

Proficiency Tests

DLA

food
cosmetics
consumer goods
www.dla-lvu.de

Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA 72/2016

Bedarfsgegenstände IV:

Flüchtige und extrahierbare Bestandteile eines Silicon- Lebensmittel-Bedarfsgegenstands

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)**

<p><i>EP-Anbieter PT-Provider</i></p>	<p>DLA - Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR Gesellschafter: Dr. Gerhard Wichmann und Dr. Matthias Besler</p> <p>Waldemar-Bonsels-Weg 170, 22926 Ahrensburg, Germany</p> <p>Tel. ++49(0)171-1954375 Fax. ++49(0)4102-9944976 eMail. proficiency-testing@dla-lvu.de</p>
<p><i>EP-Nummer PT-Number</i></p>	<p>DLA 72/2016</p>
<p><i>EP-Koordinator PT-Coordinator</i></p>	<p>Dr. Matthias Besler</p>
<p><i>Status des EP-Bericht Status of PT-Report</i></p>	<p>Abschlussbericht / Final report (8. Mai 2017)</p> <p>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.</p>
<p><i>EP-Bericht Freigabe PT-Report Authorization</i></p>	<p>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: 8. Mai 2017</p>
<p><i>Unteraufträge Subcontractors</i></p>	<p>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.</p>
<p><i>Vertraulichkeit Confidentiality</i></p>	<p>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.</p>

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.....	11
3.7 z-Score.....	11
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 Flüchtige Bestandteile in g/100g.....	16
4.2 Extrahierbare Bestandteile (3% Essigsäure) in g/100g.....	19
4.3 Extrahierbare Bestandteile (10% Ethanol) in g/100g.....	22
5. Dokumentation.....	25
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	25
5.1.1 Primärdaten und analytische Methoden.....	25
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	31
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	32

1. Einleitung

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

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

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

2. Durchführung

2.1 Untersuchungsmaterial

Bei dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um zerkleinerte handelsübliche Backformen aus Silicon in mintgrüner Farbe (Herkunft China). Das Material wurde von DLA als aus einer Produktionseinheit stammend aus dem Handel bezogen. Laut Beschreibung ist das Material geeignet für Temperaturen bis max. 230°C. Die Siliconformen wurden in ca. 1 - 2 cm² große Stücke geschnitten.

Der Untersuchungsumfang wurde in Anlehnung an die Mitteilungen zur Untersuchung von Bedarfsgegenständen aus Silicon-Elastomeren des Bundesinstituts für Risikobewertung BfR (Mitteilungen zur Untersuchung von Kunststoffen nach LFGB) vorgegeben [17]. Anhand von Voruntersuchungen wurde für die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile und die extrahierbaren Bestandteile (Extraktionsmittel 10% Ethanol v/v) sichergestellt, dass das Material laborüblich messbare Gehalte aufweist.

Die Proben wurden nach Zerkleinern und Mischen zu Portionen von ca. 80 g in metallisierte PET-Folienbeutel abgefüllt.

Hinweis: Die metrologische Rückführung von Temperatur, Masse und Volumen bei der Herstellung der LVU-Proben wird mittels DAkks-kalibrierter Referenzmaterialien gewährleistet.

2.1.1 Homogenität

Die Eignung der DLA-Proben wurde anhand der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile mit 0,30% und der extrahierbaren Bestandteile mit 0,034% (Extraktionsmittel 10% Ethanol v/v) nach den Vorgaben der BfR-Mitteilungen zur Untersuchung von Kunststoffen nach LFGB vorab sichergestellt [17].

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung S_r der Doppelbestimmungen der Teilnehmer** wurde als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Sie liegt für die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile bei 4,9% und für die extrahierbaren Bestandteile bei 30% bzw. 18% für die Extraktionsmittel I (3% Essigsäure w/v) bzw. II (10% Ethanol v/v). Die Wiederholstandardabweichung für die flüchtigen Bestandteile kann als üblich für die Bestimmungsmethode angesehen werden. Die Wiederholstandardabweichungen für die beiden Extraktionsmittel liegen entsprechend dem niedrigen Gehalt an Migrat höher. Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 bis 4.3).

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 festes Probenmaterial aus Silikon, das bei trockener Lagerung bei Raumtemperatur als stabil angesehen werden kann. 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 48. Kalenderwoche 2016 je eine Portion der Untersuchungsmaterialien Probe 1 und 2 verschickt. Die Untersuchungsverfahren/-bedingungen wurden vorgegeben (s.u.). Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 13. Januar 2017.

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

Bei den beiden gleichen Proben 1 und 2 handelt es sich um zerkleinerte Backformen aus Silicon. Die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile und der extrahierbaren Bestandteile mit zwei unterschiedlichen Extraktionsmitteln wird angeboten.

Die nachstehenden Untersuchungsbedingungen werden in Anlehnung an die Mitteilungen zur Untersuchung von Bedarfsgegenständen aus Silicon-Elastomeren des Bundesinstituts für Risikobewertung BfR (Mitteilungen zur Untersuchung von Kunststoffen nach LFGB) vorgegeben:

<p><u>Flüchtige Bestandteile:</u> 1. vorzubereitende Probenmenge: 10 g 2. Zeit und Temperatur: 4 h, 200°C 3. Ergebnisangabe in Gewichtsprozent</p>	<p><u>Extrahierbare Bestandteile:</u> 1. vorzubereitende Probenmenge: 10 g 2. Extraktionsmittel i) 3% Essigsäure (w/v) ii) 10% Ethanol (v/v), 3. Zeit und Temperatur: 5 h, Rückfluss, 4. Ergebnisangabe in Gewichtsprozent.</p>
--	--

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 beiden Proben angegebenen Gehalte der Analyten. Für die Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandabweichung wurden auch die Einzelwerte der Doppelbestimmungen herangezogen.

Abgefragt und dokumentiert wurden Einzelergebnisse und Stichpunkte zur durchgeführten Methode.

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

Alle 16 Teilnehmer haben mindestens ein Ergebnis abgegeben. Ein Teilnehmer hat in Absprache mit DLA verspätet 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 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 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 Analysenmethoden eingesetzt werden, geeignet ist. Die Zielstandardabweichung aus der Auswertung von Präzisionsdaten eines Versuchs leitet sich dagegen aus Ringversuchen mit vorgegebener Analysenmethode ab.

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

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

Die Bewertung erfolgte nach Abschnitt 3.6.3 und orientierte sich an der Leistungsfähigkeit der Verfahren unter Berücksichtigung der vorliegenden Höhe der Messergebnisse im Vergleich zu bestehenden Höchstwertanforderungen („fitness for purpose“).

3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

Anhand der in zahlreichen LVUs für unterschiedliche Parameter und Analysenmethoden 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 µg/kg
$\sigma_R = 0,02c^{0,8495}$	$1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138$	≥ 120 µg/kg
$\sigma_R = 0,01c^{0,5}$	$c > 0,138$	> 13,8 g/100g

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

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

In den Mitteilungen zur Untersuchung von Bedarfsgegenständen aus Silicon-Elastomeren des Bundesinstituts für Risikobewertung BfR (Mitteilungen zur Untersuchung von Kunststoffen nach LFGB) sind keine Präzisionsdaten angegeben [17]. Es liegen z.Zt. unseres Wissens auch keine anderen Versuchsdaten aus Ringversuchen genormter Methoden vor.

Zur Information wurden daher die relativen Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relativen Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) aus einem Ringversuch zur Bestimmung der Gesamtmigration von Lebensmittelbedarfsgegenständen aus Kunststoff in Tabelle 1 zusammengestellt. Es handelt sich hier um abweichende Extraktionsbedingungen und Prüfgegenstände.

Tabelle 1: Relative Zielstandardabweichung σ_{pt} gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision [16].

Methode	Prüfgegenstand	Mittelwert [mg/dm ³]	RSD_r [mg/dm ³]	RSD_R [mg/dm ³]	σ_{pt}	Literatur [16]
Simulanzmittel B (3% Essigsäure), 24h / 40°C, gravimetrisch	Polyamid	10,7	1,1	2,3	2,2%	B 80.30-12
Simulanzmittel C (10% Ethanol), 24h / 40°C, gravimetrisch	Polyamid	11,9	1,1	2,9	2,8%	B 80.30-12

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 der BfR-Empfehlung XV. Silicone für Kunststoffe für Bedarfsgegenstände im Sinne des LFGB §2 Abs. 6 Nr. 1 liegen die Höchstwerte für Siliconelastomere bei nicht mehr als 0,5% flüchtige organische Bestandteile und nicht mehr als 0,5% extrahierbare Bestandteile [17]. Die entsprechenden Untersuchungsmethoden sind in der 61. Mitteilung über die Untersuchung von Kunststoffen und vorangehenden Mitteilungen beschrieben. Präzisionsdaten sind dort nicht angegeben [18].

Unter Berücksichtigung der Leistungsfähigkeit der Verfahren und der vorliegenden Höhe der Messergebnisse im Vergleich zu den o.g. Höchstwertanforderungen wurde als geeignete Zielstandardabweichung σ_{pt} zur Bewertung der Ergebnisse in der vorliegenden LVU für alle Parameter die Hälfte der robusten Standardabweichung S^* der Teilnehmerergebnisse herangezogen.

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

3.7 z-Score

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

Die Berechnung erfolgt nach:

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

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

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

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

3.7.1 Warn- und Eingriffssignale

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

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

Tabelle 2: Kenndaten der aktuellen LVU (dunkelgrau unterlegt) im Vergleich zu den vorangegangenen LVUs ab 2011 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Parameter	Matrix	rob. Mittelwert	rob. SD (S*)	rel. SD (VK _{S*}) [%]	Quotient S*/σ _{pt}	DLA-Bericht
Flüchtige Bestandteile	Silicon-Untersetzer	0,279 g/100g	0,144 g/100g	51,6%	-	DLA 40/2011
Flüchtige Bestandteile	Silicon-Backform	0,454 g/100g	0,149 g/100g	32,8%	2,0	DLA 72/2016
Extrahierbare Bestandteile (verschiedene Extraktionsmittel)	Silicon-Untersetzer	0,046 g/100g	0,045 g/100g	97,8%	-	DLA 40/2011
Gesamtmigration (3%ige Essigsäure)	Trinkbecher aus Polyethylen	10,6 mg/L	8,67 mg/L	81,8%	2,2	DLA 50/2015
Extrahierbare Bestandteile (3%ige Essigsäure)	Silicon-Backform	0,0349 g/100g	0,0120 g/100g	34,4%	2,0	DLA 72/2016
Gesamtmigration (10% Ethanol)	Trinkbecher aus Polyethylen	18,4 mg/L	18,1 mg/L	98,4%	2,3	DLA 50/2015
Extrahierbare Bestandteile (10% Ethanol)	Silicon-Backform	0,0269 g/100g	0,0146 g/100g	54,3%	2,0	DLA 72/2016

3.8 z'-Score

Der z'-Score kann u.a. zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore herangezogen werden, wenn die Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes berücksichtigt werden muss (s. 3.11). 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

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 Flüchtige Bestandteile in g/100g**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	15
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,454
Median	0,490
Robuster Mittelwert (x_{pt})	0,456
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,149
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	15
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0224
Variationskoeffizient (VK_r)	4,90%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,137
Variationskoeffizient (VK_R)	29,9%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0743
Untere Grenze des Zielbereichs	0,308
Obere Grenze des Zielbereichs	0,605
Quotient S^*/σ_{pt}	2,0
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	0,0479
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$	0,65
Ergebnisse im Zielbereich	11
Prozent im Zielbereich	73%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach 3.6.3 Werte aus Erkenntnissen auf die Hälfte der robusten Standardabweichung S^* der Teilnehmer festgelegt.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} liegt bei 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen liegen in einem für die Methode üblicherweise zu erwartenden Bereich. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Der Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,65 deutlich über 0,3 und ist aufgrund der geringen Anzahl von Ergebnissen und der zu erwartenden Präzision der Methode akzeptabel.

73% der Ergebnisse lagen im Zielbereich. Etwa je die Hälfte der Ergebnisse lag über bzw. unter dem zulässigen Höchstwert von 0,5 % (g/100 g).

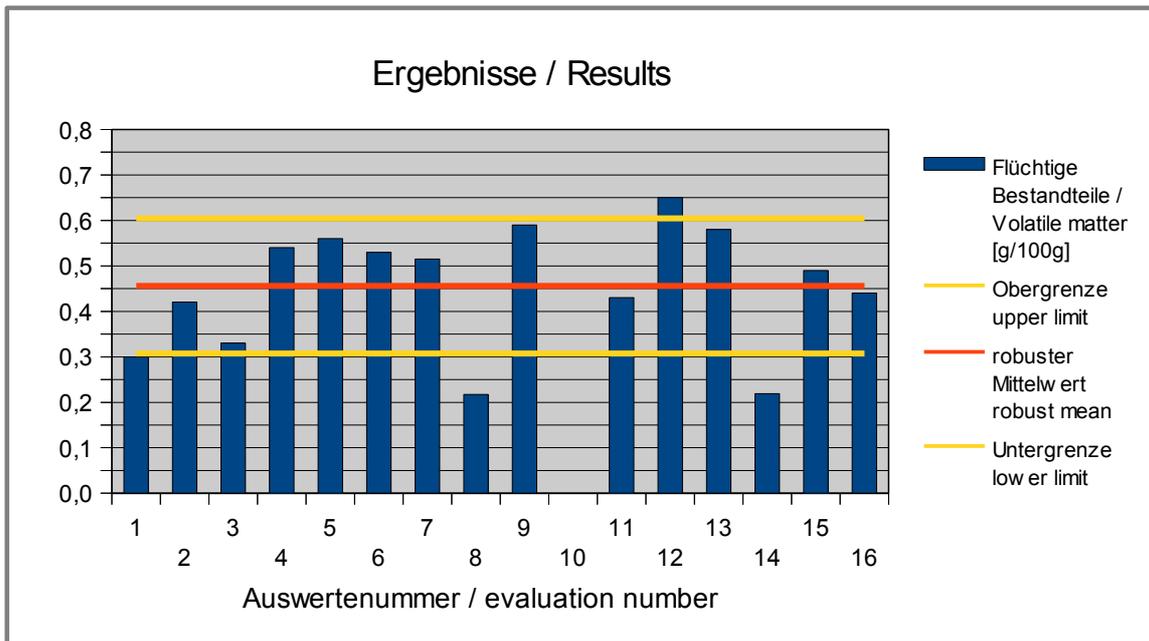


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse flüchtige Bestandteile / Results volatile matter

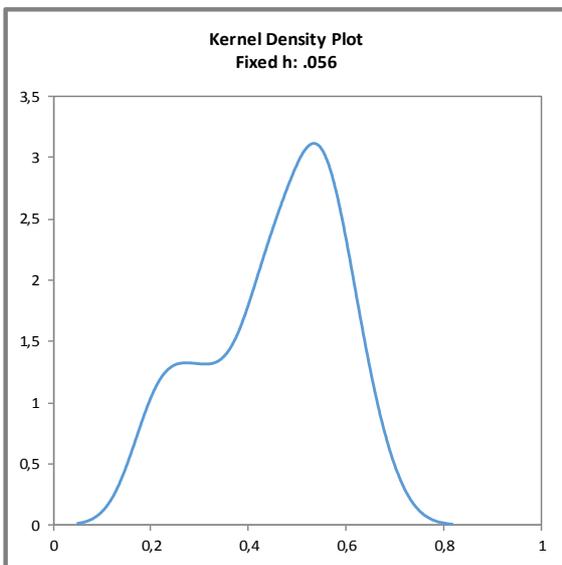


Abb. / Fig. 2:

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

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einer Schulter bei ca. 0,2 g/100 g, die auf zwei Teilnehmerergebnisse unterhalb des Zielbereichs zurückgeht.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Flüchtige Bestandteile / Volatile matter [g/100g]	Abweichung [g/100g]	z-Score (σ_{pt})	Hinweis
Evaluation number		Deviation [g/100g]		Remark
1	0,300	-0,156	-2,1	
2	0,420	-0,036	-0,5	
3	0,330	-0,126	-1,7	
4	0,540	0,0839	1,1	
5	0,560	0,104	1,4	
6	0,530	0,0739	1,0	
7	0,515	0,0587	0,8	
8	0,217	-0,239	-3,2	
9	0,590	0,134	1,8	
10				
11	0,430	-0,026	-0,4	
12	0,650	0,194	2,6	
13	0,580	0,124	1,7	
14	0,219	-0,237	-3,2	
15	0,490	0,0339	0,5	
16	0,440	-0,0161	-0,2	

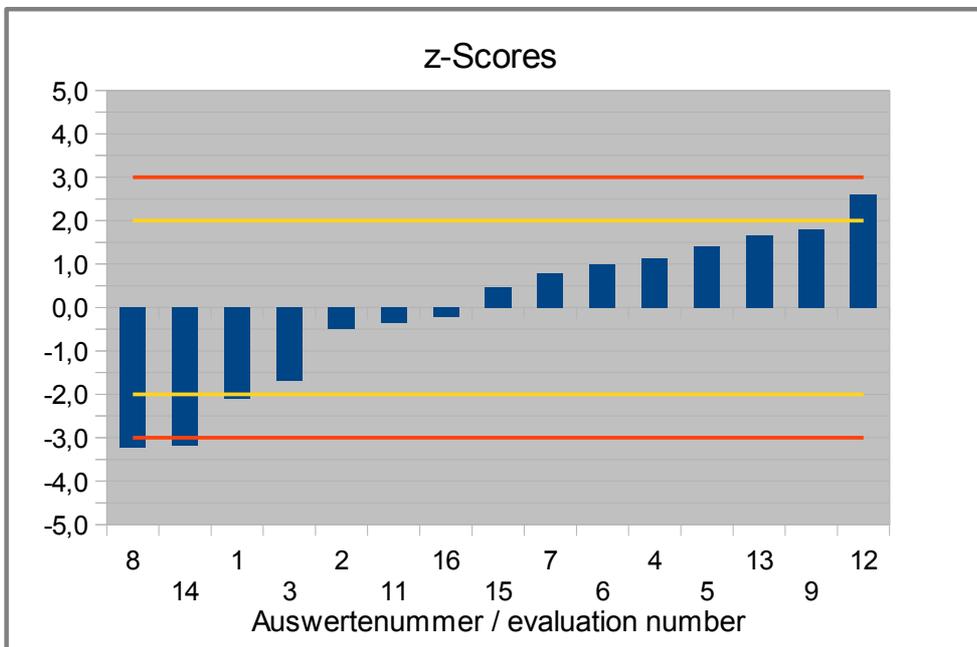


Abb. / Fig. 3: z-Scores flüchtige Bestandteile / volatile matter

4.2 Extrahierbare Bestandteile (3% Essigsäure) in g/100g**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	10
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,0634
Median	0,0390
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,0349
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0120
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	10
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0190
Variationskoeffizient (VK_r)	30,0%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,102
Variationskoeffizient (VK_R)	162%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,00599
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0229
Obere Grenze des Zielbereichs	0,0469
Quotient S^*/σ_{pt}	2,0
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,00473
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,79
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	70%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach 3.6.3 Werte aus Erkenntnissen auf die Hälfte der robusten Standardabweichung S^* der Teilnehmer festgelegt.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} liegt bei 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen liegen in einem für die Methode und den niedrigen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zu erwartenden Bereich. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,79 deutlich über 0,3 und ist aufgrund der geringen Anzahl von Ergebnissen, des niedrigen Gehaltes und der zu erwartenden Präzision der Methode akzeptabel.

70% der Ergebnisse lagen im Zielbereich. Alle Ergebnisse lagen unter dem zulässigen Höchstwert von 0,5 % (g/100 g) und ergeben eine einheitliche Beurteilung des EP-Materials. Insofern sind alle Teilnehmerergebnisse als qualitativ übereinstimmend zu beurteilen.

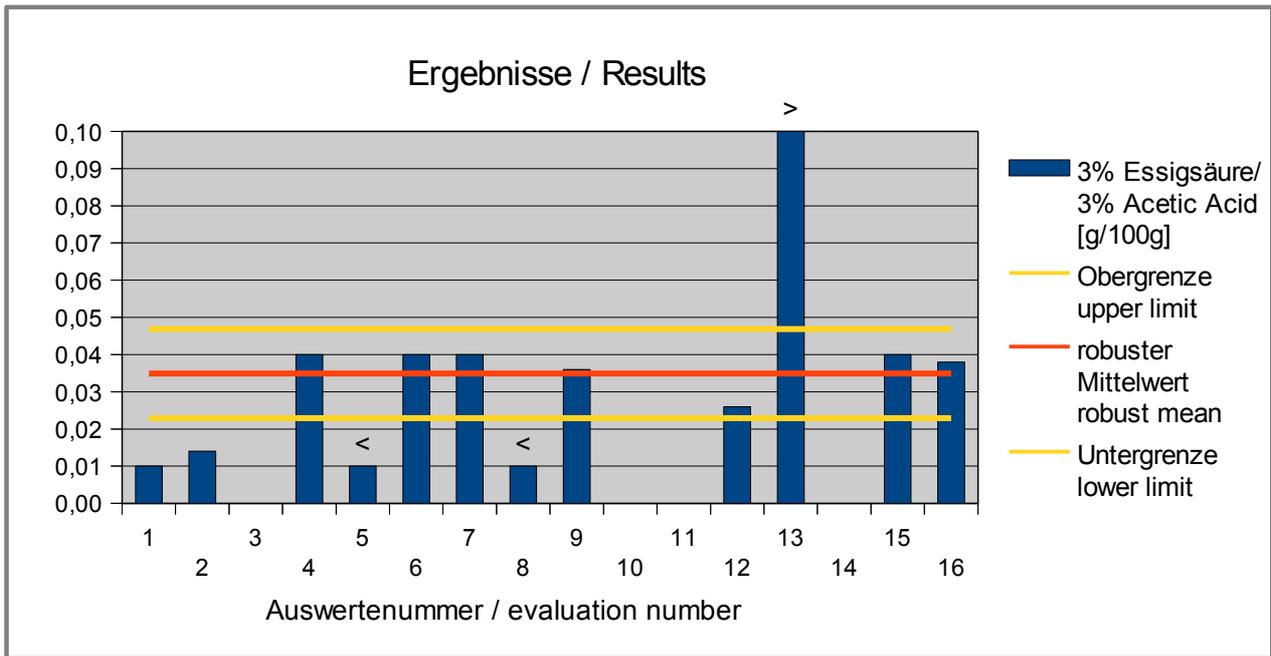


Abb. / Fig. 4: Ergebnisse 3% Essigsäure / Results 3% Acetic Acid

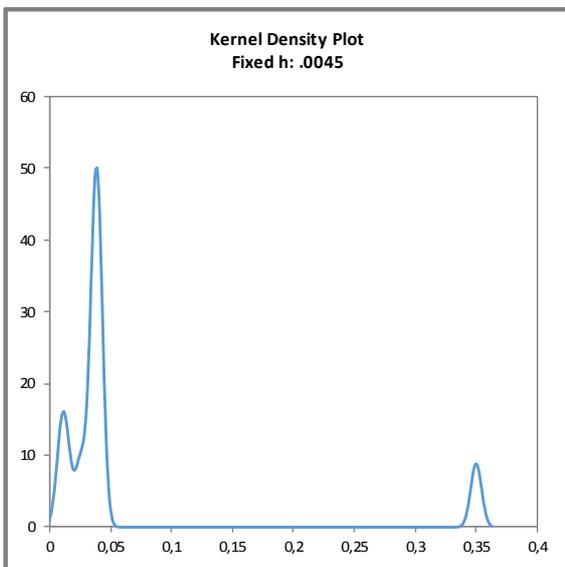


Abb. / Fig. 5:

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

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt für die Ergebnisse im Zielbereich annähernd eine Normalverteilung. Die zwei Nebenpeaks gehen auf zwei Werte unterhalb und einen Ausreißer oberhalb des Zielbereichs zurück.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	3% Essigsäure / 3% Acetic Acid [g/100g]	Abweichung [g/100g]	z-Score (σ _{pt})	Hinweis
Evaluation number		Deviation [g/100g]		Remark
1	0,0100	-0,0249	-4,2	
2	0,0140	-0,0209	-3,5	
3	-			
4	0,0400	0,00511	0,9	
5	< 0,0100			
6	0,0400	0,00511	0,9	
7	0,0400	0,00511	0,9	
8	< 0,0100			
9	0,0360	0,00111	0,2	
10				
11				
12	0,0260	-0,00889	-1,5	
13	0,350	0,315	52,6	Ausreisser / Outlier
14				
15	0,0400	0,00511	0,9	
16	0,0380	0,00311	0,5	

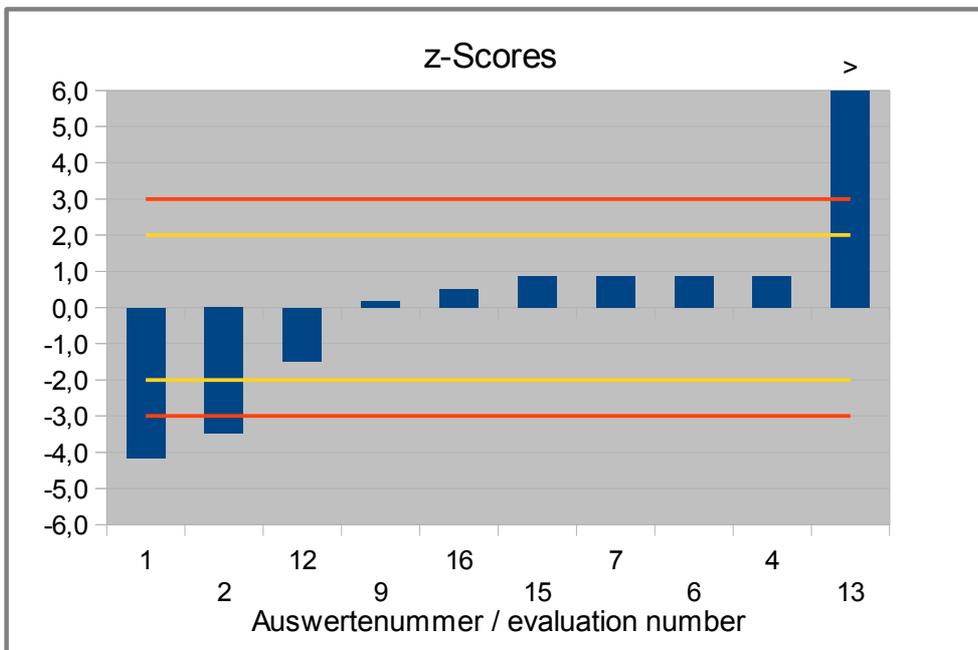


Abb. / Fig. 6: z-Scores 3% Essigsäure / 3% Acetic Acid

4.3 Extrahierbare Bestandteile (10% Ethanol) in g/100g**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	9
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,0269
Median	0,0280
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,0269
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0146
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,00485
Variationskoeffizient (VK_r)	18,1%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0135
Variationskoeffizient (VK_R)	50,4%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,00732
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0122
Obere Grenze des Zielbereichs	0,0415
Quotient S^*/σ_{pt}	2,0
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,00610
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,83
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	67%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach 3.6.3 Werte aus Erkenntnissen auf die Hälfte der robusten Standardabweichung S^* der Teilnehmer festgelegt.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} liegt bei 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen liegen in einem für die Methode und den niedrigen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zu erwartenden Bereich. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,83 deutlich über 0,3 und ist aufgrund der geringen Anzahl von Ergebnissen, des niedrigen Gehaltes und der zu erwartenden Präzision der Methode akzeptabel.

67% der Ergebnisse lagen im Zielbereich. Alle Ergebnisse lagen unter dem zulässigen Höchstwert von 0,5 % (g/100 g) und ergeben eine einheitliche Beurteilung des EP-Materials. Insofern sind alle Teilnehmerergebnisse als qualitativ übereinstimmend zu beurteilen.

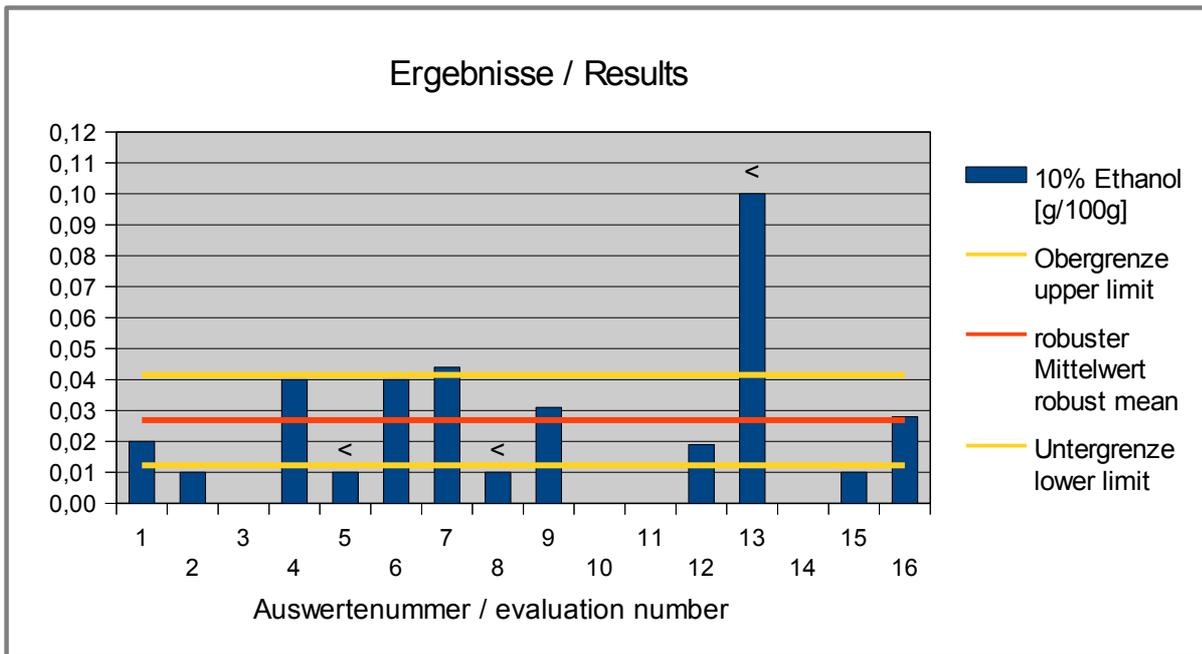


Abb. / Fig. 7: Ergebnisse 10% Ethanol / Results 10% Ethanol

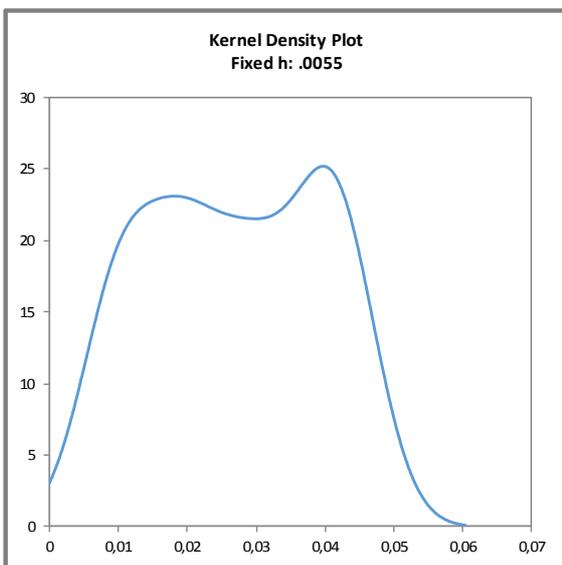


Abb. / Fig. 8:

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

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine breite Verteilung der Ergebnisse, die auf die geringe Anzahl von Ergebnissen und den niedrigen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zurückzuführen ist.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	10% Ethanol [g/100g]	Abweichung [g/100g]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [g/100g]	(σ_{pt})	Remark
1	0,0200	-0,007	-0,9	
2	0,0100	-0,017	-2,3	
3				
4	0,0400	0,0131	1,8	
5	< 0,0100			
6	0,0400	0,0131	1,8	
7	0,0440	0,0171	2,3	
8	< 0,0100			
9	0,0310	0,004	0,6	
10				
11				
12	0,0190	-0,008	-1,1	
13	< 0,100			
14				
15	0,0100	-0,0169	-2,3	
16	0,0280	0,0011	0,2	



Abb. / Fig. 9: z-Scores 10% Ethanol

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 und analytische Methoden

Parameter: flüchtige Bestandteile

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis Probe 1	Ergebnis Probe 2	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands
Flüchtige Bestandteile	1	g/100g	08.12.	0,3	0,28	0,32	Bgesundheitsblatt 46 (2003) 362	48h im Exsikkator
Flüchtige Bestandteile	2	g/100g	30.12.16	0,42	0,39	0,44		48 h Exsikkator
Flüchtige Bestandteile	3	g/100g	06.01.-12.01.2017	0,33	0,36	0,3	CH 067 A	Ja
Flüchtige Bestandteile	4	g/100g	10.01.17	0,54	0,54	0,54	61. Mitteilung, Bundesgesundheitsbl. 46 (2003) 362	Probe wurde für 48h bei RT im Exsikkator gelagert
Flüchtige Bestandteile	5	g/100g	29.12.16	0,56	0,56	0,56	Flüchtige organische Bestandteile	Konditionierung
Flüchtige Bestandteile	6	g/100g	05.01.17	0,53	0,52	0,53	Kunststoffe im Lebensmittelverkehr (Book 2, Teil B II, XV, P15)	48h
Flüchtige Bestandteile	7	g/100g	23.12.16	0,5148	0,5289	0,5007	61. Mitteilung Bundesgesundheitsbl. 46 (2003) 362	48 h
Flüchtige Bestandteile	8	g/100g	04.01.17	0,217	0,216	0,218	Die Bestimmung erfolgte nach der vom BfR veröffentlichten Methode, 61. analytische Mitteilung im Bundesgesundheitsblatt 46, 365 (2003).	Lagerung über 48 h über Calciumchlorid
Flüchtige Bestandteile	9	g/100g	16.12.16	0,59	0,61	0,57	Bundesgesundheitsbl 46(2003) 362	Exsikkator, 48h
Flüchtige Bestandteile	10	g/100g	08.12.16		0,48	0,505	Gravimetrie	48h über CaCl ₂ vorkonditioniert
Flüchtige Bestandteile	11	g/100g	10.01.17	0,43			Empfehlungen des Bundesinstitutes für Risikobewertung – XV Silicone	über Calciumchlorid getrocknet (Gewichtskontant)
Flüchtige Bestandteile	12	g/100g	04.01.	0,65	0,66	0,65	BfR-Empfehlung, A XV 5*	48h vorkonditioniert
Flüchtige Bestandteile	13	g/100g	19.12.	0,58	0,56	0,61	nach BfR-Empfehlung XV. Silicone	Konditionierung
Flüchtige Bestandteile	14	g/100g	28./30.12.16	0,219	0,206	0,232	flüchtige Bestandteile aus Silicon gravimetrisch (10 g Probe, 200°C, 4 h)	Konditionierung: 10 g Proben werden in etwa 1 x 2 cm große Stücke geschnitten und 48 h lang bei Raumtemperatur über Calciumchlorid (wasserfrei) im Exsikkator belassen. Die so konditionierten Stücke werden mit einer Genauigkeit von ±0,1 mg eingewogen und 4 h im Trockenschrank bei 200°C belassen. Nach Abkühlen im Exsikkator wird erneut gewogen und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen aus der Gewichts Differenz berechnet.
Flüchtige Bestandteile	15	g/100g	08.12.16	0,49	0,49	0,48	61. Mitteilung Bundesgesundheitsblatt 46 (2003) 362	48 h Konditionierung über Silicagel
Flüchtige Bestandteile	16	g/100g	08.02.17	0,44	0,45	0,42	French	-

Fortsetzung zu Parameter: flüchtige Bestandteile

Teilnehmer	Zeit und Temperatur: 4 h bei 200°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
	ja / nein		ja / nein	
1	ja		ja	
2	ja		ja	
3	ja	-	ja	-
4	ja		nein	
5	ja		ja	
6	-		-	
7	-		-	
8	-		-	
9	ja		-	
10	ja		ja	
11	ja		ja	
12	ja	angegebene Ergebnisse sind <u>jeweils</u> die Mittelwerte aus Doppelbestimmung	nein	Sind Probe 1 + 2 identisch?
13	ja		ja	
14	ja	s. Methode	ja	
15	ja		ja	
16	ja	-	nein	-

Parameter: Extrahierbare Bestandteile 3% Essigsäure

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis Probe 1	Ergebnis Probe 2	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands
i) 3% Essigsäure (w/v)	1	g/100g	13.12.	0,01	0,01	0,01	Bgesundheitsblatt 4(12) 189	24h im Exsikkator
i) 3% Essigsäure (w/v)	2	g/100g	04.01.17	0,014	0,014	0,013		
i) 3% Essigsäure (w/v)	3	g/100g	-	-	-	-	-	-
i) 3% Essigsäure (w/v)	4	g/100g	10.01.17	0,04	0,04	0,04	13. Mitteilung, Bundesgesundheitsbl. 12 (1969) 324	Probe wurde für 48h bei RT im Exsikkator gelagert
i) 3% Essigsäure (w/v)	5	g/100g	29.12.16	<0,01	<0,01	<0,01	Extrahierbare Anteile	
i) 3% Essigsäure (w/v)	6	g/100g	04.01.17	0,04	0,04	0,04	Kunststoffe im Lebensmittelverkehr (Book 2, Teil B II, XV, P15)	48h
i) 3% Essigsäure (w/v)	7	g/100g	05.01.17	0,04	0,0427	0,038	13. Mitteilung, Bundesgesundheitsbl. 12 (1969) 324	48 h
i) 3% Essigsäure (w/v)	8	g/100g	10.01.17	<0,01	<0,01	<0,01	Die Prüfung der extrahierbaren Anteile wurde mit den genannten Simulantien nach der Vorschrift der 1. Mitteilung über die „Untersuchung von Kunststoffen, soweit sie als Bedarfsgegenstände im Sinne des Lebensmittelgesetzes verwendet werden“, Bundesgesundhb	nein
i) 3% Essigsäure (w/v)	9	g/100g	12.12.16	0,036	0,045	0,026	Bundesgesundheitsbl 4 (1961) 189	Exsikkator 24h
i) 3% Essigsäure (w/v)	10	g/100g						
i) 3% Essigsäure (w/v)	11	g/100g	nicht getestet					
i) 3% Essigsäure (w/v)	12	g/100g	04.01.	0,026	0,025	0,027	BfR-Empfehlung, A XV 5*	24h vorkonditioniert
i) 3% Essigsäure (w/v)	13	g/100g	27.12.16	0,35	0,39	0,31	nach BfR-Empfehlung XV. Silicone	Konditionierung
i) 3% Essigsäure (w/v)	14	g/100g						
i) 3% Essigsäure (w/v)	15	g/100g	09.12.16	0,04	0,03	0,05	DIN EN 1186	48 h Konditionierung über Silicagel
i) 3% Essigsäure (w/v)	16	g/100g	08.02.17	0,038	0,037	0,038	EN 1186	-

Fortsetzung Parameter: 3% Essigsäure

Teilnehmer	Extraktionsmittel i) (3% Essigsäure w/v)	Extraktionsmittel-volumen	Zeit und Temperatur: 5 h unter Rückfluss	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
	ja / nein	ml	ja / nein		ja / nein	
1	ja		ja		ja	
2	ja	250	ja		ja	
3	-		-	-	-	-
4	ja	100	ja		nein	
5	ja	200	ja		ja	
6	-	100	-		-	
7	-	100	-		-	
8	-	200	-		-	
9	ja	250 ml	ja	Extrakte warm filtriert	nein	
10	-		-		-	
11	-		-		-	
12	ja		ja	angegebene Ergebnisse sind jeweils die Mittelwerte aus Doppelbestimmung	nein	Sind Probe 1 + 2 identisch?
13	ja	50	ja		ja	
14	-		-		-	
15	ja	200	ja		ja	
16	ja	100	ja	-	nein	-

Parameter: Extrahierbare Bestandteile 10% Ethanol

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Datum der Analyse	Abschließen-des Ergebnis	Ergebnis Probe 1	Ergebnis Probe 2	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands
ii) 10% Ethanol (w/v)	1	g/100g	07.12.	0,02	0,02	0,02	Bgesundheitsblatt 4(12) 189	24h im Exsikkator
ii) 10% Ethanol (w/v)	2	g/100g	04.01.17	0,01	0,007	0,012		
ii) 10% Ethanol (w/v)	3	g/100g	-	-	-	-	-	-
ii) 10% Ethanol (w/v)	4	g/100g	10.01.17	0,04	0,04	0,04	13. Mitteilung, Bundesgesundheitsbl. 12 (1969) 324	Probe wurde für 48h bei RT im Exsikkator gelagert
ii) 10% Ethanol (w/v)	5	g/100g	29.12.16	<0,01	<0,01	<0,01	Extrahierbare Anteile	
ii) 10% Ethanol (w/v)	6	g/100g	04.01.17	0,04	0,04	0,04	Kunststoffe im Lebensmittelverkehr (Book 2, Teil B II, XV, P15)	48h
ii) 10% Ethanol (w/v)	7	g/100g	05.01.17	0,044	0,041	0,047	13. Mitteilung, Bundesgesundheitsbl. 12 (1969) 324	48 h
ii) 10% Ethanol (w/v)	8	g/100g	10.01.17	<0,01	<0,01	<0,01	Die Prüfung der extrahierbaren Anteile wurde mit den genannten Simulantien nach der Vorschrift der 1. Mitteilung über die „Untersuchung von Kunststoffen, soweit sie als Bedarfsgegenstände im Sinne des Lebensmittelgesetzes verwendet werden“, Bundesgesundhb	nein
ii) 10% Ethanol (w/v)	9	g/100g	12.12.16	0,031	0,04	0,021	Bundesgesundheitsbl 4 (1961) 189	Exsikkator 24h
ii) 10% Ethanol (w/v)	10	g/100g						
ii) 10% Ethanol (w/v)	11	g/100g	nicht getestet					
ii) 10% Ethanol (w/v)	12	g/100g	04.01.	0,019	0,018	0,019	BfR-Empfehlung, A XV 5*	24h vorkonditioniert
ii) 10% Ethanol (w/v)	13	g/100g	06.01.17	<0,1	<0,1	<0,1	nach BfR-Empfehlung XV. Silicone	Konditionierung
ii) 10% Ethanol (w/v)	14	g/100g						
ii) 10% Ethanol (w/v)	15	g/100g	09.12.16	0,01	0,01	0,01	DIN EN 1186	48 h Konditionierung über Silicagel
ii) 10% Ethanol (w/v)	16	g/100g	08.02.17	0,028	0,028	0,028	EN 1186	-

Fortführung zu Parameter: Flüchtige Bestandteile 10% Ethanol

Teilnehmer	Zeit und Temperatur: 4 h bei 200°C	Extraktionsmittel i) (3% Essigsäure w/v)	Extraktionsmittel i) (10% Ethanol v/v)	Extraktionsmittel-volumen	Zeit und Temperatur: 5 h unter Rückfluss	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
	ja / nein	ja / nein	ja / nein	ml	ja / nein		ja / nein	
1			ja		ja		ja	
2			ja	250	ja		ja	
3			-		-	-	-	-
4			yes	100	ja		nein	
5			ja	200	ja		ja	
6			-	100	-		-	
7			-	100	-		-	
8			-	200	-		-	
9			ja	250 ml	ja	Extrakte warm filtriert	nein	
10			-		-		-	
11			-		-		-	
12			ja	250	ja	angegebene Ergebnisse sind jeweils die Mittelwerte aus Doppelbestimmung	nein	Sind Probe 1 + 2 identisch?
13			ja	50	ja		ja	
14			-		-		-	
15			ja	200	ja		ja	
16			yes	100	ja	-	nein	-

6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer / Participant	Ort / Town	Land / Country
		Deutschland
		SCHWEIZ
		Deutschland
		THAILAND
		Deutschland
		P.R. CHINA
		Deutschland
		Deutschland
		P.R. CHINA
		P.R. CHINA
		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 LFGB B 80.30-12 Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln - Kunststoffe - Teil 9: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in wässrige Prüflebensmittel durch Füllen des Gegenstandes / EN 1186-9:2002 Materials and articles in contact with foodstuffs. Plastics. Test methods for overall migration into aqueous food simulants by article filling
17. XV. Silicone, BfR-Empfehlung für Kunststoffe für Bedarfsgegenstände im Sinne des LFGB §2 Abs. 6 Nr. 1 / XV. Silicones, BfR Recommendations on Food Contact Materials for commodities in the sense of § 2, Para. 6, No. 1 of the German Food and Feed Code
18. 61. Mitteilung über die Untersuchung von Kunststoffen / 61st Communication on testing of plastics, Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz 46 (2003) 362

DLA 72/2016 - Bedarfsgegenstände IV

Alle 16 Teilnehmer haben mindestens ein Ergebnis eingereicht. Die Auswertung erfolgte für die Bestimmung der flüchtigen und extrahierbaren Bestandteile (2 Extraktionsmittel) aus einem Silicon-Lebensmittelbedarfsgegenstand (Backform). Die Zielstandardabweichung wurde von DLA für die Bewertung der Ergebnisse auf die Hälfte der robusten Standardabweichung der Teilnehmer festgelegt. Es lagen 67 bis 73% der Ergebnisse der Teilnehmer im Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereicht zu entnehmen.

1 Teilnehmer hatte seinen Sitz im Europäischen Ausland (Schweiz) und 3 Teilnehmer im außereuropäischen Ausland (Thailand, China).