

Proficiency Tests

DLA

food
cosmetics
consumer goods
www.dla-lvu.de

Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA 31/2017

Iod und Fluor in Speisesalz

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>	<p>DLA - Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR Gesellschafter: Dr. Gerhard Wichmann und Dr. Matthias Besler</p> <p>Waldemar-Bonsels-Weg 170, 22926 Ahrensburg, Germany</p> <p>Tel. ++49(0)171-1954375 Fax. ++49(0)4102-9944976 eMail. proficiency-testing@dla-lvu.de</p>
<i>EP-Nummer</i> <i>PT-Number</i>	DLA 31/2017
<i>EP-Koordinator</i> <i>PT-Coordinator</i>	Dr. Gerhard Wichmann
<i>Status des EP-Bericht</i> <i>Status of PT-Report</i>	<p>Abschlussbericht / Final report (23. Oktober 2017)</p> <p>Gültig ist die jeweils letzte Version/Korrektur des Berichts. Sie ersetzt alle vorangegangenen Versionen. Only the latest version/correction of the report is valid. It replaces all preceding versions.</p>
<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: 23. Oktober 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>
<i>Vertraulichkeit</i> <i>Confidentiality</i>	<p>Die Teilnehmerergebnisse sind im EP-Bericht in anonymisierter Form mit Auswertenummern benannt. Daten einzelner Teilnehmer werden ausschließlich nach vorheriger Zustimmung des Teilnehmers an Dritte weitergegeben. Participant result are named anonymously with evaluation numbers in the PT report. Data of individual participants will be passed on to third parties only with prior consent of the participant.</p>

Inhalt

1. Einleitung.....	4
2. Durchführung.....	4
2.1 Untersuchungsmaterial.....	4
2.1.1 Homogenität.....	5
2.1.2 Stabilität.....	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.....	10
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	10
3.6.3 Werte aus Erkenntnissen	11
3.7 z-Score.....	11
3.8 z'-Score.....	12
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	13
3.10 Quotient S*/opt.....	13
3.11 Standardunsicherheit.....	13
4. Ergebnisse.....	14
4.1 Iod in mg/kg.....	15
4.2 Fluor in mg/kg.....	18
5. Dokumentation.....	21
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	21
5.1.1 Primärdaten.....	21
5.1.2 Analytische Methoden.....	23
5.2 Homogenität.....	25
5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung.....	25
5.2.3 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse.....	26
5.3 Informationen zur Eignungsprüfung (EP).....	27
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	28
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	29

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 Speisesalz-Produkten (Tafelsalz, Iodsalz mit Iod und Fluorid und Iodiertes Speisesalz) von Europäischen Anbietern und einem Microtracer-Premix (Weizenmehl, Microtracer-Eisen-Partikel/FSS-rot lake) zur Homogenitätsprüfung.

Die Rohstoffe wurden gesiebt, zusammen gegeben und homogenisiert.

Anschließend wurden die Proben zu Portionen von ca. 200 g in metallisierte PET-Folienbeutel abgefüllt und chronologisch nummeriert.

Tabelle 1: Aus den Angaben der Hersteller (deklarierte Gehalte) berechnete Gehalte an Iod und Fluor:

Parameter	Gehalt pro mg/kg	Rob. Mittelwert LVU 31-2017
Iod	18 mg/kg	18,5 mg/kg
Fluor	248 mg/kg	200 mg/kg

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

2.1.1 Homogenität

Die **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 μm -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 63% ergeben. Die Partikel-Ergebnisse wurden zusätzlich in Konzentrationen umgerechnet, statistisch als Normalverteilung ausgewertet und mit der Standardabweichung nach Horwitz verglichen. Es wurden HorRat-Werte von 0,9 erhalten. Die Ergebnisse der Microtracer-Analyse sind in der Dokumentation angegeben.

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung S_r der Doppelbestimmungen der Teilnehmer** wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Sie liegt für Iod bei 8,3% und für Fluor bei 8,5%. Die Wiederholstandardabweichungen sind somit vergleichbar mit den Präzisionsdaten der jeweiligen genormten Methoden (s. 3.6.2) (vgl. Tab. 3) [16-17]. Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 und 4.2).

Desweiteren wurde die Homogenität anhand der **Trendlinien-Funktion der Teilnehmerergebnisse für die chronologisch abgefüllten Einzel-Proben** charakterisiert. Die maximalen Abweichungen der Trendlinie vom Mittelwert lagen für Iod bei 37 % der Zielstandardabweichungen σ_{pt} (s. 5.2 Homogenität). Abweichungen können daher als akzeptabel betrachtet werden.

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

2.1.2 Stabilität

Die Erfahrungen mit diversen DLA-Referenzmaterialien zeigen bei vergleichbarer Matrix und Wasseraktivität (a_w -Wert $< 0,5$) eine gute Lagerstabilität bezüglich der Haltbarkeit der Probe (mikrobieller Verderb) und des Gehalts an Iod und Fluor. 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 27. Kalenderwoche 2016 zwei Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 1. September 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.

Bitte beachten Sie die beiliegenden Informationen zur Eignungsprüfung. (siehe Dokumentation unter Punkt 5.3 EP-Informationen)

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.

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

Von 14 Teilnehmern haben 13 Teilnehmer mindestens 1 Ergebnis fristgerecht abgegeben.

3. Auswertung

3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert)

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

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

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

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

Die tatsächlichen Messergebnisse sind anzugeben. Einzelergebnisse die außerhalb des angegebenen Messbereiches eines teilnehmenden Labors liegen (z.B. mit der Angabe > 25 mg/kg oder $< 2,5$ mg/kg) oder die Angabe „0“ werden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt [3].

3.2 Robuste Standardabweichung

Zum Vergleich mit der Zielstandardabweichung σ_{pt} (Standardabweichung für die Eignungsbeurteilung) wird die robuste Standardabweichung (S^*) der eingesandten Ergebnisse verwendet. Die Berechnung erfolgt nach Algorithmus A gemäß Anhang C der ISO 13528 [3].

3.3 Wiederholstandardabweichung

Die Wiederholstandardabweichung S_r basiert auf den laborinternen Standardabweichungen der (ausreißerfreien) Einzelergebnisse der Teilnehmer, die jeweils unter Wiederholbedingungen, d.h. Analysen an derselben Probe von demselben Bearbeiter mit demselben Gerät im gleichen Labor innerhalb kurzer Zeit, ermittelt wurden. Sie charakterisiert die mittlere Streuung der Ergebnisse innerhalb der Laboratorien [3] und wird von DLA als Hinweis für die Homogenität des Untersuchungsmaterials herangezogen.

Sofern die Einzelergebnisse der Teilnehmer vorliegen, erfolgt die Berechnung der Wiederholstandardabweichung S_r , auch als Standardabweichung innerhalb der Laboratorien S_w bezeichnet, nach: [3, 4].

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

3.4 Vergleichsstandabweichung

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

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

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

3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer

Ergebnisse können vorab von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden, wenn offensichtliche grobe Fehler, wie z. B. falsche Einheiten, Dezimalstellen oder Angaben für einen falschen Prüfgegenstand vorliegen [2]. Auch wenn ein Ergebnis z.B. mit einem Faktor >10 deutlich vom Mittelwert abweicht und einen Einfluss auf die robuste Statistik hat, kann ein Ergebnis von der statistischen Auswertung ausgeschlossen werden [3].

Alle Ergebnisse sollen mit mindestens 2 signifikanten Stellen (gültige Ziffern) angegeben werden. Die Angabe von 3 Stellen ist i.d.R. ausreichend.

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

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

3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

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

Sofern ein akzeptabler Quotient S^*/σ_{pt} vorliegt, wird für die Eignungsbeurteilung bevorzugt die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz verwendet, da diese in der Regel für Auswertungen von Laborvergleichsuntersuchungen, bei denen von den Teilnehmern unterschiedliche Analysemethoden eingesetzt werden, geeignet ist. Die Zielstandardabweichung aus der Auswertung von Präzisionsdaten eines Versuchs leitet sich dagegen aus Ringversuchen mit vorgegebener Analysemethode ab.

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

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

Zur Bewertung der Ergebnisse für Iod wurde in der vorliegenden LVU die Zielstandardabweichung der Auswertung eines Versuchs zur Präzision (s. 3.6.2/ Tabelle 2) verwendet. Zur Information wurde zusätzlich die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.6.1) angegeben.

Zur Bewertung der Ergebnisse für Fluor wurde die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.6.1) verwendet. Zusätzlich wurde für Fluor die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.8). Zur Information wurde zusätzlich die Zielstandardabweichung der Auswertung eines Versuchs zur Präzision (s. 3.6.2) angegeben.

3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

Anhand der in zahlreichen LVUs für unterschiedliche Parameter und Analysemethoden erhaltenen statistischen Kenndaten hat Horwitz ein allgemeines Modell für die Schätzung der Vergleichsstandardabweichung σ_R abgeleitet [6]. Später wurde das Modell von Thompson für bestimmte Konzentrationsbereiche modifiziert [10]. Die Vergleichsstandardabweichung σ_R kann als relative Zielstandardabweichung σ_{pt} in % des zugewiesenen Wertes verwendet werden und nach untenstehenden Gleichungen berechnet werden [3]. Dabei wird für die Konzentration c der zugewiesene Wert X_{pt} eingesetzt.

Gleichungen	Konzentrationsbereiche	entspricht
$\sigma_R = 0,22c$	$c < 1,2 \times 10^{-7}$	$< 120 \mu\text{g}/\text{kg}$
$\sigma_R = 0,02c^{0,8495}$	$1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138$	$\geq 120 \mu\text{g}/\text{kg}$
$\sigma_R = 0,01c^{0,5}$	$c > 0,138$	$> 13,8 \text{ g}/100\text{g}$

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

3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

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

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

Die in Tabelle 2 angegebenen relativen Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relativen Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) wurden in Ringversuchen mittels der angegebenen Methoden ermittelt.

Die dort gekennzeichneten resultierenden Zielstandardabweichungen σ_{pt} wurden zur Bewertung der Ergebnisse herangezogen bzw. zur Information zusätzlich bei den Kennzahlen angegebenen.

Tabelle 2: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [16-17]

Parameter	Matrix	Mittelwerte (mg/kg)	RSD_r (%)	RSD_R (%)	σ_{pt} (mg/kg)	Methode / Literatur
Iod	Kabeljaufleisch	4,15	0,7	8,9	1,64	ICP-MS/ 16
Iod	Iod-Salz	19,8	6,4	15	2,64 ¹	ICP-MS/ 16
Iod	Meeresalgen	40,1	0,9	6,2	1,14	ICP-MS/ 16
Fluor	Tee	150	1,76	4,69	9,04	Potentiometrisch/17
Fluor	Tee	113	1,65	9,15	18,2	Potentiometrisch/17
Fluor	Tee	152	1,98	6,14	12,0 ¹	Potentiometrisch/17

¹ in der Auswertung (s. Abschnitt 4) verwendete Werte

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. 3.11). Der z'-Score drückt das Verhältnis der Abweichung des Ergebnisses (x_i) des betreffenden Teilnehmers vom zugewiesenen Wert zur Wurzel aus der Quadratsumme von Zielstandardabweichung (σ_{pt}) und Standardunsicherheit ($U_{(x_{pt})}$) aus [3].

Die Berechnung erfolgt nach:

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

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

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

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

Zu Warn- und Eingriffssignalen siehe 3.7.1.

3.9 Variationskoeffizient (VK_R)

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

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

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^*/σ_{pt}

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

3.11 Standardunsicherheit

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

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

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

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

4. Ergebnisse

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

In der oberen Tabelle sind die Kenndaten aufgeführt:

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

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

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

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

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

4.1 Iod in mg/kg**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	13
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	18,1
Median	18,0
Robuster Mittelwert (X_{pt})	18,5
Robuste Standardabweichung (S^*)	2,60
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	13
Wiederholstandardabweichung (S_r)	1,50
Variationskoeffizient (VK_r)	8,29%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	3,82
Variationskoeffizient (VK_R)	21,2%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	2,64
Zielstandardabweichung (zur Information)	1,90
Untere Grenze des Zielbereichs	13,2
Obere Grenze des Zielbereichs	23,7
Quotient S^*/σ_{pt}	1,0
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,901
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,34
Ergebnisse im Zielbereich	12
Prozent im Zielbereich	92,3%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Zur Bewertung der Ergebnisse wurde in der vorliegenden LVU die Zielstandardabweichung der Auswertung eines Versuchs zur Präzision (s. 3.6.2) verwendet. Zur Information wurde zusätzlich die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.6.1) angegeben.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag bei 1,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung sind als unauffällig zu bewerten.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ (0,34) ist nicht erhöht.

92% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

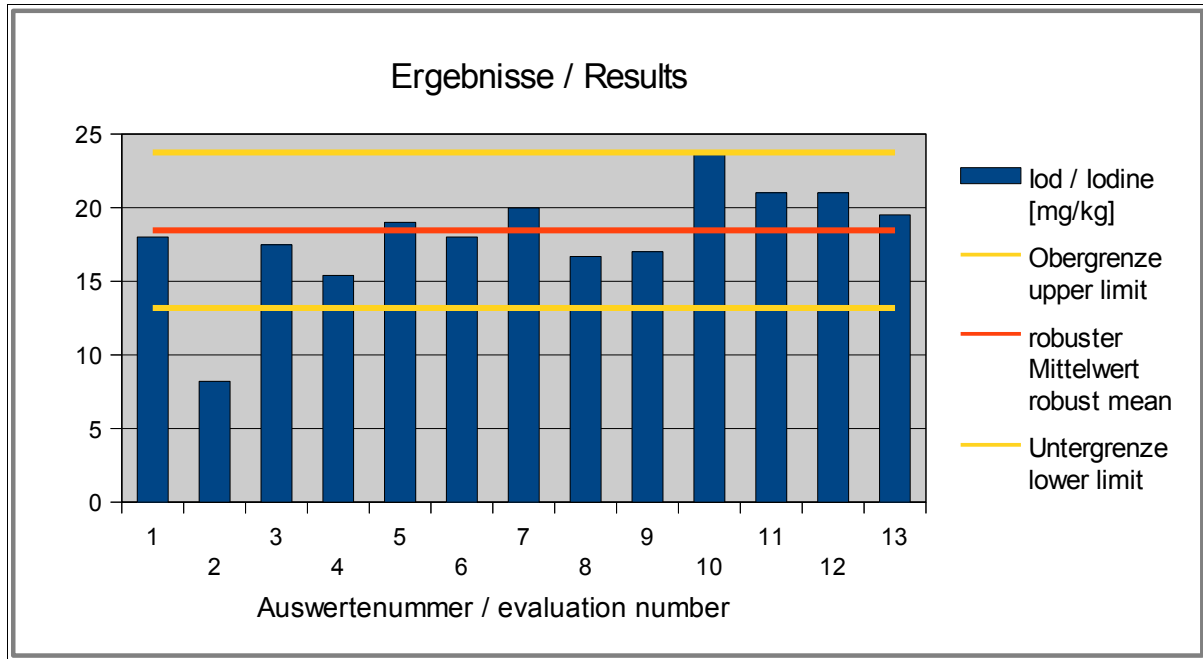


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse Iod / Results iodine

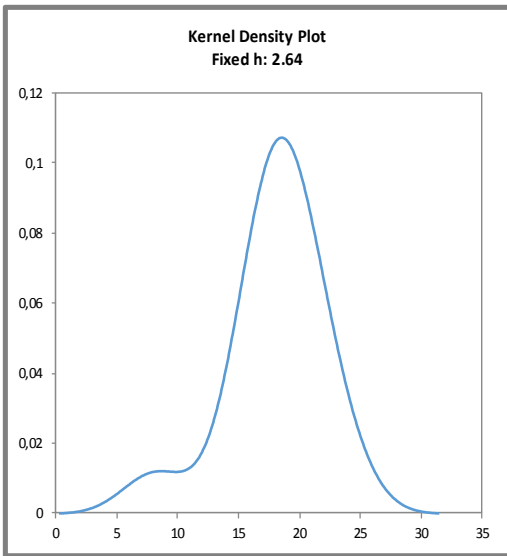


Abb. / Fig. 2:
Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse
(mit $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt})

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak im Bereich von 8 mg/kg, der auf die ein Teilnehmerergebnis außerhalb des Zielbereichs (Ausreißer) zurückgeht.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Iod / Iodine [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	(Info)	Remark
1	18,0	-0,457	-0,17	-0,24	
2	8,20	-10,3	-3,9	-5,4	Ausreisser / Outlier
3	17,5*	-0,977	-0,37	-0,51	
4	15,4	-3,06	-1,2	-1,6	
5	19,0	0,543	0,21	0,29	
6	18,0	-0,457	-0,17	-0,24	
7	20,0	1,52	0,58	0,80	
8	16,7	-1,79	-0,68	-0,94	
9	17,0	-1,46	-0,55	-0,77	
10	23,6	5,14	1,9	2,7	
11	21,0	2,54	1,0	1,34	
12	21,0	2,54	1,0	1,34	
13	19,5	1,04	0,40	0,55	

* Mittelwert berechnet durch DLA

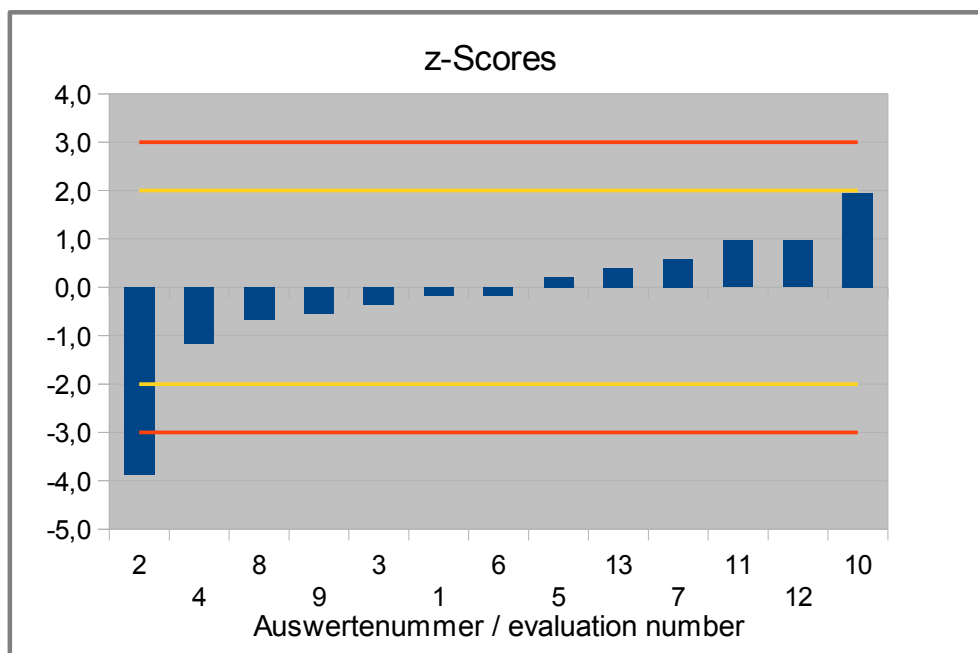


Abb. / Fig. 3: z-Scores Iod / Iodine

4.2 Fluor in mg/kg**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	201
Median	203
Robuster Mittelwert (X_{pt})	200
Robuste Standardabweichung (S^*)	41,9
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	8
Wiederholstandardabweichung (S_r)	16,9
Variationskoeffizient (VK_r)	8,45%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	40,1
Variationskoeffizient (VK_R)	20,0%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	23,5
Zielstandardabweichung (zur Information)	11,9
Untere Grenze des Zielbereichs	153
Obere Grenze des Zielbereichs	247
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,8
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	18,5
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$	0,79
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	75,0%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Aufgrund der erhöhten Variabilität (Quotient S^*/σ_{pt}' lag bei 2,9) wurden die Ergebnisse unter Berücksichtigung der Standardabweichung mittels z'-Score ausgewertet. Zusätzlich wurde zur Information die Zielstandardabweichung nach 3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 49.00-7) berechnet.

Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag unter 2,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung sind als unauffällig zu bewerten.

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}'$ liegt mit 0,79 über 0,3 und ist aufgrund der anderen Kenndaten und der Verwendung unterschiedlicher Bestimmungsmethoden akzeptabel.

75% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

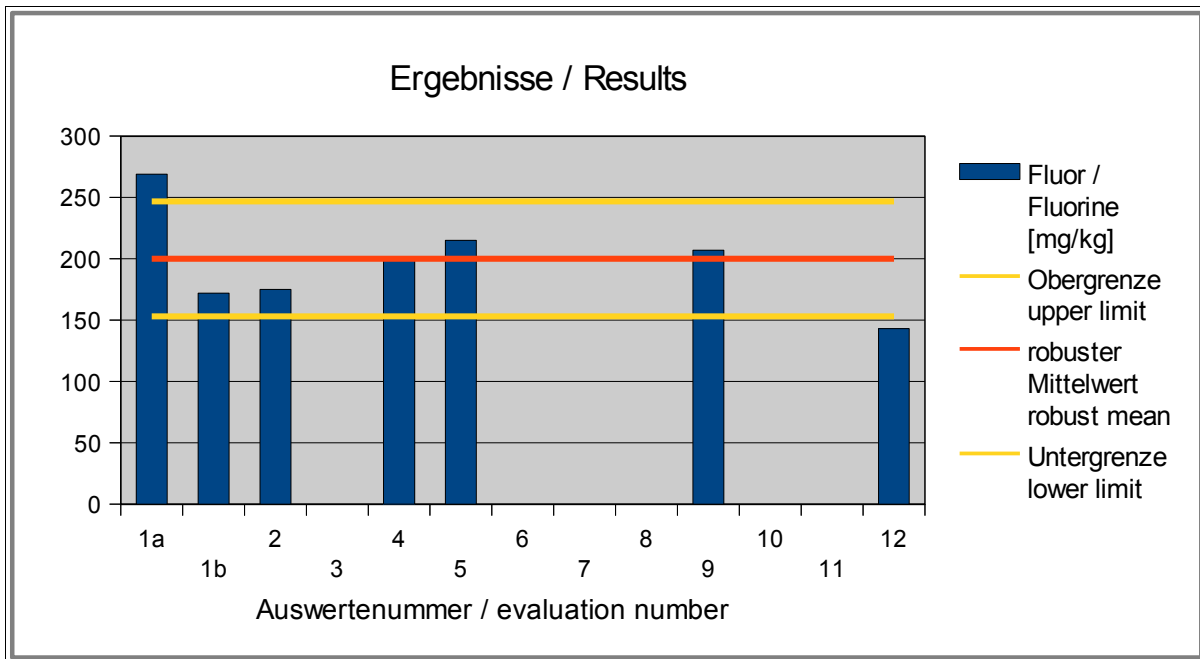


Abb. / Fig. 4: Ergebnisse Fluor / Results fluorine

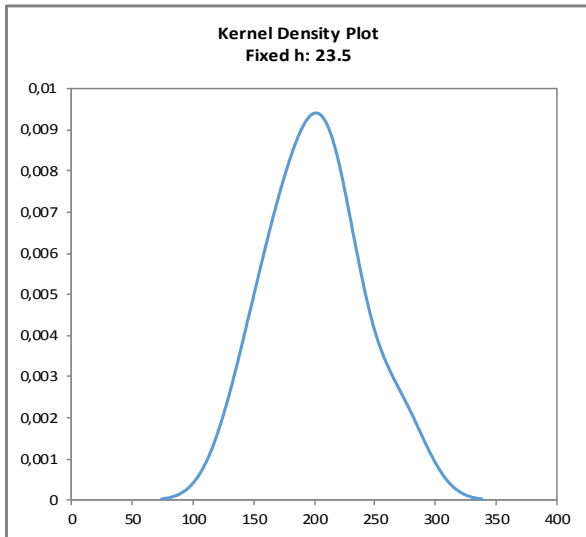


Abb. / Fig. 5:

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

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse mit einer leichten Schulter, die auf ein Teilnehmerergebnis außerhalb des Zielbereichs zurückgehen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Fluor / Fluorine [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z'-Score	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ _{pt})	(Info)	Remark
1a	269	69,0	2,9	5,8	
1b	172	-28,0	-1,2	-2,4	
2	175	-25,0	-1,1	-2,10	
3					
4	199	-0,978	-0,042	-0,082	
5	215	15,0	0,64	1,27	
6					
7					
8					
9	207	7,02	0,30	0,59	
10					
11					
12	143	-57,0	-2,4	-4,80	
13	226	26,0	1,1	2,19	

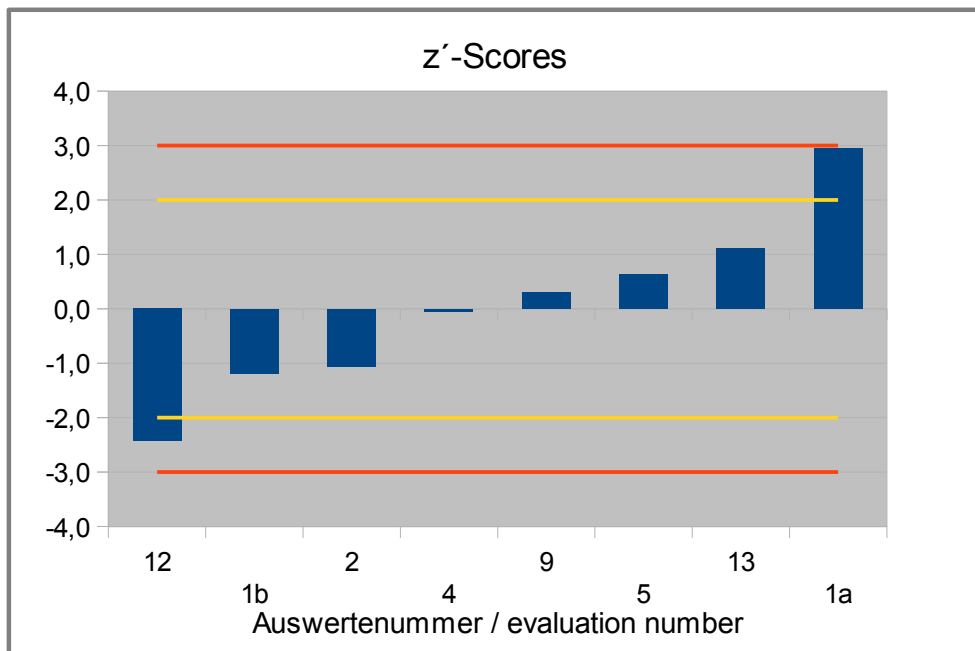


Abb. / Fig. 6: z'-Scores Fluor / fluorine

5. Dokumentation

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

5.1 Angaben der Teilnehmer

5.1.1 Primärdaten

5.1.1.1 Iod

Teilnehmer	Proben-Nr. A	Proben-Nr. B	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis A	Ergebnis B	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
Participant	Sample No. A	Sample No. B	Date of analysis	Result (Mean)	Result A	Result 2	Limit of quantification	Incl. RR	Recovery rate [%]
			Tag/Monat	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	ja / nein	in %
1	3	69	22.8.	18,0	18,6	17,5	0,9	nein	
2	7	65	02.08.17	8,20	8,12	8,27	0,1	nein	-
3	10	62	21.08.17		17,45	17,5	keine	nein	nein
4	19	53	28.08.17	15,4	15,3	15,5	7,3	nein	
5	16	56	11.08.17	19	20	18	0,075	nein	
6	05	67	11/08	18	20	16	3,5	nein	91
7	46	26	23.08.17	19,98	20,05	19,9	0,1	ja	100
8	23	49	15.08.	16,67	16,48	16,85	1,9	nein	99,12
9	17	55	28.07.17	17	17,1	16,9		nein	92,3
10	34	38	02.08.17	23,6	24,3	22,8	0,2	nein	
11	22	50	18.07.17	21	23,7	18,3	0,05	nein	102,4
12	11	61	20.07.17	21	20	22	0,2	nein	-
13	14	58	19.07.17	19,5	20,1	18,9	0,1	nein	-

5.1.1.2 Fluor

Teilnehmer	Proben-Nr. A	Proben-Nr. B	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis A	Ergebnis B	Bestimmungsgrenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
Participant	Sample No. A	Sample No. B	Date of analysis	Result (Mean)	Result A	Result 2	Limit of quantification	Incl. RR	Recovery rate [%]
			Tag/Monat	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	ja / nein	in %
1a	3	69	24.08.17	269	276	261	40	ja	100
1b	3	69	22.08.17	172	180	164	4	nein	
2	7	65	24.08.17	175	153	196	0,15	nein	-
3	10	62	n.a.		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
4	19	53	29.08.17	199	199	200	50	nein	
5	16	56	15.08.17	215	235	195	20	nein	
6	05	67							
7	46	26							
8	23	49	n.a.						
9	17	55	26.07.17	207	216	198		nein	
10	34	38							
11	22	50							
12	11	61	20.07.17	143	142	143	5	nein	-
13	14	58	21.07.17	226	232	214	1	nein	-

5.1.2 Analytische Methoden

5.1.2.1 Iod

Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Participant	Method description	Sample preparation	Measuring method	Calibration and reference material	Recovery with same matrix	Method accredited	Further remarks
					ja / nein	ja / nein	
1	ICP-MS					ja	
2	Iod in Lebensmittel (ICP-MS) nach DIN EN 15111, mod.	siehe Spalte P	Mod.: Ansetzen einer Vorverdünnung, Keine Ultrazentrifugation	Methode des Internen Standards	nein	ja	
3	Haus	keine		nein	nein	ja	
4	LAV 25-5208.01; potentiometrisch					ja	
5	§ 64 L 00.00-93:2008-12 modifiziert	Extraktion mit TMAH, Einwaage ~ 0,25 g			nein	ja	Beide Packungen wurden getrennt homogenisiert mittels IKA M20 Univesalmühle; Werte unterschiedlich - es wird nicht von zwei identischen Proben ausgegangen
6	EuSalt/AS 002-2005	Gewicht Salz: 50g	titrimetrisch	nein	ja	ja	Titration der Salz-Lösung hatte ungewöhnliche Färbung vor der Zugabe von 1 ml Stärke-Indikator*
7	EN 15111	Lösen in H ₂ O; anschließend alkalischen Extraktion bei erhöhter Temperatur	ICP-MS	Kaliumjodat	ja	ja	-
8	Hausmethode, schweiz. Lebensmittelhandbuch	50 g Probe werden durch Erhitzen in dest Wasser gelöst.	titrimetrisch	Kaliumjodat	ja	ja	starker Bodensatz und leichte Trübung. Nach Zugabe von Kaliumjodid wird die Lösung grün-grau-braun statt bernsteinfarben. Der Umschlagspunkt ist schleppend und schwer erkennbar. Nach der Titration verbleibt ein feiner dunkler magnetischer Bodensatz*
9	Hausmethode	50 g Salz in 500 ml Kunststoffkolben und 100 ml zur Bestimmung eingesetzt	Titration mit Natriumthiosulfatlösung	Dotierung von 50 g NaCl mit 30 mg/kg Kaliumjodatlösung	ja	ja	
10	iodometrisch	Vermahlung				ja / nein	
11	DIN EN 15111	Extraktion	ICP-MS	5µg/l - 50µg/L	nein	ja	Wdf. Wurde mit BCR063R (Milchpulver)
12	DIN 15111	-	-	0, 10, 50, 100 µg/kg, Milchpulver	-	ja	nein
13	i.A.a. DIN 38405-D33	Erstellung einer Stammlösung	Photometrie	KJO3 p.a.	-	ja	

* DLA verwendet 16 mg/kg Microtracer (Microtracer-Eisen-Partikel/FSS-rot lake; mit dem Farbstoff E 129 (0,1 - 0,2 mg/kg)) zur Homogenitätsprüfung.

5.1.2.2 Fluor

Teilnehmer	Methodenbeschreibung	Probenvorbereitung	Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung mit gleicher Matrix	Methode akkreditiert	Sonstige Hinweise
Participant	Method description	Sample preparation	Measuring method	Calibration and reference material	Recovery with same matrix	Method accredited	Further remarks
					ja / nein	ja / nein	
1a	HPLC-CD					ja	
1b	Ionensensitive Elektrode					nein	
2	Fluorid in Lebensmitteln (Ionensensitive Elektrode) nach L49.00-07, mod.	siehe Spalte P	Mod.: Matrix auch ausgewählte Lebensmittel, Lösen ohne Ultraschallbad, dreifache Standardaddition, Verwendung eines Titrators	Standardaddition	nein	ja	
3	nicht analysiert	nicht analysiert		nicht analysiert	nicht analysiert	nicht analysiert	
4	LAV 25-5210.01; potentiometrisch					ja	
5	Ionensensitive Elektrode, Deutsches Einheitsverfahren; Abweichung: Matrix Speisesalz				ja	ja	Beide Packungen wurden getrennt homogenisiert mittels IKA M20 Univesalmühle; Werte unterschiedlich - es wird nicht von zwei identischen Proben ausgegangen
6							
7							
8							
9	Hausmethode	50 g Salz in 500 ml Kunststoffmaßkolben ; Verd. 1:10; z. Best. 25 ml eingesetzt	n. § 64 LFGB L 59.11-27; Stand August 2013	Fluorid-Standard-Lsg. 1000 mg/l F	nein	nein	
10							
11							
12	-	-	-	Speisesalz	-	-	nein
13	i.A.a. DIN 38405-D4	Erstellung einer Stammlösung	ISE	NaF p.a.	-	ja	

5.2 Homogenität**5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung****Microtracer Homogenitätstest****DLA 31-2017**

Gewicht Gesamtprobe	20,0	kg
Microtracer	FSS-rot lake	
Teilchengröße	75 – 300	µm
Gewicht pro Partikel	2,0	µg
Tracerzugabe	16,1	mg/kg

Analysenergebnisse:

Probe	Einwaage [g]	Partikel Anzahl	Partikel [mg/kg]
1	10,89	90	16,5
2	12,32	103	16,7
3	10,03	85	16,9
4	9,74	81	16,6
5	8,52	72	16,9
6	10,04	82	16,3
7	8,3	60	14,5
8	10,81	64	11,8
9	10,75	85	15,8
10	9,03	72	15,9

Poisson-Verteilung

Probenanzahl	10	
Freiheitsgrad	9	
Mittelwert	79,4	Partikel
Standardabweichung	7,92	Partikel
χ^2 (CHI-Quadrat)	7,11	
Wahrscheinlichkeit	63	%
Wiederfindungsrate	98,5	%

Normalverteilung

Probenanzahl	10	
Mittelwert	15,8	mg/kg
Standardabweichung	1,58	mg/kg
rel. Standardabweichung	10,0	%
Horwitz Standardabweichung	10,6	%
HorRat-Wert	0,9	
Wiederfindungsrate	98,5	%

5.2.3 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:

Iod				
Zielstandardabweichung σ_{pt}	1,90			mg/kg
Probennummern	3 - 69			
Anzahl der Proben	26			
Steigung	-0,0557			
Trendlinienbereich	18,8	-	17,4	mg/kg
Abweichung Trendlinie	18,1	±	0,70	mg/kg
Prozent von σ_{pt}	36,8	%		

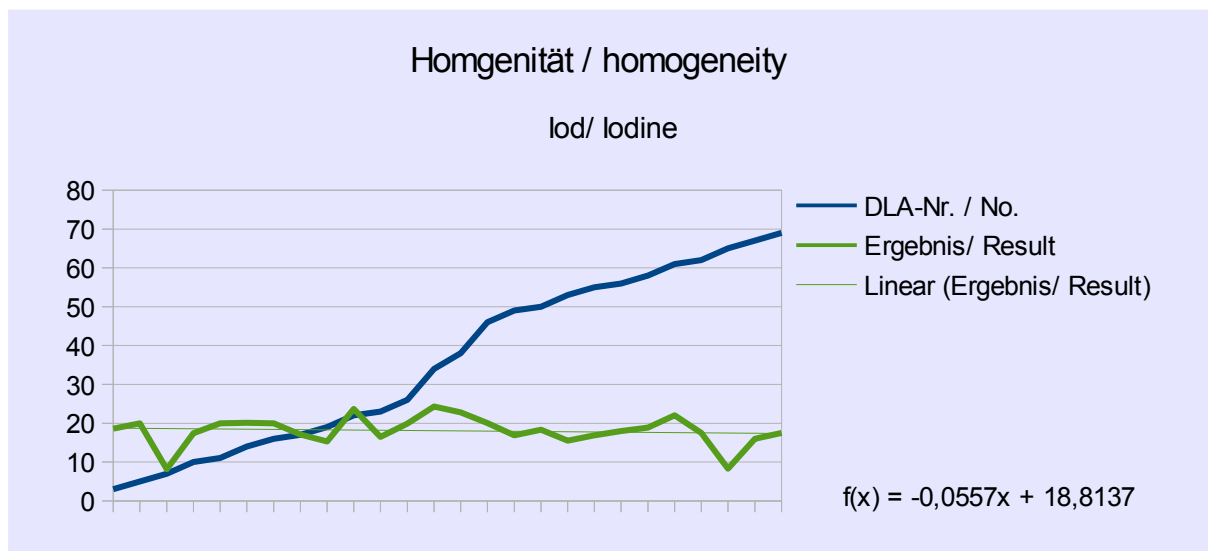


Abb./Fig. 7:
Trendfunktion Probennummern vs. Ergebnisse
trend line function sample number vs. results

5.3 Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

Vor der LVU werden dem Teilnehmern im Proben-Anschreiben folgende Informationen mitgeteilt:

Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

EP-Nummer	DLA 31-2017
EP-Name	Iod und Fluor in Speisesalz
Probenmatrix*	Proben A + B: Speisesalz
Probenzahl und Probenmenge	2 identische Proben A + B: je 200 g
Lagerungsinformation	Proben A + B: Raumtemperatur
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)
Parameter	quantitativ: Iod und Fluor
Untersuchungsmethoden	Methode ist freigestellt
Hinweise zur Analyse	Die Untersuchung der Eignungsprüfung soll entsprechend einer laborüblichen Routineanalyse vorgenommen werden. Generell empfehlen wir vor der Analyse, insbesondere bei kleinen Analyseneinwaagen, eine repräsentative Probenmenge entsprechend guter Laborpraxis zu homogenisieren.
Ergebnisangabe	Es werden die Einzelergebnisse für Probe A und B sowie die Mittelwerte als Endergebnisse, berechnet aus der Doppelbestimmung (Probe A und B), in die Ergebnisabgabe-Datei eingetragen. Die Wiederfindung, wenn durchgeführt, ist in die Rechnung mit einzubeziehen.
Einheiten	mg/kg
Anzahl von signifikanten Stellen	Mindestens 2
Weitere Angaben:	Zur Information ist anzugeben: <ul style="list-style-type: none"> - Datum der Analyse - DLA-Nr. der Probe A und B - Bestimmungsgrenze - Angabe inkl. Wiederfindung - Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt. - Methode ist akkreditiert
Ergebnisabgabe	Die Ergebnisabgabe-Datei wird per eMail übermittelt an: pt@dla-lvu.de
Abgabetermin	spätestens 01. September 2017
Auswertebereich	Der Auswertebereich wird voraussichtlich 6 Wochen nach Abgabetermin der Ergebnisse fertiggestellt und per eMail als PDF-Datei zugesandt.
Koordinator und Ansprechpartner der EP	Dr. Gerhard Wichmann

* Die Kontrolle der Mischungshomogenität wird von DLA durchgeführt. Die Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern wird von DLA im Unterauftrag vergeben.

6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer/ Participant	Ort/ Town	Land/ Country
		ÖSTERREICH
		ÖSTERREICH
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		FRANKREICH
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Litauen
		Deutschland
		Deutschland

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

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

7. Verzeichnis relevanter Literatur

1. DIN EN ISO/IEC 17025:2005; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien / General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
2. DIN EN ISO/IEC 17043:2010; Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen / Conformity assessment - General requirements for proficiency testing
3. ISO 13528:2015 & DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche / Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
4. ASU §64 LFGB: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodvalidierung / DIN ISO 5725 series part 1, 2 and 6 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results
5. Verordnung / Regulation 882/2004/EU; Verordnung über über amtliche Kontrollen zur Überprüfung der Einhaltung des Lebensmittel- und Futtermittelrechts sowie der Bestimmungen über Tiergesundheit und Tierschutz / Regulation on official controls performed to ensure the verification of compliance with feed and food law, animal health and animal welfare rules
6. Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs; W. Horwitz; Analytical Chemistry, 54, 67-76 (1982)
7. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Laboratories ; J.AOAC Int., 76(4), 926 - 940 (1993)
8. A Horwitz-like funktion describes precision in proficiency test; M. Thompson, P.J. Lowthian; Analyst, 120, 271-272 (1995)
9. Protocol for the design, conduct and interpretation of method performance studies; W. Horwitz; Pure & Applied Chemistry, 67, 331-343 (1995)
10. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing; M. Thompson; Analyst, 125, 385-386 (2000)
11. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories; Pure Appl Chem, 78, 145 - 196 (2006)
12. AMC Kernel Density - Representing data distributions with kernel density estimates, amc technical brief, Editor M Thompson, Analytical Methods Committee, AMCTB No 4, Revised March 2006 and Excel Add-in Kernel.xla 1.0e by Royal Society of Chemistry
13. EURACHEM/CITAC Leitfaden, Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen (2003); Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (1999)
14. GMP+ Feed Certification scheme, Module: Feed Safety Assurance, chapter 5.7 Checking procedure for the process accuracy of compound feed with micro tracers in GMP+ BA2 Control of residues, Version: 1st of January 2015 GMP+ International B.V.
15. MTSE SOP No. 010.01 (2014): Quantitative measurement of mixing uniformity and carry-over in powder mixtures with the rotary detector technique, MTSE Micro Tracers Services Europe GmbH
16. ASU § 64 LFGB L 00.00-93 Bestimmung von Iod in Lebensmitteln, ICP-MS-Verfahren (Dezember 2008)
17. ASU § 64 LFGB L 47.03-1 Untersuchung von Tee, Bestimmung des Fluoridgehaltes, Potentiometrisches Verfahren (September 1997)
18. ASU § 64 LFGB L 49.00-7 Bestimmung von Fluorid in diätetischen Lebensmitteln, ionensensitive Elektrode (Juli 2000)
19. Schweizer Lebensmittel-Buch, Kochsalz 07 Jodid-Bestimmung (titrimetrisch)
20. Schweizer Lebensmittel-Buch, Kochsalz 08 Fluorid-Bestimmung (photometrisch)
21. Schweizer Lebensmittel-Buch, Kochsalz 09 Fluorid-Bestimmung (elektrometrisch)

DLA 31/2017 - Iod und Fluor in Speisesalz

Von den 14 Teilnehmern haben 13 Teilnehmer mindestens 1 Ergebnis fristgerecht eingereicht. Die Auswertung von Iod und Fluor in Speisesalz erfolgte mit der Zielstandardabweichung eines Versuchs zur Präzision (Iod) bzw. des allgemeinen Modells nach Horwitz (Fluor). Zusätzlich wurde für Fluor die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet.

Es lagen für Iod 92% und für Fluor 75% der Ergebnisse der Teilnehmer im Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

4 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Österreich, Frankreich, Litauen).