse der Teilnehmer im Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

3 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Belgien, Schweiz).