

Proficiency Tests

**DLA**

food  
cosmetics  
consumer goods  
[www.dla-lvu.de](http://www.dla-lvu.de)

**Auswertungs-Bericht**

Laborvergleichsuntersuchung

**DLA 30/2016**

**Belastetes Lebensmittel:**

**Sudanfarbstoffe in Gewürzpulver**

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

[proficiency-testing@dla-lvu.de](mailto:proficiency-testing@dla-lvu.de)    [www.dla-lvu.de](http://www.dla-lvu.de)

Koordinator der LVU:  
Dr. Gerhard Wichmann

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

<i>EP-Anbieter</i> <i>PT-Provider</i>	<p><b>DLA - Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR</b>  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>
<i>EP-Nummer</i> <i>PT-Number</i>	DLA 30/2016
<i>EP-Koordinator</i> <i>PT-Coordinator</i>	Dr. Gerhard Wichmann
<i>Status des EP-Bericht</i> <i>Status of PT-Report</i>	Abschlussbericht / Final report : 17.02.17
<i>EP-Bericht Freigabe</i> <i>PT-Report Authorization</i>	<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: 17. Februar 2017</p>
<i>Unteraufträge</i> <i>Subcontractors</i>	<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>

## Inhalt

1. Einleitung.....	4
2. Durchführung.....	4
2.1 Untersuchungsmaterial.....	4
2.1.1 Homogenität.....	5
2.1.2 Stabilität.....	6
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.....	11
3.8 z'-Score.....	12
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	13
3.10 Quotient $S^*/opt$ .....	13
3.11 Standardunsicherheit.....	13
4. Ergebnisse.....	14
4.1 Sudan I (C.I. 12055) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	15
4.2 Sudan II (C.I. 12140) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	18
4.3 Sudan III (C.I. 26100) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	20
4.4 Sudan IV (C.I. 26105) in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	23
5. Dokumentation.....	26
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	26
5.1.1 Primärdaten.....	26
5.1.2 Analytische Methoden.....	31
5.2 Homogenität.....	39
5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung.....	39
5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse.....	40
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	41
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	42

## 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 eine Mischung von unterschiedlichen Gewürzen und mit einem Microtracer-Premix (Weizenmehl, Microtracer-Eisen-Partikel/FSS-rot lake) zur Homogenitätsprüfung. Die verschiedenen Gewürze enthielten z.T. eine aus zurückliegenden LVU's bekannte Menge an Sudanfarbstoffen.

Die Rohstoffe wurden gesiebt, zusammen gegeben, homogenisiert und anschließend erneut gesiebt.

Ca 1 kg des Materials wurden zu ca. 10 Gramm in metallisierte PET-Folienbeutel abgepackt. Die Portionen wurden chronologisch nummeriert.

Die Nachweisbarkeit der Sudan-Farbstoffe wurde anhand von Voruntersuchungen des Materials sichergestellt.

Das Material wurde auf Homogenität überprüft.

2.1.1 Homogenität

Die **Mischungshomogenität vor der Abfüllung** wurde in 10-fach Bestimmung mittels **Microtracer-Analyse** untersucht. Es handelt sich um eine normierte Methode, die Bestandteil des internationalen GMP-Zertifizierungssystems für Futtermittel ist [14]. Vor der Mischung werden mit Farbstoff beschichtete Eisenpartikel in  $\mu\text{m}$ -Größe zur Probe gegeben und die Partikelzahl wird nach der Homogenisierung in entnommenen Aliquoten bestimmt. Die Bewertung der Mischungshomogenität erfolgt auf Grundlage der Poissonverteilung anhand des chi-Quadrat-Tests. Eine Wahrscheinlichkeit von  $\geq 5\%$  ist gleichzusetzen mit einer guten homogenen Mischung und von  $\geq 25\%$  mit einer exzellenten Mischung [14, 15]. Die Microtracer-Analyse der vorliegenden LVU-Probe hat eine Wahrscheinlichkeit von 82% ergeben. Die Partikel-Ergebnisse wurden zusätzlich in Konzentrationen umgerechnet, statistisch als Normalverteilung ausgewertet und mit der Standardabweichung nach Horwitz verglichen. Es wurde ein HorRat-Wert von 0,8 erhalten. Die Ergebnisse der Microtracer-Analyse sind in der Dokumentation angegeben.

Die Werte der Variationskoeffizienten aus den **Wiederholstandardabweichungen** ( $VK_r$ ) wurden ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen, siehe Tabelle 1. Die Variationskoeffizienten  $VK_r$  und die Quotienten  $S^*/\sigma_{pt}$  sind vergleichbar mit den Präzisionsdaten der LVU's aus den Vorjahren (s. 3.6.3) (vgl. Tab. 2).

	$VK_r$	Quotient $S^*/\sigma_{pt}$
Sudan I	14,3 %	1,4
Sudan II	7,4 %	1,6
Sudan IV	31,3 %	2,0

Tabelle 1: Zusammenstellung des Variationskoeffizienten  $VK_r$  und der Quotienten  $S^*/\sigma_{pt}$  der vorliegenden LVU.

Desweiteren wurde die Homogenität anhand der **Trendlinien-Funktion der Teilnehmerergebnisse für die chronologisch abgefüllten Einzel-Proben** charakterisiert. Die maximale Abweichung der Trendlinie vom Mittelwert lag für Sudan I im Bereich von 30 % der Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  (s. 5.2 Homogenität) und ist als leicht erhöht zu beurteilen. Ursache hierfür ist die relativ große Variabilität zwischen den Teilnehmern (Vergleichsstandabweichung) bei normaler Wiederholstandabweichung.

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

### 2.1.2 Stabilität

Die Erfahrungen mit diversen DLA-Referenzmaterialien zeigten bei vergleichbarer Trockenmasse ( $a_w$ -Wert  $< 0,5$ ) und Matrix eine gute Lagerstabilität bezüglich der Haltbarkeit der Probe (Verderb) und des Gehalts an Sudanfarbstoffen. Das Proben-Material ist somit bei Raumtemperatur und trockener lichtgeschützter Lagerung stabil gegenüber mikrobiellem Verderb.

### 2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jeden Teilnehmer wurden in der 48. Kalenderwoche 2016 zwei identische Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 13. Januar 2017.

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

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

### 2.3 Ergebnisübermittlung

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

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

Abgefragt und dokumentiert wurden Einzelergebnisse, Angaben zur Wiederfindung und Stichpunkte zur durchgeführten Methode, Informationen zur Bestimmungsgrenze, zum Datum, an der die Analyse durchgeführt wurde und allgemeine Hinweise zur Methode.

Von den 14 Teilnehmer haben 3 Teilnehmer keine Ergebnisse eingereicht. Die übrigen Teilnehmer haben fristgerecht mindestens ein Ergebnis abgegeben.

### 3. Auswertung

#### 3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert)

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

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

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

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

Wird von einem Teilnehmer zu einem Parameter zwei Ergebnisse eingereicht, die mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, werden beide Ergebnisse in die Auswertung mit einbezogen. Die Teilnehmernummer wird mit dem Suffix a bzw. b erweitert. Zur Methoden-Beschreibung siehe unter Dokumentation 5.1.

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  $\sigma_{pt}$  (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 inner-

halb der Laboratorien  $S_w$  bezeichnet, nach: [3, 4].

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

### 3.4 Vergleichsstandabweichung

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

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

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

### 3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer

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

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

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

3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

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

Sofern ein akzeptabler Quotient  $S^*/\sigma_{pt}$  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.

**Zur Bewertung der Ergebnisse für Sudan I, III und IV wurde in der vorliegenden LVU die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.6.1) verwendet. Aufgrund der erhöhten Variabilität wurden die Ergebnisse von Sudan III und IV unter Berücksichtigung der Standardabweichung mittels z'-Score ausgewertet.**

**Zur Information wird zusätzlich die Zielstandardabweichung, berechnet aus Werten aus Erkenntnissen (LVU's aus den Jahren 2011 - 2014) angegeben, siehe 3.6.3/ Tabelle 2.**

*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  $\sigma_R$  abgeleitet [6]. Später wurde das Modell von Thompson für bestimmte Konzentrationsbereiche modifiziert [10]. Die Vergleichsstandardabweichung  $\sigma_R$  kann als relative Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  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
$\sigma_R = 0,22c$	$c < 1,2 \times 10^{-7}$	$< 120 \mu\text{g/kg}$
$\sigma_R = 0,02c^{0,8495}$	$1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138$	$\geq 120 \mu\text{g/kg}$
$\sigma_R = 0,01c^{0,5}$	$c > 0,138$	$> 13,8 \text{ g/100g}$

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 Vergleichsstandardabweichung  $\sigma_R$  und der Wiederholstandardabweichung  $\sigma_r$  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  $\sigma_{pt}$  abgeleitet werden [3]:

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

Aus den Präzisionsdaten des jeweils relevanten Amtlichen Untersuchungsverfahrens wird, wenn vorhanden, die Zielstandardabweichung für den betreffenden Parameter berechnet und zur Beurteilung herangezogen.

### 3.6.3 Werte aus Erkenntnissen

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

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

Tabelle 3 zeigt ausgewählte Kenndaten der Teilnehmer-Ergebnisse der vorliegenden LVU im Vergleich zu LVU Ergebnissen der Vorjahre.

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

Parameter	rob. Mittelwert (µg/kg)	rob. SD (S*) (µg/kg)	rel. SD (VK <sub>r</sub> ) [%]	rel. SD (VK <sub>R</sub> ) [%]	Ziel-SD (σ <sub>pt</sub> ) (µg/kg)	Quotient S*/σ <sub>pt</sub>	DLA-Bericht
Sudan I	27200	3430	14,3 %	33,3 %	2490	1,4	30-2016
Sudan III	539	210	7,4%	53,6 %	133	1,6	30-2016
Sudan IV	3920	2140	32,3 %	54,3 %	1070	2,0	30-2016
Sudan I	2679	1151	4,0 %	38,7 %	370	3,1	20-2014
Sudan III	328	94,3	22,0 %	31,6 %	65,1	1,5	20-2014
Sudan IV	519	132	6,4 %	20,8 %	91,7	1,4	20-2014
Sudan I	32000	5010	8,3 %	68,0 %	8610	0,58	22-2012
Sudan III	5300	1640	6,9 %	28,6 %	1870	0,88	22-2012
Sudan IV	7600	3520	4,1 %	44,5 %	2550	1,4	22-2012
Sudan I	5900	1420	8,1 %	35,4 %	2040	0,70	18-2011
Sudan III	400	110	8,7 %	44,0 %	190	0,57	18-2011
Sudan IV	1200	720	31,3 %	75,5 %	510	1,4	18-2011

Aus den vergangenen LVU's lässt sich eine mittlere relative Wiederholstandabweichung (VK<sub>r</sub> %) von 11 % und eine mittlere relative Vergleichsstandabweichung (VK<sub>R</sub> %) von 43 % errechnen.

**Diese mittleren Kenndaten wurden für die Berechnung der Zielstandardabweichung herangezogen, die zur Information angegeben ist.**

### 3.7 z-Score

Der z-Score wird herangezogen zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Labore. Er besagt um welches Vielfache der Zielstandardabweichung (σ<sub>pt</sub>) das Ergebnis (x<sub>i</sub>) des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert (x<sub>pt</sub>) 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<sub>pt</sub>) 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  $\geq 10$  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 ( $\sigma_{pt}$ ) 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  $\sigma_{pt}'$  definiert.

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

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

Zu Warn- und Eingriffssignalen siehe 3.7.1.

### 3.9 Variationskoeffizient ( $VK_R$ )

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

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

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

### 3.10 Quotient $S^*/\sigma_{pt}$

In Anlehnung an den **HorRat-Wert** kann die Bewertung einer Laborvergleichsuntersuchung als aussagekräftig gelten, wenn der Quotient von robuster Standardabweichung  $S^*$  und Zielstandardabweichung  $\sigma_{pt}$  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:

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

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

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

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

**4.1 Sudan I (C.I. 12055) in µg/kg****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

<b>Kenndaten</b>	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	27200
Median	25600
<b>Robuster Mittelwert (<math>X_{pt}</math>)</b>	<b>25300</b>
<b>Robuste Standardabweichung (<math>S^*</math>)</b>	<b>3430</b>
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )	4030
Variationskoeffizient ( $VK_r$ )	14,3%
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )	9340
Variationskoeffizient ( $VK_R$ )	33,3%
<i>Zielkenndaten:</i>	
<b>Zielstandardabweichung <math>\sigma_{pt}</math></b>	<b>2490</b>
Zielstandardabweichung (zur Information)	10700
<b>Untere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>20400</b>
<b>Obere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>30300</b>
Quotient $S^*/\sigma_{pt}$	1,4
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	1290
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,52
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	82%

**Anmerkungen zu den Kenndaten:**

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die angegebene Zielstandardabweichung „zur Information“ wurde aus Werten aus Erkenntnissen (alte LVU's) berechnet, siehe 3.6.3.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient  $S^*/\sigma_{pt}$  lag deutlich unter 2,0. Der Variationskoeffizient (bezüglich der Wiederhol-Standardabweichung,  $VK_r$ ) liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Der Quotient  $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$  ist mit 0,52 als erhöht zu beurteilen.

82 % der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

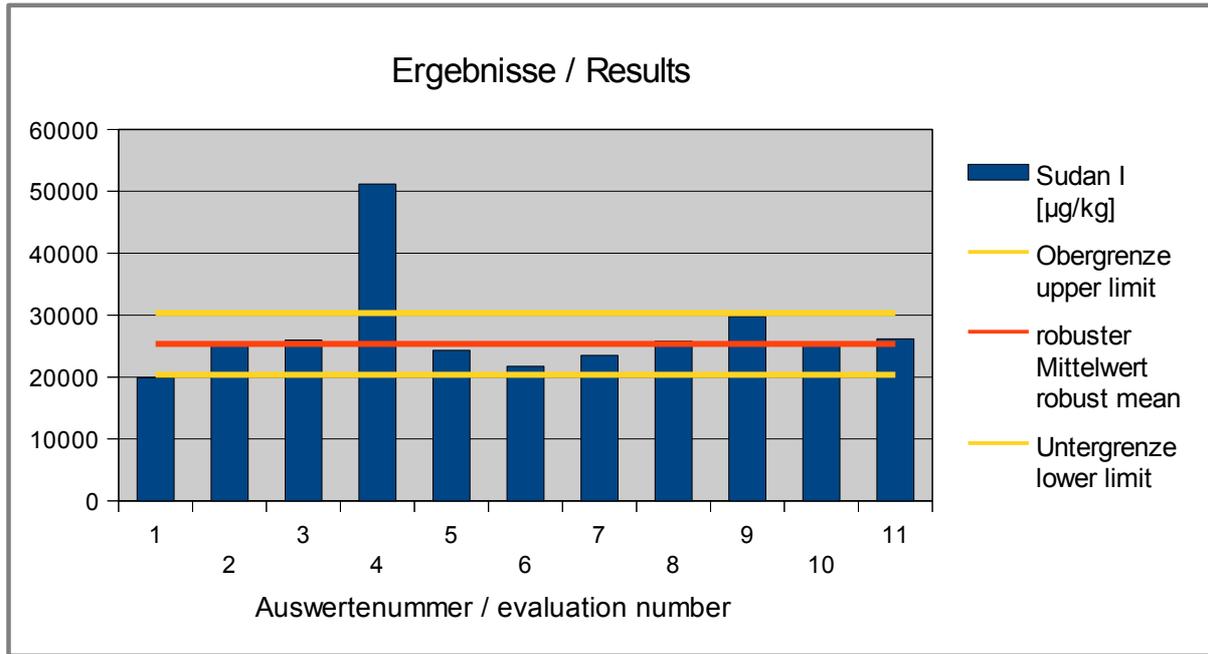


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse Sudan I / Results Sudan I

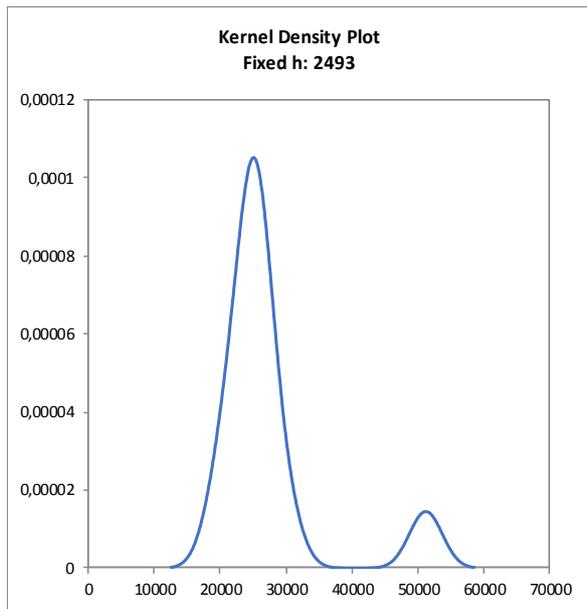


Abb. / Fig. 2:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit  $h = \sigma_{pt}$  von  $X_{pt} = 2493 \mu\text{g/kg}$ )

Kernel density plot of results (with  $h = \sigma_{pt}$  of  $X_{pt} = 2493 \mu\text{g/kg}$ )

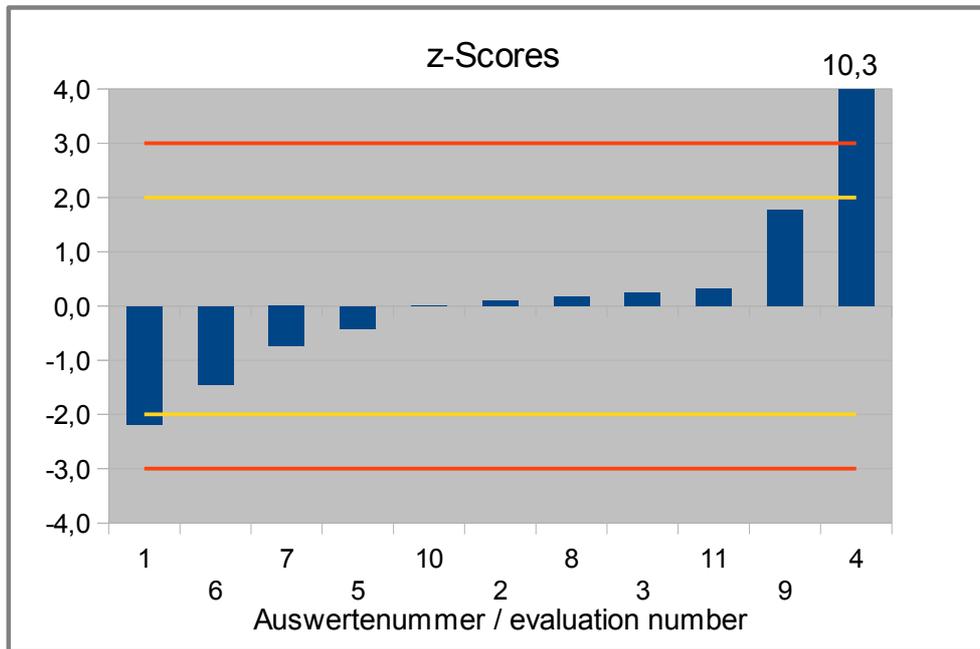
Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak bei 50000 µg/kg, der auf das Teilnehmerergebnis Nr. 4 (Ausreißer) zurückgeht.

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

Auswertenummer Evaluation number	Sudan I [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	Abweichung [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] Deviation [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	z-Score ( $\sigma_{pt}$ )	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	19900	-5450	-2,2	-0,51	
2	25600	229	0,092	0,021	
3	26000*	601	0,24	0,056	
4	51200	25800	10,3	2,4	Ausreißer/ outlier
5	24300	-1050	-0,42	-0,10	
6	21700	-3630	-1,5	-0,34	
7	23500	-1850	-0,74	-0,17	
8	25800	407	0,16	0,038	
9	29800	4430	1,8	0,41	
10	25600	34,5	0,014	0,003	
11	26200	819	0,33	0,076	

\* Mittelwert von DLA berechnet



**Abb. / Fig. 3:** Z-Scores Sudan I

**4.2 Sudan II (C.I. 12140) in µg/kg**

**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

<b>Kenndaten</b>	
Anzahl der Messergebnisse	3*
Anzahl der Ausreißer	
Mittelwert	12,6
Median	12,0
<b>Robuster Mittelwert (<math>X_{pt}</math>)</b>	<b>12,6</b>
<b>Robuste Standardabweichung (<math>S^*</math>)</b>	<b>5,11</b>
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	
Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )	
Variationskoeffizient ( $VK_r$ )	
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )	
Variationskoeffizient ( $VK_R$ )	
<i>Zielkenndaten:</i>	
<b>Zielstandardabweichung <math>\sigma_{pt}</math></b>	
Zielstandardabweichung (zur Information)	
<b>Untere Grenze des Zielbereichs</b>	
<b>Obere Grenze des Zielbereichs</b>	
Quotient $S^*/\sigma_{pt}$	
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	
Ergebnisse im Zielbereich	
Prozent im Zielbereich	

\* Berechnung ohne Nr. 2

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die statistische Auswertung erfolgt nicht, da keine 7 Werte vorlagen.

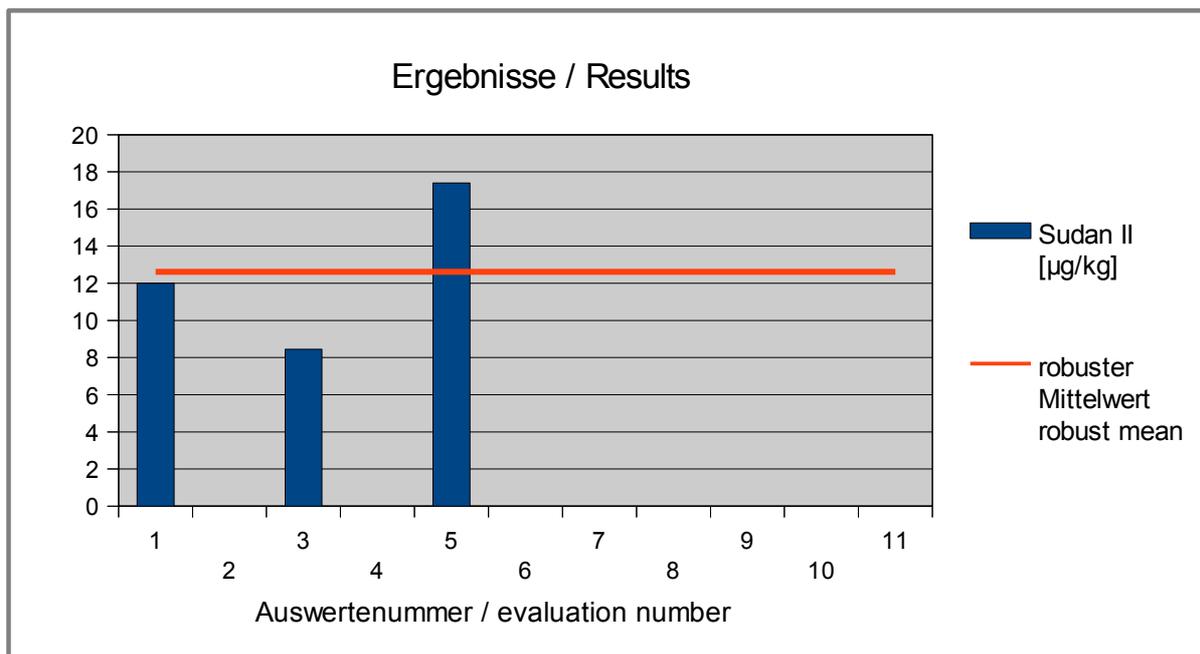


Abb. / Fig. 4: Ergebnisse Sudan II / Results Sudan II

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

Auswertenummer Evaluation number	Sudan II [µg/kg]	Abweichung [µg/kg] Deviation [µg/kg]	z-Score (σ <sub>pt</sub> )	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	12,0	-0,62			
2	2460	2450			
3	8,45*	-4,17			
4	< NWG				
5	17,4	4,78			
6	n.b.				
7	< 2000				
8	n.n.				
9					
10					
11					

\* Mittelwert von DLA berechnet

**4.3 Sudan III (C.I. 26100) in µg/kg****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

<b>Kenndaten</b>	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	591
Median	442
<b>Robuster Mittelwert (<math>X_{pt}</math>)</b>	<b>539</b>
<b>Robuste Standardabweichung (<math>S^*</math>)</b>	<b>210</b>
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )	46
Variationskoeffizient ( $VK_r$ )	7,4%
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )	338
Variationskoeffizient ( $VK_R$ )	53,6%
<b>Zielkenndaten:</b>	
<b>Zielstandardabweichung <math>\sigma_{pt}'</math></b>	<b>133</b>
Zielstandardabweichung (zur Information)	228
<b>Untere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>274</b>
<b>Obere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>804</b>
Quotient $S^*/\sigma_{pt}'$	1,6
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	92,8
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,70
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	88%

**Anmerkungen zu den Kenndaten:**

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Es wurde jeweils unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Die angegebene Zielstandardabweichung „zur Information“ wurde aus Werten aus Erkenntnissen (alte LVU's) berechnet, siehe 3.6.3.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität. Der Quotient  $S^*/\sigma_{pt}'$  lag unter 2,0. Der Variationskoeffizient (bezüglich der Wiederhol-Standardabweichung,  $VK_r$ ) liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Der Quotient  $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$  ist mit 0,70 als erhöht zu beurteilen.

88 % der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

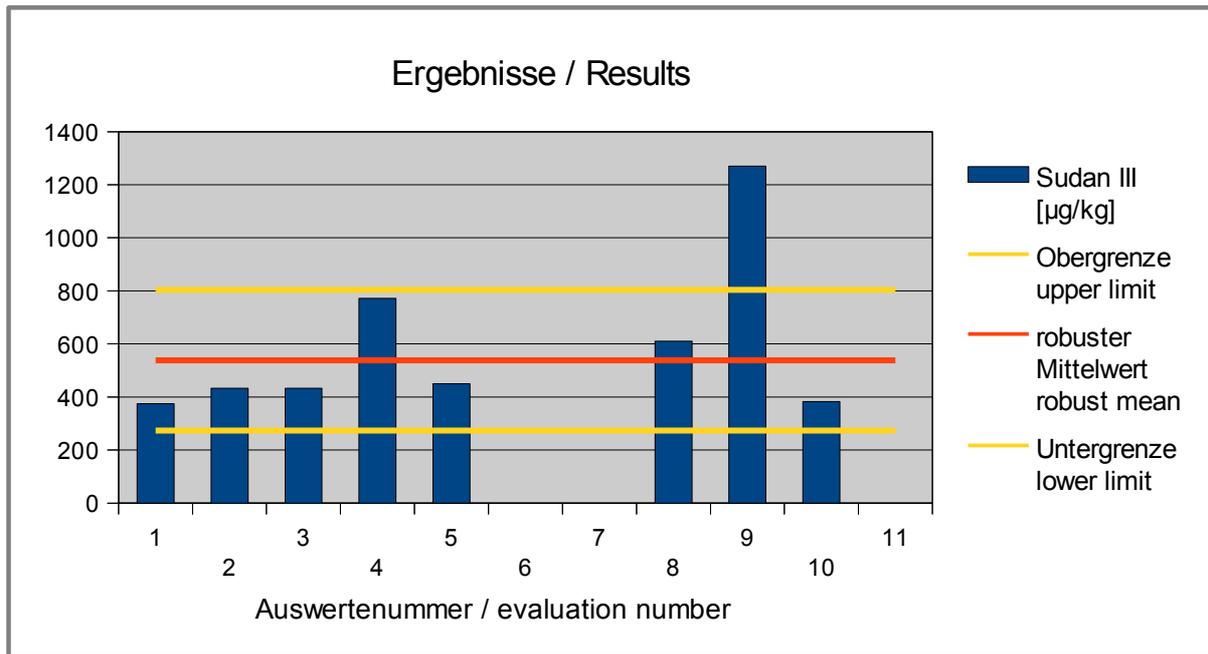


Abb. / Fig. 5: Ergebnisse Sudan III / Results Sudan III

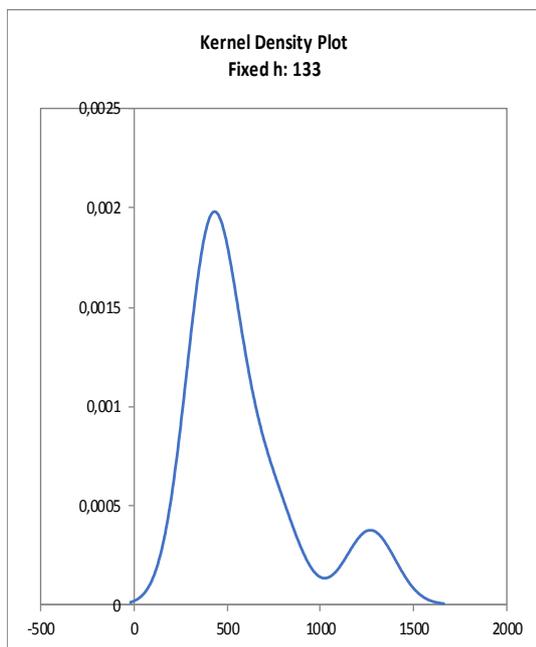


Abb. / Fig. 6:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit  $h = \sigma_{pt}$  von  $X_{pt} = 133 \mu\text{g/kg}$ )

Kernel density plot of results (with  $h = \sigma_{pt}$  of  $X_{pt} = 133 \mu\text{g/kg}$ )

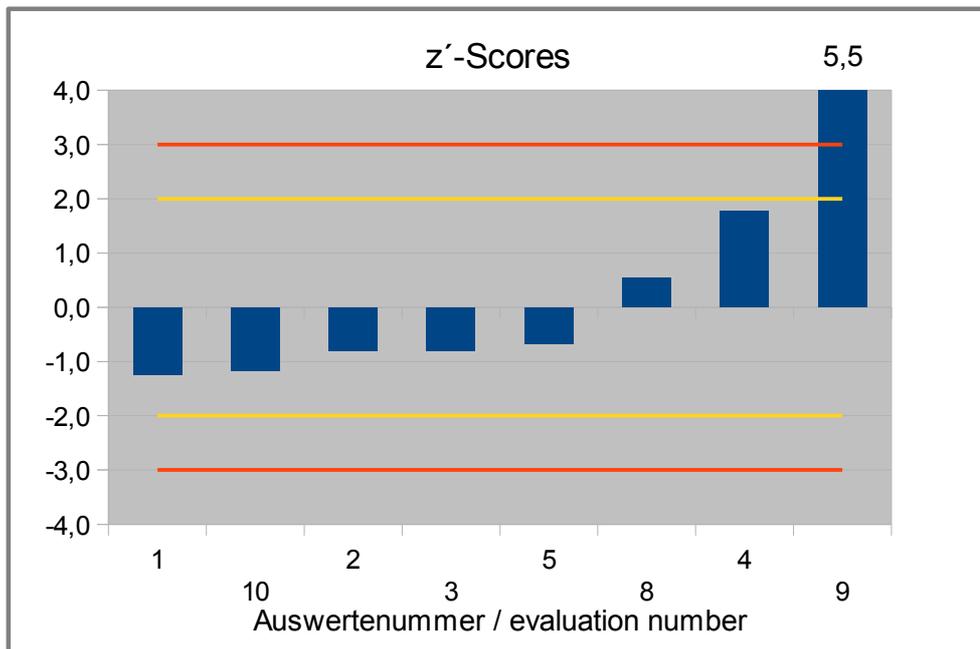
Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak bei 1270 µg/kg, der auf das Teilnehmerergebnis Nr. 9 (Ausreißer) zurückgeht.

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

Auswertenummer Evaluation number	Sudan III [µg/kg]	Abweichung [µg/kg] Deviation [µg/kg]	z'-Score (σ <sub>pt'</sub> )	z'-Score (Info)	Hinweis Remark
1	375	-164	-1,2	-0,72	
2	433	-106	-0,80	-0,46	
3	433*	-106	-0,80	-0,46	
4	772	233	1,8	1,0	
5	450	-88,7	-0,67	-0,39	
6	n.b.				
7	< 2000				
8	610	71,3	0,54	0,31	
9	1270	732	5,5	3,2	Ausreisser / Outlier
10	383	-156	-1,18	-0,68	
11					

\* Mittelwert von DLA berechnet



**Abb. / Fig. 7:** Z'-Scores Sudan III

**4.4 Sudan IV (C.I. 26105) in µg/kg**

**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

<b>Kenndaten</b>	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	3930
Median	3570
<b>Robuster Mittelwert (<math>X_{pt}</math>)</b>	<b>3920</b>
<b>Robuste Standardabweichung (<math>S^*</math>)</b>	<b>2140</b>
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung ( $S_r$ )	1280
Variationskoeffizient ( $VK_r$ )	31,3%
Vergleichsstandardabweichung ( $S_R$ )	2210
Variationskoeffizient ( $VK_R$ )	54,3%
<i>Zielkenndaten:</i>	
<b>Zielstandardabweichung <math>\sigma_{pt}</math></b>	<b>1070</b>
Zielstandardabweichung (zur Information)	1660
<b>Untere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>1770</b>
<b>Obere Grenze des Zielbereichs</b>	<b>6070</b>
Quotient $S^*/\sigma_{pt}$	2,0
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	945
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,88
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	75%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Es wurde jeweils unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet. Die angegebene Zielstandardabweichung „zur Information“ wurde aus Werten aus Erkenntnissen (alte LVU's) berechnet, siehe 3.6.3.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität. Der Quotient  $S^*/\sigma_{pt}$  lag bei 2,0. Der Variationskoeffizient (bezüglich der Wiederhol-Standardabweichung,  $VK_r$ ) liegt im oberen Bereich der vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Der Quotient  $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$  ist mit 0,88 als erhöht zu beurteilen.

75 % der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

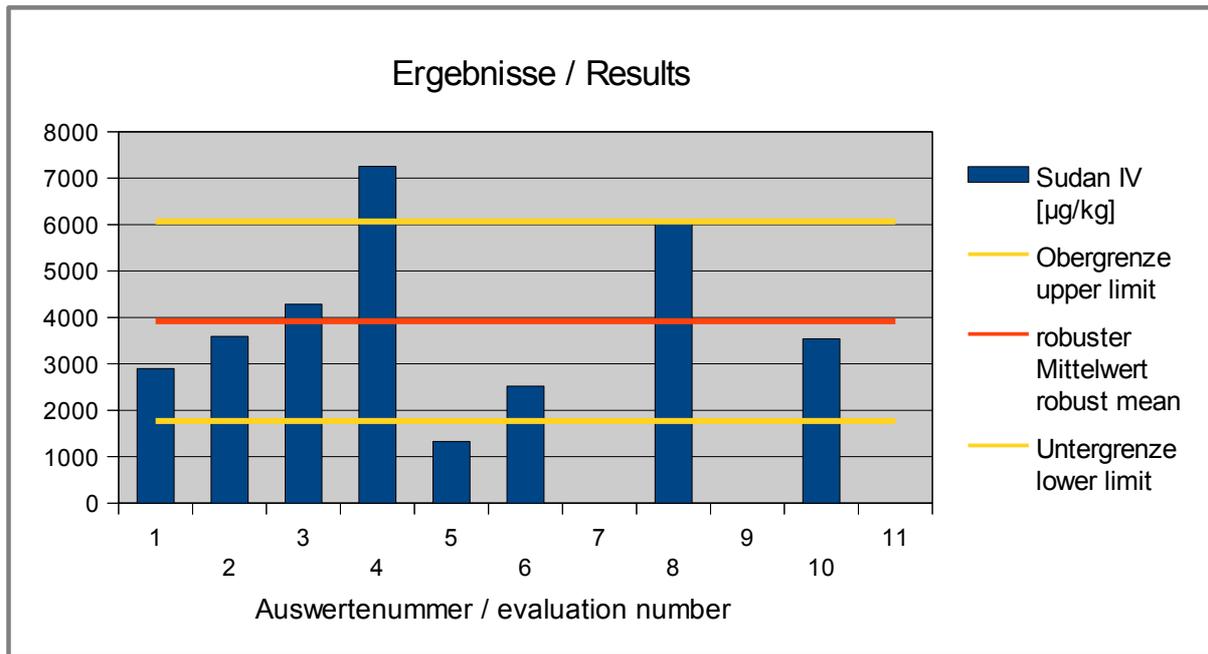


Abb. / Fig. 8: Ergebnisse Sudan IV / Results Sudan IV

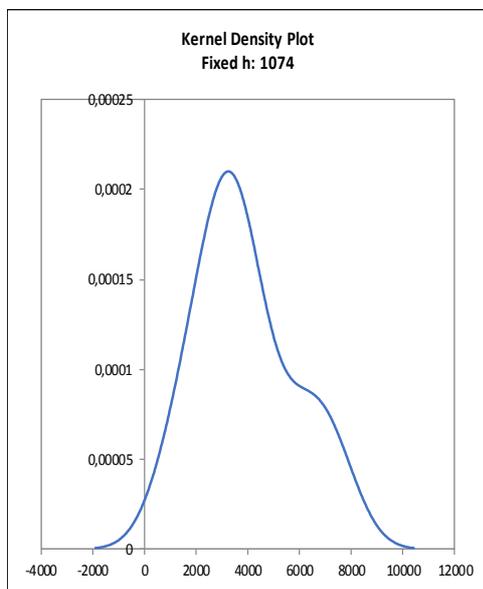


Abb. / Fig. 9:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit  $h = \sigma_{pt}$  von  $X_{pt} = 1074 \mu\text{g/kg}$ )

Kernel density plot of results (with  $h = \sigma_{pt}$  of  $X_{pt} = 1074 \mu\text{g/kg}$ )

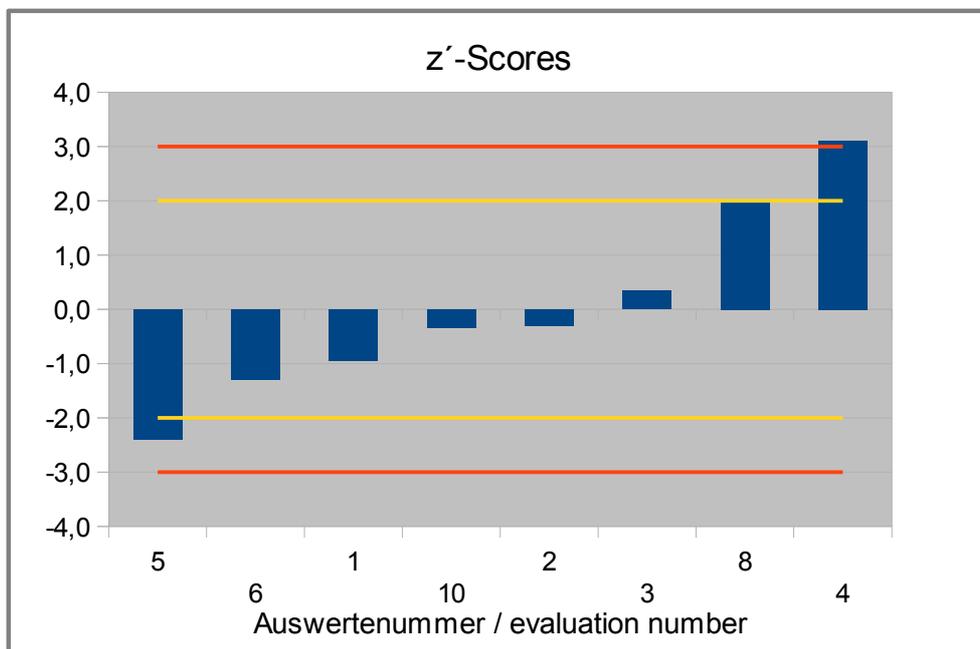
Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einer Schulter bei 7000 µg/kg.

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

Auswertenummer	Sudan IV [µg/kg]	Abweichung [µg/kg]	z'-Score (σ <sub>pt</sub> )	z'-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [µg/kg]			Remark
1	2900	-1020	-0,95	-0,61	
2	3590	-326	-0,30	-0,20	
3	4280*	366	0,34	0,22	
4	7250	3330	3,1	2,0	
5	1330	-2590	-2,4	-1,6	
6	2520	-1400	-1,3	-0,84	
7					
8	6050	2130	2,0	1,3	
9					
10	3540*	-377	-0,35	-0,23	

\* Mittelwert von DLA berechnet



**Abb. / Fig. 10:** z'-Scores Sudan IV

**5. Dokumentation**

**5.1 Angaben der Teilnehmer**

**5.1.1 Primärdaten**

**5.1.1.1 Sudan I**

Teilnehmer/ participant	Datum der Analyse/ date of the analysis	DLA Nr. Probe A/ sample A	DLA Nr. Probe B/ sample B	Ergebnis/ result	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Wiederfin- dungsrate/ recovery
				µg/kg	µg/kg	µg/kg	In %
1		11	86	19900			
2	04.01.17	13	26	25578	25777	25378	100
3	12.01.17	28	56	25950*	26750	25150	100
4	11.01.17	16	31	51153	53288	49018	91
5	15.12.16	27	58	24300	21600	27000	80
6	11.01.17	44	53	21720	21110	22320	-
7	04.01.17	19	76	23500	23600	23400	ohne WFR!
8	22.12.16	14	66	25756	18024,7	33497,5	
9	14.12.16	50	35	29782	28870	29800	98,5
10		1	48	25383	25805, 25315, 25294	25440, 25295, 25150	0,928
11	22.12.16	5	72	26168			

\* Mittelwert von DLA berechnet

**5.1.1.2 Sudan II**

Teilnehmer/ participant	Datum der Analyse/ date of the analysis	DLA Nr. Probe A/ sample A	DLA Nr. Probe B/ sample B	Ergebnis/ result	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Wiederfin- dungsrate/ recovery
				µg/kg	µg/kg	µg/kg	
1		11	86	12			
2	04.01.17	13	26	2467	2377	2556	100
3	12.01.17	28	56	8,45*	9	7,9	100
4	11.01.17	16	31	< NWG	< NWG	< NWG	90
5	15.12.16	27	58	17,4	16,1	18,7	80
6	11.01.17	44	53	n.b.	n.b.	n.b.	-
7	04.01.17	19	76	<2000			ohne WFR!
8	22.12.16	14	66	n.n.	n.n.	n.n.	
9	14.12.16	50	35				
10		1	48				
11		5	72				

\* Mittelwert von DLA berechnet

5.1.1.3 Sudan III

Teilnehmer/ participant	Datum der Analyse/ date of the analysis	DLA Nr. Probe A/ sample A	DLA Nr. Probe B/ sample B	Ergebnis/ result	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Wiederfin- dungsrate/ recovery
				µg/kg	µg/kg	µg/kg	
1		11	86	375			
2	04.01.17	13	26	433	417	449	100
3	12.01.17	28	56	433*	422	444	100
4	11.01.17	16	31	772	808	735	84
5	15.12.16	27	58	450	412	490	80
6	11.01.17	44	53	n.b.	n.b.	n.b.	-
7	04.01.17	19	76	<2000			ohne WFR!
8	22.12.16	14	66	610	570	649,6	
9	14.12.16	50	35	1270	1277	1378	104,5
10		1	48	383	417, 375, 391	370, 369, 374	1,09
11		5	72				

\* Mittelwert von DLA berechnet

5.1.1.4 Sudan IV

Teilnehmer/ participant	Datum der Analyse/ date of the analysis	DLA Nr. Probe A/ sample A	DLA Nr. Probe B/ sample B	Ergebnis/ result	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Wiederfin- dungsrate/ recovery
				µg/kg	µg/kg	µg/kg	
1		11	86	2900			
2	04.01.17	13	26	3591	3554	3628	100
3	12.01.17	28	56	4283*	4270	4295	100
4	11.01.17	16	31	7252	8974	5529	67
5	15.12.16	27	58	1330	1170	1486	80
6	11.01.17	44	53	2520	2660	2380	-
7	04.01.17	19	76	<2000			ohne WFR!
8	22.12.16	14	66	6049	4406,5	7691,1	
9	14.12.16	50	35				
10		1	48	3536,33	3621, 3521, 3536	3481, 3552, 3507	0,909
11		5	72				

\* Mittelwert von DLA berechnet

5.1.1.5 Sudan Red G

Teilnehmer/ participant	Datum der Analyse/ date of the analysis	DLA Nr. Probe A/ sample A	DLA Nr. Probe B/ sample B	Ergebnis/ result	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Wiederfin- dungsrate/ recovery
				µg/kg	µg/kg	µg/kg	
1		11	86	<10			
2	04.01.17	13	26	<100	<100	<100	100
3	-	28	56	n.b.			
4		16	31				
5	15.12.16	27	58	<5	<5	<5	80
6		44	53	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
7		19	76				
8	n.b.	14	66	n.b.			
9	14.12.16	50	35				
10		1	48				
11		5	72				

5.1.1.6 Sudan Red B

Teilnehmer/ participant	Datum der Analyse/ date of the analysis	DLA Nr. Probe A/ sample A	DLA Nr. Probe B/ sample B	Ergebnis/ result	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Wiederfin- dungsrate/ recovery
				µg/kg	µg/kg	µg/kg	
1		11	86				
2	04.01.17	13	26	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3	-	28	56	n.b.			
4		16	31				
5	15.12.16	27	58	1320	1181	1451	80
6		44	53	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
7		19	76				
8	n.b.	14	66	n.b.			
9		50	35				
10		1	48				
11		5	72				

5.1.1.7 Sudan Red 7B

Teilnehmer/ participant	Datum der Analyse/ date of the analysis	DLA Nr. Probe A/ sample A	DLA Nr. Probe B/ sample B	Ergebnis/ result	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Wiederfin- dungsrate/ recovery
				µg/kg	µg/kg	µg/kg	
1		11	86	<10			
2	04.01.17	13	26	<100	<100	<100	100
3	12.01.17	28	56	11,5*	12,5	10,4	100
4		16	31				
5	15.12.16	27	58	10	8,7	11,4	80
6	11.01.17	44	53	n.b.	n.b.	n.b.	-
7		19	76				
8	22.12.16	14	66	n.n.	n.n.	n.n.	
9	14.12.16	50	35				
10		1	48				
11		5	72				

\* Mittelwert von DLA berechnet

5.1.1.8 Sudan Orange

Teilnehmer/ participant	Datum der Analyse/ date of the analysis	DLA Nr. Probe A/ sample A	DLA Nr. Probe B/ sample B	Ergebnis/ result	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Wiederfin- dungsrate/ recovery
				µg/kg	µg/kg	µg/kg	
1		11	86	<10			
2	04.01.17	13	26	<100	<100	<100	100
3	-	28	56	n.b.			
4		16	31				
5	15.12.16	27	58	<5	<5	<5	80
6	11.01.17	44	53	n.n.	n.n.	n.n.	-
7		19	76				
8	n.b.	14	66	n.b.			
9	14.12.16	50	35				
10		1	48				
11		5	72				

## 5.1.1.9 Weitere Farbstoffe: Auramin O

Teilnehmer/ participant	Datum der Analyse/ date of the analysis	DLA Nr. Probe A/ sample A	DLA Nr. Probe B/ sample B	Ergebnis/ result	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Wiederfin- dungsrate/ recovery
				µg/kg	µg/kg	µg/kg	
8		14	66	n.n.	n.n.		

## 5.1.2 Analytische Methoden

### 5.1.2.1 Sudan I

Teilnehmer/ participant	Methode/ Method	Extraktion/ Extraction	Probenaufreini- gung/ Clean up	Trenn- methode/ Separation method	Detektion/ Detection	Standard material/ Calibration material	Konzentration und Alter der Standard- lösungen/ Concentration and age of calibration solutions	Referenz material/ Reference material	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ Recovery with same matrix	Methode ist akkreditiert/ Method is accredited	Sonstige Hinweise/ Further remarks
1		Quechers		LC	MSMS					Nein	
2	PDA Methode für Sudanfarbstoffe	Ultraschallbad	keine	HPLC C 18	UV	Sudan I	0.3mg/100mL	Sigma	n.a.	nein	
3	Haus-Methode	Acetonitrile	keine Reinigung	keine	LC-MS/MS	Dr.Ehrens- torfer	1,5,10,25,50,100 ng/ml	keine	Ja	ja	
4	Bestimmung von Sudanfarbstoffen mittels LC-MS/MS	Ethylacetat	Verdünnung mit ACN	LC	MS/MS	Fa. TCI/Fa. Sigma- Aldrich	0,5-100 ng/ml 30.12.2016	-	ja	ja	-
5	0034-LC				LCMSMS				nein	Nein	
6	WIN-VM-003	MeOH/acetone	keine	HPLC C18	MS/MS	Sigma	10-600 ppb/ 8 Monate	Sigma	-	ja	
7	HPLC-DAD	Acetonitril/ Wasser 70/30	Filtration	HPLC RP-18	DAD	Sigma	0,1-5 mg/l			ja	Wiedrfindung <u>nicht</u> berücksichtigt!
8	Extraktion mit Ethylacetat	Ethylacetat	zentrifugieren	LC	MSMS	Sigma- Aldrich	nicht älter als 6 Monate	nein	nein	nein	Standardaddition
9	Extraktion mit THF; analysiert mit HPLC mit UV-Vis Detektion	THF	Filtration mit 0.45 µm PTFE	HPLC	UV-Vis	gekaufte STDs	50 µg/mL Stammlösung 12-12-2016	Haus- Methode	Ja	ja	
10	Die Proben wurden homogenisiert, dreimal aufgearbeitet und mittels ESI-LC-MSMS analysiert.	Extraktionsmit- tel: Acetonitril	Zugabe von NaCl, Extrakt einfrieren	HPLC, C18- Säule	MSMS		1-50 ng/mL	Deute- rierte Standards	Ja	nein	
11	lipophile Azofarbstoffe mittels HPLC		SPE	HPLC	DAD				Ja	Nein	

### 5.1.2.1 Sudan II

Teilnehmer/ participant	Methode/ Method	Extraktion/ Extraction	Probenaufreini- gung/ Clean up	Trenn- methode/ Separation method	Detektion/ Detection	Standard material/ Calibration material	Konzentration und Alter der Standard- lösungen/ Concentration and age of calibration solutions	Referenz material/ Reference material	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ Recovery with same matrix	Methode ist akkreditiert/ Method is accredited	Sonstige Hinweise/ Further remarks
1		Quechers		LC	MSMS					Nein	
2	PDA Methode für Sudanfarbstoffe	Ultraschallbad	keine	HPLC C 18	UV	Sudan II	0.3mg/100mL	Sigma	n.a.	nein	
3	Haus-Methode	Acetonitrile	keine Reinigung	keine	LC-MS/MS	Dr. Ehrens- torfer	1, 5, 10, 25, 50, 100 ng/ml	keine	Ja	ja	
4	Bestimmung von Sudanfarbstoffen mittels LC-MS/MS	Ethylacetat	Verdünnung mit ACN	LC	MS/MS	Fa. TCI/Fa. Sigma- Aldrich	0,5-100 ng/ml 30.12.2016	-	ja	ja	NWG = 150 µg/kg
5	0034-LC				LCMSMS				nein	Nein	
6	WIN-VM-003	MeOH/acetone	keine	HPLC C18	MS/MS	Sigma	10-600 ppb/ 8 Monate	Sigma	-	ja	
7	HPLC-DAD	Acetonitril/ Wasser 70/30	Filtration	HPLC RP-18	DAD	Sigma	0,1-5 mg/l			ja	Wiederfindung <u>nicht</u> berücksichtigt!
8	Extraktion mit Ethylacetat	Ethylacetat	zentrifugieren	LC	MSMS	Alfa Aerstar	nicht älter als 6 Monate	nein	nein	nein	Standardaddition
9											
10											
11											

### 5.1.2.3 Sudan III

Teilnehmer/ participant	Methode/ Method	Extraktion/ Extraction	Probenaufreini- gung/ Clean up	Trenn- methode/ Separation method	Detektion/ Detection	Standard material/ Calibration material	Konzentration und Alter der Standard- lösungen/ Concentration and age of calibration solutions	Referenz material/ Reference material	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ Recovery with same matrix	Methode ist akkreditiert/ Method is accredited	Sonstige Hinweise/ Further remarks
1		Quechers		LC	MSMS					Nein	
2	PDA Methode für Sudanfarbstoffe	Ultraschallbad	keine	HPLC C 18	UV	Sudan III	0.3mg/100mL	Sigma	n.a.	nein	
3	Haus-Methode	Acetonitrile	keine Reinigung	keine	LC-MS/MS	Dr.Ehrens- torfer	1,5,10,25,50,100 ng/ml	keine	Ja	ja	
4	Bestimmung von Sudanfarbstoffen mittels LC-MS/MS	Ethylacetat	Verdünnung mit ACN	LC	MS/MS	Fa. TCI/Fa. Sigma- Aldrich	0,5-100 ng/ml 30.12.2016	-	ja	ja	-
5	0034-LC				LCMSMS				nein	Nein	
6	WIN-VM-003	MeOH/acetone	keine	HPLC C18	MS/MS	Sigma	10-600 ppb/ 8 Monate	Sigma	-	ja	
7	HPLC-DAD	Acetonitril/ Wasser 70/30	Filtration	HPLC RP-18	DAD	Sigma	0,1-5 mg/l			ja	Wiederfindung <u>nicht</u> berücksichtigt!
8	Extraktion mit Ethylacetat	Ethylacetat	zentrifugieren	LC	MSMS	Alfa Aerstar	nicht älter als 6 Monate	nein	nein	nein	Standardaddition
9	Extraktion mit THF; analysiert mit HPLC mit UV-Vis Detektion	THF	Filtration mit 0.45 µm PTFE	HPLC	UV-Vis	gekaufte STDs	50 µg/mL Stammlösung 12-12-2016	Haus- Methode	Ja	ja	
10	Die Proben wurden homogenisiert, dreimal aufgearbeitet und mittels ESI-LC-MSMS analysiert.	Extraktionsmit- tel: Acetonitril	Zugabe von NaCl, Extrakt einfrieren	HPLC, C18- Säule	MSMS		1-50 ng/mL	Deute- rierte Standards	Ja	nein	
11											

### 5.1.2.4 Sudan IV

Teilnehmer/ participant	Methode/ Method	Extraktion/ Extraction	Probenaufreini- gung/ Clean up	Trenn- methode/ Separation method	Detektion/ Detection	Standard material/ Calibration material	Konzentration und Alter der Standard- lösungen/ Concentration and age of calibration solutions	Referenz material/ Reference material	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ Recovery with same matrix	Methode ist akkreditiert/ Method is accredited	Sonstige Hinweise/ Further remarks
1		Quechers		LC	MSMS					Nein	Sudan IV und Sudan Red B kann nicht getrennt werden.
2	PDA Methode für Sudanfarbstoffe	Ultraschallbad	keine	HPLC C 18	UV	Sudan IV	0.3mg/100mL	Sigma	n.a.	nein	
3	Haus-Methode	Acetonitril	keine Reinigung	keine	LC-MS/MS	Dr.Ehrens- torfer	1,5,10,25,50,100 ng/ml	keine	Ja	ja	
4	Bestimmung von Sudanfarbstoffen mittels LC-MS/MS	Ethylacetat	Verdünnung mit ACN	LC	MS/MS	Fa. TCI/Fa. Sigma- Aldrich	0,5-100 ng/ml 30.12.2016	-	ja	ja	-
5	0034-LC				LCMSMS				nein	Nein	
6	WIN-VM-003	MeOH/aceton e	keine	HPLC C18	MS/MS	Sigma	10-600 ppb/ 8 Monate	Sigma	-	ja	
7	HPLC-DAD	Acetonitril / Wasser 70/30	Filtration	HPLC RP-18	DAD	Sigma	0,1-5 mg/l			ja	Wiedrfindung nicht berücksichtigt!
8	Extraktion mit Ethylacetat	Ethylacetat	zentrifugieren	LC	MSMS	Sigma- Aldrich	nicht älter als 6 Monate	nein	nein	nein	Standardaddition
9											
10	Die Proben wurden homogenisiert, dreimal aufgearbeitet und mittels ESI-LC-MSMS analysiert.	Extraktions mittel: Acetonitril	Zugabe von NaCl, Extrakt einfrieren	HPLC, C18- Säule	MSMS		1-50 ng/mL	Deute- rierte Standards	Ja	nein	
11											

### 5.1.2.5 Sudan Red G

Teilnehmer/ participant	Methode/ Method	Extraktion/ Extraction	Probenaufreini- gung/ Clean up	Trenn- methode/ Separation method	Detektion/ Detection	Standard material/ Calibration material	Konzentration und Alter der Standard- lösungen/ Concentration and age of calibration solutions	Referenz material/ Reference material	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ Recovery with same matrix	Methode ist akkreditiert/ Method is accredited	Sonstige Hinweise/ Further remarks
1		Quechers		LC	MSMS					Nein	
2	PDA Methode für Sudanfarbstoffe	Ultraschall bad	keine	HPLC C 18	UV	Sudan Red G	0.3mg/100mL	Sigma	n.a.	nein	
3											
4											-
5	0034-LC				LCMSMS				nein	Nein	
6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Sudan Red G nicht im Test.
7											
8											
9											
10											
11											

### 5.1.2.6 Sudan Red B

Teilnehmer/ participant	Methode/ Method	Extraktion/ Extraction	Probenaufreini- gung/ Clean up	Trenn- methode/ Separation method	Detektion/ Detection	Standard material/ Calibration material	Konzentration und Alter der Standard- lösungen/ Concentration and age of calibration solutions	Referenz material/ Reference material	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ Recovery with same matrix	Methode ist akkreditiert/ Method is accredited	Sonstige Hinweise/ Further remarks
1											
2											
3											
4											-
5	0034-LC				LCMSMS				nein	Nein	
6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	Sudan Red G nicht im Test.
7											
8											
9											
10											
11											

### 5.1.2.7 Sudan Red 7B

Teilnehmer/ participant	Methode/ Method	Extraktion/ Extraction	Probenaufreini- gung/ Clean up	Trenn- methode/ Separation method	Detektion/ Detection	Standard material/ Calibration material	Konzentration und Alter der Standard- lösungen/ Concentration and age of calibration solutions	Referenz material/ Reference material	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ Recovery with same matrix	Methode ist akkreditiert/ Method is accredited	Sonstige Hinweise/ Further remarks
1		Quechers		LC	MSMS					Nein	
2	PDA Methode für Sudanfarbstoffe	Ultraschallbad	keine	HPLC C 18	UV	Sudan Red 7b	0.3mg/100mL	Sigma	n.a.	nein	
3											
4											
5	0034-LC				LCMSMS				nein	Nein	
6	WIN-VM-003	MeOH/acetone	keine	HPLC C18	MS/MS	Sigma	10-600 ppb/ 8 Monate	Sigma	-	Nein	Sudan Red 7B (C.I. 26050)?
7											
8	Extraktion mit Ethylacetat	Ethylacetat	zentrifugieren	LC	MSMS	Sigma- Aldrich	nicht älter als 6 Monate	nein	nein	nein	Standardaddition
9											
10											
11											

### 5.1.2.8 Sudan Orange

Teilnehmer/ participant	Methode/ Method	Extraktion/ Extraction	Probenaufreini- gung/ Clean up	Trenn- methode/ Separation method	Detektion/ Detection	Standard material/ Calibration material	Konzentration und Alter der Standard- lösungen/ Concentration and age of calibration solutions	Referenz material/ Reference material	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ Recovery with same matrix	Methode ist akkreditiert/ Method is accredited	Sonstige Hinweise/ Further remarks
1		Quechers		LC	MSMS					Nein	
2	PDA Methode für Sudanfarbstoffe	Ultraschallbad	keine	HPLC C 18	UV	Sudan Orange G	0.3mg/100mL	Sigma	n.a.	nein	
3											
4											
5	0034-LC				LCMSMS				nein	Nein	
6	WIN-VM-003	MeOH/acetone	keine	HPLC C18	MS/MS	Sigma	10-600 ppb/ 8 Monate	Sigma	-	Nein	
7											
8											
9											
10											
11											

### 5.1.2.9 Auramin O

Teilnehmer/ participant	Methode/ Method	Extraktion/ Extraction	Probenaufreini- gung/ Clean up	Trenn- methode/ Separation method	Detektion/ Detection	Standard material/ Calibration material	Konzentration und Alter der Standard- lösungen/ Concentration and age of calibration solutions	Referenz material/ Reference material	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ Recovery with same matrix	Methode ist akkreditiert/ Method is accredited	Sonstige Hinweise/ Further remarks
8	Extraktion mit Ethylacetat	Ethylacetat	zentrifugieren	LC	MSMS	Sigma- Aldrich	nicht älter als 6 Monate	nein	nein	nein	Standardaddition

**5.2 Homogenität**

**5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung**

Die Homogenität der Mischung wurde vor dem Abpacken in einer 10-fach Untersuchung (Microtracer-Analyse) überprüft.

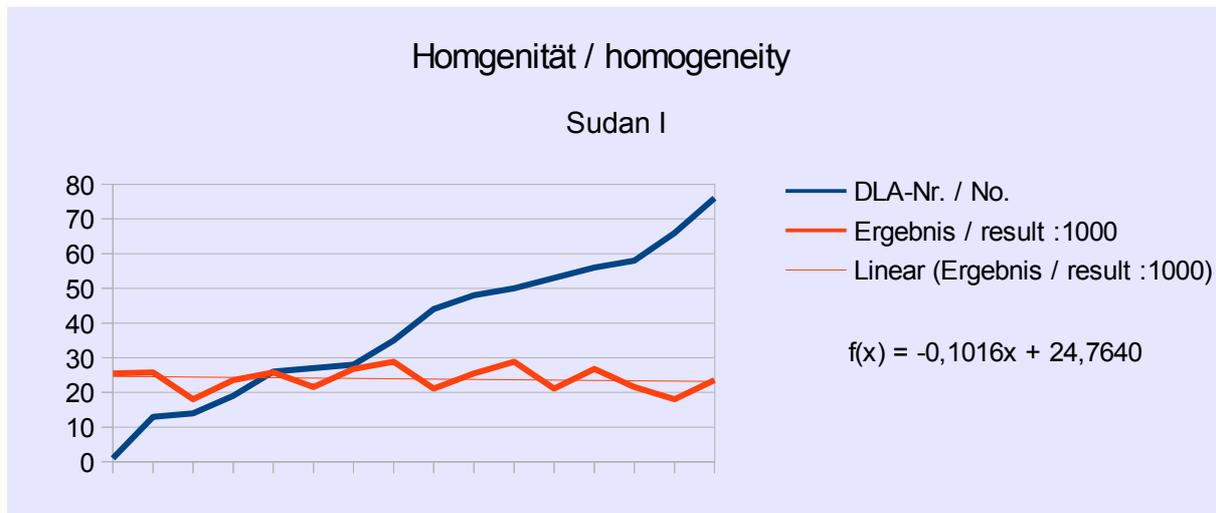
<b>Microtracer Homogenitätstest</b>			
<b>DLA 30-2016</b>			
Gewicht Gesamtprobe	1,000	kg	
Microtracer	FSS-rot lake		
Teilchengröße	75 – 300	µm	
Gewicht pro Partikel	2,0	µg	
Tracerzugabe	23,5	mg/kg	
<b>Analysenergebnisse:</b>			
Probe	Einwaage [g]	Partikel Anzahl	Partikel [mg/kg]
1	8,25	94	22,8
2	8,99	98	21,8
3	9,9	106	21,4
4	8,03	99	24,7
5	8,52	83	19,5
6	9,00	87	19,3
7	10,04	111	22,1
8	9,04	107	23,7
9	9,06	95	21,0
10	8,83	95	21,5
<b>Poisson-Verteilung</b>			
Probenanzahl	10		
Freiheitsgrad	9		
Mittelwert	97,6	Partikel	
Standardabweichung	7,49	Partikel	
$\chi^2$ (CHI-Quadrat)	5,17		
<b>Wahrscheinlichkeit</b>	<b>82</b>	%	
Wiederfindungsrate	93	%	
<b>Normalverteilung</b>			
Probenanzahl	10		
Mittelwert	21,8	mg/kg	
Standardabweichung	1,67	mg/kg	
rel. Standardabweichung	7,7	%	
Horwitz Standardabweichung	10,1	%	
<b>HorRat-Wert</b>	<b>0,8</b>		
Wiederfindungsrate	93	%	

**5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse**

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

<b>Sudan I</b>			
Zielstandardabweichung $\sigma_{pt}$	2490		$\mu\text{g}/\text{kg}$
Probennummern	1 - 76*		
Anzahl der Proben	16		
Steigung	-102		
Trendlinienbereich	24764	-	23132 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Abweichung Trendlinie	23948	$\pm$	816 $\mu\text{g}/\text{kg}$
<b>Prozent von <math>\sigma_{pt}</math></b>	32,8	%	

\* Ohne Nr. 16 und 31.



**Abb./Fig. 11:**

Trendfunktion Probennummern vs. Ergebnisse  
 trend line function sample number vs. results

## 6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer/ participant	Ort/ town	Land/ country
		Deutschland
		CANADA
		Deutschland
		Deutschland
		SCHWEIZ
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		FRANKREICH
		Deutschland
		NIEDERLANDE
		INDIEN
		SÜDAFRIKA
		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. Entwicklung einer Aufarbeitungsmethode zur Bestimmung von Sudan- und Azofarbstoffen in Fleischerzeugnissen mittels LC-MS bzw. HPLC-UV, Kleinhenz, Silvia und Gertrud Eigner (2007) Mitteilungsblatt der Fleischforschung Kulmbach 46, Nr. 175, 21-26

**DLA 30/2016 - Sudanfarbstoffe in Gewürzpulver**

Von den 14 Teilnehmern haben drei Teilnehmer keine Ergebnisse eingereicht. Die übrigen 11 Teilnehmer haben fristgerecht mindestens ein Ergebnis eingereicht. Die Auswertung von Sudan I in Gewürzpulver erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz. Die Farbstoffe Sudan III und IV wurden *zusätzlich unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z'-Score ausgewertet*.

Es lagen für Sudan I 82% der Teilnehmer im Zielbereich, für Sudan III 88% im Zielbereich und für Sudan IV lagen 75% im Zielbereich. Details sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

3 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Schweiz, Frankreich, Niederlande) und 3 Teilnehmer kam aus dem außer-europäischen Ausland (Kanada, Indien, Südafrika).