

Proficiency Tests

DLA

food
cosmetics
consumer goods
www.dla-lvu.de

Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA 39/2016

Lebensmittel-Zutat:

Ethanol in Marzipan

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

proficiency-testing@dla-lvu.de 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>	DLA - Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR Gesellschafter: Dr. Gerhard Wichmann und Dr. Matthias Besler Waldemar-Bonsels-Weg 170, 22926 Ahrensburg, Germany Tel. ++49(0)171-1954375 Fax. ++49(0)4102-9944976 eMail. proficiency-testing@dla-lvu.de
<i>EP-Nummer</i> <i>PT-Number</i>	DLA 39/2016
<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 : 25.02.17
<i>EP-Bericht Freigabe</i> <i>PT-Report Authorization</i>	Dr. Matthias Besler (Technischer Leiter / Technical Manager) - <i>gezeichnet / signed M. Besler</i> Dr. Gerhard Wichmann (QM-Beauftragter / Quality Manager) - <i>gezeichnet / signed G. Wichmann</i> Datum / Date: 26. Februar 2017
<i>Unteraufträge</i> <i>Subcontractors</i>	Die Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern wird von DLA im Unterauftrag vergeben. The analysis of the content, homogeneity and stability of PT-parameters are subcontracted by DLA.

Inhalt

1. Einleitung.....	4
2. Durchführung.....	4
2.1 Untersuchungsmaterial.....	4
2.1.1 Homogenität.....	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.....	11
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	12
3.10 Quotient S^*/opt	12
3.11 Standardunsicherheit.....	13
4. Ergebnisse.....	14
4.1 Ethanol in g/100 g.....	15
5. Dokumentation.....	18
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	18
5.1.1 Primärdaten.....	18
5.1.2 Analytische Methoden.....	19
5.2 Homogenität.....	20
5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung.....	20
5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse.....	21
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	22
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	23

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 ein handelsübliches Lebensmittel aus einer Fertigpackung (Marzipan-Praline mit Zartbitter Schokolade und Marzipanfüllung) einer Produktion, das als deklarierte Zutat Ethanol enthält.

Laut Zutatenliste setzt sich das Lebensmittel folgendermaßen zusammen:

Mandeln, Zucker, Kakaomasse, Kakaobutter, Vollmilchpulver, Invertzuckersirup, Emulgator: Soja-Lecithine, Vanille-Extrakt, Alkohol; als Schokoladen-Anteil wird 29 % angegeben.

Jeweils zwei Pralinen wurden zusammen in einem PE-Beutel unter Vakuum eingeschweißt. Die Portionen wurden chronologisch nummeriert.

Gehaltsbestimmungen von Ethanol wurde in von Voruntersuchungen des Materials durchgeführt.

Das Material wurde auf Homogenität überprüft.

2.1.1 Homogenität

Der Ethanol-Gehalt wurde vor dem Einschweißen der Proben zur Überprüfung der Homogenität in 10 unterschiedlichen Proben im Marzipan-Anteil mittels enzymatischem UV-Test gemäß ASU § 64 LFGB L 40.00-12 bestimmt. Mit einer Standardabweichung von 2,2 % kann die Homogenität als hinreichend gesichert angesehen werden, siehe unter Dokumentation.

Der Variationskoeffizient aus der **Wiederholstandardabweichung** ($VK_r/ 6,4\%$) wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Der Variationskoeffizient VK_r ist vergleichbar mit den Präzisionsdaten der ASU § 64 LFGB L 40.00-12 (s. 3.6.2) (vgl. Tab. 1).

Desweiteren wurde die Homogenität anhand der **Trendlinien-Funktion der Teilnehmerergebnisse für die chronologisch abgepackten Einzel-Proben** charakterisiert. Die maximale Abweichung der Trendlinie vom Mittelwert lag für Ethanol im Bereich von 30 % der Zielstandardabweichung σ_{pt} (s. 5.2 Homogenität) und ist als ausreichend zu beurteilen.

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 Lagerung der unter Vakuum eingeschweißten Proben in gasdichter Folie zeigen bei einer Temperatur von -18°C eine gute Haltbarkeit der Probe (Verderb) und des Gehalts an Ethanol. Das Proben-Material ist somit bei Tiefkühl-Lagerung (-18°C) stabil gegenüber mikrobiellem Verderb und Verlust an Untersuchungs-Parameter.

2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jeden Teilnehmer wurden in der 50. Kalenderwoche 2016 zwei identische Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 27. Januar 2017.

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

Bei den beiden Mustern handelt es sich um gleiche Proben Marzipan (mit Schokoladen-Überzug), die es Ihnen ermöglichen eine vollständige Doppelbestimmung durchzuführen. **Der Ethanol-Gehalt ist im Marzipan-Anteil zu bestimmen.** Die Methode ist freigestellt.

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 kam der abschließend als Mittelwert der nummerierten Proben angegebenen Gehalt des Analyts. 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, allgemeine Hinweise zur Methode und die Angabe, ob es sich um eine akkreditierte Methode handelt.

Alle 14 Teilnehmer haben fristgerecht mindestens ein Ergebnis abgegeben. Ein Teilnehmer hat die Ergebnisse für die Proben A und B getrennt abgegeben, da sich die Beschaffenheit der Proben augenscheinlich unterschieden. Diese Ergebnisse wurden gesondert ausgewertet und die Teilnehmernummer mit dem Suffix a bzw. b erweitert.

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 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 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 Stellen 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.

Zur Bewertung der Ergebnisse für Ethanol wurde in der vorliegenden LVU die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.6.1) verwendet. Aufgrund der erhöhten Variabilität wurden die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Standardabweichung mittels z'-Score ausgewertet. Ursache für die relativ große Variabilität könnte in der Verwendung unterschiedlicher Methoden (Enzymatische Verfahren, GC/MS, GC/FID) liegen.

Zur Information wird zusätzlich die Zielstandardabweichung, berechnet aus Werten eines Versuchs zur Präzision, angegeben (siehe 3.6.2/ Tabelle 1).

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

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

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

Die in Tabelle 1 angegebenen relativen Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relativen Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) wurden in Ringversuchen mittels der angegebenen Methoden ermittelt.

Die dort gekennzeichnete resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} wurde zur Information zusätzlich bei den Kennzahlen angegebenen.

Tabelle 1: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [16]

Parameter	Matrix	Mittelwert (g/100g)	RSD_r	RSD_R	σ_{pt} (g/100g)	Methode/Literatur
Ethanol	Honig	0,00046	10,8%	13,2%	0,072	Enzymatisch/16
Ethanol	Honig	0,0035	2,4%	5,8%	0,037	Enzymatisch/16
Ethanol	Honig	0,0151	1,9%	7,8%	0,051 ¹	Enzymatisch/16

¹ in der Auswertung (s. 4.1) verwendeter Wert

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.

3.7 z-Score

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

Die Berechnung erfolgt nach:

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

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

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

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

3.7.1 Warn- und Eingriffssignale

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

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

3.8 z'-Score

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

Die Berechnung erfolgt nach:

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

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

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

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

Zu Warn- und Eingriffssignalen siehe 3.7.1.

3.9 Variationskoeffizient (VK_R)

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

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

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

3.10 Quotient S^*/σ_{pt}

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

3.11 Standardunsicherheit

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

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

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

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

4. Ergebnisse

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

In der oberen Tabelle sind die Kenndaten aufgeführt:

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

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

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

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

4.1 Ethanol in g/100 g**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	15
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,659
Median	0,677
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,667
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,112
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	14
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0424
Variationskoeffizient (VK_r)	6,4%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,129
Variationskoeffizient (VK_R)	19,6%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,0460
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0513
Untere Grenze des Zielbereichs	0,575
Obere Grenze des Zielbereichs	0,759
Quotient S^*/σ_{pt}'	2,4
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0362
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,79
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	60%

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 zur Präzision berechnet, siehe 3.6.2.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag über 2,0. Der Variationskoeffizient (bezüglich der Wiederhol-Standardabweichung, VK_r) liegt im Bereich der vorliegenden Präzisionsdaten (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$ ist mit 0,79 als erhöht zu beurteilen.

60 % der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

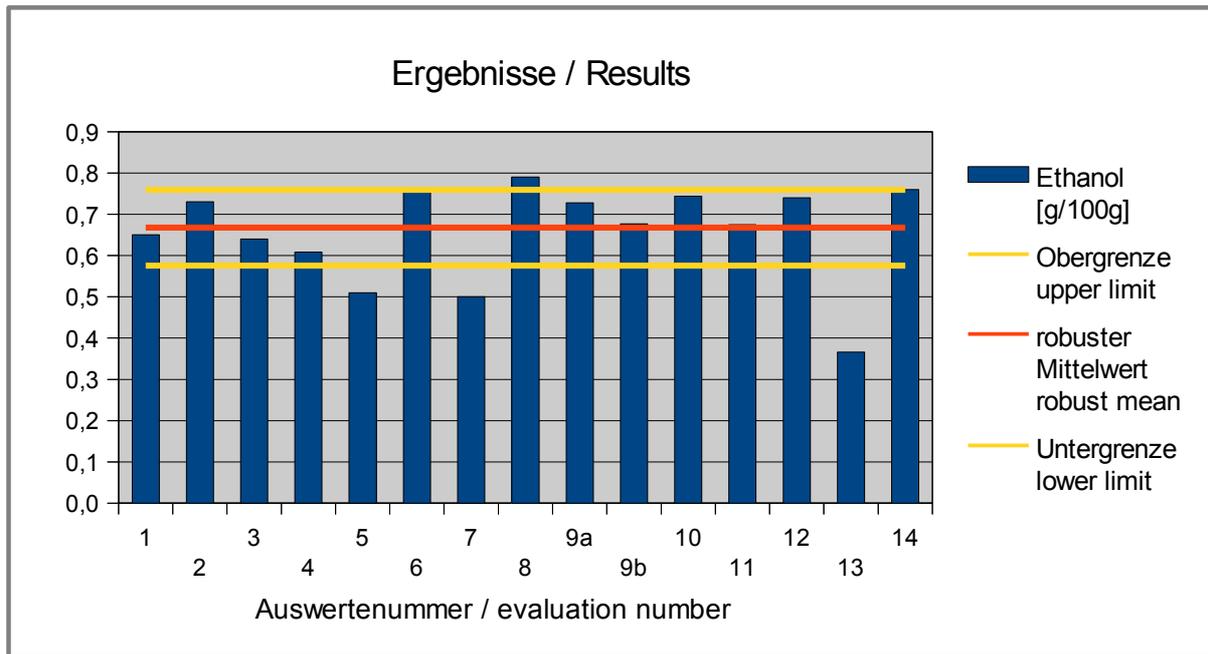


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse Ethanol/ Results Ethanol

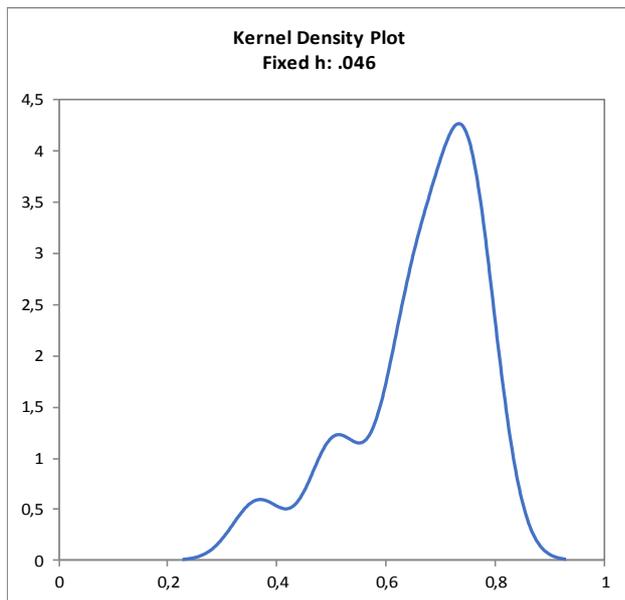


Abb. / Fig. 2:

Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = \sigma_{pt}$ von $X_{pt} = 0,046$ g/100g)

Kernel density plot of results (with $h = \sigma_{pt}$ of $X_{pt} = 0,046$ g/100g)

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit zwei Nebenpeaks bei 0,37 g/100g und 0,5 g/100g.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Ethanol [g/100g]	Abweichung [µg/kg]	z'-Score (σ _{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [µg/kg]			Remark
1	0,650	-0,0174	-0,38	-0,34	
2	0,730	0,0626	1,4	1,2	
3	0,640	-0,0274	-0,60	-0,53	
4	0,608*	-0,0594	-1,3	-1,2	
5	0,510	-0,157	-3,4	-3,1	
6	0,760	0,0926	2,0	1,8	
7	0,495	-0,167	-3,6	-3,3	
8	0,790	0,123	2,7	2,4	
9a	0,728	0,0606	1,3	1,2	
9b	0,677	0,00958	0,21	0,19	
10	0,744	0,0766	1,7	1,5	
11	0,675**	0,00758	0,16	0,15	
12	0,740	0,0726	1,6	1,4	
13	0,366*	-0,301	-6,6	-5,9	
14	0,760	0,0926	2,0	1,8	

* Von DLA Umgerechnet von Gesamtprobe auf Marzipan-Anteil
 ** Mittelwert von DLA berechnet

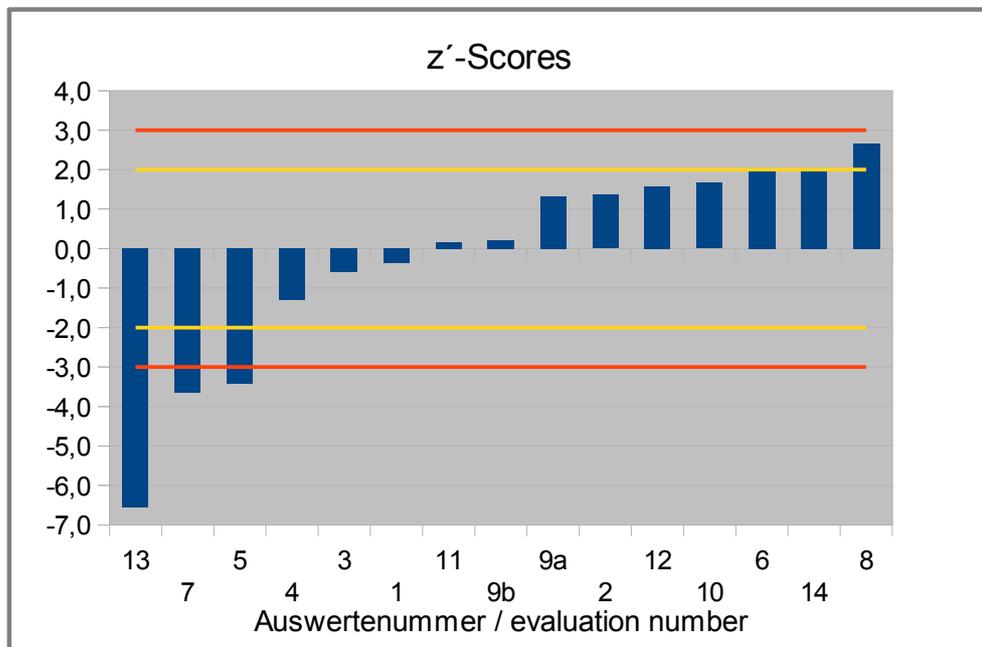


Abb. / Fig. 3: z'-Scores Ethanol

5. Dokumentation

5.1 Angaben der Teilnehmer

5.1.1 Primärdaten

5.1.1.1 Ethanol

Teilnehmer/ participant	Ergebnis/ result	DLA-Nr Probe A/ sammel A	DLA-Nr Probe B/ sample B	Datum der Analyse/ date of the analysis	Ergebnis A/ result A	Ergebnis B/ result B	Bestimmungs- grenze/ Limit of determina- tion	Inkl. Wiederfind ung/ incl. recovery	Wiederfin- dungsrate/ recovery	Wiederfindung mit gleicher Matrix/ recovery with the same matrix
	g/100g			Tag/Monat	g/100g	g/100g	g/100g	ja / nein	in %	ja / nein
1	0,65			25.01.17						
2	0,73	4	50	18.01.17	0,72	0,73	0,01	nein	n.b.	nein
3	0,64	17	63	29.12.16	0,60	0,68	0,0005	nein		nein
4	0,432* ¹	46	69	14.12.16	0,420+ 0,458	0,39+ 0,458	10 mg/kg	nein	nein	
5	0,51	43	67	22.12.16	0,46	0,56	0,02	nein	nein	nein
6	0,76	15	66	12.01.17	0,75	0,77	0,01	nein		
7	0,50	18	30	12.01.17	0,50	0,49	0,05	nein	95,8	nein
8	0,79	24	35	16.12.16	0,78	0,80	0,07	ja	99,45	nein
9a	0,728* ³	10		10.01.17	0,728		0,05	nein	90-110	ja
9b	0,677* ³		54	10.01.17		0,677	0,05	nein	90-110	ja
10	0,744	7	38	03.01.17	0,698	0,789	0,01	nein	102	nein
11	0,675* ²	20	41	06.01.17	0,62	0,73	<10 mg/100g	nein		
12	0,740	29	62	19.12.16	0,726	0,746				
13	0,26* ¹	11	60	14.12.2016/ 29.12.2016	0,26	0,25	0,02	ja	99,9	nein
14	0,76	6	51	15.12.16	0,74	0,77		ja	98,5	nein

*1 Werte angegeben bezogen auf die Gesamtprobe (zur Auswertung von DLA umgerechnet mit bekannten Schokoladenanteil von 29%)

*2 Mittelwert von DLA berechnet

*3 Werte nicht gemittelt da optische Beschaffenheit von Probe A und Probe B unterschiedlich

5.1.2 Analytische Methoden

5.1.2.1 Ethanol

Teilnehmer/ Participant	Methode/ Method	Methode ist akkreditiert/ Method is accredited	Sonstige Hinweise/ further remarks
		ja / nein	
1		nein	
2	Restlösemittel nach THV	ja	Schokoladenanteil wurde vor der Einwaage/Analyse entfernt, der Gehalt bezieht sich auf den Marzipananteil (ohne Schokolade)
3	GC/MS	nein	
4	Interne Methode, HS-GC-FID	ja	* pro Gesamtprobe
5	004 MPP Amb061 Rev1 2010	nein	nein
6	enzymatisch	ja	Angabe der Ergebnisse <u>ohne</u> Wiederfindung
7		ja	
8	enzymatisch, analog ASU L36.00-12 (2002-12)	ja	
9a	Enzym. Best. gemäß Methode Nr. 307.1 SLMB	ja	
9b	Enzym. Best. gemäß Methode Nr. 307.1 SLMB	ja	Probe B (54) sehr feuchte Oberfläche
10	GC-FID, interne Methode	ja	
11	nach r-biopharm	ja	
12		nein	
13	Ethanol, enzymatisch (r-biopharm)	ja	Ergebnis Gesamtprobe (Marzipan + Schoko)
14	mittels enzymatischem UV-Test (Megazyme K-ETOH 01/14) bestimmt.	ja	

5.2 Homogenität

5.2.1 Homogenität vor den Verpacken

Die Homogenität wurde vor dem Abpacken in einer 10-fach Untersuchung überprüft.

Probe/ sample	Ethanol		
1	0,74	g/100g	
2	0,79	g/100g	
3	0,78	g/100g	
4	0,78	g/100g	
5	0,79	g/100g	
6	0,80	g/100g	
7	0,80	g/100g	
8	0,81	g/100g	
9	0,80	g/100g	
10	0,89	g/100g	
Rob. Mittelwert/ Rob. Mean	0,794		
Rob. Standardabw./ Rob. Standard deviation	0,0178	2,2	%

5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse

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

Ethanol	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0460 g/100g
Probennummern	1 - 69
Anzahl der Proben	26
Steigung	-0,00100
Trendlinienbereich	0,667 - 0,641 g/100g
Abweichung Trendlinie	0,654 ± 0,013 g/100g
Prozent von σ_{pt}	28,3 %

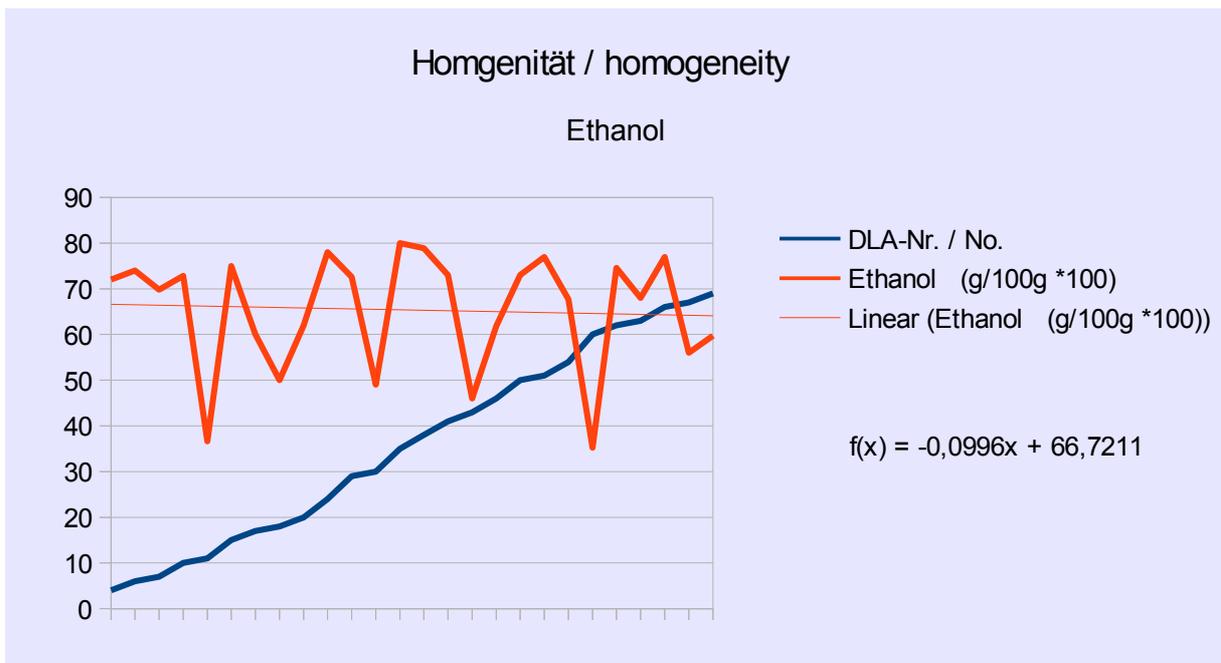


Abb./Fig. 4:
Trendfunktion Probennummern vs. Ergebnisse
trend line function sample number vs. results

6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer/ Participant	Ort/ Town	Land/ Country
		ITALIEN
		Deutschland
		GROSSBRITANNIEN
		NIEDERLANDE
		FRANKREICH
		THAILAND
		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 L 40.00-12 Untersuchung von Honig. Bestimmung des Gehaltes an Ethanol; enzymatisches Verfahren, nach DIN 10762; September 2006
17. ASU § 64 LFGB L 36.00-13 Bestimmung von Ethanol in Bier mit geringem Alkoholgehalt; Dezember 1992

DLA 39/2016 - Ethanol in Marzipan

Von den 14 Teilnehmern haben alle ein Ergebnis fristgerecht eingereicht. Die Auswertung von Ethanol in Marzipan erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz und zusätzlich unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z' -Score.

Es lagen für Ethanol 60% der Teilnehmer im Zielbereich. Details sind dem Auswertebericht zu entnehmen.

4 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Italien, Frankreich, Niederlande, Großbritannien) und 1 Teilnehmer kam aus dem außereuropäischen Ausland (Thailand).