

DLA
Dienstleistung
Lebensmittel
Analytik GbR

Auswertungs-Bericht
Laborvergleichsuntersuchung

DLA 73/2016

Produkt für Kinder I:

PAK in Kunststoff-Spielzeug

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

Inhalt / Content

1. Einleitung.....	4
2. Durchführung.....	4
2.1 Untersuchungsmaterial.....	4
2.1.1 Homogenität.....	5
2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung.....	6
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.....	9
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	10
3.6.3 Werte aus Erkenntnissen	11
3.7 z-Score.....	11
3.8 z'-Score.....	12
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	12
3.10 Quotient S^*/opt	13
3.11 Standardunsicherheit.....	13
4. Ergebnisse.....	14
4.1 Naphthalin(e) in mg/kg.....	17
4.2 Acenaphtylen(e) in mg/kg.....	19
4.3 Acenaphthen(e) in mg/kg.....	21
4.4 Fluoren(e) in mg/kg.....	23
4.5 Phenanthren(e) in mg/kg.....	25
4.6 Anthracen(e) in mg/kg.....	27
4.7 Fluoranthren(e) in mg/kg.....	29
4.8 Pyren(e) in mg/kg.....	31
4.9 Chrysen(e) in mg/kg.....	33
4.10 Benzo[a]anthracen(e) in mg/kg.....	35
4.11 Benzo[b]fluoranthren(e) in mg/kg.....	37
4.12 Benzo[j]fluoranthren(e) in mg/kg.....	39
4.13 Benzo[k]fluoranthren(e) in mg/kg.....	41
4.14 Benzo[a]pyren(e) in mg/kg.....	43
4.15 Benzo[e]pyren(e) in mg/kg.....	45
4.16 Indeno[1,2,3-cd]pyrene in mg/kg.....	47
4.17 Dibenzo[ah]anthracen(e) in mg/kg.....	49
4.18 Benzo[ghi]perylen(e) in mg/kg.....	51
4.19 Summe 18 PAK / Sum 18 PAH in mg/kg.....	53
4.20 Summe 7 PAK / Sum 7 PAH in mg/kg.....	55

5. Dokumentation.....	57
5.1 Primärdaten.....	57
5.2 Homogenität.....	67
5.2.1 Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und der betreffenden Einzel-Messwerte.....	67
5.3 Kerndichte-Verteilungen der Ergebnisse.....	69
5.3 Analytische Methoden.....	73
6. Verzeichnis der Teilnehmer.....	75
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	76

1. Einleitung

Die Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen (LVU) ist ein unverzichtbarer Baustein 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 Instituten 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 eine Mischung von zwei verschiedenen Kunststoffen. Als Basis wurden schwarze Kunststoffteile von Spielzeug-Werkzeugen eines „Toolsets“ für Kinder verwendet (Teile von Bohrmaschinen, Schrauben). Diese Kunststoffe wurden per Hand vorzerkleinert und mittels Zentrifugalmühle mit Siebeinsatz auf < 2,0 mm zerkleinert. Als zweiter Kunststoff wurde ein schwarzes Gummi mit bekanntem Gehalt an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) verwendet. Das Gummi wurde per Hand in Teile von ca. 1 bis 2 mm Breite und 2 bis 3 mm Länge zerschnitten. Die beiden Rohstoffe wurden zusammen gegeben und homogenisiert. Anschließend wurden die Proben zu Portionen von ca. 5 g in 20-mL-Kunststoffflaschen (HD-PE) mit Schraubdeckel abgefüllt und chronologisch nummeriert.

2.1.1 Homogenität

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung S_r der Doppelbestimmungen der Teilnehmer** wurde als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Sie liegt für 14 von 18 PAK bei relativ <25%. Die Wiederholstandardabweichungen sind somit vergleichbar mit den Präzisionsdaten von genormten Methoden für die Bestimmung von PAK (z.B. in Schredderabfällen mittels GC/MS, EN 15527, s. 3.6.2) (vgl. Tab. 3) [17]. Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 - 4.20).

Desweiteren wurde die Homogenität anhand der **Trendlinien-Funktion der Teilnehmerergebnisse für die chronologisch abgefüllten Einzel-Proben** charakterisiert. Die maximale Abweichung der Trendlinie vom Mittelwert lag für Phenanthren und die Summe der 18 PAK deutlich < 30% der Zielstandardabweichung σ_{pt} (s. 5.2 Homogenität) und kann daher als niedrig betrachtet werden.

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].

2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jedes teilnehmende Labor wurden in der 28. Woche 2016 zwei Portionen Untersuchungsmaterial verschickt. Das Untersuchungsverfahren wurde freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 9. September 2016.

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

Bei den beiden Mustern handelt es sich um gleiche Proben von Kunststoff- bzw. Gummiteilen in zerkleinerter Form von ca. bis zu 2-3 mm großen Partikeln.

*Zur **Bestimmung der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)** soll vorzugsweise die **Methode** des Ausschusses für Produktsicherheit der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (**AFPS 2014:01 PAK**) oder eine **vergleichbare Methode** eingesetzt werden.*

Generell empfehlen wir vor der Analyse, insbesondere bei kleinen Analyseneinwaagen, eine repräsentative Probenmenge entsprechend guter Laborpraxis zu homogenisieren.

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 nummerierten Proben angegebenen Gehalte der Analyten sowie von zwei Summenparametern. Für die Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung 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.

Von 17 Teilnehmern haben 14 Teilnehmer ihre Ergebnisse fristgerecht abgegeben. 2 Teilnehmer haben keine 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 verwendet, da diese in der Regel für Auswertungen von Laborvergleichsuntersuchungen, bei denen von den Teilnehmern unterschiedliche Analysemethoden eingesetzt werden, geeignet ist. Die Zielstandardabweichung aus der Auswertung von Präzisionsdaten eines Versuchs leitet sich dagegen aus Ringversuchen mit vorgegebener Analysemethode 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 Bewertung der Ergebnisse wurde in der vorliegenden LVU wurde für alle Parameter die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.6.1) verwendet.

Zusätzlich wurde für die nachstehenden 7 PAK die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.8): Fluoren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Benzo[e]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren und Benzo[ghi]perylen.

Zur Information werden die z-Scores und z'-Scores in der Auswertung angegeben.

3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

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. $1 \text{ mg}/\text{kg} = 1 \text{ ppm} = 10^{-6} \text{ kg}/\text{kg}$)

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 Bestimmung von PAK in Kontakt-Materialien zur Zuerkennung des GS-Zeichens für Produktsicherheit erfolgt gemäß AfPS-Methode. Vergleichs- und Wiederholstandardabweichungen sind dort nicht angegeben [16].

Die in Tabelle 3 angegebenen relativen Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relativen Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) wurden in Ringversuchen mittels der angegebenen Methode für die Bestimmung von PAK in Schredderabfällen ermittelt [17].

Tabelle 3: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [17]

Parameter	Matrix	Mittelwerte	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
PAK einzeln	Schredderleichtfraktion	0,247 - 8,84 mg/kg	3,6 - 19,8 %	20,8 - 74,1 %	19,8 - 72,8 %	EN 15527 [17]
Summe 16 PAK	Schredderleichtfraktion	36,5 mg/kg	6,3 %	20,5 %	20,0 %	EN 15527 [17]

3.6.3 Werte 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 wurde die Zielstandardabweichung gemäß 3.6.1 als geeignet angesehen.

Gesetzliche Regelungen und GS-Prüfung

Grenzwerte für bestimmte PAK in Kunststoff- und Gummiteilen in Erzeugnissen für Verbraucher sind in Anhang XVII der REACH-Verordnung (1906/2006/EU) zuletzt geändert durch Verordnung EU 1272/2013 [18] angegeben. Die Prüfung und Bewertung von PAK bei der Zuerkennung des GS-Zeichens erfolgt nach der Methode des Ausschusses für Produktsicherheit (AfPS) [16]. Dort sind Verbraucherprodukte in 3 Kategorien mit jeweils einzuhaltenden PAK-Höchstgehalten angeführt [16].

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. Be-

rechnungsfehler, 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].

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]:

$$VK_R = \frac{S_R * 100}{X}$$

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 Laboren 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

Anmerkung zur Verteilung der Ergebnisse:

Die Kerndichte-Schätzungen zeigen für alle Parameter annähernd eine Normalverteilung der Ergebnisse (Abb. siehe Dokumentation 5.3). Teilweise sind leichte Schultern und separate kleinere Peaks zu erkennen, die auf Einzelwerte und Ausreißer zurückzuführen sind. Im Fall von Acenaphthen, Chrysen, Benzo[a]anthracen und Benzo[b]fluoranthen ist jeweils eine Verteilung der Ergebnisse mit zwei Gipfeln erkennbar. Die Angaben der Teilnehmer zu den Methoden geben jedoch keine offensichtlichen Hinweise auf eine derartige Gruppierung der Ergebnisse. Die Verteilungen gehen bei Verwendung der robusten Standardabweichung als Schätzer h in eingipfelige Verteilungen über, sodass eine Auswertung durchgeführt wurde.

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Für Dibenzo[ah]anthracen lagen < 7 Ergebnisse vor, sodass keine statistische Auswertung vorgenommen werden konnte.

Die Zielstandardabweichungen wurden für alle anderen Parameter nach dem Modell nach Horwitz berechnet.

Für Fluoren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Benzo[e]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren und Benzo[ghi]perylen zeigte die Verteilung der Ergebnisse eine erhöhte Variabilität. Die Quotienten S^*/σ_{pt} lagen teilweise deutlich über 2,0. Die Parameter wurden daher unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z' -Score ausgewertet. Die Quotienten S^*/σ_{pt}' lagen dann im Bereich von 2,0 (s. Tab. 4).

Für die anderen Elemente zeigte die Verteilung der Ergebnisse eine normale Variabilität. Die Quotienten S^*/σ_{pt} lagen alle im Bereich von 1,3 bis 2,0 (s. Tab. 4).

Die robusten Standardabweichungen sowie Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2).

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Der Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$ ist für alle Parameter mit $> 0,3$ erhöht (0,46 bis 0,88).

Es liegen 70% bis 92% der Ergebnisse im jeweiligen Zielbereich.

Tabelle 4: Ausgewählte Kenndaten der aktuellen LVU
(SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Parameter	Matrix (Pul- ver)	rob. Mittel- wert [mg/kg]	rob. SD (S*) [mg/kg]	rel. SD (VK _{S*}) [%]	Quotient S*/σ _{pt}	DLA- Bericht
Naphthalin	Kunstst.	0,489	0,168	34,3 %	1,9	DLA 73/2016
Acenaphthylen	Kunstst.	0,240	0,0808	33,7 %	1,7	DLA 73/2016
Acenaphthen	Kunstst.	0,338	0,126	37,4 %	2,0	DLA 73/2016
Fluoren	Kunstst.	1,96	0,733	37,5 %	1,9 ¹	DLA 73/2016
Phenanthren	Kunstst.	11,1	1,56	14,1 %	1,3	DLA 73/2016
Anthracen	Kunstst.	3,61	0,825	22,9 %	1,7	DLA 73/2016
Fluoranthren	Kunstst.	6,25	1,08	17,3 %	1,4	DLA 73/2016
Pyren	Kunstst.	6,34	1,36	21,4 %	1,8	DLA 73/2016
Chrysen	Kunstst.	1,95	0,518	26,5 %	1,8	DLA 73/2016
Benzo[a]anthracen	Kunstst.	2,06	0,507	24,6 %	1,7	DLA 73/2016
Benzo[b]fluoran- then	Kunstst.	0,812	0,350	43,1 %	1,8 ¹	DLA 73/2016
Benzo[k]fluoran- then	Kunstst.	0,385	0,185	48,1 %	1,9 ¹	DLA 73/2016
Benzo[j]fluoran- then	Kunstst.	0,270	0,121	44,6 %	1,6 ¹	DLA 73/2016
Benzo[a]pyren	Kunstst.	0,785	0,324	41,3 %	1,9 ¹	DLA 73/2016
Benzo[e]pyren	Kunstst.	0,629	0,226	36,0 %	1,6 ¹	DLA 73/2016
Indeno[1,2,3- cd]pyren	Kunstst.	0,290	0,131	45,1 %	1,8 ¹	DLA 73/2016
Dibenzo[ah]anthra- cen	Kunstst.	0,176	0,0894	50,7 %	**	DLA 73/2016
Benzo[ghi]perylen	Kunstst.	0,596	0,230	38,6 %	1,8 ¹	DLA 73/2016
Summe 7 PAK	Kunstst.	30,2	3,89	12,9 %	1,3	DLA 73/2016
Summe 18 PAK	Kunstst.	38,3	4,54	11,8 %	1,3	DLA 73/2016

¹ mit Zielstandardabweichung σ_{pt}'

** keine statistische Auswertung (< 7 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_r) 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 Naphthalin(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,577
Median	0,440
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,489
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,168
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0694
Variationskoeffizient (VK_r)	11,7%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,424
Variationskoeffizient (VK_R)	71,4%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0872
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,105
Untere Grenze des Zielbereichs	0,315
Obere Grenze des Zielbereichs	0,664
Quotient S^*/σ_{pt}	1,9
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0581
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,67
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	77%

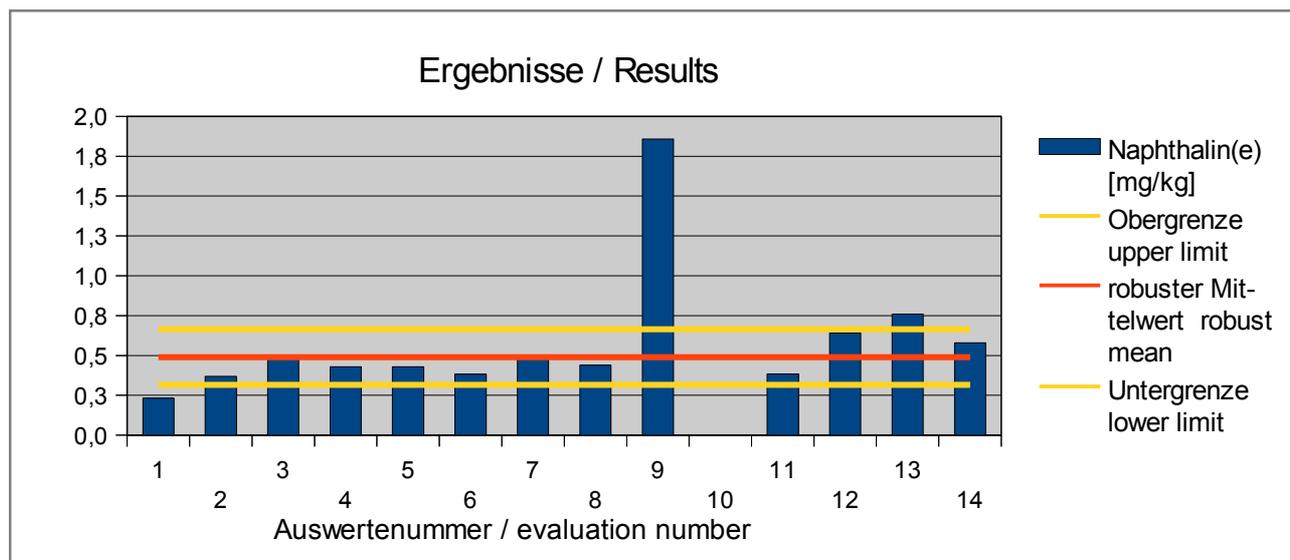


Abb. 1: Ergebnisse Naphthalin / Fig. 1: Results Naphthaline

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Naphthalin(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z'-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	0,232	-0,257	-3,0	-2,5	
2	0,370	-0,119	-1,4	-1,1	
3	0,500	0,011	0,1	0,1	
4	0,429	-0,060	-0,7	-0,6	
5	0,430	-0,059	-0,7	-0,6	
6	0,382	-0,107	-1,2	-1,0	
7	0,490	0,001	0,0	0,0	
8	0,440	-0,049	-0,6	-0,5	
9	1,858	1,369	15,7	13,1	Ausreisser / Outlier
10					
11	0,385 *	-0,105	-1,2	-1,0	
12	0,642	0,152	1,7	1,5	
13	0,760	0,271	3,1	2,6	
14	0,580	0,091	1,0	0,9	

* Mittelwert von DLA berechnet, wenn Differenz Einzelproben $\leq 2 \sigma_{pt}$

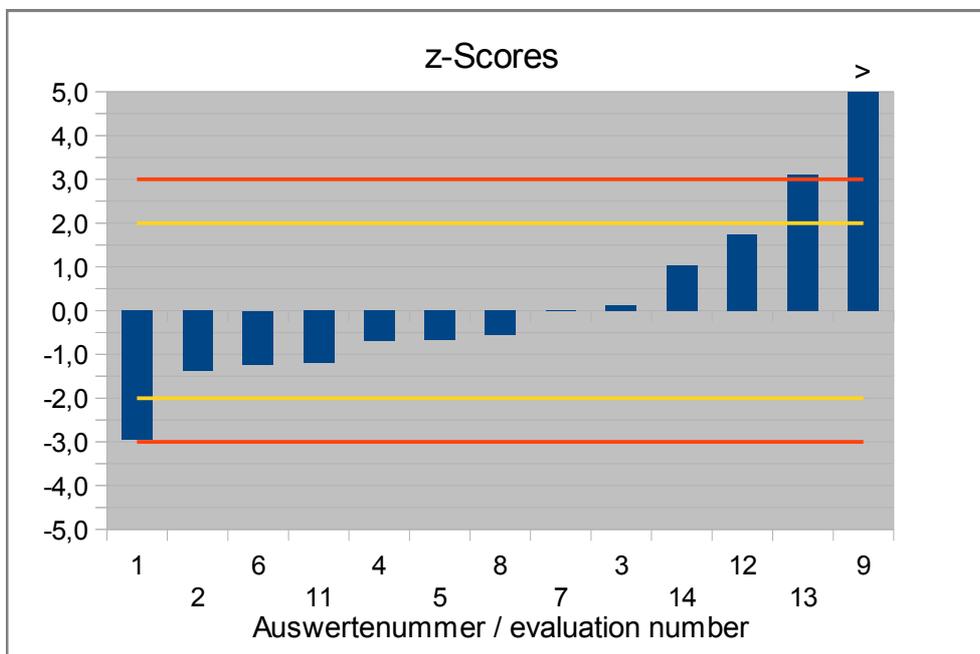


Abb. 2: Z-Scores Naphthalin
Fig. 2: Z-Scores Naphthaline

4.2 Acenaphtylen(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	10
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,240
Median	0,245
Robuster Mittelwert (x_{pt})	0,240
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0808
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	10
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0260
Variationskoeffizient (VK_r)	10,8%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0739
Variationskoeffizient (VK_R)	30,8%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0476
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0574
Untere Grenze des Zielbereichs	0,145
Obere Grenze des Zielbereichs	0,335
Quotient S^*/σ_{pt}	1,7
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	0,0320
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$	0,67
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	70%

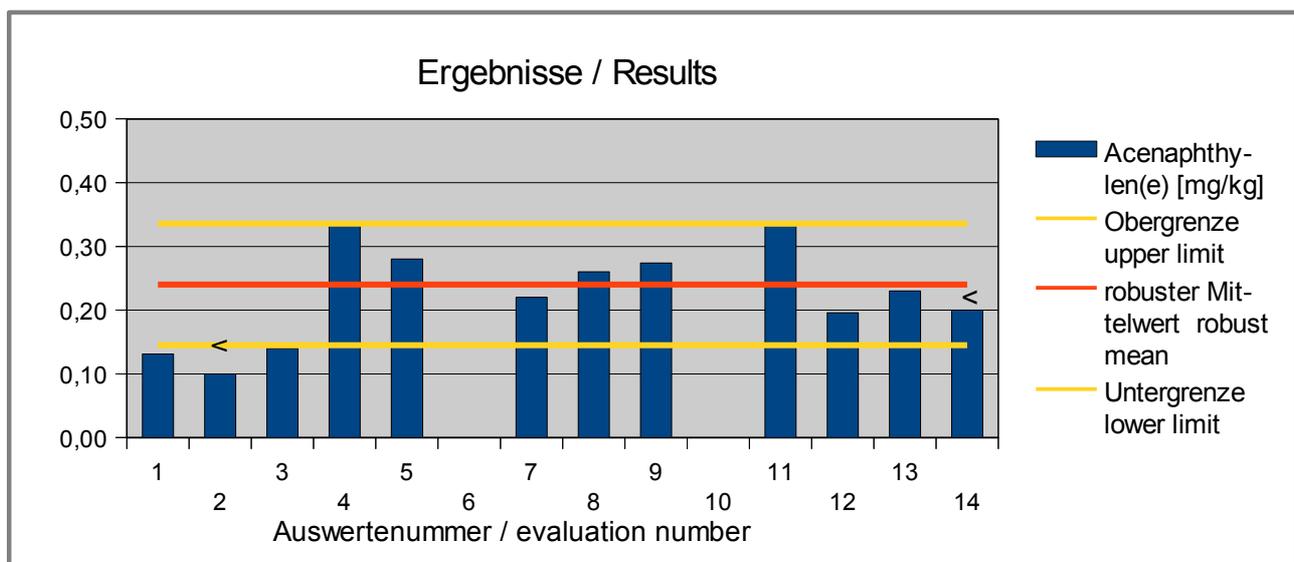


Abb. 3: Ergebnisse Acenaphtylen / **Fig. 3:** Results Acenaphtylene

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer Evaluation number	Acenaphthyl- en(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z'-Score (Info)	Hinweis Remark
1	0,131	-0,1092	-2,3	-1,9	
2	< 0,1				
3	0,140	-0,1002	-2,1	-1,7	
4	0,333	0,0923	1,9	1,6	
5	0,280	0,0398	0,8	0,7	
6					
7	0,220	-0,0202	-0,4	-0,4	
8	0,260	0,0198	0,4	0,3	
9	0,274	0,0338	0,7	0,6	
10					
11	0,339 *	0,0983	2,1	1,7	
12	0,196	-0,0442	-0,9	-0,8	
13	0,230	-0,0102	-0,2	-0,2	
14	< 0,2				

* Mittelwert von DLA berechnet, wenn Differenz Einzelproben $\leq 2 \sigma_{pt}$

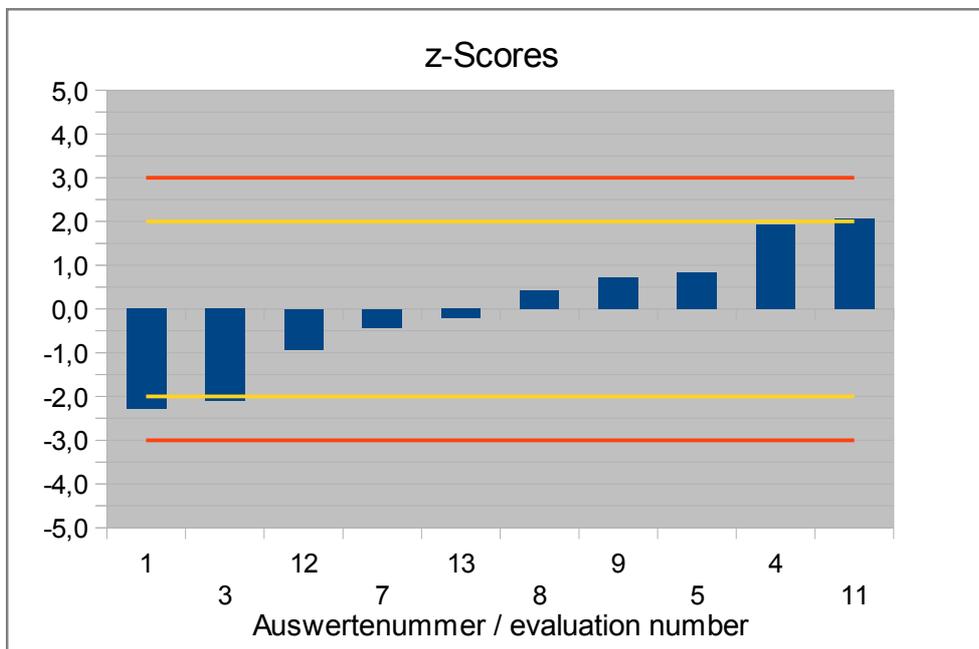


Abb. 4: Z-Scores Acenaphthylene

Fig. 4: Z-Scores Acenaphthylene

4.3 Acenaphthen(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,338
Median	0,325
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,338
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,126
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,112
Variationskoeffizient (VK_r)	31,4%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,143
Variationskoeffizient (VK_R)	40,1%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0637
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0847
Untere Grenze des Zielbereichs	0,211
Obere Grenze des Zielbereichs	0,465
Quotient S^*/σ_{pt}	2,0
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	0,0559
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$	0,88
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	88%

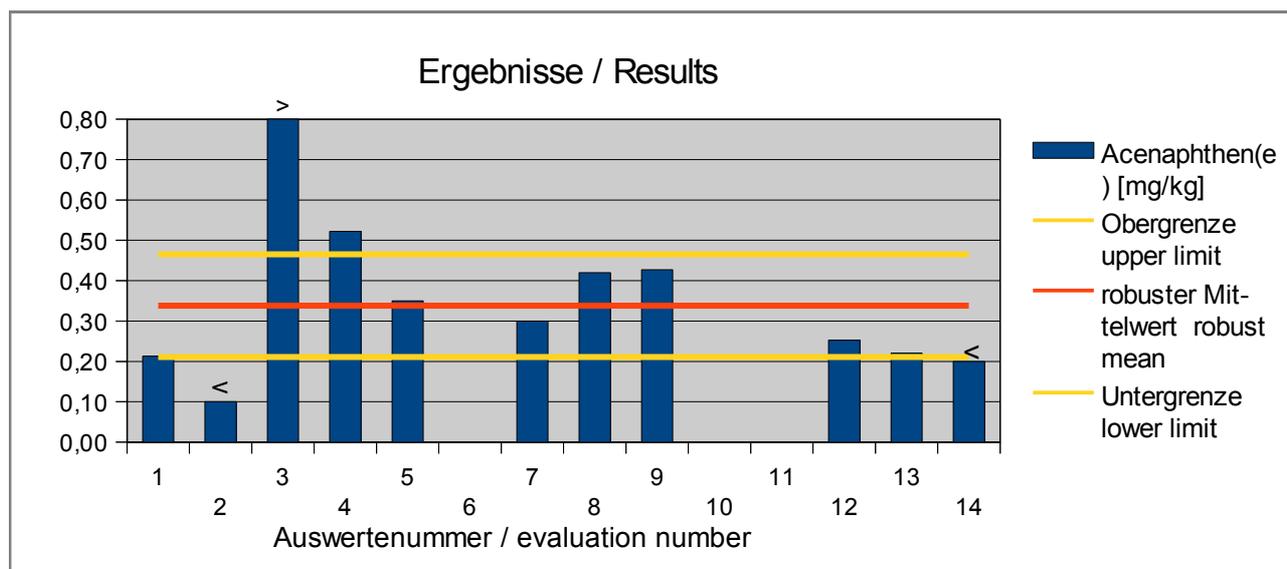


Abb. 5: Ergebnisse Acenaphthen / Fig. 5: Results Acenaphthene

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer Evaluation number	Acenaphthen(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z'-Score (Info)	Hinweis Remark
1	0,213	-0,125	-2,0	-1,5	
2	< 0,1				
3	5,36				Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded
4	0,522	0,184	2,9	2,2	
5	0,350	0,012	0,2	0,1	
6					
7	0,300	-0,038	-0,6	-0,4	
8	0,420	0,082	1,3	1,0	
9	0,427	0,089	1,4	1,0	
10					
11	0,309 / 0,706				kein Mittelwert berechnet
12	0,253	-0,086	-1,3	-1,0	
13	0,220	-0,118	-1,9	-1,4	
14	< 0,2				

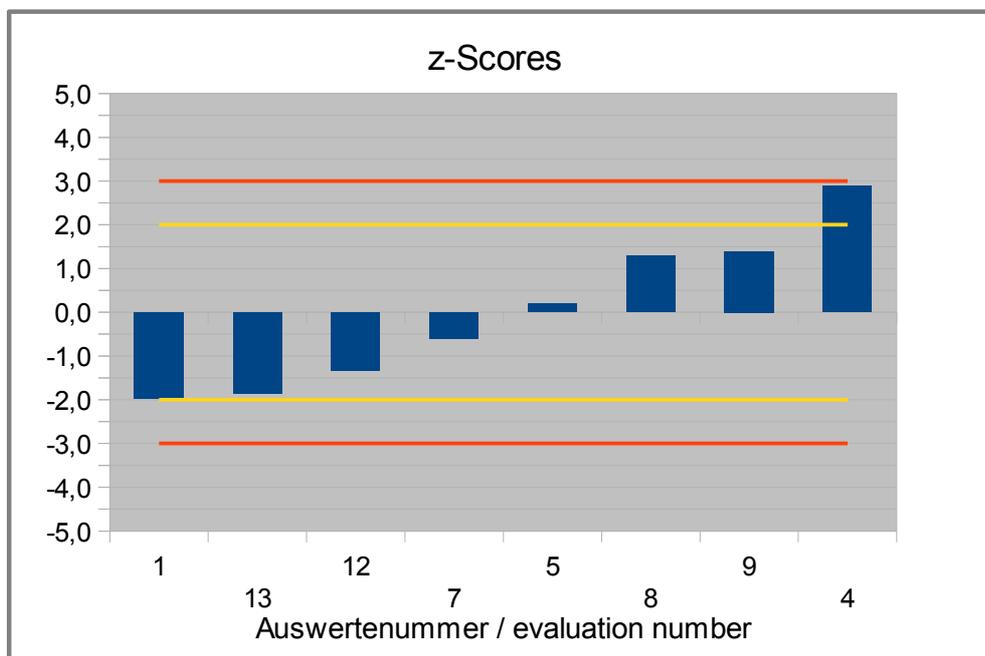


Abb. 6: Z-Scores Acenaphthen
Fig. 6: Z-Scores Acenaphthene

4.4 Fluoren(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	1,91
Median	1,94
Robuster Mittelwert (X_{pt})	1,96
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,733
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	11
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,314
Variationskoeffizient (VK_r)	16,0%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,792
Variationskoeffizient (VK_R)	40,2%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,387
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,283
Untere Grenze des Zielbereichs	1,18
Obere Grenze des Zielbereichs	2,73
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,9
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,264
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,68
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	75%

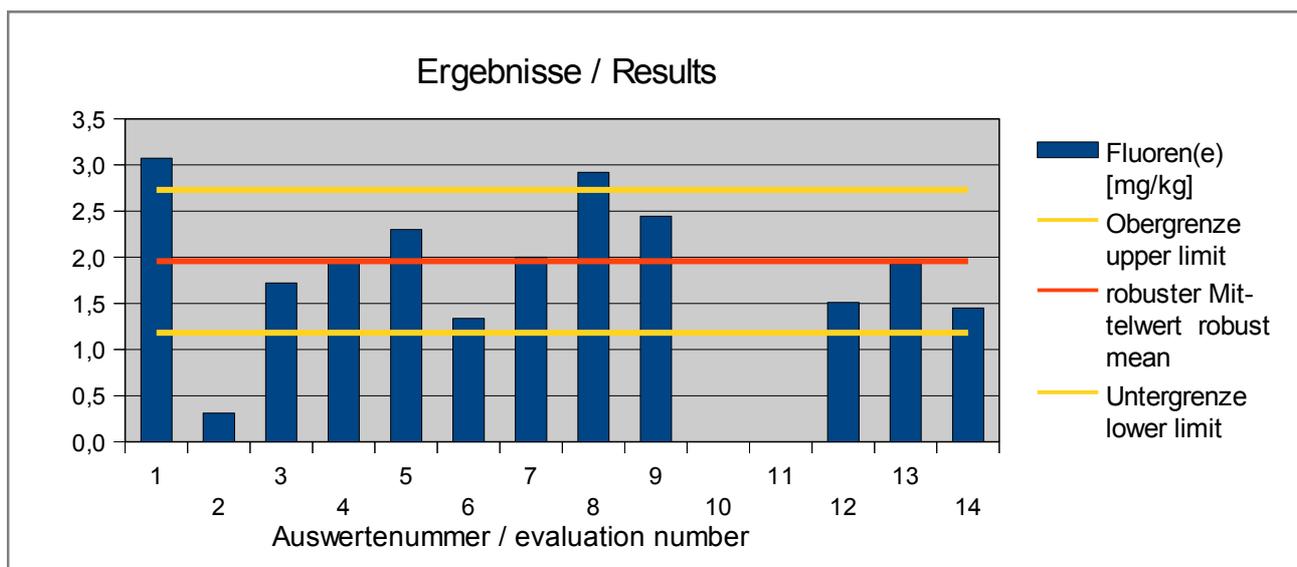


Abb. 7: Ergebnisse Fluoren / **Fig. 7:** Results Fluorene

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Fluoren(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z'-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	3,08	1,118	2,9	4,0	
2	0,310	-1,647	-4,3	-5,8	
3	1,72	-0,237	-0,6	-0,8	
4	1,95	-0,004	0,0	0,0	
5	2,30	0,343	0,9	1,2	
6	1,34	-0,618	-1,6	-2,2	
7	2,00	0,043	0,1	0,2	
8	2,92	0,963	2,5	3,4	
9	2,44	0,487	1,3	1,7	
10					
11	1,9 / 4,29				kein Mittelwert berechnet
12	1,51	-0,446	-1,2	-1,6	
13	1,93	-0,027	-0,1	-0,1	
14	1,45	-0,507	-1,3	-1,8	

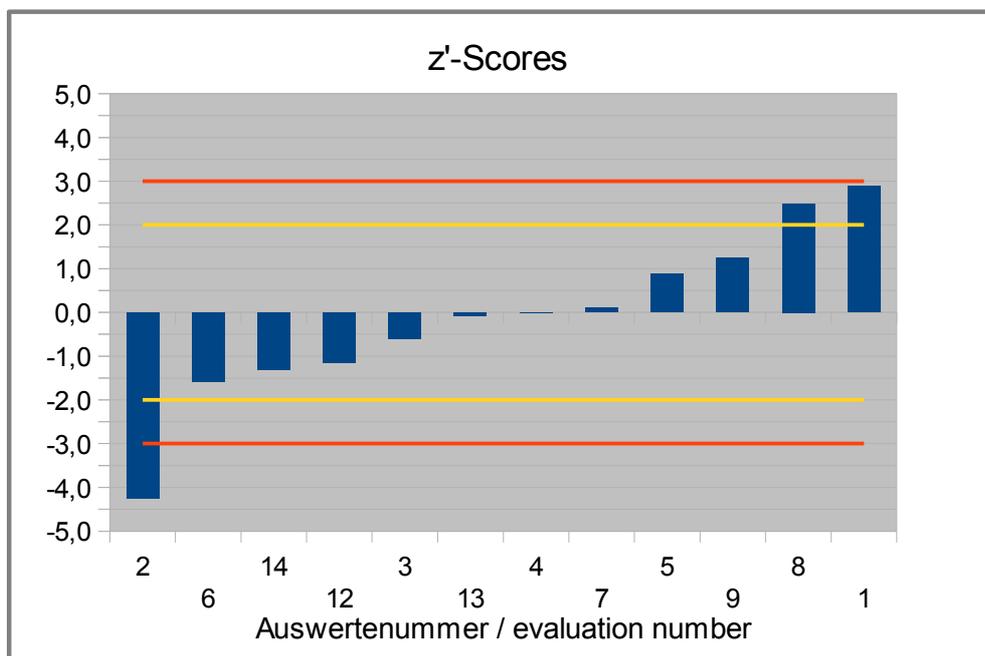


Abb. 8: Z-Scores Fluoren
Fig. 8: Z-Scores Fluorene

4.5 Phenanthren(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	10,9
Median	11,2
Robuster Mittelwert (X_{pt})	11,1
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,56
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung (S_r)	2,92
Variationskoeffizient (VK_r)	25,9%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	4,08
Variationskoeffizient (VK_R)	36,2%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	1,23
Zielstandardabweichung (zur Information)	1,35
Untere Grenze des Zielbereichs	8,60
Obere Grenze des Zielbereichs	13,5
Quotient S^*/σ_{pt}	1,3
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,562
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,46
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	83%

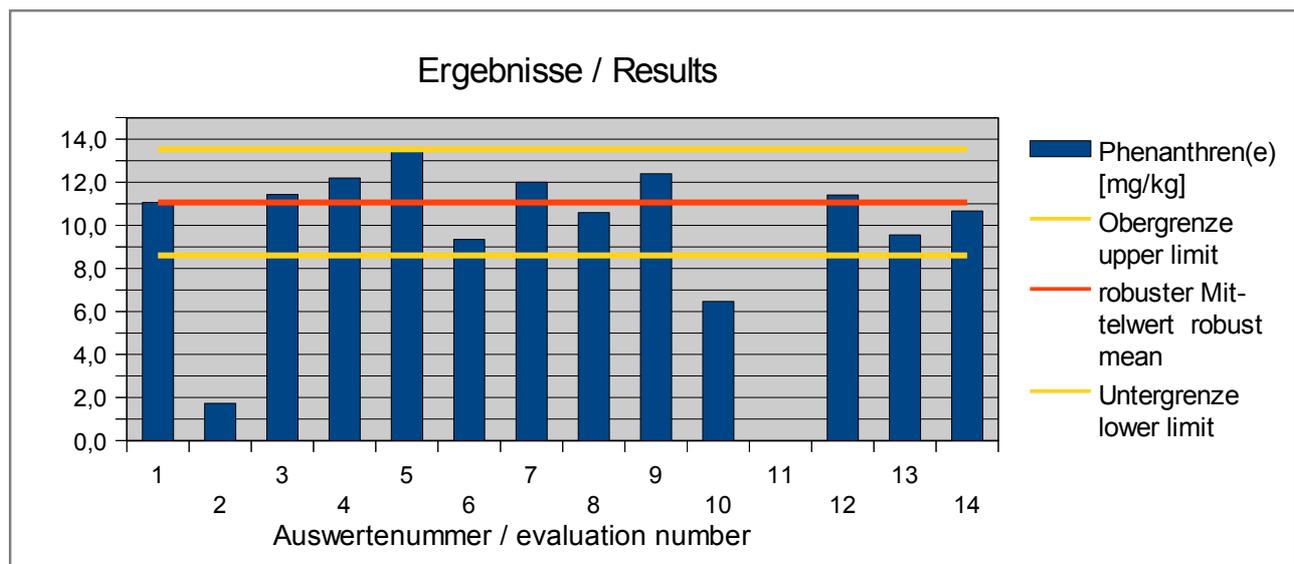


Abb. 9: Ergebnisse Phenanthren / **Fig. 9:** Results Phenanthrene

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer Evaluation number	Phenanthren(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z'-Score (Info)	Hinweis Remark
1	11,1	0,00	0,0	0,0	
2	1,73				Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded
3	11,4	0,36	0,3	0,3	
4	12,2	1,14	0,9	0,8	
5	13,6	2,54	2,1	1,9	
6	9,34	-1,73	-1,4	-1,3	
7	12,0	0,94	0,8	0,7	
8	10,6	-0,47	-0,4	-0,3	
9	12,4	1,33	1,1	1,0	
10	6,46	-4,60	-3,7	-3,4	
11	8,28 / 19,7				kein Mittelwert berechnet
12	11,4	0,35	0,3	0,3	
13	9,55	-1,51	-1,2	-1,1	
14	10,7	-0,39	-0,3	-0,3	

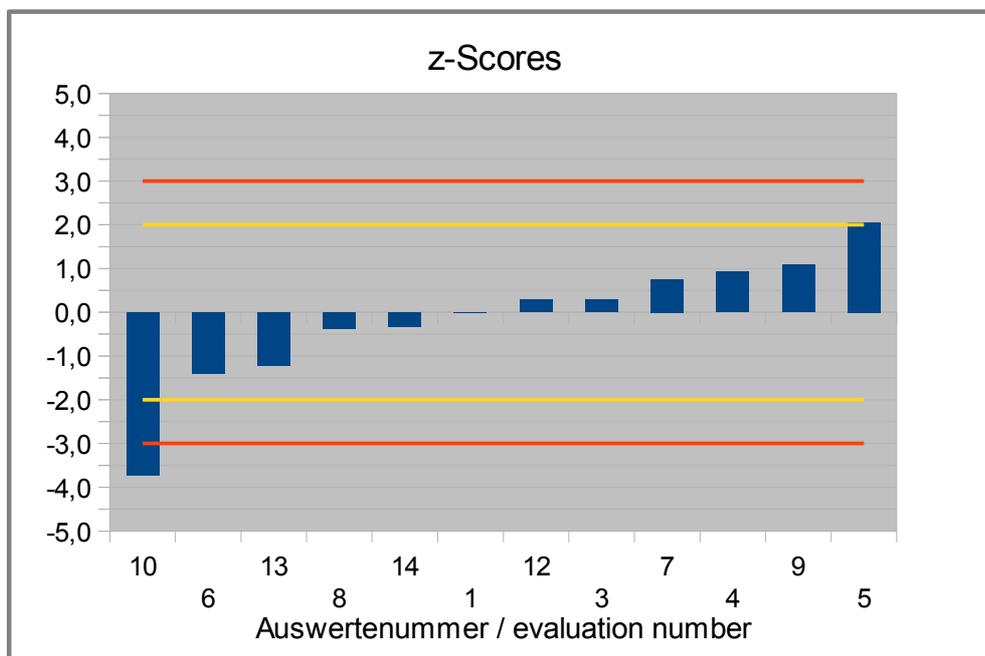


Abb. 10: Z-Scores Phenanthren
Fig. 10: Z-Scores Phenanthrene

4.6 Anthracen(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	3,60
Median	3,67
Robuster Mittelwert (X_{pt})	3,61
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,825
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung (S_r)	1,36
Variationskoeffizient (VK_r)	35,5%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	2,02
Variationskoeffizient (VK_R)	52,7%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,476
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,561
Untere Grenze des Zielbereichs	2,66
Obere Grenze des Zielbereichs	4,56
Quotient S^*/σ_{pt}	1,7
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,298
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,63
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	75%

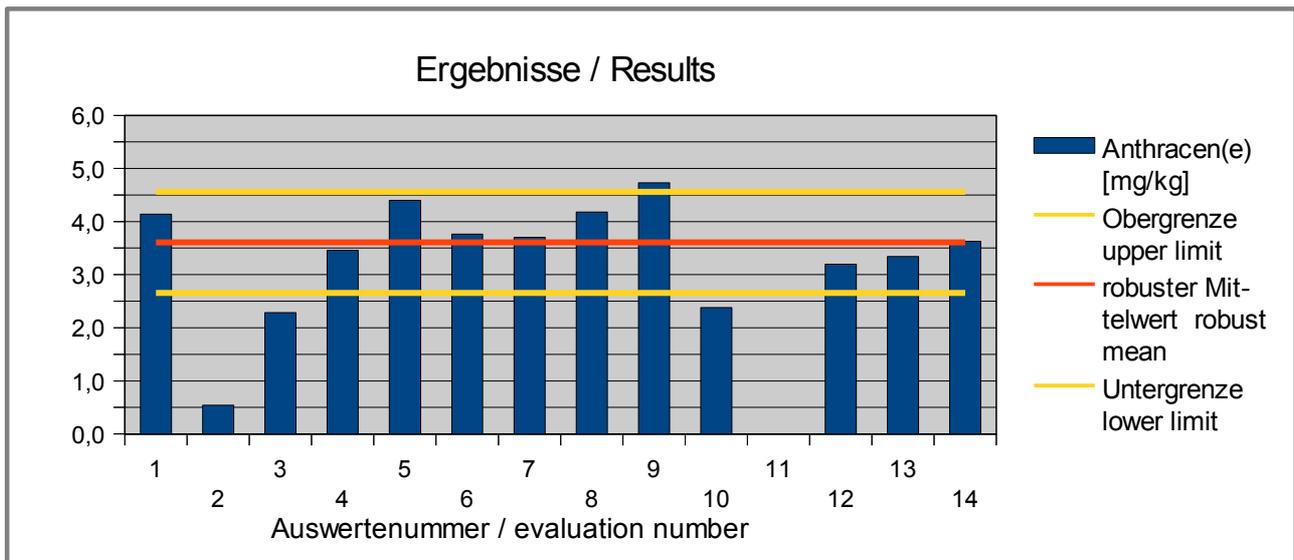
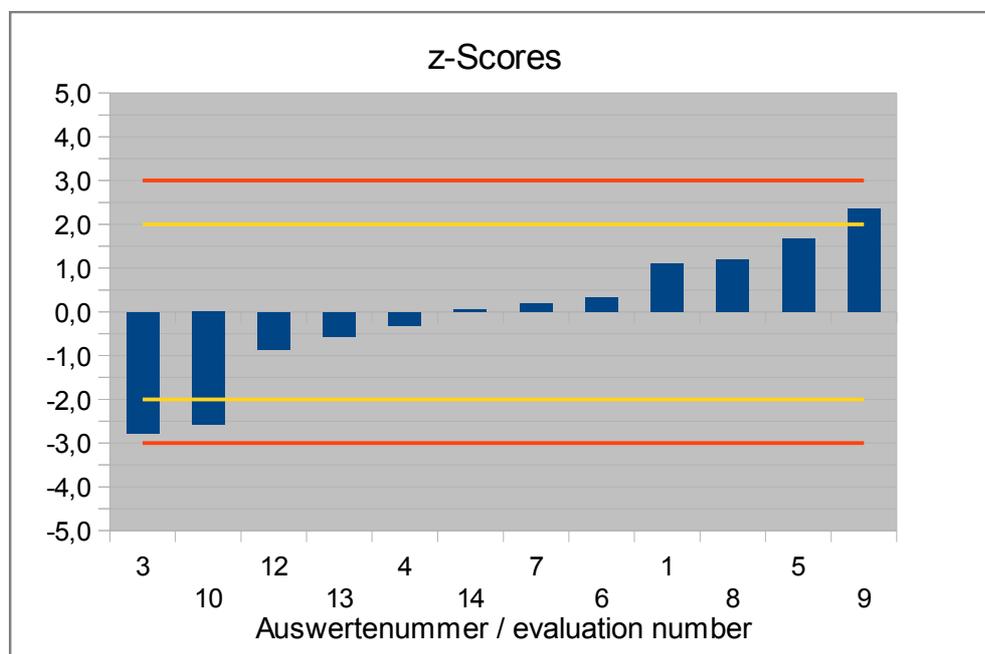


Abb. 11: Ergebnisse Anthracen / Fig. 11: Results Anthracene

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer Evaluation number	Anthracen(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z'-Score (Info)	Hinweis Remark
1	4,14	0,529	1,1	0,9	
2	0,545				Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded
3	2,29	-1,322	-2,8	-2,4	
4	3,46	-0,149	-0,3	-0,3	
5	4,40	0,793	1,7	1,4	
6	3,76	0,155	0,3	0,3	
7	3,70	0,093	0,2	0,2	
8	4,18	0,573	1,2	1,0	
9	4,73	1,120	2,4	2,0	
10	2,38	-1,227	-2,6	-2,2	
11	3,69 / 9,55				kein Mittelwert berechnet
12	3,20	-0,408	-0,9	-0,7	
13	3,34	-0,267	-0,6	-0,5	
14	3,63	0,023	0,0	0,0	



**Abb. 12: Z-Scores Anthracen
Fig. 12: Z-Scores Anthracene**

4.7 Fluoranthen(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	6,26
Median	6,03
Robuster Mittelwert (x_{pt})	6,25
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,08
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	13
Wiederholstandardabweichung (S_r)	1,62
Variationskoeffizient (VK_r)	25,1%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	1,62
Variationskoeffizient (VK_R)	25,2%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,758
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,846
Untere Grenze des Zielbereichs	4,73
Obere Grenze des Zielbereichs	7,76
Quotient S^*/σ_{pt}	1,4
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	0,374
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$	0,49
Ergebnisse im Zielbereich	11
Prozent im Zielbereich	85%

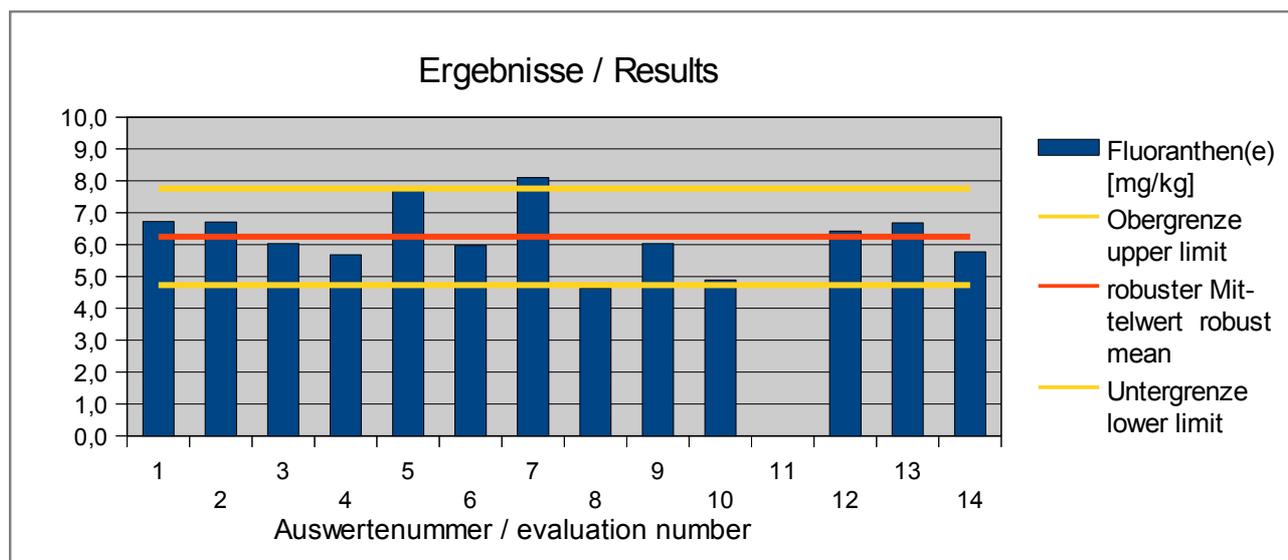


Abb. 13: Ergebnisse Fluoranthen / **Fig. 13:** Results Fluoranthene

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Fluoranthen(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z'-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	6,72	0,48	0,6	0,6	
2	6,71	0,46	0,6	0,5	
3	6,03	-0,22	-0,3	-0,3	
4	5,68	-0,57	-0,7	-0,7	
5	7,80	1,55	2,0	1,8	
6	5,97	-0,27	-0,4	-0,3	
7	8,10	1,85	2,4	2,2	
8	4,63	-1,62	-2,1	-1,9	
9	6,03	-0,21	-0,3	-0,3	
10	4,89	-1,36	-1,8	-1,6	
11	4,98 / 11,9				kein Mittelwert berechnet
12	6,42	0,17	0,2	0,2	
13	6,68	0,43	0,6	0,5	
14	5,77	-0,48	-0,6	-0,6	

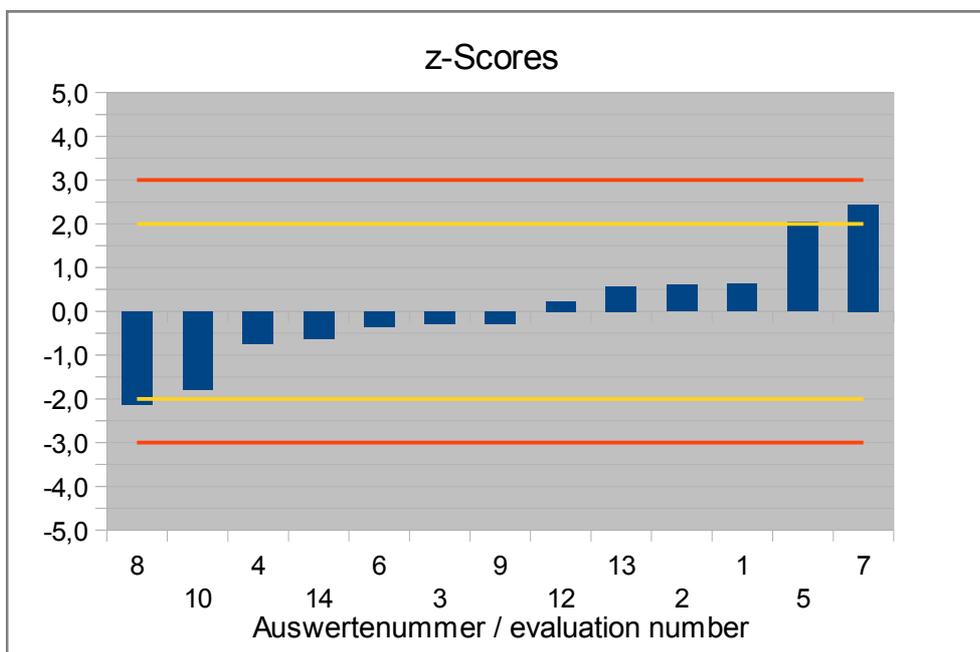


Abb. 14: Z-Scores Fluoranthen
Fig. 14: Z-Scores Fluoranthene

4.8 Pyren(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	6,12
Median	6,97
Robuster Mittelwert (X_{pt})	6,34
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,36
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung (S_r)	1,43
Variationskoeffizient (VK_r)	21,5%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	1,54
Variationskoeffizient (VK_R)	23,2%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,769
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,902
Untere Grenze des Zielbereichs	4,81
Obere Grenze des Zielbereichs	7,88
Quotient S^*/σ_{pt}	1,8
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,471
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,61
Ergebnisse im Zielbereich	12
Prozent im Zielbereich	92%

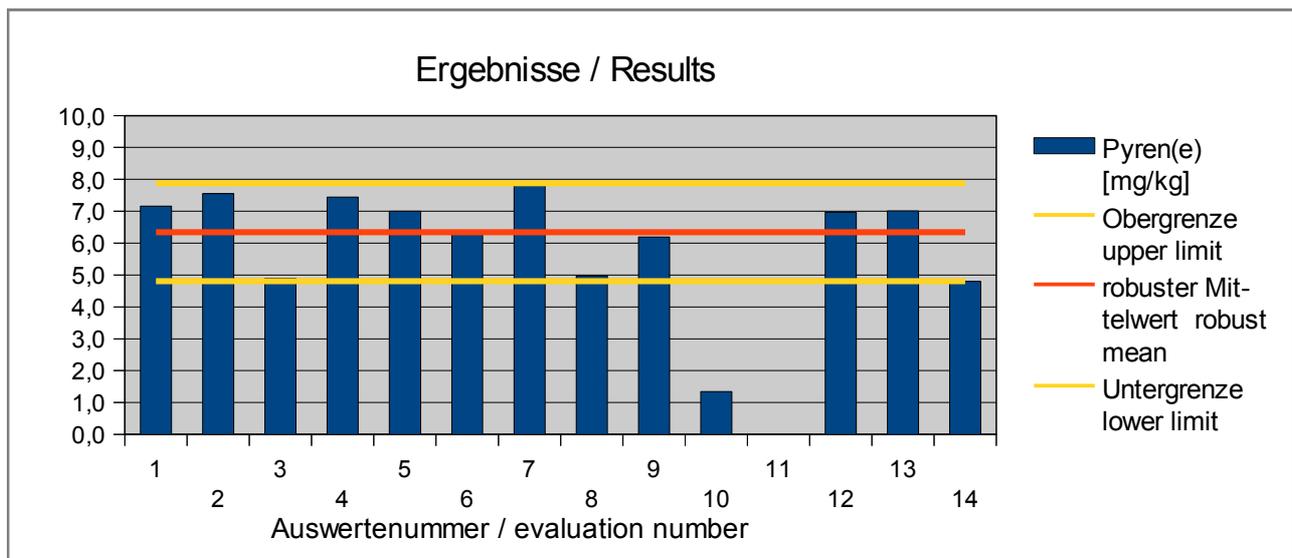


Abb. 14: Ergebnisse Pyren / **Fig. 14:** Results Pyrene

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Pyren(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z'-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1	7,16	0,82	1,1	0,9	
2	7,55	1,21	1,6	1,3	
3	4,90	-1,44	-1,9	-1,6	
4	7,44	1,10	1,4	1,2	
5	7,00	0,66	0,9	0,7	
6	6,38	0,03	0,0	0,0	
7	7,80	1,46	1,9	1,6	
8	4,97	-1,37	-1,8	-1,5	
9	6,19	-0,15	-0,2	-0,2	
10	1,34	-5,00	-6,5	-5,5	Ausreisser / Outlier
11	5,32 / 10,9				kein Mittelwert berechnet
12	6,97	0,62	0,8	0,7	
13	7,01	0,67	0,9	0,7	
14	4,80	-1,54	-2,0	-1,7	

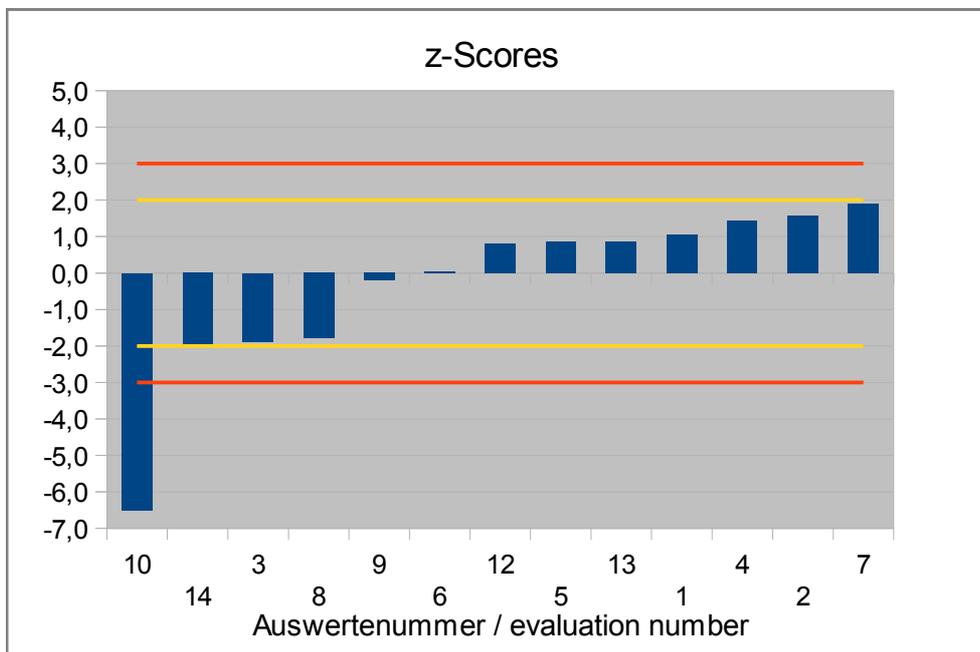


Abb. 15: Z-Scores Pyren
Fig. 15: Z-Scores Pyrene

4.9 Chrysen(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	1,99
Median	1,83
Robuster Mittelwert (X_{pt})	1,95
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,518
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	13
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,446
Variationskoeffizient (VK_r)	21,6%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,656
Variationskoeffizient (VK_R)	31,8%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,282
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,335
Untere Grenze des Zielbereichs	1,39
Obere Grenze des Zielbereichs	2,52
Quotient S^*/σ_{pt}	1,8
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,180
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,64
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	77%

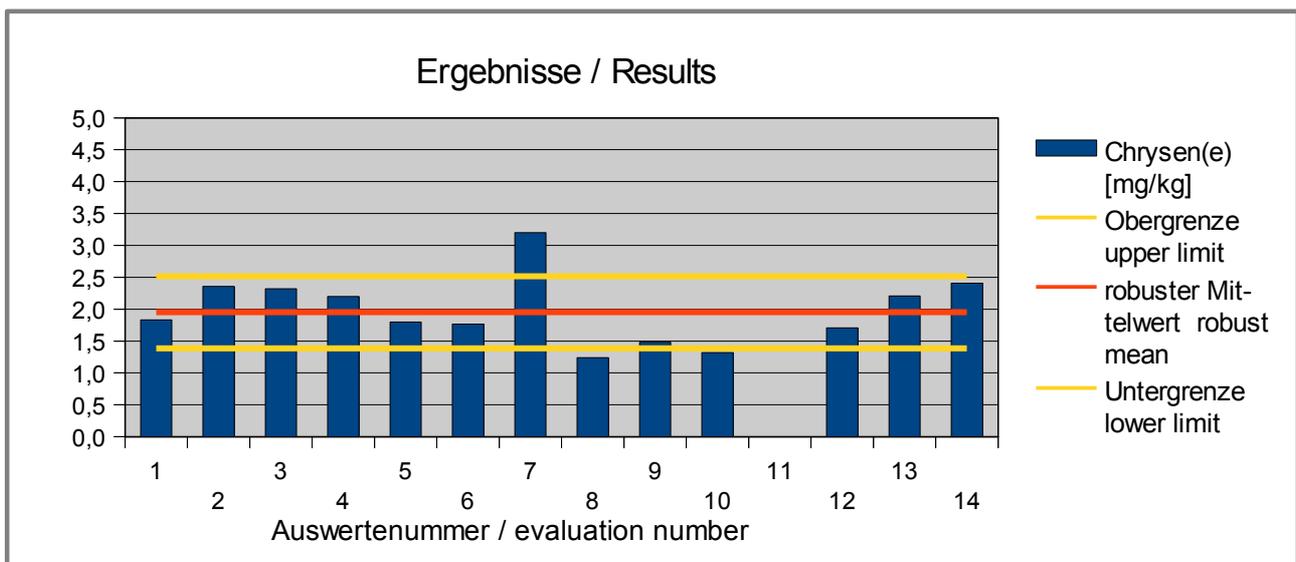


Abb. 16: Ergebnisse Chrysen / Fig. 16: Results Chrysen(e)

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Chrysen(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z'-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	1,83	-0,121	-0,4	-0,4	
2	2,36	0,408	1,4	1,2	
3	2,32	0,368	1,3	1,1	
4	2,20	0,248	0,9	0,7	
5	1,80	-0,152	-0,5	-0,5	
6	1,76	-0,189	-0,7	-0,6	
7	3,20	1,248	4,4	3,7	
8	1,24	-0,712	-2,5	-2,1	
9	1,48	-0,471	-1,7	-1,4	
10	1,32	-0,632	-2,2	-1,9	
11	2,00 / 3,69				kein Mittelwert berechnet
12	1,71	-0,242	-0,9	-0,7	
13	2,21	0,258	0,9	0,8	
14	2,41	0,458	1,6	1,4	

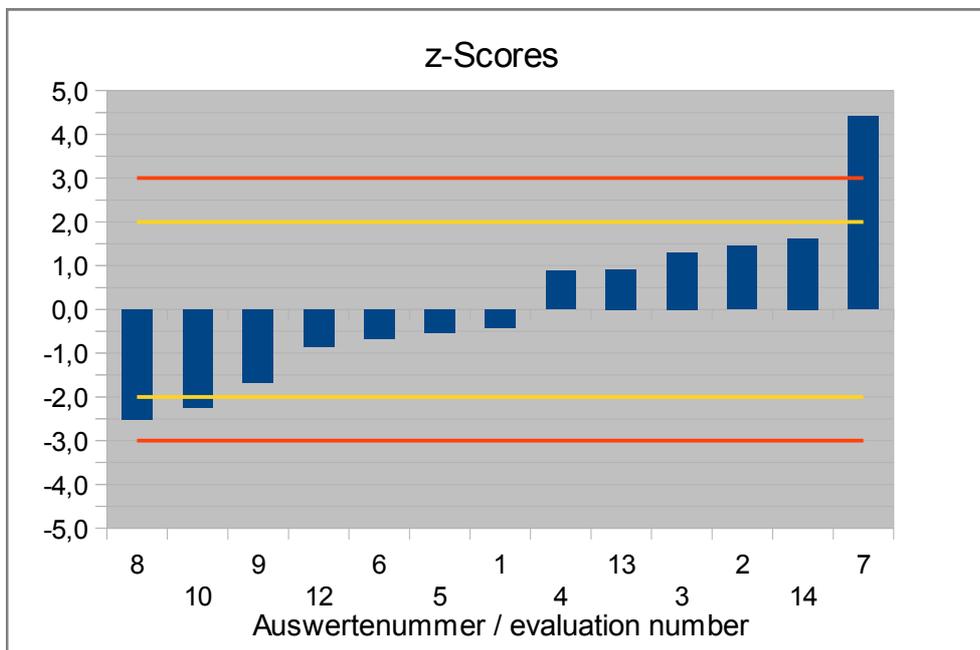


Abb. 17: Z-Scores Chrysen
Fig. 17: Z-Scores Chrysene

4.10 Benzo[a]anthracen(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	2,03
Median	1,99
Robuster Mittelwert (X_{pt})	2,06
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,507
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	13
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,495
Variationskoeffizient (VK_r)	23,3%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,715
Variationskoeffizient (VK_R)	33,7%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,296
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,344
Untere Grenze des Zielbereichs	1,47
Obere Grenze des Zielbereichs	2,66
Quotient S^*/σ_{pt}	1,7
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,176
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,59
Ergebnisse im Zielbereich	11
Prozent im Zielbereich	85%

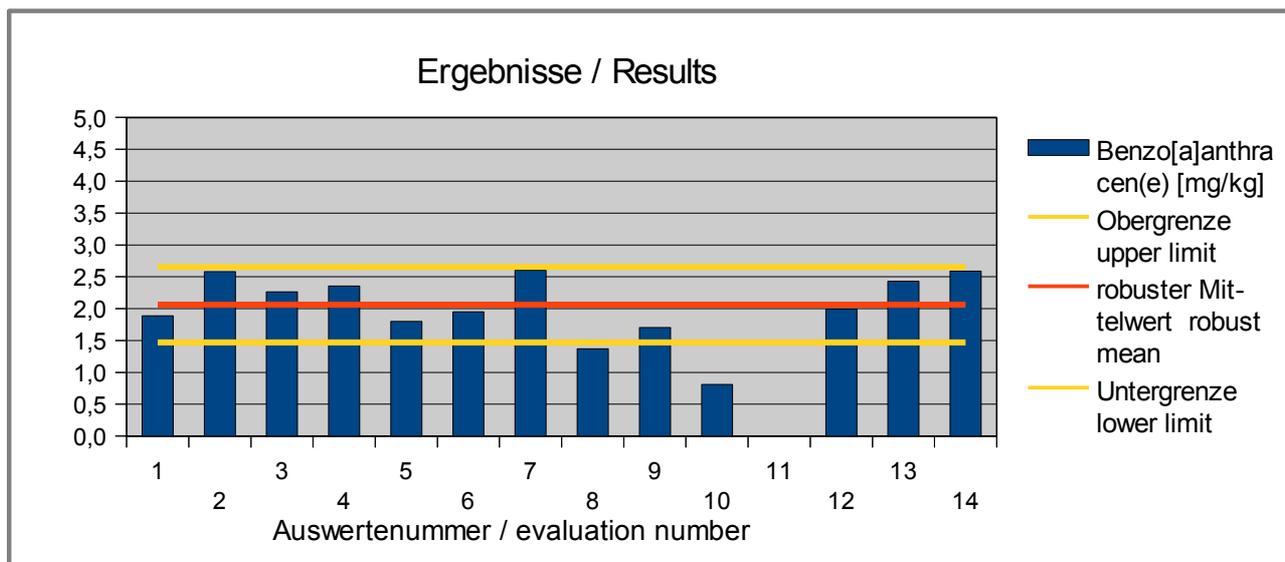


Abb. 18: Ergebnisse Benzo[a]anthracen / Fig. 18: Results Benzo[a]anthracen(e)

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer Evaluation number	Benzo[a]anthracen(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z'-Score (Info)	Hinweis Remark
1	1,89	-0,177	-0,6	-0,5	
2	2,58	0,516	1,7	1,5	
3	2,27	0,201	0,7	0,6	
4	2,36	0,293	1,0	0,8	
5	1,80	-0,264	-0,9	-0,8	
6	1,95	-0,112	-0,4	-0,3	
7	2,60	0,536	1,8	1,6	
8	1,37	-0,694	-2,3	-2,0	
9	1,70	-0,361	-1,2	-1,0	
10	0,81	-1,254	-4,2	-3,6	
11	2,21 / 4,22				kein Mittelwert berechnet
12	1,99	-0,070	-0,2	-0,2	
13	2,43	0,366	1,2	1,1	
14	2,59	0,526	1,8	1,5	

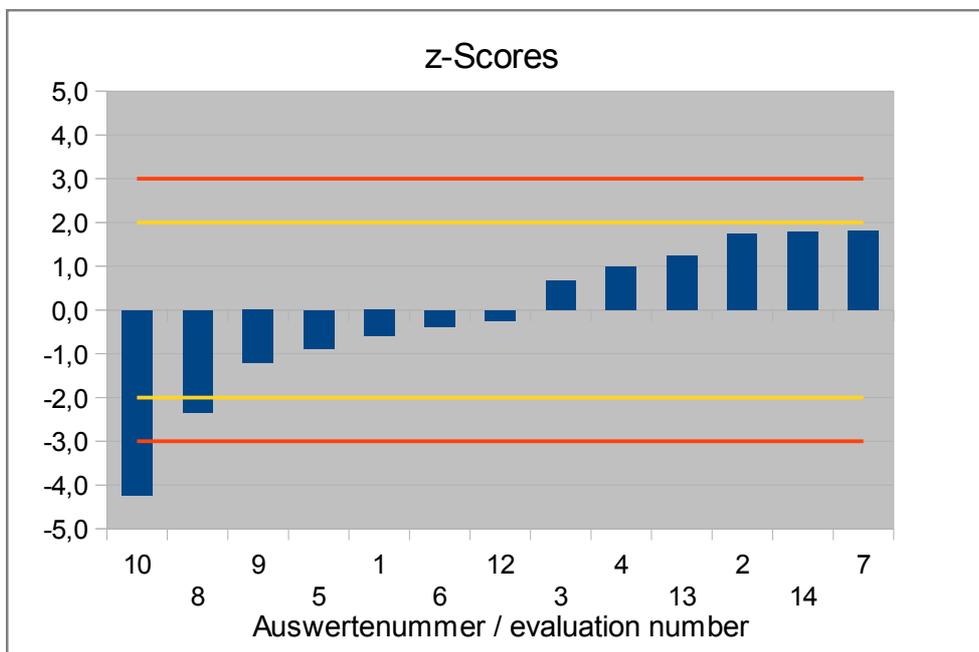


Abb. 19: Z-Scores Benzo[a]anthracen

Fig. 19: Z-Scores Benzo[a]anthracene

4.11 Benzo[b]fluoranthen(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	10
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,838
Median	0,826
Robuster Mittelwert (\bar{x}_{pt})	0,812
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,350
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	10
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,192
Variationskoeffizient (VK_r)	22,6%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,385
Variationskoeffizient (VK_R)	45,5%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,193
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,134
Untere Grenze des Zielbereichs	0,427
Obere Grenze des Zielbereichs	1,20
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,8
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	0,138
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,72
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	80%

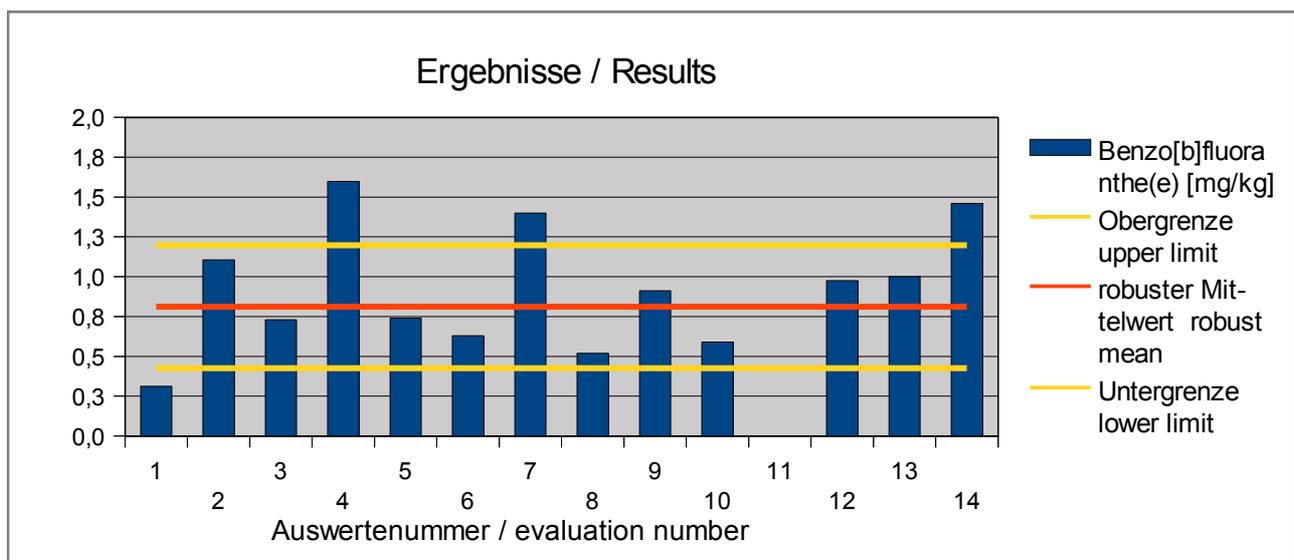


Abb. 20: Ergebnisse Benzo[b]fluoranthen /
Fig. 20: Results Benzo[b]fluoranthen(e)

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Benzo[b]fluor-anthe(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z'-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	0,31	-0,500	-2,6	-3,7	
2	1,11	0,293	1,5	2,2	
3	0,73 *				Summe b j k
4	1,60	0,786	4,1	5,9	
5	0,74	-0,072	-0,4	-0,5	
6	0,63	-0,183	-1,0	-1,4	
7	1,40 *				Summe b j
8	0,52	-0,292	-1,5	-2,2	
9	0,91	0,100	0,5	0,7	
10	0,59	-0,222	-1,2	-1,7	
11	0,463 / 0,937 *				kein Mittelwert berechnet, beide Einzelwerte im Zielbereich
12	0,98	0,164	0,9	1,2	
13	1,00	0,188	1,0	1,4	
14	1,46 *				Summe b j k

* Ergebnisse nicht berücksichtigt

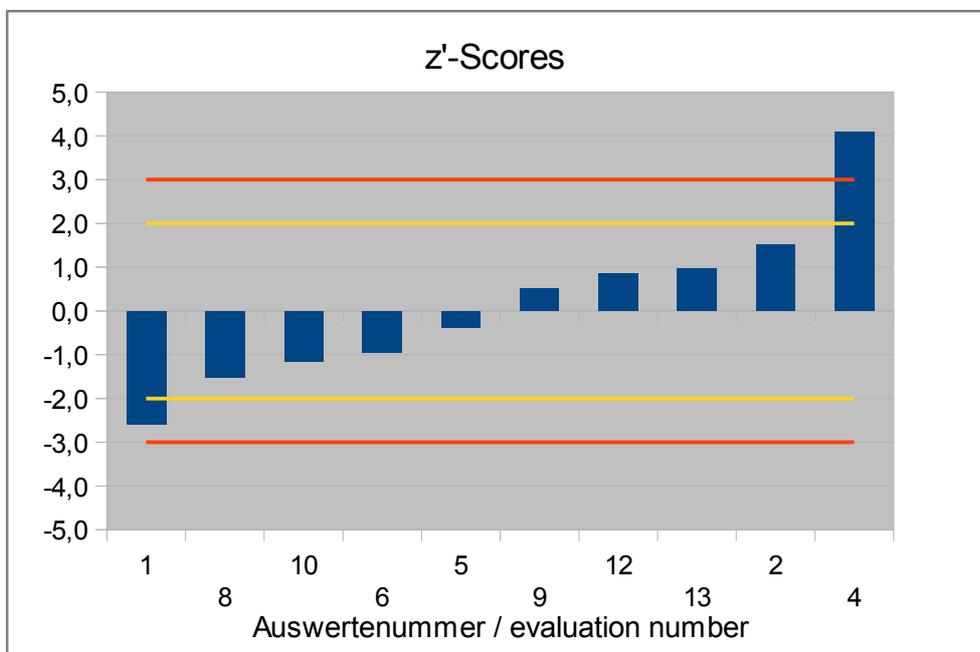


Abb. 21: Z-Scores Benzo[b]fluoranthen

Fig. 21: Z-Scores Benzo[b]fluoranthene

4.12 Benzo[j]fluoranthen(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,270
Median	0,280
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,270
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,121
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	11
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0783
Variationskoeffizient (VK_r)	19,7%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,205
Variationskoeffizient (VK_R)	51,5%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,0776
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0527
Untere Grenze des Zielbereichs	0,115
Obere Grenze des Zielbereichs	0,43
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,6
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0570
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,73
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	86%

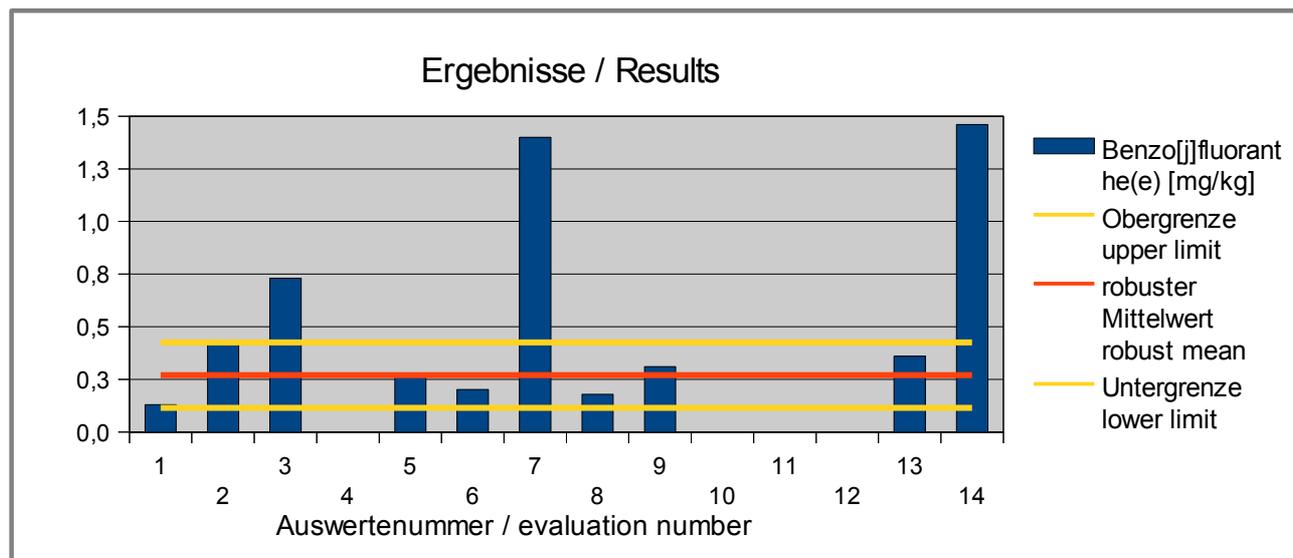


Abb. 22: Ergebnisse Benzo[j]fluoranthen /
Fig. 22: Results Benzo[j]fluoranthene

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Benzo[j]fluor-anthe(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z'-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	0,130	-0,140	-1,8	-2,7	
2	0,430	0,160	2,1	3,0	
3	0,730 *				Summe b j k
4					
5	0,280	0,010	0,1	0,2	
6	0,202	-0,068	-0,9	-1,3	
7	1,40 *				Summe b j
8	0,180	-0,090	-1,2	-1,7	
9	0,311	0,041	0,5	0,8	
10					
11	0,185 /0,332 *				k + j nicht getrennt (Ergebnisangabe 1:1) kein Mittelwert berechnet, beide Einzelwerte im Zielbereich
12					
13	0,360	0,090	1,2	1,7	
14	1,46 *				Summe b j k

* Ergebnisse nicht berücksichtigt

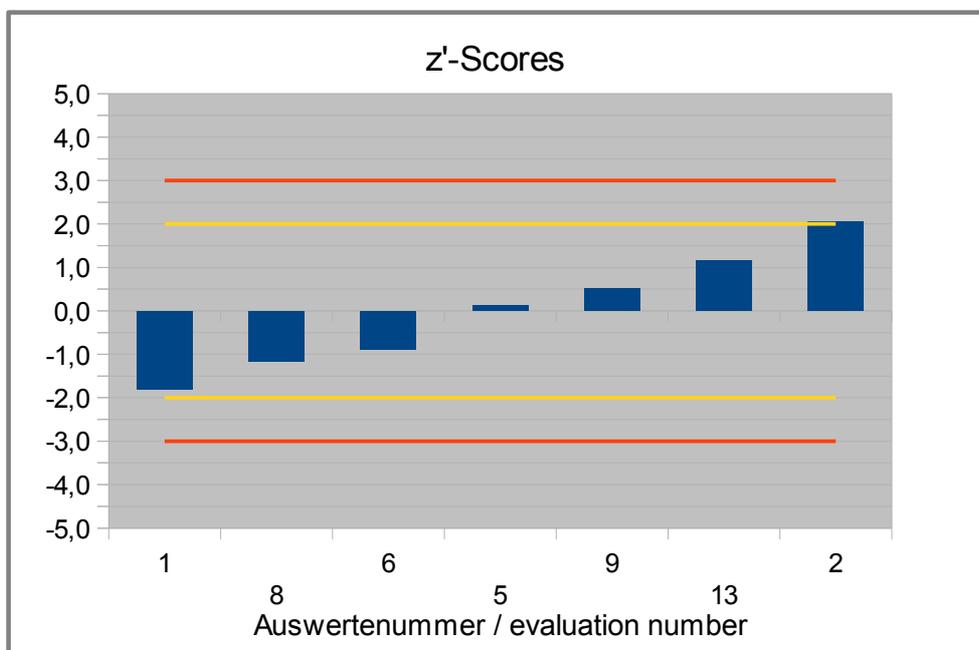


Abb. 23: Z-Scores Benzo[j]fluoranthen

Fig. 23: Z-Scores Benzo[j]fluoranthene

4.13 Benzo[k]fluoranthene in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,400
Median	0,400
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,385
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,185
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	11
Wiederholstandardabweichung (S_x)	0,0783
Variationskoeffizient (VK_x)	19,7%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,205
Variationskoeffizient (VK_R)	51,5%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,100
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0712
Untere Grenze des Zielbereichs	0,186
Obere Grenze des Zielbereichs	0,58
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,9
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0698
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,70
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	73%

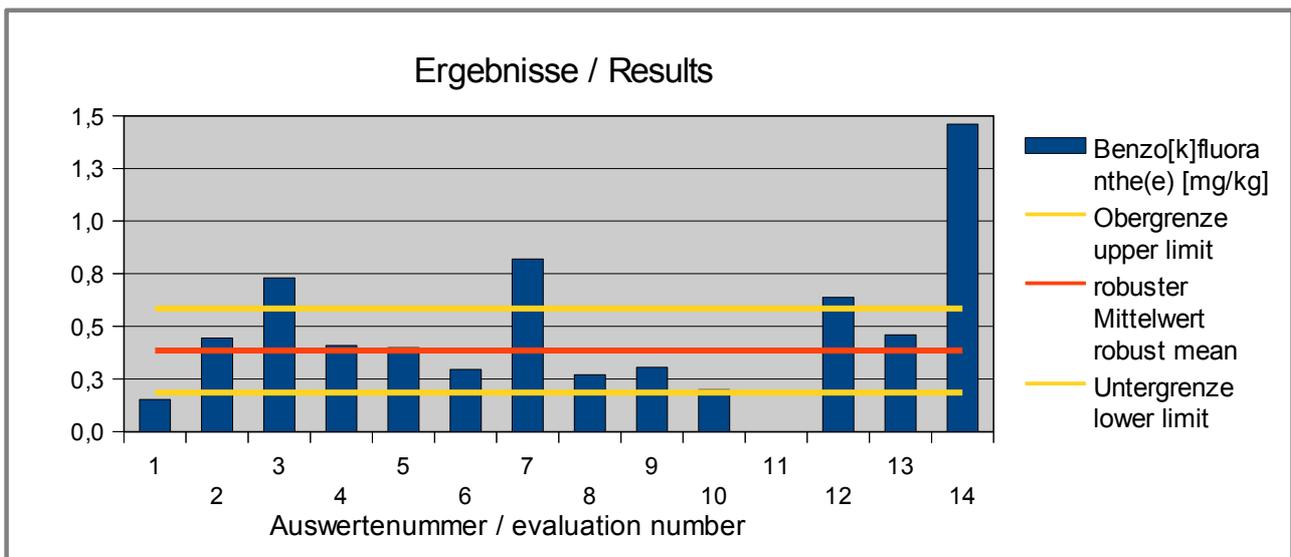


Abb. 24: Ergebnisse Benzo[k]fluoranthene / Fig. 24: Results Benzo[k]fluoranthene

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Benzo[k]fluor-anthe(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1	0,153	-0,232	-2,3	-3,3	
2	0,445	0,060	0,6	0,8	
3	0,730 *				Summe b j k
4	0,409	0,024	0,2	0,3	
5	0,400	0,015	0,1	0,2	
6	0,296	-0,089	-0,9	-1,3	
7	0,820	0,435	4,4	6,1	
8	0,270	-0,115	-1,2	-1,6	
9	0,306	-0,079	-0,8	-1,1	
10	0,200	-0,185	-1,9	-2,6	
11	0,185 / 0,332 *				k + j nicht getrennt (Ergebnisangabe 1:1) kein Mittelwert berechnet
12	0,638	0,253	2,5	3,5	
13	0,460	0,075	0,7	1,0	
14	1,46 *				Summe b j k

* Ergebnisse nicht berücksichtigt

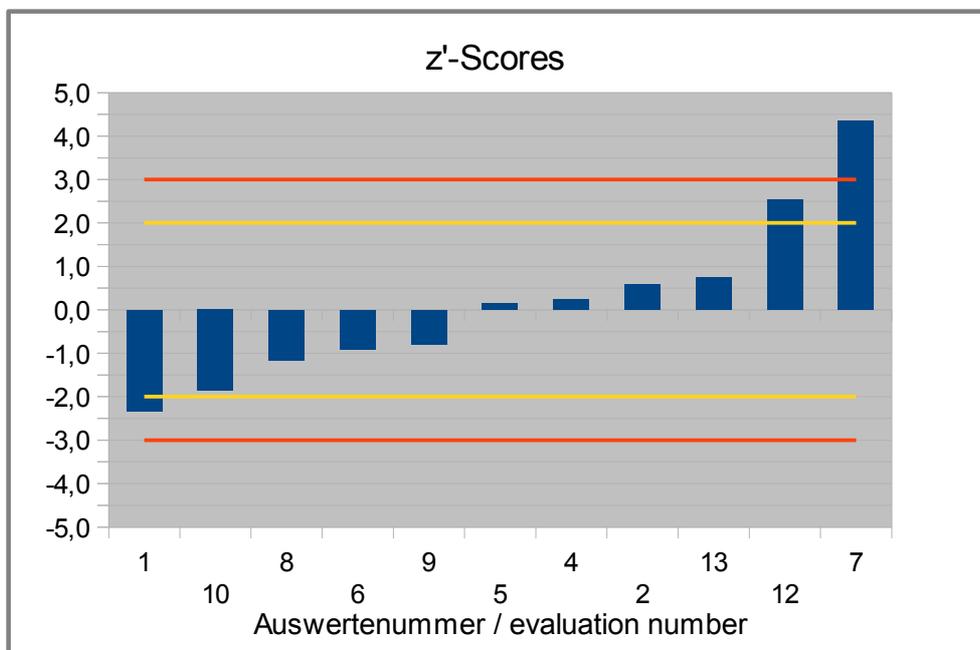


Abb. 25: z'-Scores Benzo[k]fluoranthene

Fig. 25: z'-Scores Benzo[k]fluoranthene

4.14 Benzo[a]pyren(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,792
Median	0,750
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,785
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,324
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	13
Wiederholstandardabweichung (S_x)	0,170
Variationskoeffizient (VK_x)	21,3%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,325
Variationskoeffizient (VK_R)	40,8%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,172
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,130
Untere Grenze des Zielbereichs	0,441
Obere Grenze des Zielbereichs	1,13
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,9
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,112
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,65
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	77%

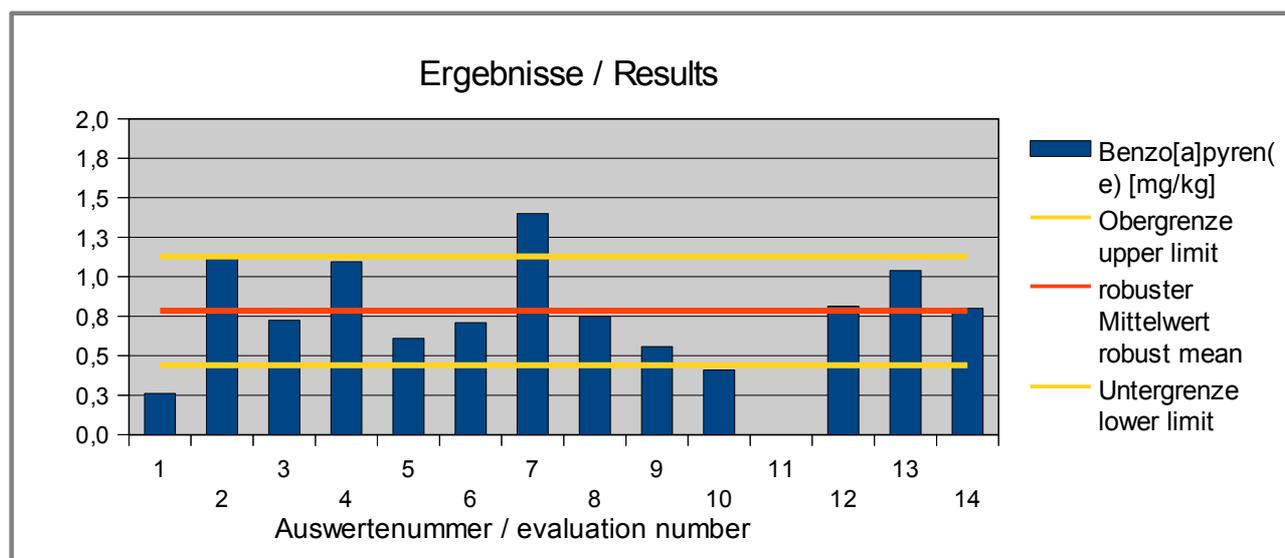


Abb. 26: Ergebnisse Benzo[a]pyren / **Fig. 26:** Results Benzo[a]pyrene

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Benzo[a]pyren(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z'-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	0,262	-0,523	-3,0	-4,0	
2	1,12	0,335	1,9	2,6	
3	0,725	-0,060	-0,3	-0,5	
4	1,10	0,311	1,8	2,4	
5	0,610	-0,175	-1,0	-1,3	
6	0,709	-0,076	-0,4	-0,6	
7	1,40	0,615	3,6	4,7	
8	0,750	-0,035	-0,2	-0,3	
9	0,558	-0,227	-1,3	-1,7	
10	0,410	-0,375	-2,2	-2,9	
11	0,557 / 1,11				kein Mittelwert berechnet, beide Einzelwerte im Zielbereich
12	0,813	0,028	0,2	0,2	
13	1,04	0,255	1,5	2,0	
14	0,800	0,015	0,1	0,1	

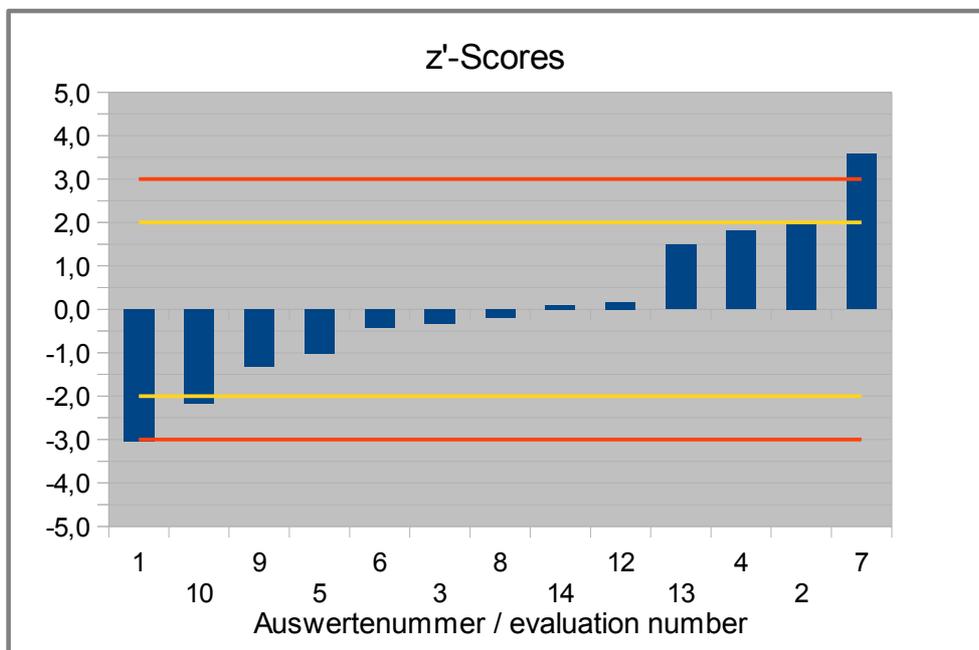


Abb. 27: z'-Scores Benzo[a]pyren
Fig. 27: z'-Scores Benzo[a]pyrene

4.15 Benzo[e]pyren(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,662
Median	0,610
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,629
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,226
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	11
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,150
Variationskoeffizient (VK_r)	22,5%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,289
Variationskoeffizient (VK_R)	43,1%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,138
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,108
Untere Grenze des Zielbereichs	0,354
Obere Grenze des Zielbereichs	0,904
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,6
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0853
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,62
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	82%

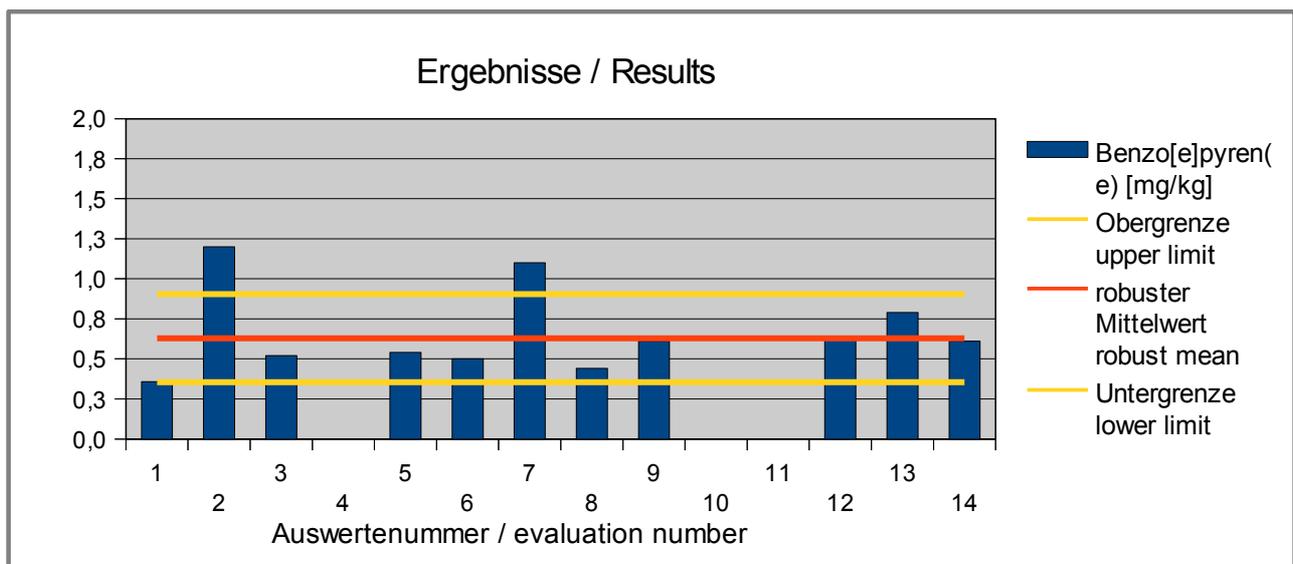


Abb. 28: Ergebnisse Benzo[e]pyren / Fig. 28: Results Benzo[e]pyrene

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer Evaluation number	Benzo[e]pyren(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	0,358	-0,271	-2,0	-2,5	
2	1,20	0,571	4,2	5,3	
3	0,520	-0,109	-0,8	-1,0	
4					
5	0,540	-0,089	-0,6	-0,8	
6	0,500	-0,129	-0,9	-1,2	
7	1,10	0,471	3,4	4,4	
8	0,440	-0,189	-1,4	-1,7	
9	0,610	-0,019	-0,1	-0,2	
10					
11	0,37 / 0,735				kein Mittelwert berechnet, beide Einzelwerte im Zielbereich
12	0,616	-0,013	-0,1	-0,1	
13	0,790	0,161	1,2	1,5	

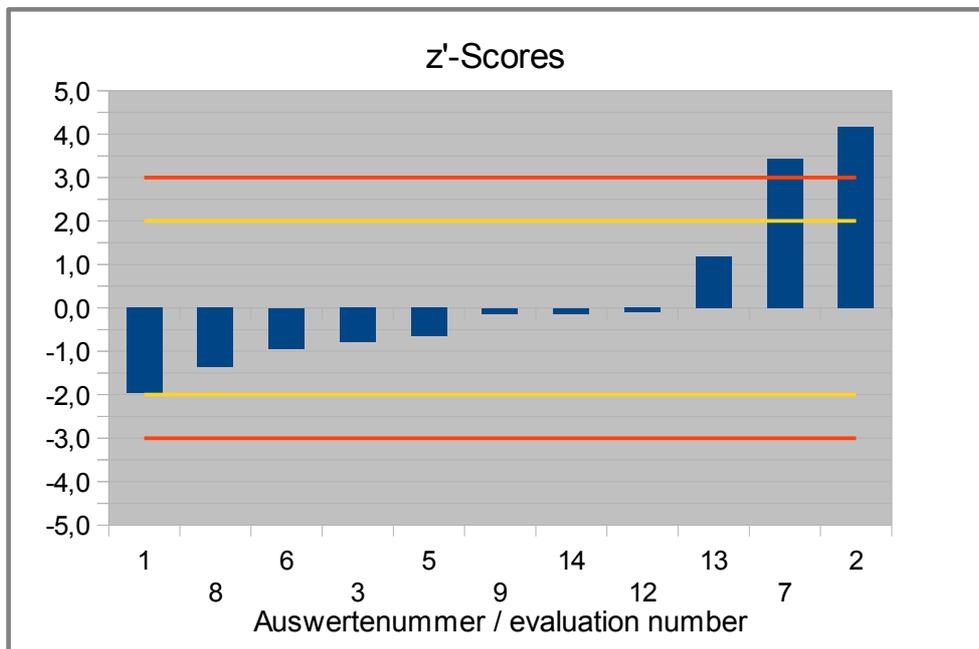


Abb. 29: Z-Scores Benzo[e]pyren
Fig. 29: Z-Scores Benzo[e]pyrene

4.16 Indeno[1,2,3-cd]pyrene in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,295
Median	0,280
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,290
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,131
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0693
Variationskoeffizient (VK_r)	22,1%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,135
Variationskoeffizient (VK_R)	43,3%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,0720
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,056
Untere Grenze des Zielbereichs	0,146
Obere Grenze des Zielbereichs	0,434
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,8
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	0,045
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,630
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	77%

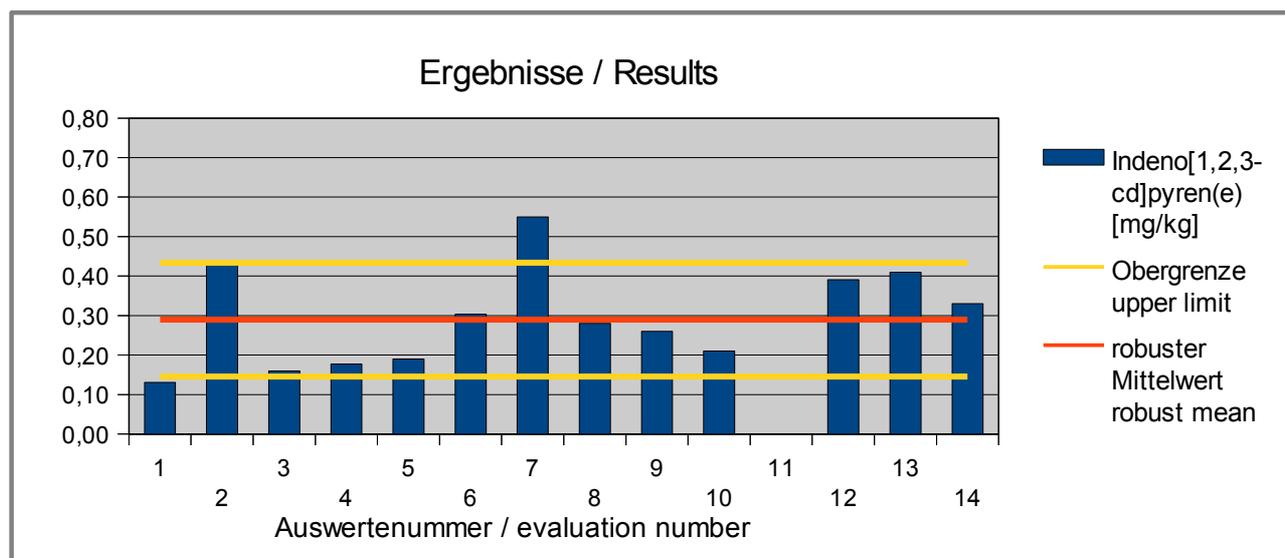


Abb. 30: Ergebnisse Indeno[1,2,3-cd]pyren / Fig. 30: Results Indeno[1,2,3-cd]pyrene

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer Evaluation number	Indeno[1,2,3-cd]pyren(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	0,131	-0,159	-2,2	-2,8	
2	0,440	0,150	2,1	2,7	
3	0,160	-0,130	-1,8	-2,3	
4	0,177	-0,113	-1,6	-2,0	
5	0,190	-0,100	-1,4	-1,8	
6	0,303	0,013	0,2	0,2	
7	0,550	0,260	3,6	4,7	
8	0,280	-0,010	-0,1	-0,2	
9	0,260	-0,030	-0,4	-0,5	
10	0,210	-0,080	-1,1	-1,4	
11	0,279 / 0,497				kein Mittelwert berechnet
12	0,391	0,101	1,4	1,8	
13	0,410	0,120	1,7	2,1	
14	0,330	0,040	0,6	0,7	

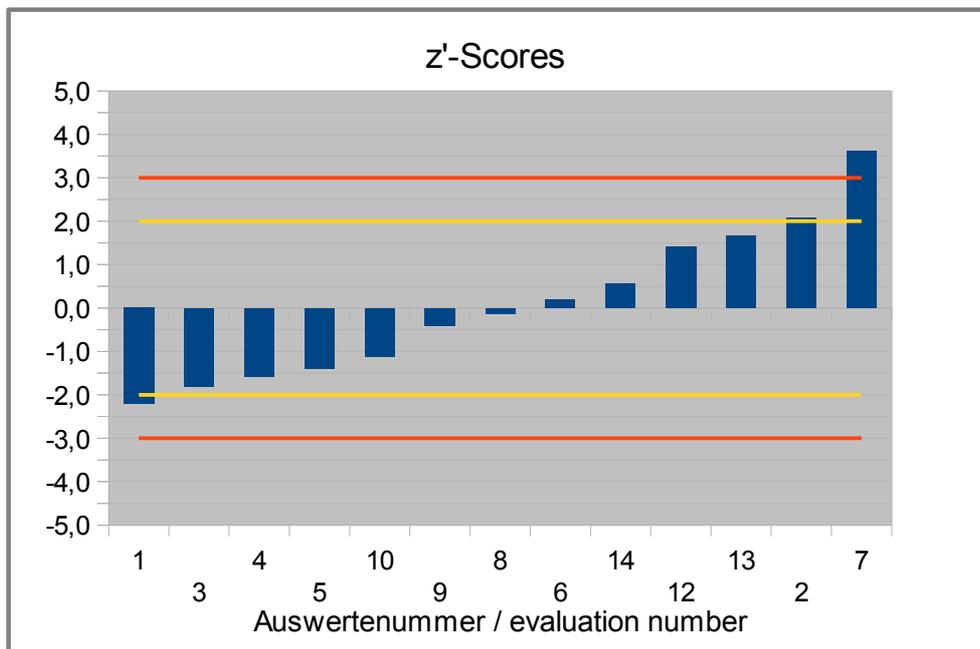


Abb. 31: Z-Scores Indeno[1,2,3-cd]pyren
Fig. 31: Z-Scores Indeno[1,2,3-cd]pyrene

4.17 Dibenzo[ah]anthracen(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	5
Anzahl der Ausreißer	
Mittelwert	0,219
Median	0,154
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,176
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0894
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	5
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0335
Variationskoeffizient (VK_r)	15,3%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,173
Variationskoeffizient (VK_R)	79,2%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
<i>Quotient S^*/σ_{pt}</i>	
<i>Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$</i>	
<i>Quotient $U_{(X_{pt})}/\sigma_{pt}$</i>	
<i>Ergebnisse im Zielbereich</i>	
<i>Prozent im Zielbereich</i>	

Aufgrund der geringen Anzahl der vorliegenden Ergebnisse (<7) wurde keine statistische Auswertung vorgenommen.

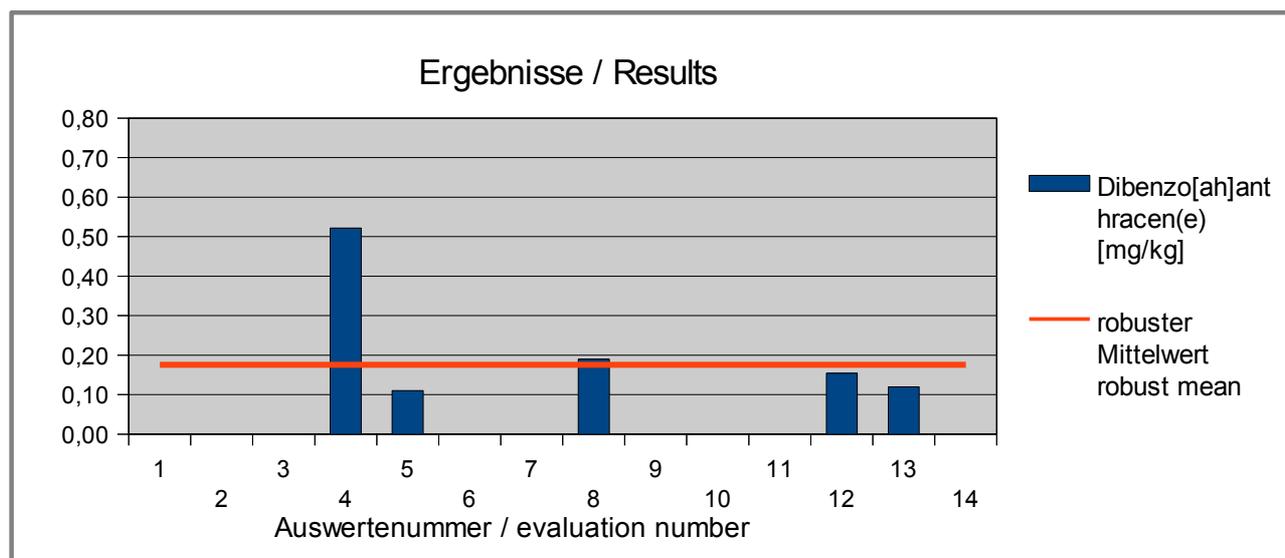


Abb. 32: Ergebnisse Dibenzo[ah]anthracen / Fig. 32: Results Dibenzo[ah]anthracene

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Dibenzo[ah]anthracen(e) [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z'-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1	< 0,1				
2	< 0,05				
3	< 0,10				
4	0,522	0,346			
5	0,110	-0,066			
6					
7					
8	0,190	0,014			
9					
10					
11	<0,14 / 0,151				kein Mittelwert berechnet
12	0,154	-0,022			
13	0,120	-0,056			
14	< 0,2				

4.18 Benzo[ghi]perylen(e) in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	14
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,596
Median	0,573
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,596
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,230
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0744
Variationskoeffizient (VK_r)	11,9%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,206
Variationskoeffizient (VK_R)	32,8%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,129
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,103
Untere Grenze des Zielbereichs	0,339
Obere Grenze des Zielbereichs	0,854
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,8
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0769
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,60
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	71%

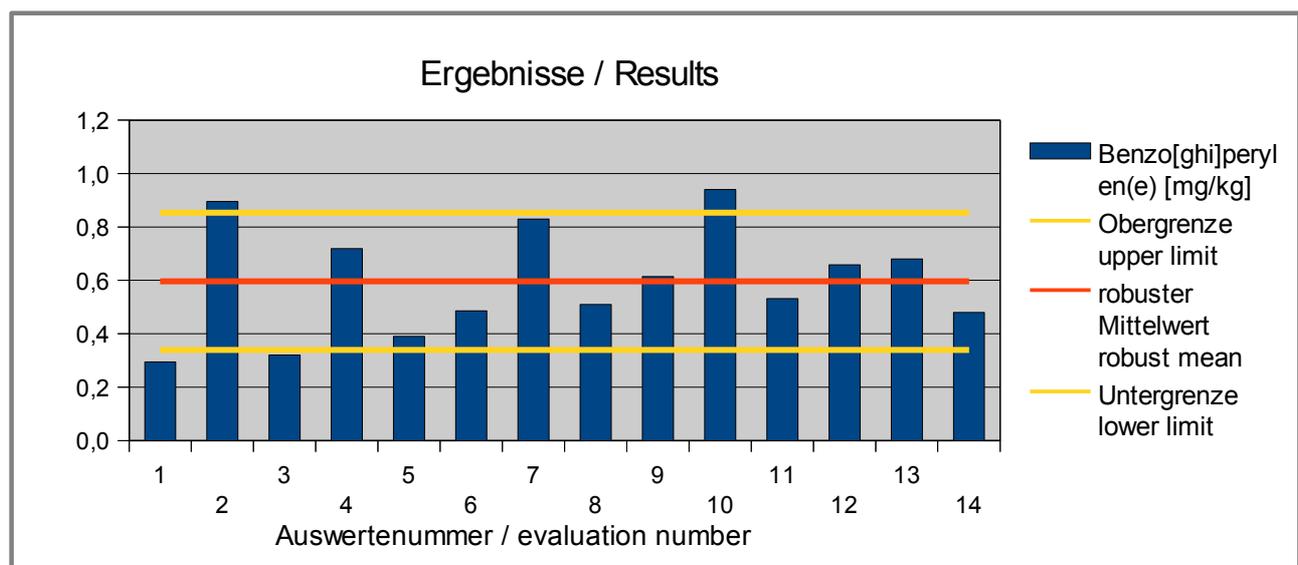


Abb. 33: Ergebnisse Benzo[ghi]perylen / Fig. 31: Results Benzo[ghi]perylene

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Benzo[ghi]perylene [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z'-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	0,294	-0,302	-2,3	-2,9	
2	0,895	0,299	2,3	2,9	
3	0,320	-0,276	-2,1	-2,7	
4	0,719	0,122	0,9	1,2	
5	0,390	-0,206	-1,6	-2,0	
6	0,486	-0,110	-0,9	-1,1	
7	0,830	0,234	1,8	2,3	
8	0,510	-0,086	-0,7	-0,8	
9	0,615	0,018	0,1	0,2	
10	0,940	0,344	2,7	3,3	
11	0,532 *	-0,064	-0,5	-0,6	
12	0,658	0,062	0,5	0,6	
13	0,680	0,084	0,7	0,8	
14	0,480	-0,116	-0,9	-1,1	

* Mittelwert von DLA berechnet, wenn Differenz Einzelproben $\leq 2 \sigma_{pt}$

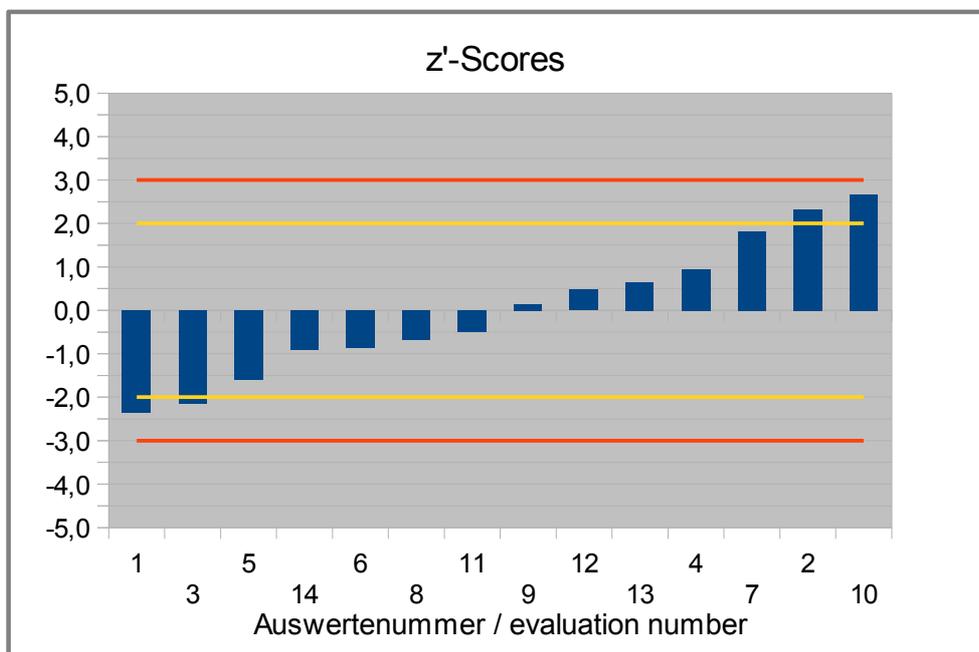


Abb. 34: Z'-Scores Benzo[ghi]perylene

Fig. 34: Z'-Scores Benzo[ghi]perylene

4.19 Summe 18 PAK / Sum 18 PAH in mg/kg

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	38,2
Median	38,8
Robuster Mittelwert (X_{pt})	38,3
Robuste Standardabweichung (S^*)	4,54
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	12
Wiederholstandardabweichung (S_r)	9,54
Variationskoeffizient (VK_r)	24,1%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	13,1
Variationskoeffizient (VK_R)	33,2%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	3,54
Zielstandardabweichung (zur Information)	3,90
Untere Grenze des Zielbereichs	31,3
Obere Grenze des Zielbereichs	45,4
Quotient S^*/σ_{pt}	1,3
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	1,64
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,46
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	83%

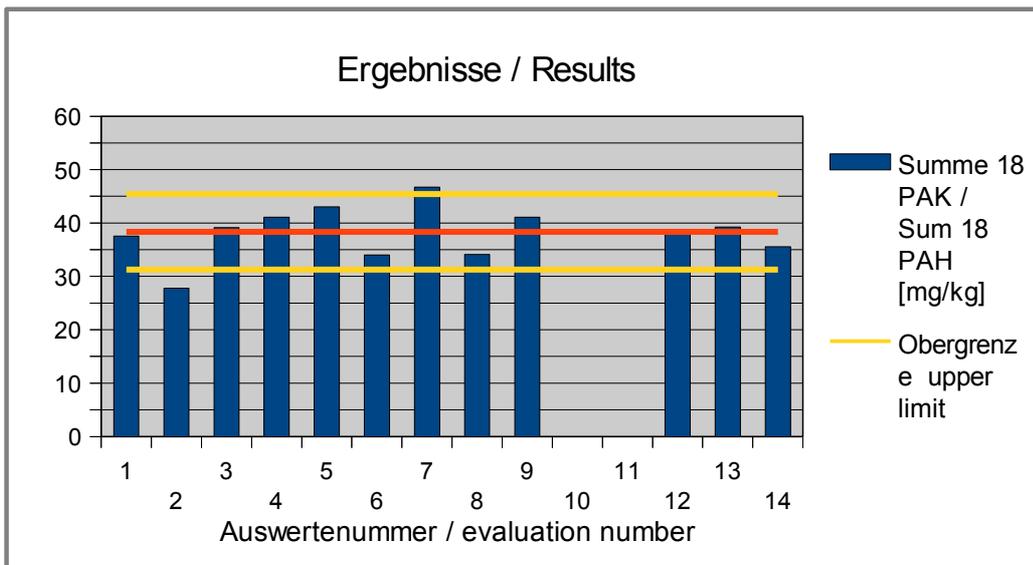


Abb. 35: Ergebnisse Summe 18 PAK / **Fig. 35:** Results Sum 18 PAH

**Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:**

Auswertenummer Evaluation number	Summe 18 PAK / Sum 18 PAH [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z'-Score (Info)	Hinweis Remark
1	37,5	-0,80	-0,2	-0,2	
2	27,8	-10,55	-3,0	-2,7	
3	39,2	0,81	0,2	0,2	
4	41,1	2,76	0,8	0,7	
5	43,0	4,68	1,3	1,2	
6	34,0	-4,33	-1,2	-1,1	
7	46,7	8,36	2,4	2,1	
8	34,1	-4,22	-1,2	-1,1	
9	41,1	2,76	0,8	0,7	
10					
11	31,9 / 70,4				kein Mittelwert berechnet
12	38,5	0,21	0,1	0,1	
13	39,2	0,89	0,3	0,2	
14	35,6	-2,78	-0,8	-0,7	

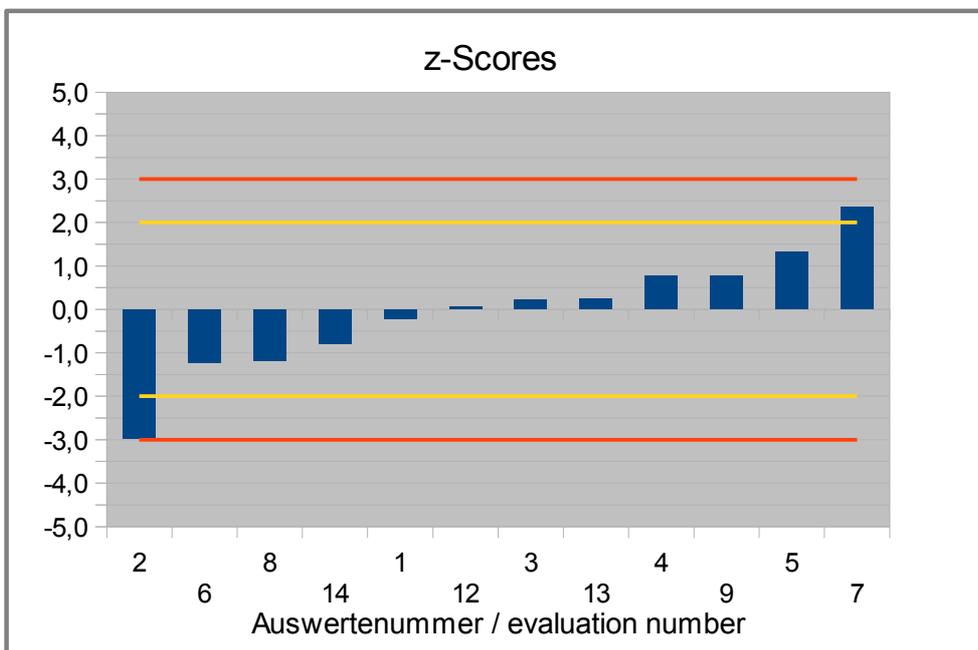
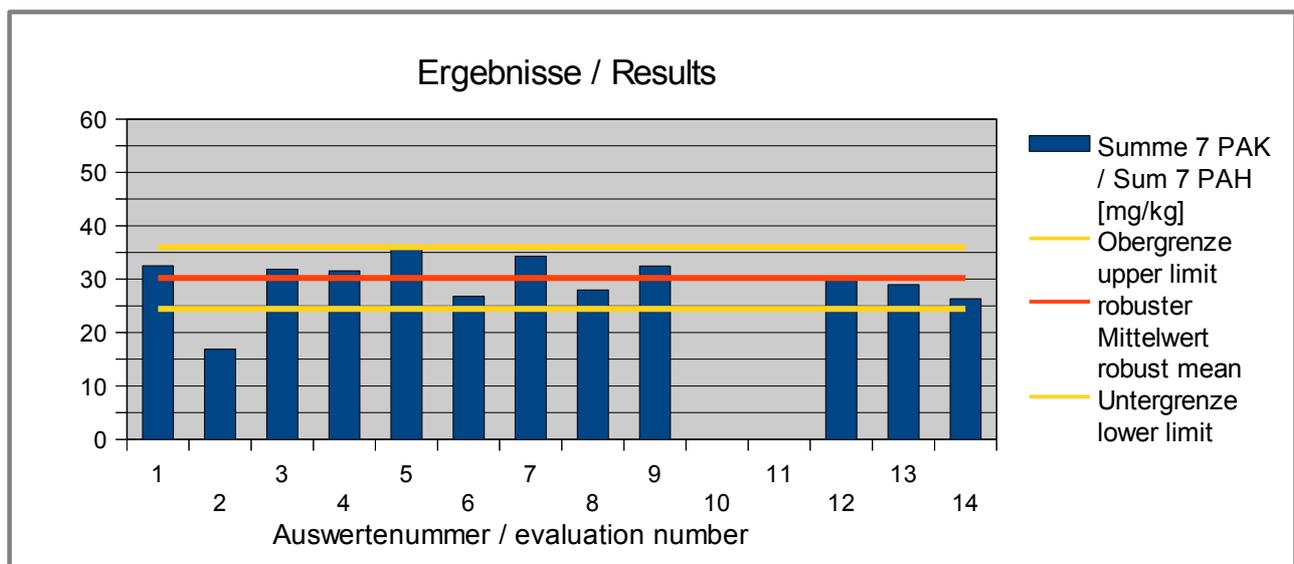


Abb. 36: Z-Scores Summe 18 PAK

Fig. 36: Z-Scores Sum 18 PAH

4.20 Summe 7 PAK / Sum 7 PAH in mg/kg**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	29,6
Median	30,8
Robuster Mittelwert (X_{pt})	30,2
Robuste Standardabweichung (S^*)	3,89
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	11
Wiederholstandardabweichung (S_r)	8,11
Variationskoeffizient (VK_r)	26,4%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	11,7
Variationskoeffizient (VK_R)	38,0%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	2,90
Zielstandardabweichung (zur Information)	3,22
Untere Grenze des Zielbereichs	24,4
Obere Grenze des Zielbereichs	36,0
Quotient S^*/σ_{pt}	1,3
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	1,40
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,48
Ergebnisse im Zielbereich	11
Prozent im Zielbereich	92%

**Abb. 37:** Ergebnisse Summe 7 PAK / **Fig. 37:** Results Sum 7 PAH

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Summe 7 PAK / * Sum 7 PAH [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z'-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1	32,5	2,26	0,8	0,7	
2	16,8	-13,39	-4,6	-4,2	Ausreisser / Outlier
3	31,9	1,62	0,6	0,5	
4	31,6	1,36	0,5	0,4	
5	35,7	5,47	1,9	1,7	
6	26,8	-3,45	-1,2	-1,1	
7	34,3	4,07	1,4	1,3	
8	28,0	-2,27	-0,8	-0,7	
9	32,5	2,25	0,8	0,7	
10					
11	24,8 / 57,4				kein Mittelwert berechnet
12	30,0	-0,28	-0,1	-0,1	
13	29,0	-1,27	-0,4	-0,4	
14	26,3	-3,92	-1,4	-1,2	

* Summe: Acenapthylen, Acenaphten, Fluren, Phenanathren, Pyren, Antrhracen, Fluoranthen

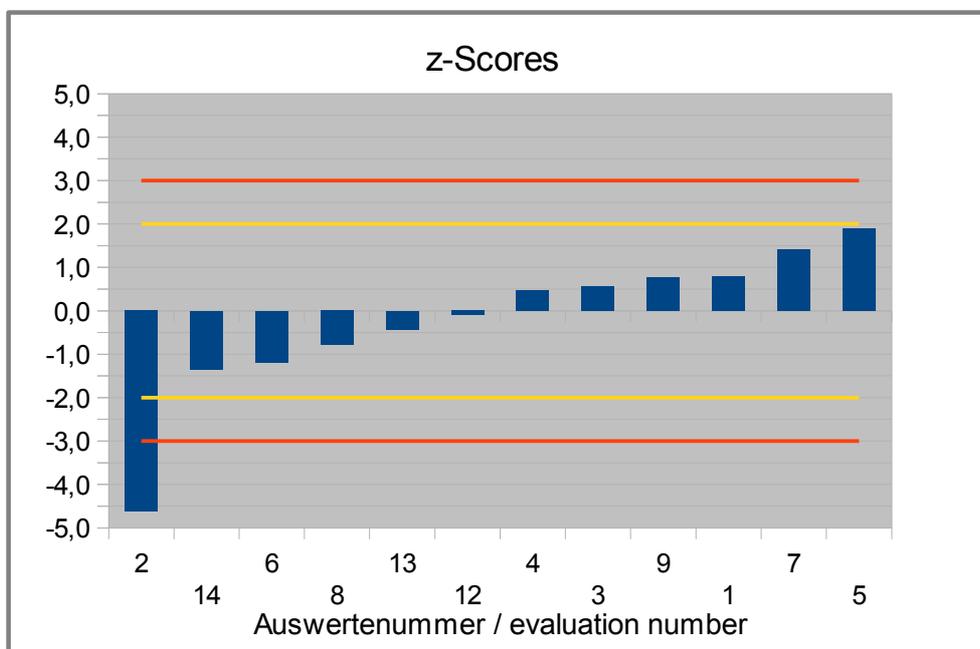


Abb. 38: Z-Scores Summe 7 PAK

Fig. 38: Z-Scores Sum 7 PAH

5. Dokumentation

5.1 Primärdaten

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Proben-Nr. 1	Proben-Nr. 2	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze
Analyte	Participant	Unit	Sample No. 1	Sample No. 2	Date of analysis	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination
Naphthalin	1	mg/kg	6	24	05.09.16	0,232	0,241	0,223	0,1
	2	mg/kg	10	33	07.09.16	0,37	0,37	0,39	0,1
	3	mg/kg	8	50	16.08.16	0,5	0,5	0,5	0,1
	4	mg/kg	26	49	01.09.16	0,429	0,491	0,367	< 0,02
	5	mg/kg	5	28	15.07.16 - 08.09.16	0,43	0,42	0,45	0,2
	6	mg/kg	1	44	07.09.16	0,382		0,382	0,2
	7	mg/kg	25	43	11.08.16	0,49	0,5	0,47	0,3
	8	mg/kg	15	38	14.07.16	0,44	0,37	0,5	< 0,1
	9	mg/kg	3	40	22.08 - 07.09	1,86	1,72	2	<0,2
	10	mg/kg	13	45	06.09.16				
	11	mg/kg	22	36	24.08.16		0,385	0,384	0,05
	12	mg/kg	23	48	12.07.16 - 27.08.16	0,6415	0,634	0,649	0,2
	13	mg/kg	21	39	11.08.16	0,76	0,75	0,767	0,07
	14	mg/kg	17	35	23.08.16	0,58	0,58	0,57	<0,2

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination
Acenaphthylen	1	mg/kg	0,131	0,137	0,124	0,1
	2	mg/kg	< BG	< BG	< BG	0,1
	3	mg/kg	0,14	0,14	0,14	0,1
	4	mg/kg	0,3325	0,359	0,306	< 0,02
	5	mg/kg	0,28	0,29	0,28	0,2
	6	mg/kg				0,2
	7	mg/kg	0,22	0,22	0,22	0,2
	8	mg/kg	0,26	0,27	0,24	< 0,1
	9	mg/kg	0,274	0,2465	0,3015	<0,2
	10	mg/kg				
	11	mg/kg		0,308	0,369	0,03
	12	mg/kg	0,196	0,185	0,207	0,2
	13	mg/kg	0,23	0,205	0,253	0,04
	14	mg/kg	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze	
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination	
Acenaphthen	1	mg/kg	0,213	0,268	0,158	0,1	
	2	mg/kg	< BG	< BG	< BG	0,1	
	3	mg/kg	5,36	5,43	5,29	0,1	
	4	mg/kg	0,52	0,6	0,45	< 0,02	
	5	mg/kg	0,35	0,32	0,38	0,2	
	6	mg/kg				0,2	
	7	mg/kg	0,3	0,34	0,26	0,2	
	8	mg/kg	0,42	0,39	0,45	< 0,1	
	9	mg/kg	0,427	0,495	0,359	<0,2	
	10	mg/kg					
	11	mg/kg	Acenaphthen		0,309	0,706	0,02
	12	mg/kg	0,2525	0,242	0,263	0,2	
	13	mg/kg	0,22	0,225	0,207	0,06	
	14	mg/kg	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze	
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination	
Fluoren	1	mg/kg	3,075	2,988	3,162	0,1	
	2	mg/kg	0,31	0,28	0,34	0,1	
	3	mg/kg	1,72	1,54	1,9	0,1	
	4	mg/kg	1,953	2,314	1,592	< 0,02	
	5	mg/kg	2,3	2,5	2,2	0,2	
	6	mg/kg	1,339		1,339	0,2	
	7	mg/kg	2	2,2	1,8	0,2	
	8	mg/kg	2,92	2,81	3,02	< 0,1	
	9	mg/kg	2,44375	2,984	1,9035	<0,2	
	10	mg/kg					
	11	mg/kg	Fluoren		1,9	4,29	0,01
	12	mg/kg	1,51	1,46	1,56	0,2	
	13	mg/kg	1,93	1,99	1,88	0,05	
	14	mg/kg	1,45	1,48	1,42	<0,2	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination
Phenanthren	1	mg/kg	11,062	10,553	11,571	0,1
	2	mg/kg	1,73	1,49	1,97	0,05
	3	mg/kg	11,43	11,64	11,21	0,1
	4	mg/kg	12,21	14,29	10,12	< 0.02
	5	mg/kg	13,6	14	13,2	0,2
	6	mg/kg	9,337		9,337	0,2
	7	mg/kg	12	13	11	0,2
	8	mg/kg	10,59	10,18	10,99	< 0,1
	9	mg/kg	12,3928	15,924	8,8615	<0,2
	10	mg/kg	6,46	6,43	6,48	0,1
	11	mg/kg	Phenanthren	8,28	19,67	0,05
	12	mg/kg	11,4095	11,004	11,815	0,2
	13	mg/kg	9,55	9,955	9,143	0,03
	14	mg/kg	10,67	10,77	10,56	<0,2

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination
Anthracen	1	mg/kg	4,136	3,931	4,341	0,1
	2	mg/kg	0,55	0,47	0,62	0,05
	3	mg/kg	2,29	2,22	2,35	0,1
	4	mg/kg	3,458	4,124	2,791	< 0.02
	5	mg/kg	4,4	4,7	4,1	0,2
	6	mg/kg	3,762		3,762	0,2
	7	mg/kg	3,7	4	3,4	0,2
	8	mg/kg	4,18	4,05	4,31	< 0,1
	9	mg/kg	4,72725	6,0775	3,377	<0,2
	10	mg/kg	2,38	2,34	2,42	0,03
	11	mg/kg	Anthracen	3,69	9,55	0,16
	12	mg/kg	3,1985	3,104	3,293	0,2
	13	mg/kg	3,34	3,36	3,32	0,12
	14	mg/kg	3,63	3,65	3,61	<0,2

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze	
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination	
Fluoranthen	1	mg/kg	6,721	6,954	6,488	0,1	
	2	mg/kg	6,71	6,49	6,92	0,05	
	3	mg/kg	6,03	5,9	6,16	0,1	
	4	mg/kg	5,6785	6,514	4,843	< 0.02	
	5	mg/kg	7,8	8	7,5	0,2	
	6	mg/kg	5,972		5,972	0,2	
	7	mg/kg	8,1	8,8	7,5	0,2	
	8	mg/kg	4,63	4,26	5	< 0,1	
	9	mg/kg	6,03175	7,8990	4,1645	<0,2	
	10	mg/kg	4,89	4,92	4,85	0,1	
	11	mg/kg	Fluoranthen		4,98	11,91	0,04
	12	mg/kg	6,42	6,319	6,521	0,2	
	13	mg/kg	6,68	6,575	6,787	0,06	
	14	mg/kg	5,77	6,03	5,5	<0,2	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze	
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination	
Pyren	1	mg/kg	7,159	7,522	6,796	0,1	
	2	mg/kg	7,55	7,39	7,71	0,05	
	3	mg/kg	4,9	4,65	5,15	0,1	
	4	mg/kg	7,442	8,407	6,476	< 0.02	
	5	mg/kg	7	6,9	7	0,2	
	6	mg/kg	6,376		6,376	0,2	
	7	mg/kg	7,8	8,4	7,2	0,2	
	8	mg/kg	4,97	4,59	5,35	< 0,1	
	9	mg/kg	6,189	7,8955	4,4825	<0,2	
	10	mg/kg	1,34	1,24	1,43	0,3	
	11	mg/kg	Pyren		5,32	10,85	0,05
	12	mg/kg	6,9685	7,028	6,909	0,2	
	13	mg/kg	7,01	6,83	7,2	0,03	
	14	mg/kg	4,8	5	4,6	<0,2	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination
Chrysen	1	mg/kg	1,831	2,014	1,648	0,1
	2	mg/kg	2,36	2,31	2,41	0,05
	3	mg/kg	2,32	2,43	2,21	0,1
	4	mg/kg	2,1995	2,488	1,911	< 0.02
	5	mg/kg	1,8	2	1,5	0,2
	6	mg/kg	1,763		1,763	0,2
	7	mg/kg	3,2	3,3	3	0,2
	8	mg/kg	1,24	1,13	1,34	< 0,1
	9	mg/kg	1,4813	1,986	0,9765	<0,2
	10	mg/kg	1,32	1,26	1,38	0,04
	11	mg/kg	Chrysen	2	3,69	0,09
	12	mg/kg	1,71	1,82	1,6	0,2
	13	mg/kg	2,21	1,94	2,49	0,03
	14	mg/kg	2,41	2,5	2,32	<0,2

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination
Benzo[a]anthracen	1	mg/kg	1,887	2,082	1,691	0,1
	2	mg/kg	2,58	2,52	2,64	0,05
	3	mg/kg	2,27	2,37	2,16	0,1
	4	mg/kg	2,3565	2,687	2,026	< 0.02
	5	mg/kg	1,8	1,7	1,9	0,2
	6	mg/kg	1,95		1,95	0,2
	7	mg/kg	2,6	2,7	2,5	0,2
	8	mg/kg	1,37	1,22	1,52	< 0,1
	9	mg/kg	1,70275	2,254	1,152	<0,2
	10	mg/kg	0,81	0,85	0,77	0,06
	11	mg/kg	Benzo(a)anthracen	2,21	4,22	0,13
	12	mg/kg	1,9935	1,855	2,132	0,2
	13	mg/kg	2,43	2,225	2,637	0,07
	14	mg/kg	2,59	2,7	2,48	<0,2

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze	
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination	
Benzo(b)fluor-anthen	1	mg/kg	0,312	0,381	0,243	0,1	
	2	mg/kg	1,105	1,12	1,09	0,05	
	3	mg/kg	0,725	0,76	0,69	0,3	
	4	mg/kg	1,60	1,78	1,416	< 0,02	
	5	mg/kg	0,74	0,66	0,83	0,2	
	6	mg/kg	0,63		0,63	0,2	
	7	mg/kg	1,4	1,5	1,2	0,2	
	8	mg/kg	0,52	0,5	0,54	< 0,1	
	9	mg/kg	0,91225	1,0815	0,7430	<0,2	
	10	mg/kg	0,59	0,57	0,61	0,04	
	11	mg/kg	Benzo(b)fluor-anthen		0,463	0,937	0,15
	12	mg/kg	0,976	0,918	1,034	0,2	
	13	mg/kg	1	0,78	1,223	0,05	
	14	mg/kg	0,312	0,381	0,243	0,1	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze	
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination	
Benzo(k)fluor-anthen	1	mg/kg	0,153	0,185	0,121	0,1	
	2	mg/kg	0,445	0,45	0,44	0,05	
	3	mg/kg	s. Anmerkung	s. Anmerkung	s. Anmerkung	s. Anmerkung	
	4	mg/kg	0,409	0,439	0,379	< 0,02	
	5	mg/kg	0,4	0,35	0,45	0,2	
	6	mg/kg	0,296		0,296	0,2	
	7	mg/kg	0,82	0,88	0,77	0,2	
	8	mg/kg	0,27	0,26	0,28	< 0,1	
	9	mg/kg	0,306	0,389	0,224	<0,2	
	10	mg/kg	0,2	0,18	0,23	0,05	
	11	mg/kg	Benzo(k)fluor-anthen		0,185	0,332	0,15
	12	mg/kg	0,638	0,596	0,68	0,2	
	13	mg/kg	0,46	0,355	0,57	0,05	
	14	mg/kg	1,46*	1,53*	1,38*	<0,2	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination
Benzo(j)fluoranthen	1	mg/kg	0,13	0,159	0,1	0,1
	2	mg/kg	0,43	0,44	0,43	0,05
	3	mg/kg	s. Anmerkung	s. Anmerkung	s. Anmerkung	s. Anmerkung
	4	mg/kg	Nicht im Std	k.A.	k.A.	< 0,02
	5	mg/kg	0,28	0,25	0,31	0,2
	6	mg/kg	0,2		0,2	0,2
	7	mg/kg	1,4	1,5	1,2	0,2
	8	mg/kg	0,18	0,17	0,18	< 0,1
	9	mg/kg	0,31145	0,4089	0,214	<0,2
	10	mg/kg				
	11	mg/kg	Benzo(j)fluoranthen	0,185	0,332	0,15
	12	mg/kg	n.b.	n.b.	n.b.	0,2
	13	mg/kg	0,36	0,275	0,453	0,06
	14	mg/kg				

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination
Benzo[a]pyren	1	mg/kg	0,262	0,314	0,21	0,1
	2	mg/kg	1,12	1,12	1,12	0,05
	3	mg/kg	0,73	0,76	0,69	0,1
	4	mg/kg	1,0955	1,209	0,982	< 0,02
	5	mg/kg	0,61	0,56	0,66	0,2
	6	mg/kg	0,709		0,709	0,2
	7	mg/kg	1,4	1,5	1,2	0,2
	8	mg/kg	0,75	0,74	0,76	< 0,1
	9	mg/kg	0,558	0,7115	0,4045	<0,2
	10	mg/kg	0,41	0,37	0,45	0,05
	11	mg/kg	Benzo(a)pyren	0,557	1,112	0,07
	12	mg/kg	0,813	0,871	0,755	0,2
	13	mg/kg	1,04	0,845	1,24	0,11
	14	mg/kg	0,8	0,83	0,77	<0,2

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze	
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination	
Benzo[e]pyren	1	mg/kg	0,358	0,430	0,286	0,1	
	2	mg/kg	1,2	1,2	1,19	0,05	
	3	mg/kg	0,52	0,64	0,4	0,1	
	4	mg/kg	Nicht im Std	k.A.	k.A.	< 0,02	
	5	mg/kg	0,54	0,54	0,53	0,2	
	6	mg/kg	0,5		0,5	0,2	
	7	mg/kg	1,1	1,3	0,97	0,2	
	8	mg/kg	0,44	0,43	0,45	< 0,1	
	9	mg/kg	0,61	0,754	0,466	<0,2	
	10	mg/kg					
	11	mg/kg	Benzo(e)pyren		0,37	0,74	0,1
	12	mg/kg	0,616	0,632	0,6	0,2	
	13	mg/kg	0,79	0,635	0,937	0,11	
	14	mg/kg	0,61	0,61	0,61	<0,2	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze	
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1	mg/kg	0,131	0,152	0,11	0,1	
	2	mg/kg	0,44	0,43	0,45	0,05	
	3	mg/kg	0,16	0,16	< 0,10	0,1	
	4	mg/kg	0,177	0,179	0,175	< 0,02	
	5	mg/kg	0,19	0,18	0,19	0,2	
	6	mg/kg	0,303		0,303	0,2	
	7	mg/kg	0,55	0,63	0,47	0,2	
	8	mg/kg	0,28	0,29	0,27	< 0,1	
	9	mg/kg	0,2603	0,284	0,2365	<0,2	
	10	mg/kg	0,21	0,19	0,24	0,04	
	11	mg/kg	Indeno(1,2,3-cd)pyren		0,279	0,497	0,15
	12	mg/kg	0,39	0,36	0,42	0,2	
	13	mg/kg	0,41	0,325	0,5	0,18	
	14	mg/kg	0,33	0,32	0,33	<0,2	

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze	
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination	
Dibenzo[ah]-anthracen	1	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	
	2	mg/kg	< BG	< BG	< BG	0,05	
	3	mg/kg	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,1	
	4	mg/kg	0,52	0,57	0,47	< 0,02	
	5	mg/kg	0,11	0,12	0,11	0,2	
	6	mg/kg				0,2	
	7	mg/kg	n.b.	n.b.	n.b.	0,2	
	8	mg/kg	0,19	0,19	0,18	< 0,1	
	9	mg/kg	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	
	10	mg/kg					
	11	mg/kg	Dibenzo(a)anthracen		<0,14	0,15	0,14
	12	mg/kg		0,154	0,146	0,162	0,2
	13	mg/kg		0,12	0,1	0,137	0,1
	14	mg/kg		<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze	
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination	
Benzo[ghi]perylen	1	mg/kg	0,294	0,322	0,266	0,1	
	2	mg/kg	0,895	0,89	0,9	0,05	
	3	mg/kg	0,32	0,32	< 0,10	0,1	
	4	mg/kg	0,7185	0,775	0,662	< 0,02	
	5	mg/kg	0,39	0,39	0,39	0,2	
	6	mg/kg	0,486		0,486	0,2	
	7	mg/kg	0,83	0,9	0,76	0,2	
	8	mg/kg	0,51	0,5	0,51	< 0,1	
	9	mg/kg	0,61475	0,6455	0,584	<0,2	
	10	mg/kg	0,94	0,93	0,95	0,07	
	11	mg/kg	Benzo(ghi)perylen		0,423	0,641	0,15
	12	mg/kg		0,658	0,63	0,686	0,2
	13	mg/kg		0,68	0,58	0,777	0,09
	14	mg/kg		0,48	0,51	0,45	<0,2

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination
Summe 18 PAK	1	mg/kg	37,542	38	36,925	
	2	mg/kg	27,785	26,97	28,62	
	3	mg/kg	39,15	39,4	38,9	
	4	mg/kg	41,095	47,22	34,97	
	5	mg/kg	43,02	43,88	41,98	0,2
	6	mg/kg	34,01		34,01	
	7	mg/kg	46,7	50,8	42,5	
	8	mg/kg	34,12	32,35	35,89	
	9	mg/kg	41,1002	51,7514	30,449	
	10	mg/kg				
	11	mg/kg	Summe 18 PAK	31,91	70,38	
	12	mg/kg	38,5465	37,804	39,289	
	13	mg/kg	39,23	37,95	40,509	
	14	mg/kg	35,56	36,51	34,6	<0,2

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis 1	Ergebnis 1	Bestimmungsgrenze
Analyte	Participant	Unit	Result (Mean)	Result 1	Result 1	Limit of determination
Summe <i>Acenaphylen, Acenaphten, Fluren, Phenanathren, Pyren, Anthracen, Fluoranthen</i>	1	mg/kg	32,497	32,353	32,64	
	2	mg/kg	16,84	16,12	17,56	
	3	mg/kg	31,85	31,5	32,2	
	4	mg/kg	31,59			
	5	mg/kg	35,7	36,7	34,7	0,2
	6	mg/kg	26,79		26,79	
	7	mg/kg	34,3	37,5	31,1	
	8	mg/kg	27,96	26,55	29,36	
	9	mg/kg	32,4855	41,5215	23,4495	
	10	mg/kg				
	11	mg/kg	Summe ...	24,79	57,35	
	12	mg/kg	29,96	29,34	30,57	
	13	mg/kg	28,96	29,14	28,781	
	14	mg/kg	26,31	26,93	25,69	<0,2

5.2 Homogenität

5.2.1 Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und der betreffenden Einzel-Messwerte

Aus der Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und den Messergebnissen der Teilnehmer lässt sich die Homogenität des chronologisch abgefüllten LVU-Materials anhand der Trendlinien-Funktion charakterisieren:

Phenanthren			
Zielstandardabweichung σ_{pt}	1,23		mg/kg
Probennummern	3 - 50		
Anzahl der Proben	26		
Steigung	0,00928		
Trendlinienbereich	10,5	-	10,7 mg/kg
Abweichung Trendlinie	10,6	±	0,120 mg/kg
Prozent von σ_{pt}	9,8	%	

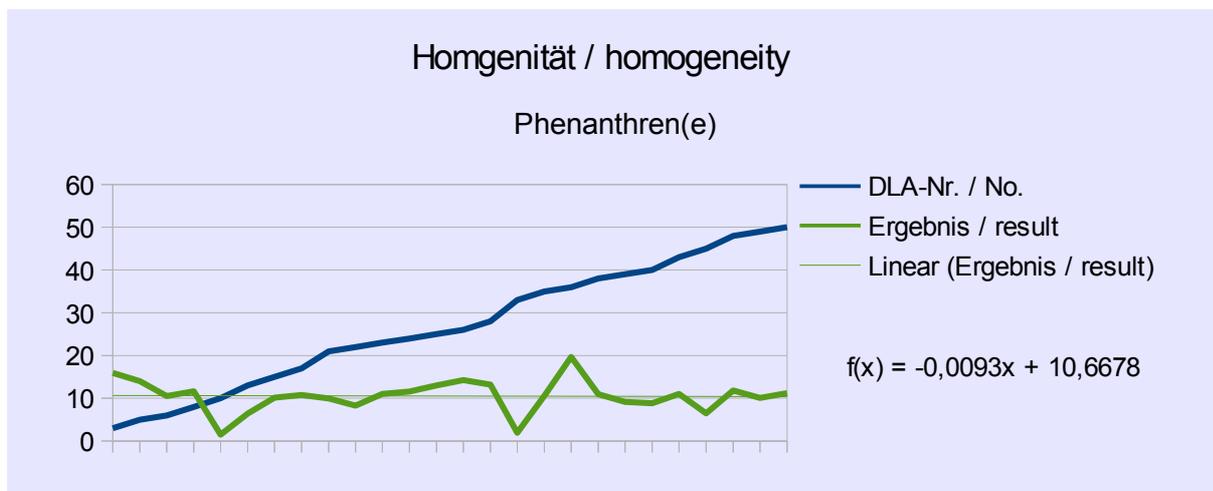


Abb. 39: Trendfunktion Probennummern / Phenanthren Ergebnisse

Fig. 39: trend line function sample number / phenanthrene results

Summe 18 PAK				
Zielstandardabweichung σ_{pt}	3,54			mg/kg
Probennummern	3 - 50			
Anzahl der Proben	24			
Steigung	0,0097			
Trendlinienbereich	39,4	-	39,6	mg/kg
Abweichung Trendlinie	39,5	\pm	0,095	mg/kg
Prozent von σ_{pt}	2,7		%	

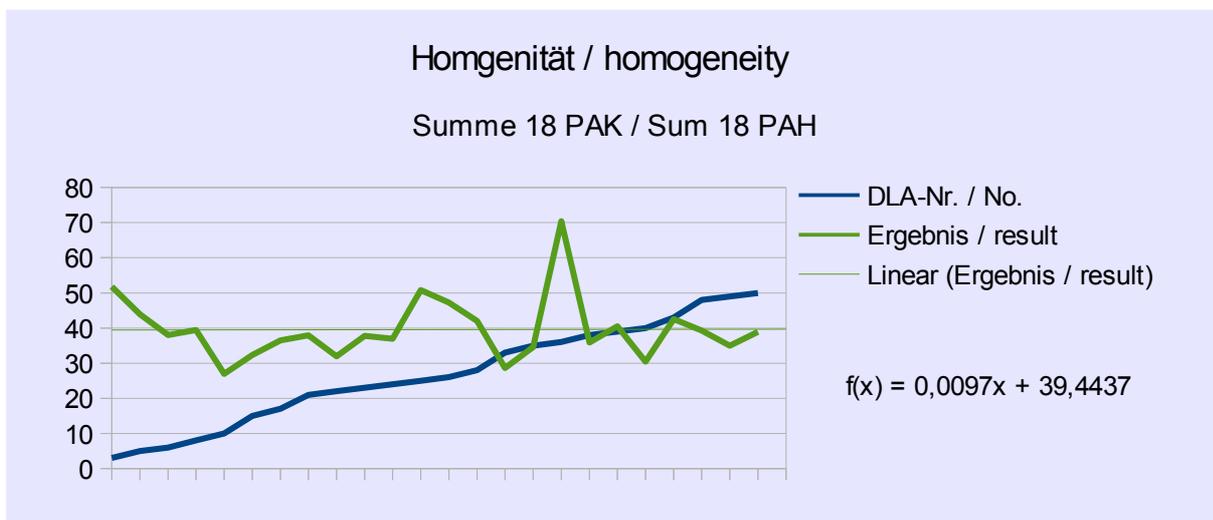


Abb. 40: Trendfunktion Probennummern / Summe 18 PAK Ergebnisse

Fig. 40: trend line function sample number / sum 18 PAH results

5.3 Kerndichte-Verteilungen der Ergebnisse

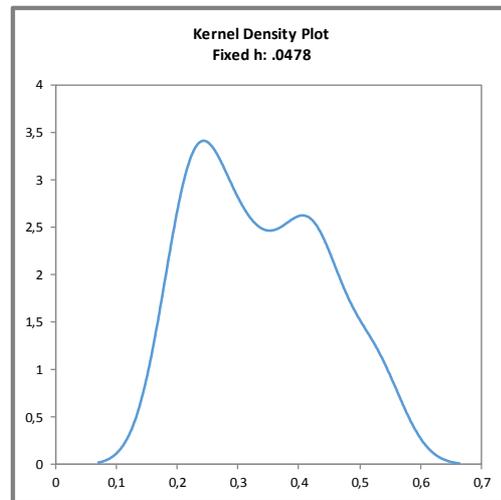
Abbildungen:

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

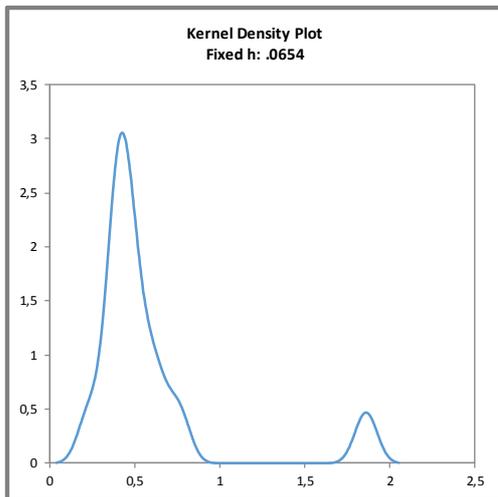
Figures:

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

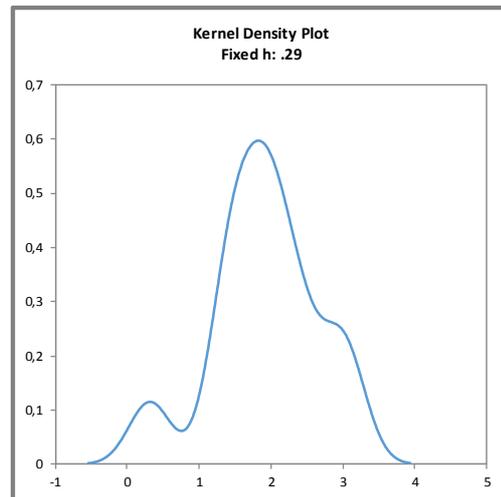
Acenaphthen (e)



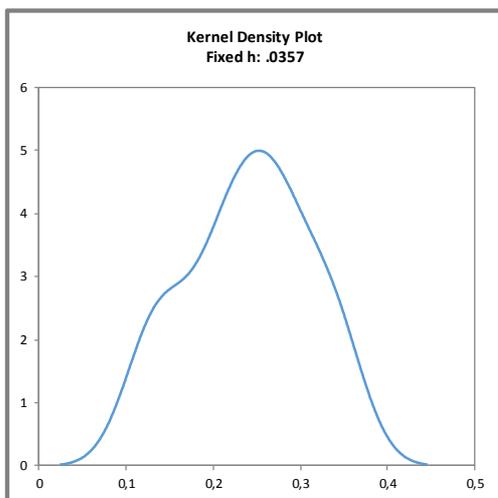
Naphthalin (e)



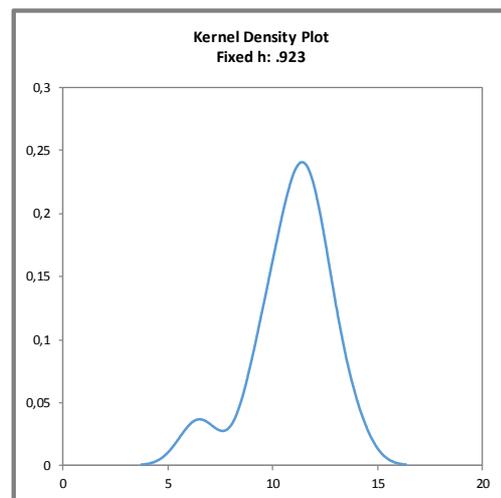
Fluoren (e)



Acenapthylen (e)



Phenanthren (e)



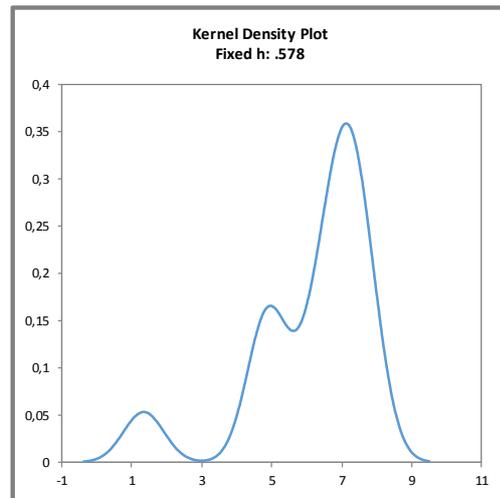
Abbildungen:

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

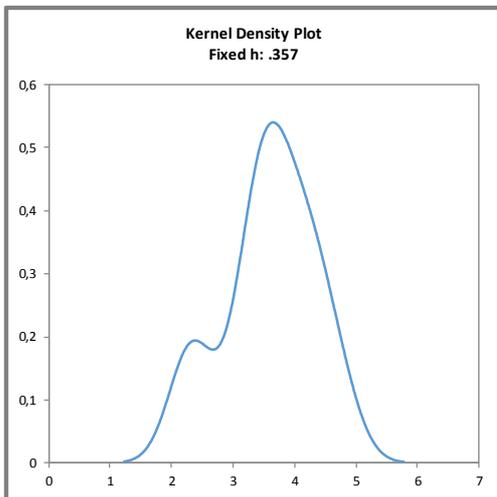
Figures:

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

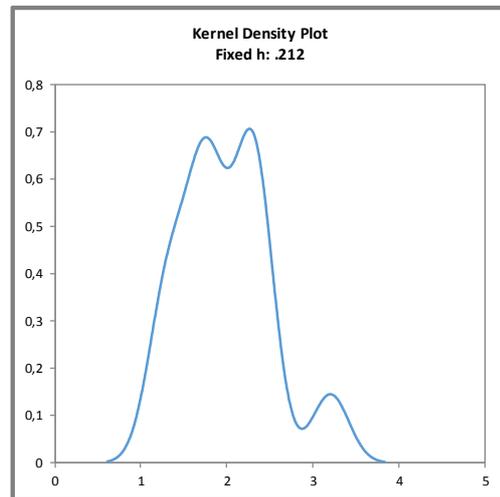
Pyren (e)



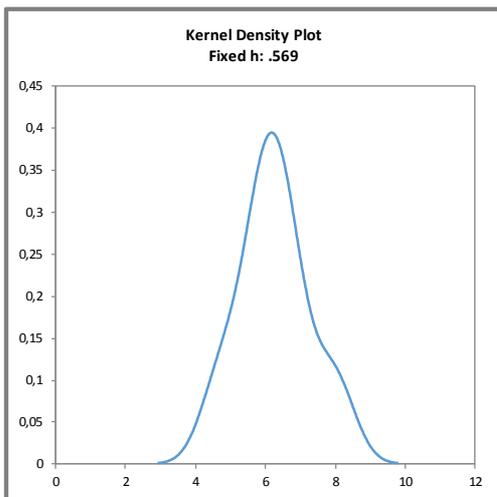
Anthracen (e)



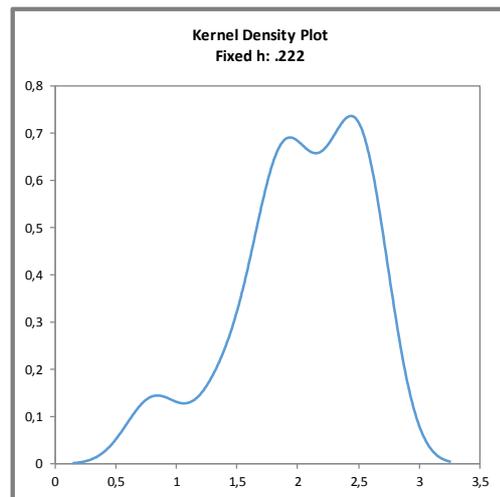
Chrysen (e)



Fluoranthen (e)



Benzo[a]anthracen (e)



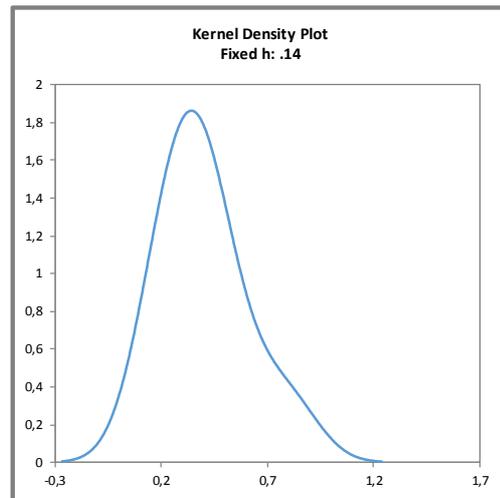
Abbildungen:

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

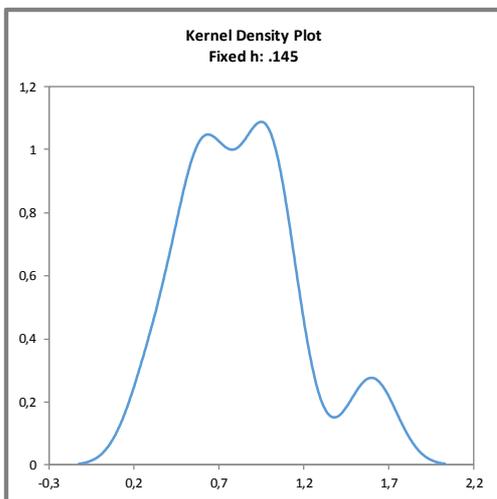
Figures:

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

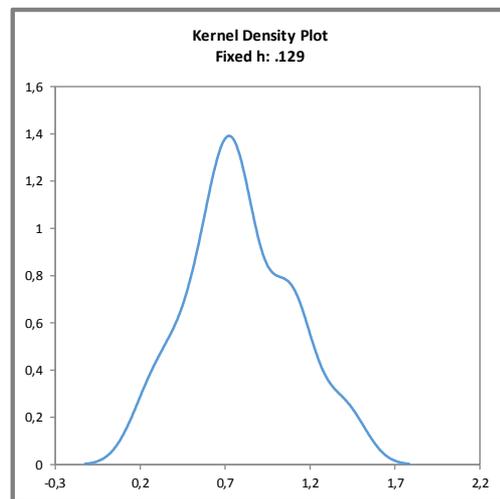
Benzo[k]fluoranthen (e)



Benzo[b]fluoranthen (e)



Benzo[a]pyren (e)



Benzo[j]fluoranthen (e)

< 8 Ergebnisse
< 8 Results

Dibenzo[ah]anthracen (e)

< 8 Ergebnisse
< 8 Results

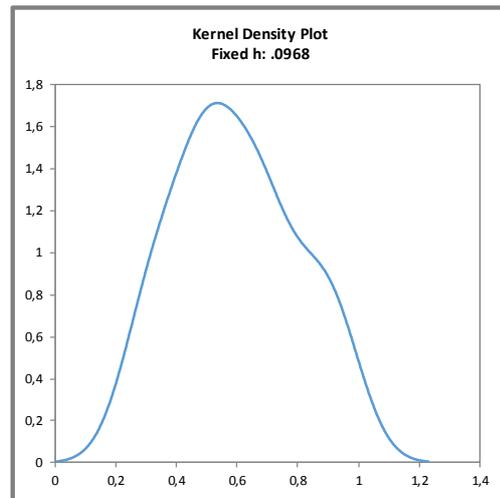
Abbildungen:

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

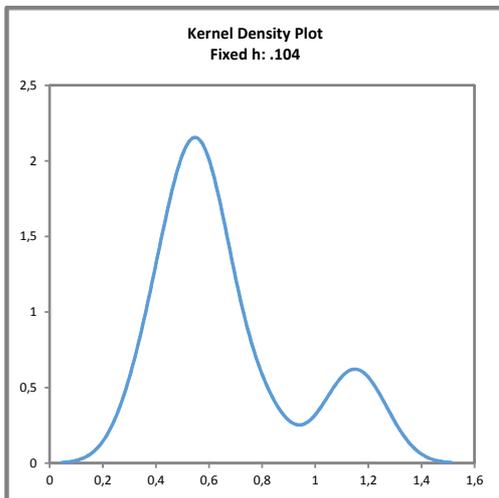
Figures:

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

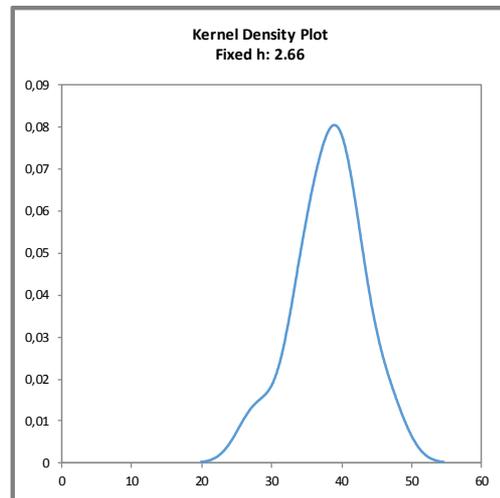
Benzo[ghi]perylen (e)



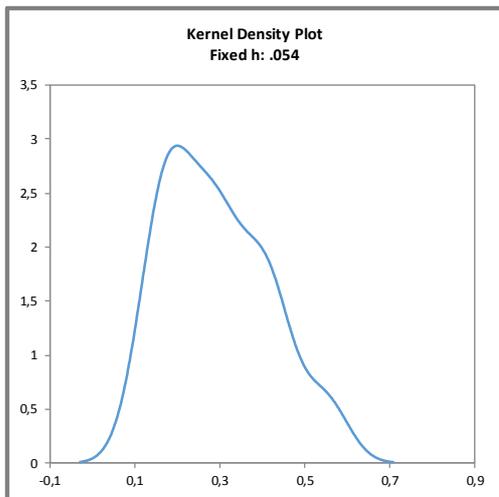
Benzo[e]pyren (e)



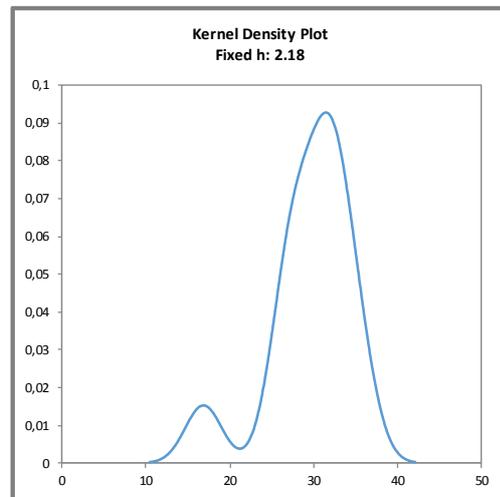
Summe 18 PAK / Sum 18 PAH



Indeno[1,2,3 cd]pyren (e)



Summe 7 PAK / Sum 7 PAH



5.3 Analytische Methoden

Angaben der Teilnehmer

Auswertenummer	Methodenbeschreibung	Homogenisierung	Einwaage	Extraktionsmittel [20 ml Toluol]	Extraktionsbedingungen [1h, 60°C]	Aufreinigung (Säulenchromatographie)	Messverfahren	Kalibrierverfahren / Referenz- / Standardmaterial	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
				ja / nein: anderes	ja / nein: andere				ja / nein	
1	AfPS GS 2014:01 PAK	Mischen mit Spatel	Je nach Höhe des Gehalts 0,5 oder 0,05 g	18 ml Toluol; Aliquot 12 ml	ja	Kieselgel (10% Wasser)	GC-LRMS, SIM-Modus	3 Pkt Kalibration mit Standard in Lösungsmittel (10, 50 und 200 ng/ml); 8 deuterierte interne Standards	nein, befindet sich noch in der Entwicklung. Bisher keine Erfahrung mit diesem Material	1) Ergebnisse der Proben sind Mittelwert einer Doppelbestimmung. 2) Summe 18 PAK beinhaltet nur PAK mit Gehalt >0,2 mg/kg. 3) Ausfall von in Toluol gelösten Kunststoffanteilen auf Kieselgelsäule nach Zugabe von Petrolether.
2	Bestimmung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kunststoffen - GC-MS nach Extraktion - Fraunhofer IVV Methode PA_M_601	vermahlen mit Zentrifugalmühle auf Partikelgröße <= 750 Mikrometer, Probe zuvor mit flüssigem Stickstoff versprödet	500 mg	ja	nein, 1h, 60°C im Ultraschallbad	Liquid Liquid Extraction (LLE) zur Abtrennung Polymermatrix	GC-MS / EI / SIM	5-Punkt Kalibrierung mit 5 Isotopen - markierten internen Standards	ja	<BG = kleiner Bestimmungsgrenze. Benzo(j)fluoranthene und Benzo(e)pyren sind optionale Parameter.
3	AfPS-Methode		0,5g	ja	ja	nein	GC-MS	externe 4-Pkt-Kalibrierung inkl. interne, deuterierte Standards	ja	Der bei Benzo(b)fluoranthene angegebene Wert ist die Summe aus Benzo(b)fluoranthene, Benzo(j)fluoranthene und Benzo(k)fluoranthene
4	Probe mit ASE extrahiert. Messung GC-MS SIM	Probe geschüttelt	je 1g	Nein / Hexan:Cyclohexan (1:1)	Nein / ASE	Keine	GC-MS /SIM	4-Punkt Kalibrierung / Standardmaterial: Dr. Ehrendorfer	Ja / Für Bodenproben	
5	in Anlehnung an AfPS GS 2014:01 PAK	durchmischen der Proben	0,25 bis 0,5 mg	ja: 0,25 EW 10 ml Toluol; 0,5 EW 20 ml Toluol	ja	nein	GC-MS/MS	externe Kalibrierung und zusätzliche Normierung auf deuterierten Surrogates	nein	
6	nach AfPS 2014:01 PAK	ja	0,5 g	ja	ja	nein	GCMS	3 Punkt Kalibration	ja	

Auswertenummer	Methodenbeschreibung	Homogenisierung	Einwaage	Extraktionsmittel [20 ml Toluol]	Extraktionsbedingungen [1h, 60°C]	Aufreinigung (Säulenchromatographie)	Messverfahren	Kalibrierverfahren / Referenz- / Standardmaterial	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
				ja / nein; anderes	ja / nein; andere				ja / nein	
7	AfPS 2014:1	schütteln	ca.600mg	ja	ja	nein	GC/MS-SIM	ja	ja	Benzo(b)fluoranthen + Benzo(j)fluoranthen werden gemeinsam als Summe ausgewertet, Summenwerte stehen in der Zeile von Benzo(b)fluoranthen
8	AfPS GS 2014:01 PAK								ja	
9	AfPS 2014:01 PAK	ja	0,2g	ja	ja	nein	GC/MSD	3-Punktkalibrierung	nein	
10	ca. 0,5 g Probe (auf 0,001g genau) + 20 ml Toluol 1h bei 60 °C am Ultraschallbad, 1h verseifen mit KOH am Rückfluss, flüssig/flüssig-Extraktion mit Cyclohexan, Lösungsmittelwechsel auf Acetonitril -> HPLC/FLD		0,5	ja	ja		HPLC-FLD	ext. Kalib.	nein	
11	AfPS GS 2014:01 PAK	Schütteln	500 mg	ja	ja	ohne	30 m Rxi-5ms, 0,25 mm ID, 0,25 µm Film, 1 µl splitlos per GC/MSD - EI, SIM-Modus	7 Punkt-Kalibrierung von 2,5-125 ng/ml; Kalibrierstandard: 16 EPA-PAK zu 500 µg/ml (Agilent Techn.) + Benzo-e-pyren (100 µg/ml, LGC) + Benzo-j-fluoranthen (2000 mg/ml, LGC) bzw. zur Kontrolle: 16 EPA PAK in Toluol (LGC-Standards)	nein	Benzo[j]- und -[k]-fluoranthen werden nicht getrennt; Angabe der beiden Werte erfolgt unter der Maßgabe einer 1:1-Verteilung
12	Extraktion im Ultraschallbad	erfolgt	0,25	ja, 5ml	ja	nein	GC-MS			
13		Kühlung mit Stickstoff und anschließende Zerkleinerung (Pulver)		nein (Anpassung an Einwaage; auf 0,5 g 20 mL Toluol)		keine Aufreinigung, nur Filtration mit Spritzenvorfilter	GC/MS-Singlequad	4-Punkt-Kalibrierung; Standards: PAK-Mix-20, Benzo[e]pyren und Benzo[j]fluoranthen	ja	
14	AfPS GS 2014:01 PAK	im Mörser zerkleinert	ca 500mg	ja	ja	Aufreinigung mit C18 SPE Säulen	GC/MS	Kalibrierung mit Internem Standard	ja	*Benzo(bjk)fluoranthen kann nur als Summenparameter bestimmt werden

6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer / Participant	Ort / Town	Land / Country
		ÖSTERREICH
		SCHWEIZ
		Deutschland
		SCHWEIZ
		Deutschland

[Die Adressdaten der Teilnehmer wurden für die allgemeine Veröffentlichung des Auswerte-Berichts 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. AfPS GS 2014:01 PAK: Prüfung und Bewertung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bei der Zuerkennung des GS-Zeichens, Ausschuss für Produktsicherheit (AfPS), GS-Spezifikation / Testing and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the course of awarding the GS mark, Product Safety Commission (AfPS), GS Specification
17. DIN EN 15527:2008: Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Abfall mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) / Characterization of waste - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in waste using gas chromatography mass spectrometry (GC/MS)
18. Verordnung / Regulation 1272/2013/EU: zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlament und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe / amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Par-

liament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards polycyclic aromatic hydrocarbons

DLA 73/2016 - Produkt für Kinder I

Von 17 Teilnehmern haben 14 mindestens ein Ergebnis eingereicht. Die Bestimmungen der Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Kunststoffprobe erfolgten in Anlehnung an die AfPS GS Methode. Die statistische Auswertung von 17 PAK, der Summe von 18 PAK und 7 PAK gemäß AfPS GS wurde mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz durchgeführt. Für 7 PAK erfolgte die Bewertung unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score. Es lagen 70-92% der Ergebnisse der Teilnehmer für die Parameter im jeweiligen Zielbereich. Details sind dem Auswertebereich zu entnehmen. 3 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Österreich, Schweiz).