

Proficiency Tests

DLA

food
cosmetics
consumer goods
www.dla-lvu.de

Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA 70/2016

Bedarfsgegenstände II:

Nickellässigkeit eines Schmuckstücks aus Metall

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

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

Koordinator der LVU:
Dr. Matthias Besler

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

<i>EP-Anbieter</i> <i>PT-Provider</i>	DLA - Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR Gesellschafter: Dr. Gerhard Wichmann und Dr. Matthias Besler Waldemar-Bonsels-Weg 170, 22926 Ahrensburg, Germany Tel. ++49(0)171-1954375 Fax. ++49(0)4102-9944976 eMail. proficiency-testing@dla-lvu.de
<i>EP-Nummer</i> <i>PT-Number</i>	DLA 70/2016
<i>EP-Koordinator</i> <i>PT-Coordinator</i>	Dr. Matthias Besler
<i>Status des EP-Bericht</i> <i>Status of PT-Report</i>	Abschlussbericht / Final report (13. April 2017) Gültig ist die jeweils letzte Version/Korrektur des Berichts. Sie ersetzt alle vorangegangenen Versionen. Only the latest version/correction of the report is valid. It replaces all preceding versions.
<i>EP-Bericht Freigabe</i> <i>PT-Report Authorization</i>	Dr. Matthias Besler (Technischer Leiter / Technical Manager) - <i>gezeichnet / signed M. Besler</i> Dr. Gerhard Wichmann (QM-Beauftragter / Quality Manager) - <i>gezeichnet / signed G. Wichmann</i> Datum / Date: 13. April 2017
<i>Unteraufträge</i> <i>Subcontractors</i>	Die Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern wird von DLA im Unterauftrag vergeben. The analysis of the content, homogeneity and stability of PT-parameters are subcontracted by DLA.
<i>Vertraulichkeit</i> <i>Confidentiality</i>	Die Teilnehmerergebnisse sind im EP-Bericht in anonymisierter Form mit Auswertenummern benannt. Daten einzelner Teilnehmer werden ausschließlich nach vorheriger Zustimmung des Teilnehmers an Dritte weitergegeben. Participant result are named anonymously with evaluation numbers in the PT report. Data of individual participants will be passed on to third parties only with prior consent of the participant.

Inhalt

1. Einleitung.....	4
2. Durchführung.....	4
2.1 Untersuchungsmaterial.....	4
2.1.1 Homogenität.....	5
2.1.2 Stabilität.....	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.....	10
3.7 z-Score.....	12
3.8 z'-Score.....	13
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	13
3.10 Quotient S^*/opt	14
3.11 Standardunsicherheit.....	14
4. Ergebnisse.....	15
4.1 Probenmaterial A: Nickellässigkeit in $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$	16
4.2 Probenmaterial B: Nickellässigkeit in $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$	19
5. Dokumentation.....	22
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	22
5.1.1 Primärdaten.....	22
5.1.2 Analytische Methoden.....	24
5.2 Homogenität.....	25
5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben.....	25
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	26
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	27

1. Einleitung

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

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

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

2. Durchführung

2.1 Untersuchungsmaterial

Es wurden zwei verschiedene Materialien zur Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Nach Voruntersuchungen lag die Nickellässigkeit des ersten Materials deutlich über dem Migrationslimit von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ bzw. $0,88 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ für Erzeugnisse mit unmittelbarem und längerem Hautkontakt gemäß EU-Verordnung 1907/2006 bzw. ASU §64 B 82.02-6 (EN 1811) und für das zweite Material unter dem Migrationslimit [16].

Probenmaterial A (Metallkette, vernickelt):

Bei dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um eine Kette (Halskette für Hunde) aus vernickeltem Eisen (Gliederlänge u. -breite ca. 20 mm und 13 mm, Dicke ca. 4 mm, s. Abb. 1a). Das Material wurde von DLA als aus einer Produktionseinheit stammend aus dem Handel bezogen.

Probenmaterial B (Metallkette):

Bei dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um eine Kette (Modeschmuck) aus Metall (Gliederlänge u. -breite ca. 4 mm und 3 mm, Dicke ca. 1 mm, s. Abb. 1b). Das Material wurde von DLA als aus einer Produktionseinheit stammend aus dem Handel bezogen.



Abb. 1: a) links Probenmaterial A und b) rechts Probenmaterial B

Die Probenmaterialien wurden in schwarzen PE-LD Kunststoffbeuteln verpackt und etikettiert.

2.1.1 Homogenität

Die Eignung der DLA-Proben wurde mittels Nickelschnelltest für Metallgegenstände sowie anhand von mehrfach Bestimmungen der Nickellässigkeit gemäß ASU B 82.02-6 (entspricht EN 1811-2012) geprüft. Probenmaterial A war im Schnelltest positiv, während Probe B negativ war. Die ICP-MS Messwerte lagen für Probenmaterial A im Bereich von 5-10 (Mittelwert 7,2) $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ und für Probenmaterial B bei 0,25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$. Die Wiederholstandardabweichung der Ergebnisse von Probe A wurde mit 35% im Vergleich zur kombinierten Messunsicherheit der Methode von 46% (EN 1811, Anhang A) als akzeptabel eingestuft. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der Dokumentation angegeben [16].

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung S_r der Dreifachbestimmungen der Teilnehmer** wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Für Probenmaterial A ergibt sich eine relative Wiederholstandardabweichung von 28% und für Probe B von 80%.

Unter Berücksichtigung der Höhe des jeweiligen Mittelwerts lagen die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer im für die Methode üblichen Bereich.

Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 bis 4.2).

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

2.1.2 Stabilität

Es handelt sich um feste Probenmaterialien aus Metall, die bei trockener Lagerung als stabil angesehen werden können. Die Stabilität des Probenmaterials war somit während des Untersuchungszeitraums unter den angegebenen Lagerbedingungen gewährleistet.

2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jeden Teilnehmer wurden in der 50. Kalenderwoche 2016 je drei Muster der beiden Untersuchungsmaterialien A und B verschickt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 27. Januar 2017.

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

Bei den zwei Proben A und B handelt es sich um zwei **verschiedene Halsketten aus Metall**. Es werden jeweils 3 Muster der Proben A und B zur Untersuchung zur Verfügung gestellt. Die nachstehenden Untersuchungsbedingungen werden in Anlehnung an die Amtliche Untersuchungsmethode ASU §64 L 82.02-6 zur Bestimmung der **Nickellässigkeit** (entspricht DIN EN 1811-2012) vorgegeben:

1. Prüflösung (nach DIN EN 1811): 0,5% (m/m) NaCl, 0,1% (m/m) Milchsäure, 0,1% (m/m) Harnstoff, pH 6,5 einstellen
2. Zeit und Temperatur (30°C, 168h)
3. Ergebnisangabe in µg/cm²/Woche.

Für die statistische Auswertung wird von DLA jeweils, der von Ihnen angegebene Wert in der Spalte „**Abschließendes Ergebnis**“ der Ergebnisdatei verwendet. Bitte geben Sie auch die Einzelwerte der DLA-Muster A1 bis A3 und B1 bis B3 an, sowie Angaben zum **Volumen der Prüflösung** und berechneten **Oberfläche der Muster**.

Ergebnisse, die nicht unter den o.g. Bedingungen erhalten wurden, werden ggf. bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

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 Einzelproben angegebenen Werte der Nickellässigkeit. Für die Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandabweichung wurden auch die Einzelwerte der Dreifachbestimmungen herangezogen.

Abgefragt und dokumentiert wurden Einzelergebnisse, Angaben zur durchgeführten Methode und weitere Hinweise.

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.

9 Teilnehmer haben fristgerecht ihre Ergebnisse abgegeben. 2 Teilnehmer haben keine Ergebnisse eingereicht.

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 $> 25 \text{ mg/kg}$ oder $< 2,5 \text{ mg/kg}$) 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 Vergleichsstandabweichungen 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]. Auch wenn ein Ergebnis z.B. mit einem Faktor >10 deutlich vom Mittelwert abweicht und einen Einfluss auf die robuste Statistik hat, kann ein Ergebnis von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden [3].

Alle Ergebnisse sollen mit mindestens 2 signifikanten Stellen (gültige Ziffern) angegeben werden. Die Angabe von 3 Stellen 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 Information werden, sofern verfügbar, jeweils die z-Scores beider Modelle in der Auswertung angegeben.

Die Bewertung erfolgte nach Abschnitt 3.6.3 und orientierte sich an der Leistungsfähigkeit und der Eignung des Verfahrens für die praxisrelevante Beurteilung von Messergebnissen hinsichtlich bestehender Grenzwertanforderungen („fitness for purpose“).

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 Vergleichstandardabweichung 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]:

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

Für die Bestimmung der Nickellässigkeit liegen in der ASU §64 B 82.02-6 bzw. EN 1811 [16] keine ausreichenden Angaben über die Wiederhol- und Vergleichstandardabweichungen vor. In einem Ringversuch eines Qualitätskontrollmaterials wurde eine Nickel-Migrationsrate von $0,31 \pm 0,06 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ mit einer relativen Vergleichspräzision von 33,3% erhalten (Anhang B).

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].

Da zur Bewertung der vorliegenden Ergebnisse das allgemeine Modell nach Horwitz (s. 3.6.1) ungeeignet war und eine Zielstandardabweichung aus den Daten eines Versuchs zur Präzision (s. 3.6.2) nicht direkt hergeleitet werden kann, wurde nachstehende Grundlage zur Beurteilung der Ergebnisse gewählt.

Gemäß ASU B 82.02-6 (DIN EN 1811 Anhang A) beträgt die kombinierte Messunsicherheit für das Verfahren 46%. Die erweiterte Messunsicherheit wird verwendet, um eine signifikante Grenzwertüberschreitung festzustellen. Hierzu wird die kombinierte Messunsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor k (1,65) für das Signifikanzniveau 0,05 multipliziert [16].

Zur Bewertung der Ergebnisse in der vorliegenden LVU wurde ausgehend von den Vorgaben der ASU B 82.02-6 eine geeignete Zielstandardabweichung unter Berücksichtigung der Höhe der robusten Mittelwerte festgelegt:

1) Zielstandardabweichung im Bereich des Migrationslimits

Der Gehalt der Nickelmigration des Materials liegt im Bereich von oder unter dem Migrationslimit von 0,5 µg/cm²/Woche (bzw. 0,88 µg/cm²/Woche) [16]. Es wird die Hälfte des Wertes der erweiterten Messunsicherheit als Zielstandardabweichung herangezogen. Die relative Zielstandardabweichung beträgt folglich: $1,65 \times 46\% / 2 = 38\%$.

Diese Zielstandardabweichung wurde zur Bewertung beider Materialien A und B herangezogen.

Somit ist gewährleistet, dass die Bewertung der Ergebnisse anhand von z-Scores mit dem Kriterium für die Grenzwertüberschreitung vergleichbar ist. Die z-Score-Grenzen ≥ -2 und ≤ 2 stellen dabei die Entscheidungsgrenzen der erweiterten Messunsicherheit dar.

2) Zielstandardabweichung deutlich oberhalb des Migrationslimits

Der Gehalt der Nickelmigration des Materials liegt sehr viel höher als das Migrationslimit von 0,5 µg/cm²/Woche (bzw. 0,88 µg/cm²/Woche) [16]. Es wird daher eine kleinere Zielstandardabweichung herangezogen, die Hälfte des Wertes der kombinierten Messunsicherheit. Eine Erweiterung der Messunsicherheit wird dabei nicht vorgenommen. Die relative Zielstandardabweichung beträgt folglich: $1/2 \times 46\% = 23\%$.

Tabelle 1 zeigt ausgewählte Kenndaten der Teilnehmer-Ergebnisse der vorliegenden LVU im Vergleich zu LVU Ergebnissen der Vorjahre.

Tabelle 1: Kenndaten der aktuellen LVU (dunkelgrau unterlegt) im Vergleich zu den vorangegangenen LVUs ab 2015 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Parameter	Material	rob. Mittelwert µg/cm ² /Woche	rob. SD (S*) µg/cm ² /Woche	rel. SD (VK _{S*}) [%]	Quotient S*/σ _{pt}	DLA-Bericht
Nickel	Armreif	0,037	0,019	51 %	1,3	DLA 49/2015
Nickel	Münze	24,9	13,2	53 %	1,7	DLA 49/2015
Nickel	Kette, vernickelt	0,679	0,529	78 %	2,0	DLA 70/2016
Nickel	Halskette	0,478	0,426	89 %	2,3	DLA 70/2016

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

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

3.8 z'-Score

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

Die Berechnung erfolgt nach:

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

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

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

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

Zu Warn- und Eingriffssignalen siehe 3.7.1.

3.9 Variationskoeffizient (VK_R)

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

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

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

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

In der oberen Tabelle sind die Kenndaten aufgeführt:

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

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

In der unteren Tabelle sind die Ergebnisse der teilnehmenden Labore auf 3 gültige Stellen formatiert dargestellt**:

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

** Im Dokumentationsteil sind die Ergebnisse so angegeben wie sie von den Teilnehmern übermittelt wurden.

4.1 Probenmaterial A: Nickellässigkeit in $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ **Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8**
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,679
Median	0,601
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,679
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,529
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	6
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,188
Variationskoeffizient (VK_r)	27,7%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,448
Variationskoeffizient (VK_R)	66,1%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,258
Untere Grenze des Zielbereichs	0,163
Obere Grenze des Zielbereichs	1,20
Quotient S^*/σ_{pt}	2,0
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,234
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,90
Ergebnisse im Zielbereich	5
Prozent im Zielbereich	63%

** Ergebnis von Teilnehmer 1 wurde vorab ausgeschlossen

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach 3.6.3 Werte aus Erkenntnissen ausgehend von der erweiterten Messunsicherheit der Methode ASU B 82.02-6 berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte für die vorgegebene Methode eine normale bis leicht erhöhte Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag bei 2,0. Die robuste Standardabweichung sowie Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen liegen im Bereich von bis ca. ein Drittel über vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,9 deutlich über 0,3 und ist aufgrund der geringen Anzahl von Ergebnissen und der zu erwartenden Präzision der Methode akzeptabel.

63% der Ergebnisse lagen im Zielbereich. Es ist zu beachten, dass die Ergebnisse oberhalb des Zielbereichs (z-Score $>2,0$) nicht im Widerspruch zu der Spezifikation (vernickelt) und den Voruntersuchungen des Materials der Probe A stehen (vgl. 2.1).

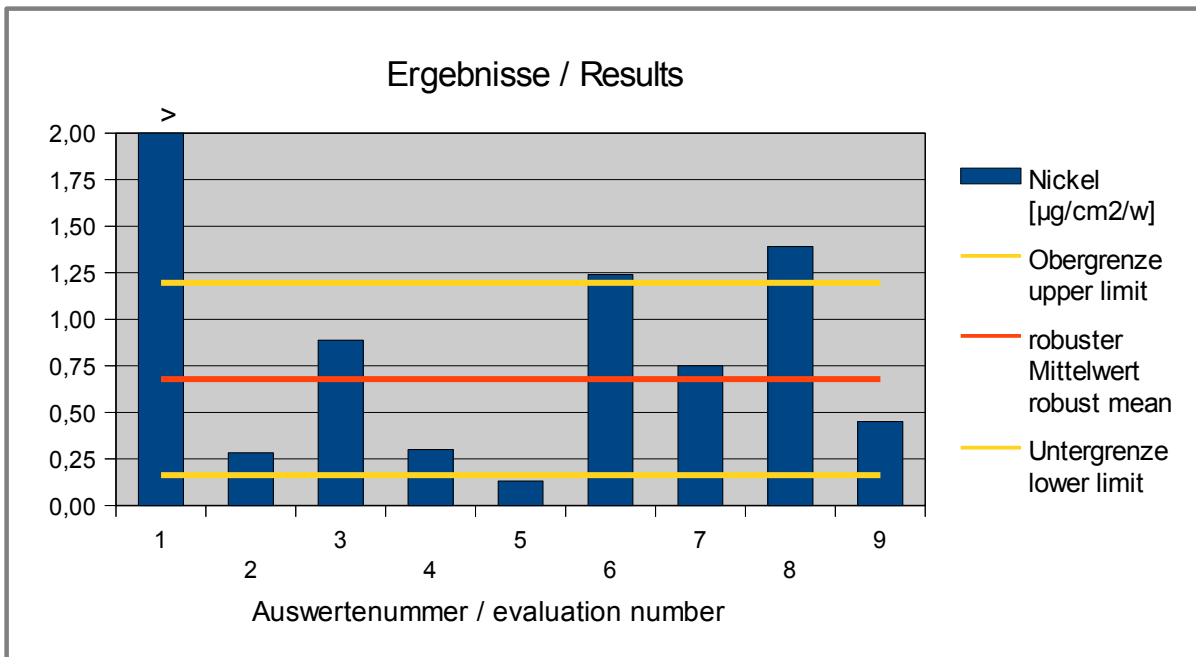


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse Probe A / Results sample A

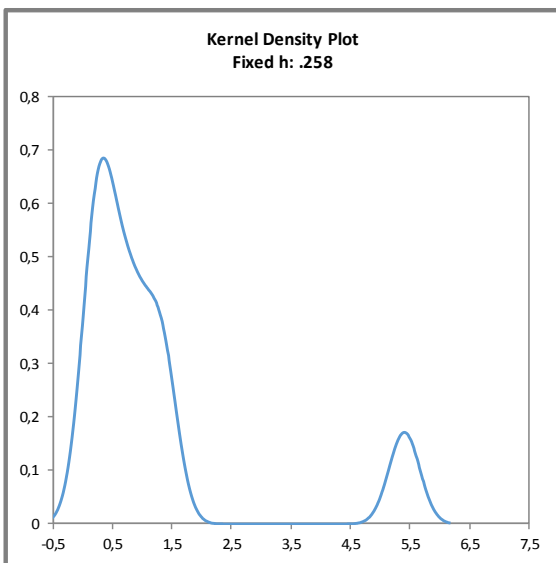


Abb. / Fig. 2:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = 1,0 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Kernel density plot of results (with $h = 1,0 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einer Schulter bei 1,2 - 1,3 µg/cm²/Woche und einem Nebenpeak, der auf das vorab ausgeschlossene Ergebnis 1 zurückgeht.

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

Auswertenummer	Nickel [µg/cm2/w]	Abweichung [µg/cm2/w]	z-Score (σ _{pt})	Hinweis
Evaluation number		Deviation [µg/cm2/w]		Remark
1	5,40 **	4,72	18	
2	0,283 *	-0,396	-1,5	
3	0,888	0,209	0,8	
4	0,300	-0,379	-1,5	
5	0,132	-0,547	-2,1	
6	1,240	0,561	2,2	
7	0,750	0,071	0,3	
8	1,390	0,711	2,8	
9	0,451	-0,228	-0,9	

* Mittelwert von DLA berechnet

** Ergebnis für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt

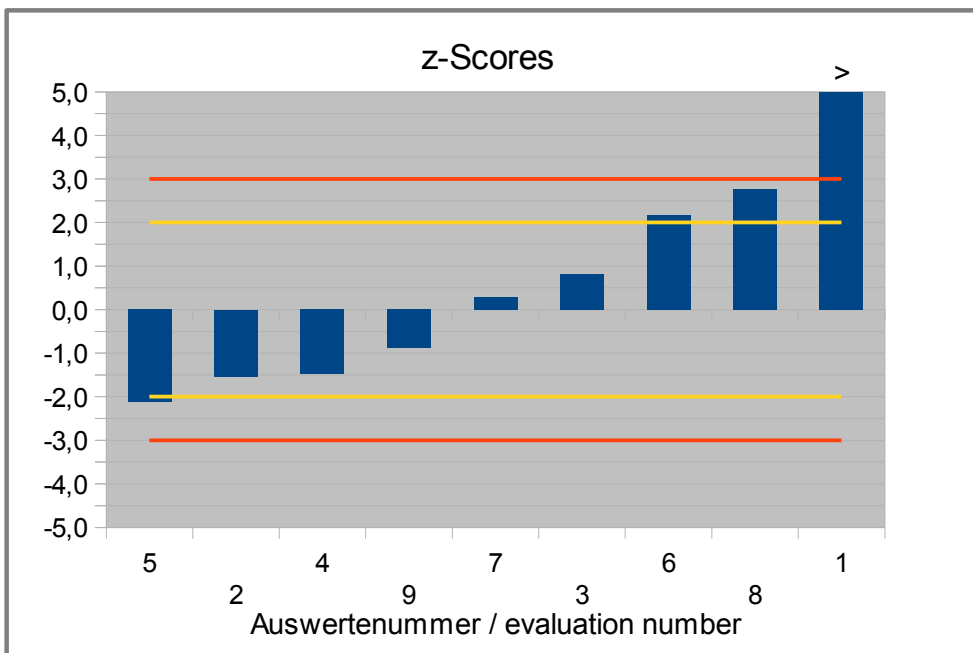


Abb. / Fig. 3: z-Scores Probe A / sample A

4.2 Probenmaterial B: Nickellässigkeit in $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ **Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7**
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,478
Median	0,433
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,478
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,426
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,383
Variationskoeffizient (VK_r)	80,0%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,464
Variationskoeffizient (VK_R)	97,0%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,182
Untere Grenze des Zielbereichs	0,115
Obere Grenze des Zielbereichs	0,842
Quotient S^*/σ_{pt}	2,3
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,201
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	1,1
Ergebnisse im Zielbereich	3
Prozent im Zielbereich	43%

** Ergebnis von Teilnehmer 5 wurde vorab ausgeschlossen

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach 3.6.3 Werte aus Erkenntnissen ausgehend von der erweiterten Messunsicherheit der Methode ASU B 82.02-6 berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte für die vorgegebene Methode eine leicht erhöhte Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag über 2,0. Die robuste Standardabweichung sowie Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen liegen deutlich höher als in vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist eingeschränkt.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 1,1 deutlich über 0,3 und ist aufgrund der geringen Anzahl von Ergebnissen und der zu erwartenden Präzision der Methode akzeptabel.

43% der Ergebnisse lagen im Zielbereich. Es ist zu beachten, dass die Ergebnisse unterhalb des Zielbereichs (z-Score $<2,0$) nicht im Widerspruch zu der Spezifikation und den Voruntersuchungen des Materials der Probe B stehen (vgl. 2.1).

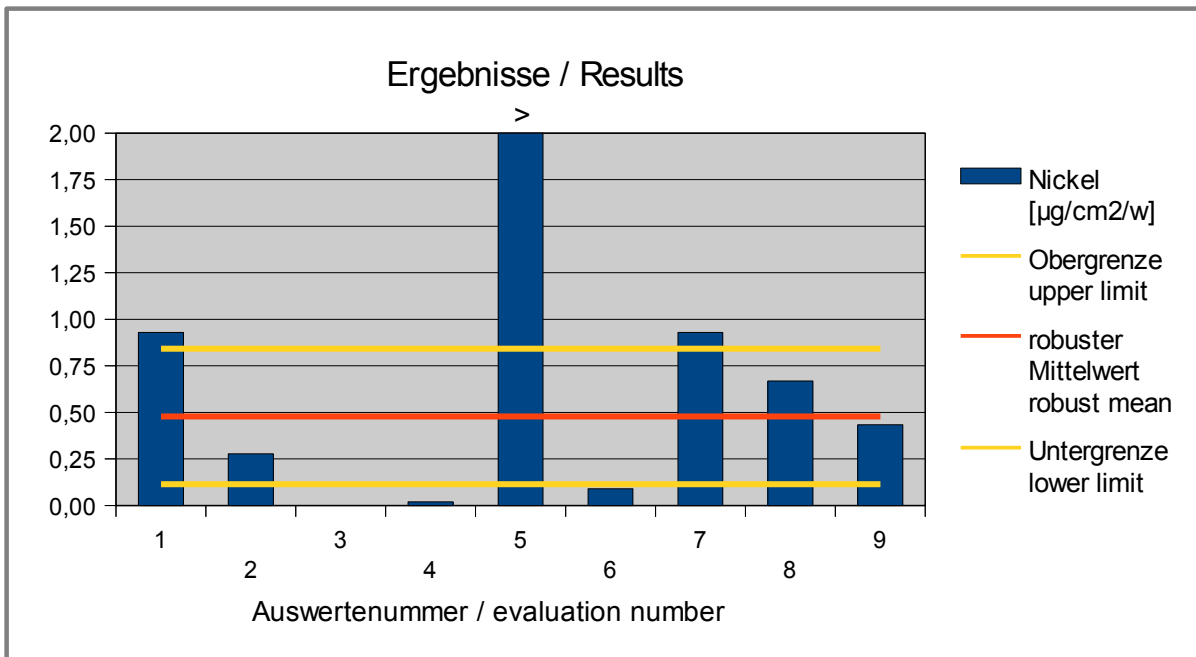


Abb. / Fig. 4: Ergebnisse Probe B / Results sample B

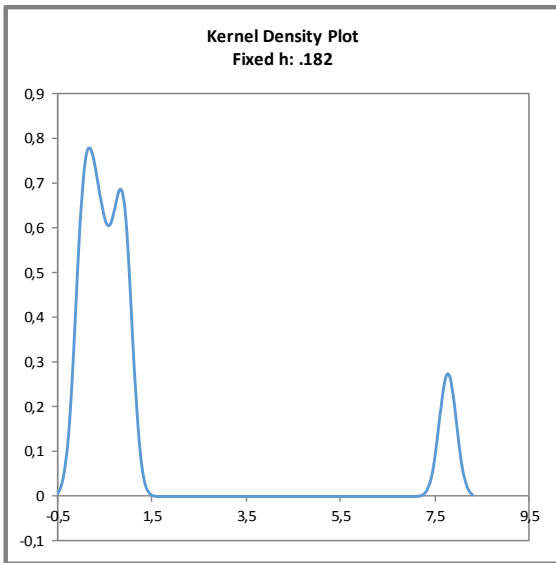


Abb. / Fig. 5:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = 1,0 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

Kernel density plot of results (with $h = 1,0 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Verteilung der Ergebnisse mit zwei Maxima bei $< 1,0 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ und einem Nebenpeak, der auf das vorab ausgeschlossene Ergebnis 5 zurückgeht.

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

Auswertenummer	Nickel [µg/cm2/w]	Abweichung [µg/cm2/w]	z-Score (σ _{pt})	Hinweis
Evaluation number		Deviation [µg/cm2/w]		Remark
1	0,930	0,452	2,5	
2	0,277 *	-0,201	-1,1	
3				
4	0,020	-0,458	-2,5	
5	7,79 **	7,31	40	
6	0,090	-0,388	-2,1	
7	0,930	0,452	2,5	
8	0,669	0,191	1,0	
9	0,433	-0,045	-0,2	

* Mittelwert von DLA berechnet

** Ergebnis für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt

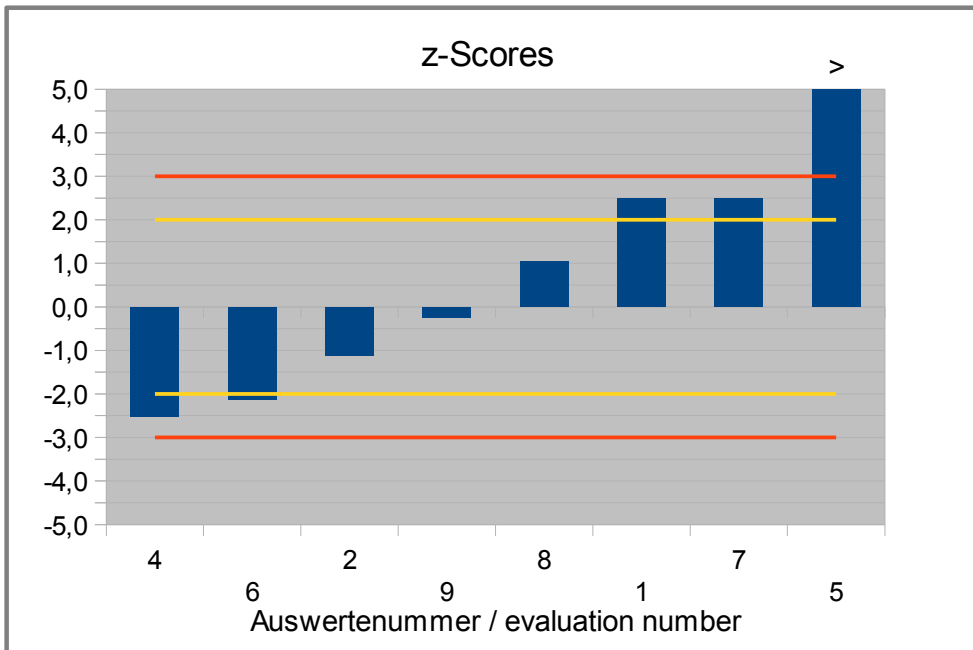


Abb. / Fig. 6: z-Scores Probe B / sample B

5. Dokumentation

Hinweis: Angaben in englischer Sprache wurden von DLA nach bestem Wissen ins Deutsche übersetzt (ohne Gewähr der Richtigkeit).

5.1 Angaben der Teilnehmer

5.1.1 Primärdaten

Probenmaterial A

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis 1	Ergebnis 2	Ergebnis 3	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben
Analyte	Participant	Unit	Date of analysis	Final Result	Result 1	Result 2	Result 3	Description of the methods like in a report analysis
Nickel	1	µg/cm ² /Woche	24.01.17	5,4	5,06	5,78	5,35	Bestimmung der Nickelmigration
Nickel	2	µg/cm ² /Woche	19.01.17		0,31	0,28	0,26	*
Nickel	3	µg/cm ² /Woche	13.01.17	0,888	0,772	0,873	1,018	Nickellässigkeit
Nickel	4	µg/cm ² /Woche		0,30	0,15	0,14	0,6	
Nickel	5	µg/cm ² /Woche	24.01.17	0,132	0,129	0,134		Nickelabgabe nach EN1811:2015
Nickel	6	µg/cm ² /Woche	28.12.16	1,24	1,19	1,29	-	EN 1811-2012
Nickel	7	µg/cm ² /Woche	11.01.17	0,75	0,59	1,1	0,57	CH 12a 01 M
Nickel	8	µg/cm ² /Woche	30.12.16	1,39	1,472	1,313	1,402	
Nickel	9	µg/cm ² /Woche	27.01.17	0,451	0,43	0,633	0,29	DIN EN 1811

* Angaben Teilnehmer 2:

DIN EN 1811 : 2015-10: Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit von sämtlichen Stäben, die in durchstochene Körperteile eingeführt werden und Erzeugnissen, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen

Probenmaterial B

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis 1	Ergebnis 2	Ergebnis 3	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben
Analyte	Participant	Unit	Date of analysis	Final Result	Result 1	Result 2	Result 3	Description of the methods like in a report analysis
Nickel	1	µg/cm ² /Woche	24.01.17	0,93	0,89	0,92	0,98	Bestimmung der Nickelmigration
Nickel	2	µg/cm ² /Woche	20.01.17		0,22	0,09	0,52	*
Nickel	3	µg/cm ² /Woche						Nickellässigkeit
Nickel	4	µg/cm ² /Woche		0,02	0,02	0,02	0,02	
Nickel	5	µg/cm ² /Woche	24.01.17	7,79	7,72	7,78	7,87	Nickelabgabe nach EN1811:2015
Nickel	6	µg/cm ² /Woche	11.01.17	0,09	0,09	0,04	0,13	EN 1811-2012
Nickel	7	µg/cm ² /Woche	11.01.17	0,93	0,71	0,16	1,93	CH 12a 01 M
Nickel	8	µg/cm ² /Woche	30.12.16	0,669	0,606	0,732	0,671	
Nickel	9	µg/cm ² /Woche	27.01.17	0,433	0,444	0,042	0,812	DIN EN 1811

* Angaben Teilnehmer 2:

DIN EN 1811 : 2015-10: Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit von sämtlichen Stäben, die in durchstochene Körperteile eingeführt werden und Erzeugnissen, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen

5.1.2 Analytische Methoden

Probenmaterial A

Parameter	Teilnehmer	Vorbehandlung des Gegenstands	Berechnete Oberfläche pro Muster	Volumen der Prüflösung pro Muster	Prüflösung nach EN 1811-2012	Zeit und Temperatur: 168 h bei 370°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Participant	Pre conditioning of material	Calculated surface area per sample	Volume of test solution per sample	Test solution according EN 1811-2012	Time and temperature: 168 h at 30°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
			cm ²	ja / nein	mL	ja / nein		ja / nein	
Nickel	1		12,64	ja	25	ja		ja	
Nickel	2	gespült laut Prüfmethode	13,4	ja	25	ja		ja	
Nickel	3		10,7	ja	25	ja		nein	
Nickel	4	Entfetten SDBS-Lsg.	11,81	ja	12	ja		ja	
Nickel	5	keine	12,97	ja	12,97	ja	Ni-Ionen Bestimmung mittels ICP-OES	ja	starke Korrosionsspuren s. Foto
Nickel	6	entfettet	9,3	ja	10	ja	Ergebnis 3 nicht auswertbar	ja	
Nickel	7	Mit Papiertuch und Ethanol abgewischt.	12,03	ja	30	ja		ja	CH12a 01 M entspricht EN1811-2012
Nickel	8		10,9/10,9/10,9	ja	30	ja		ja	
Nickel	9	Entfetten	9,23	9,23	9,23	ja	ICP-OES	ja	

Probenmaterial B

Parameter	Teilnehmer	Vorbehandlung des Gegenstands	Berechnete Oberfläche pro Muster	Volumen der Prüflösung pro Muster	Prüflösung nach EN 1811-2012	Zeit und Temperatur: 168 h bei 370°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Participant	Pre conditioning of material	Calculated surface area per sample	Volume of test solution per sample	Test solution according EN 1811-2012	Time and temperature: 168 h at 30°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
			cm ²	ja / nein	mL	ja / nein		ja / nein	
Nickel	1		8,09	ja	10	ja		ja	
Nickel	2	gespült laut Prüfmethode	10,15 bei Probe 3 = 10,52	ja	15	ja		ja	die B-Proben waren deutlich unterschiedlich korrodiert
Nickel	3			-		-		-	
Nickel	4	Entfetten SDBS-Lsg.	7,99	ja	8	ja		ja	
Nickel	5	keine	7,9	ja	7,9	ja	Ni-Ionen Bestimmung mittels ICP-OES	ja	starke Korrosionsspuren s. Foto
Nickel	6	entfettet	6,1	ja	6	ja		ja	
Nickel	7	Mit Papiertuch und Ethanol abgewischt.	1) 8.00 (26 Glieder) 2) 8.93 (29 Glieder) 3) 8.62 (28 Glieder)	ja	40	ja		ja	CH12a 01 M entspricht EN1811-2012
Nickel	8		7,87/7,87/7,60	ja	30	ja		ja	
Nickel	9	Entfetten	7,37	7,37	7,37	ja	ICP-OES	ja	

5.2 Homogenität

5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben

Untersuchung der Muster anhand der Bestimmung von Nickel in der Simultanlösung gemäß ASU B 82.02-6 mittels ICP-MS [16]:

Probenmaterial A

Wiederholmessungen	$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$
1	4,9
2	10
3	6,8

Allgemeiner Mittelwert 7,23
Wiederholstandardabweichung 2,58 35,6%

6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

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

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

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

7. Verzeichnis relevanter Literatur

1. DIN EN ISO/IEC 17025:2005; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien / General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
2. DIN EN ISO/IEC 17043:2010; Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen / Conformity assessment - General requirements for proficiency testing
3. ISO 13528:2015 & DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche / Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
4. ASU §64 LFGB: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodvalidierung / DIN ISO 5725 series part 1, 2 and 6 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
5. Verordnung / Regulation 882/2004/EU; Verordnung über über amtliche Kontrollen zur Überprüfung der Einhaltung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts sowie der Bestimmungen über Tiergesundheit und Tierschutz / Regulation on official controls performed to ensure the verification of compliance with feed and food law, animal health and animal welfare rules
6. Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs; W. Horwitz; Analytical Chemistry, 54, 67-76 (1982)
7. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Laboratories ; J.AOAC Int., 76(4), 926 - 940 (1993)
8. A Horwitz-like funktion describes precision in proficiency test; M. Thompson, P.J. Lowthian; Analyst, 120, 271-272 (1995)
9. Protocol for the design, conduct and interpretation of method performance studies; W. Horwitz; Pure & Applied Chemistry, 67, 331-343 (1995)
10. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing; M. Thompson; Analyst, 125, 385-386 (2000)
11. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories; Pure Appl Chem, 78, 145 - 196 (2006)
12. AMC Kernel Density - Representing data distributions with kernel density estimates, amc technical brief, Editor M Thompson, Analytical Methods Committee, AMCTB No 4, Revised March 2006 and Excel Add-in Kernel.xla 1.0e by Royal Society of Chemistry
13. EURACHEM/CITAC Leitfaden, Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen (2003); Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (1999)
14. GMP+ Feed Certification scheme, Module: Feed Safety Assurance, chapter 5.7 Checking procedure for the process accuracy of compound feed with micro tracers in GMP+ BA2 Control of residues, Version: 1st of January 2015 GMP+ International B.V.
15. MTSE SOP No. 010.01 (2014): Quantitative measurement of mixing uniformity and carry-over in powder mixtures with the rotary detector technique, MTSE Micro Tracers Services Europe GmbH
16. ASU §64 L 82.02-6 (2016-07): Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit von sämtlichen Stäben, die in durchstochene Körperteile eingeführt werden, und Erzeugnissen, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen (nach DIN EN 1811) / EN 1811-2011 + A1-2015: Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin

DLA 70/2016 - Bedarfsgegenstände II

Von 11 Teilnehmern haben 9 Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung erfolgte hinsichtlich der Nickellässigkeit von zwei Probenmaterialien. Bei den Probenmaterialien handelte es sich um Ketten aus Metall, ein Material war vernickelt. Die Zistandardabweichung wurde von DLA für die Bewertung der Ergebnisse in Bezug auf die rechtlichen Anforderungen und die kombinierte Messunsicherheit des Verfahrens der AUS §64 B 82.02-6 (DIN EN 1811) festgelegt.

Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereicht zu entnehmen.

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