

Proficiency Tests

DLA

food
cosmetics
consumer goods
www.dla-lvu.de

Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA 32/2017

**Belastetes Lebensmittel:
Schwermetalle (Pb, Cd, Hg, As)
in Wurzelgemüsepulver**

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 32/2017
<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 (16. Dezember 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: 16. Dezember 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.....	12
3.7 z-Score.....	13
3.8 z'-Score.....	13
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	14
3.10 Quotient S^*/opt	14
3.11 Standardunsicherheit.....	15
4. Ergebnisse.....	16
4.1 Blei in mg/kg.....	17
4.2 Cadmium in mg/kg.....	20
4.3 Arsen in mg/kg.....	23
4.4 Quecksilber in mg/kg.....	26
5. Dokumentation.....	29
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	29
5.1.1 Primärdaten.....	29
5.1.2 Analytische Methoden.....	33
5.2 Homogenität.....	37
5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung.....	37
5.2.3 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse.....	38
5.3 Informationen zur Eignungsprüfung (EP).....	39
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	40
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	41

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 Pflanzen-Pulver-Mischung (Karottenpulver, Winterkirschen-Wurzel-Pulver, Spirulina-Thallus-Pulver) mit einem natürlichen, bestimmbareren Gehalt an Cadmium (Cd), Blei (Pb), Quecksilber (Hg) und Arsen (As) und mit einem Microtracer-Premix (Weizenmehl, Microtracer-Eisen-Partikel/FSS-rot lake) zur Homogenitätsprüfung.

Die Rohstoffe wurden zusammen gegeben, homogenisiert und gesiebt, insgesamt 600g.

Anschließend wurden die Proben zu Portionen von ca. 5 g in PE-Gefäße abgefüllt und chronologisch nummeriert.

Die Nachweisbarkeit der Schwermetalle (Cd, Pb, Hg und As) wurde anhand von Voruntersuchungen des Materials sichergestellt.

Das Material wurde auf Homogenität überprüft.

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 und auf Grundlage der Normalverteilung anhand des HorRat-Wertes. Für die Beurteilung nach Poisson: Eine Wahrscheinlichkeit von $\geq 5\%$ ist gleichzusetzen mit einer guten homogenen Mischung und von $\geq 25\%$ mit einer exzellenten Mischung [14, 15]. Für die Beurteilung nach der Normalverteilung: Nach [16, 17] sind die HorRat-Werte zwischen 0,3 und 1,3 unter Wiederholbedingungen (Messungen innerhalb des Labors) zu akzeptieren.

Die Microtracer-Analyse der vorliegenden LVU-Probe hat eine Wahrscheinlichkeit von 95% 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 0,6 erhalten. Die Ergebnisse der Microtracer-Analyse sind in der Dokumentation angegeben.

Die Werte der Variationskoeffizienten aus den **Wiederholstandabweichungen** (VK_f) und den **Vergleichsstandabweichungen** (VK_R) wurden ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen, siehe Tabelle 1. Die Variationskoeffizienten (VK_f bzw. VK_R) sind vergleichbar mit den Präzisionsdaten der jeweiligen genormten Methoden (s. 3.6.2) (vgl. Tab. 2) [18-20, 22]. Die Wiederholstandardabweichungen und die Vergleichsstandabweichungen der Teilnehmer sind bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 bis 4.4).

Tabelle 1: Zusammenstellung der Variationskoeffizienten VK_f und VK_R der vorliegenden LVU.

	VK_f	VK_R
Blei	4,43%	9,16%
Cadmium	4,78%	16,0%
Arsen	2,67%	6,53%
Quecksilber	11,3%	16,8%

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 Cadmium im Bereich von 35 % der Zielstandardabweichungen σ_{pt} (s. 5.2 Homogenität) und sind als akzeptabel 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 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 Blei, Cadmium, Arsen und Quecksilber. 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 37. Kalenderwoche 2017 zwei Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 27. Oktober 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 10 Teilnehmern haben 9 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 $> 25 \text{ mg/kg}$ oder $< 2,5 \text{ mg/kg}$) oder die Angabe „0“ werden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt [3].

3.2 Robuste Standardabweichung

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

3.3 Wiederholstandardabweichung

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

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

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

3.4 Vergleichsstandabweichung

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

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

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

3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer

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

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

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

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

3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

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

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

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

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

Zur Bewertung der Ergebnisse wurde in der vorliegenden LVU die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz (s. 3.6.1) verwendet. Zur Information wird zusätzlich die Zielstandardabweichung eines Versuchs zur Präzision angegeben (ASU §64 Methoden: [18]-[20] und [22]), siehe 3.6.2/ Tabelle 2.

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} [18-20, 22]

Parameter	Matrix	Mittelwerte	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
Arsen	Champignon	0,07 mg/kg	18,6%	43%	40,9 %	ICP-MS [18]
Arsen	Reis	0,95 mg/kg	8,12%	40,0%	39,6 % ¹	AAS-Hydrid [22]
Cadmium	Champignon	0,46 mg/kg	3,8%	6,9%	6,36 % ¹	ICP-MS [18]
Cadmium	Paprika	0,38 mg/kg	5,5%	20%	19,6 %	AAS [19]
Quecksilber	Champignon	0,24 mg/kg	4,5%	16%	15,7 % ¹	ICP-MS [18]
Quecksilber	Forelle	0,12 mg/kg	12,9%	23,0%	21,1 %	AAS [20]
Blei	Karotte	0,088 mg/kg	5,9%	12%	11,3 % ¹	ICP-MS [18]
Blei	Champignon	1,5 mg/kg	15%	16%	12,0 %	ICP-MS [18]

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

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 3: Kenndaten der aktuellen LVU (blaugrau unterlegt) im Vergleich zu den vorangegangenen LVUs ab 2014 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Parameter	Matrix (Pulver)	rob. Mittelwert	rob. SD (S*)	rel. SD (VK _{S*}) [%]	Quotient S*/ _{opt}	DLA-Bericht
Blei	Pflanzenmischung	0,446 mg/kg	0,0517 mg/kg	11,6 %	0,64	32-2017
Blei	Pflanzenmischung	1,48 mg/kg	0,152 mg/kg	10,3 %	0,68	33-2016
Blei	Pflanzenmischung	3,40 mg/kg	0,414 mg/kg	12,2 %	0,92	23-2015
Blei	Pflanzenmischung	7,50 mg/kg	1,83 mg/kg	24,4 %	2,07	22-2014
Cadmium	Pflanzenmischung	0,464 mg/kg	0,0655 mg/kg	14,1 %	0,79	32-2017
Cadmium	Pflanzenmischung	0,483 mg/kg	0,0373 mg/kg	7,72 %	0,43	33-2016
Cadmium	Pflanzenmischung	1,81 mg/kg	0,121 mg/kg	6,68 %	0,45	23-2015
Cadmium	Pflanzenmischung	0,128 mg/kg	0,029 mg/kg	22,7 %	1,0	22-2014
Arsen	Pflanzenmischung	0,378 mg/kg	0,0338 mg/kg	8,96 %	0,48	32-2017
Arsen	Pflanzenmischung	0,948 mg/kg	0,0549 mg/kg	5,79 %	0,36	33-2016
Arsen	Pflanzenmischung	0,946 mg/kg	0,182 mg/kg	19,2 %	1,2	23-2015
Arsen	Pflanzenmischung	0,797 mg/kg	0,156 mg/kg	19,6 %	1,2	22-2014
Quecksilber	Pflanzenmischung	0,219 mg/kg	0,0367 mg/kg	16,8 %	0,83	32-2017
Quecksilber	Pflanzenmischung	0,346 mg/kg	0,0843 mg/kg	24,4 %	1,3	33-2016
Quecksilber	Pflanzenmischung	0,321 mg/kg	0,0376 mg/kg	11,7 %	0,62	23-2015
Quecksilber	Pflanzenmischung	2,07 mg/kg	0,37 mg/kg	17,9 %	1,3	22-2014

3.7 z-Score

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

Die Berechnung erfolgt nach:

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

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

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

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

3.7.1 Warn- und Eingriffssignale

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

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

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_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 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 Blei in mg/kg**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	9
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,513
Median	0,440
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,446
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0517
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	8
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0193
Variationskoeffizient (VK_r)	4,43%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0399
Variationskoeffizient (VK_R)	9,16%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0806
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0502
Untere Grenze des Zielbereichs	0,285
Obere Grenze des Zielbereichs	0,607
Quotient S^*/σ_{pt}	0,64
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0215
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,27
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	89%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die angegebene Zielstandardabweichung „zur Information“ wurde nach ASU §64 LFGB L00.00-135 berechnet, siehe 3.6.2 .

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

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2).

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ ist mit 0,27 als niedrig zu beurteilen.

Ein Ergebnisse lag nicht im Zielbereich und wird als Ausreißer beurteilt.

89 % der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

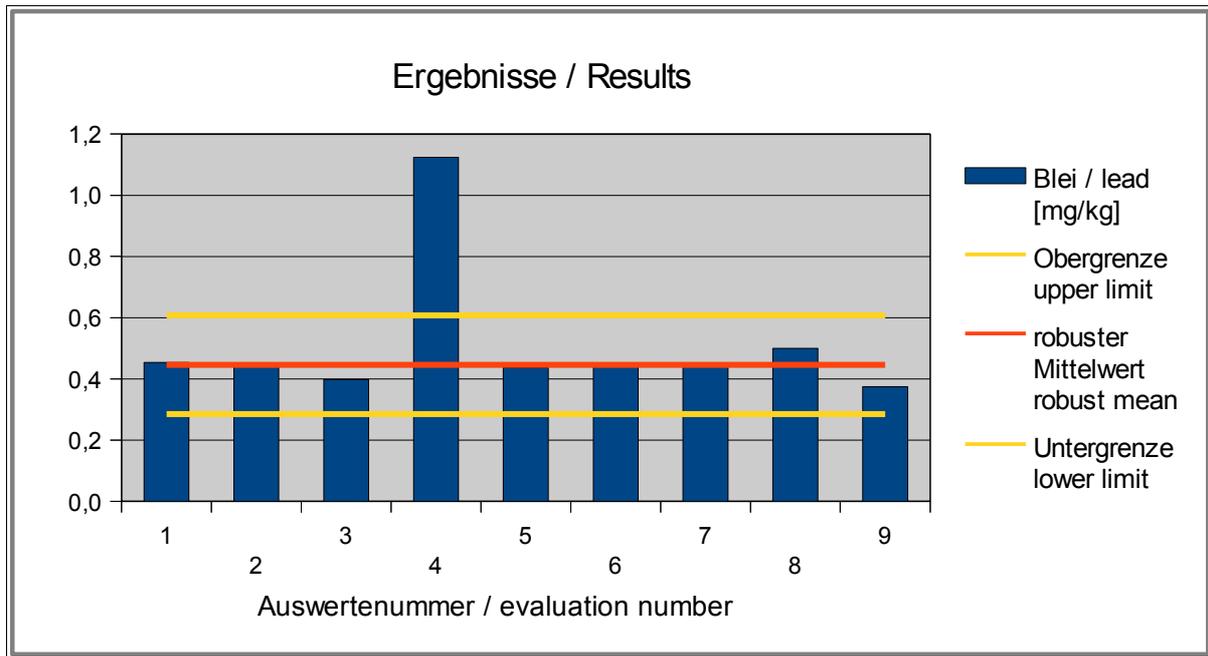


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse Blei / Results lead

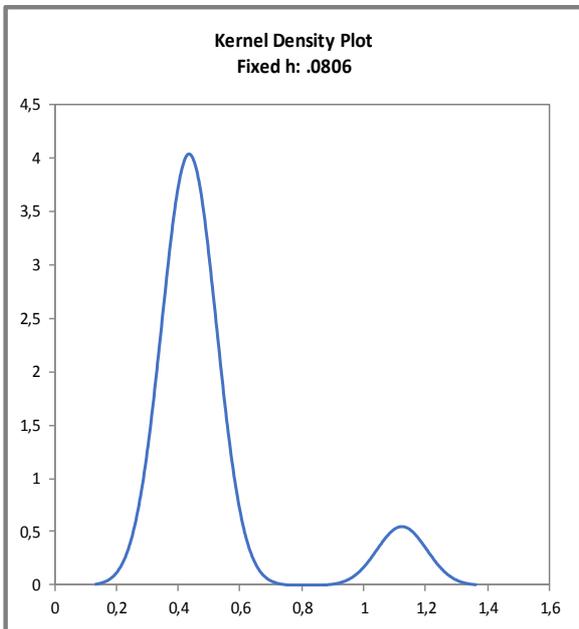


Abb. / Fig. 2:

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 Neben-Peak bei 1,1 mg/kg, der auf das Teilnehmerergebnisse außerhalb des Zielbereichs (Ausreißer) zurückgeht.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer Evaluation number	Blei / lead [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	0,454	0,00731	0,091	0,15	
2	0,440	-0,00619	-0,077	-0,12	
3	0,398	-0,0482	-0,60	-1,0	
4	1,12	0,677	8,4	13	Ausreisser / Outlier
5	0,436	-0,0102	-0,13	-0,20	
6	0,440	-0,00619	-0,077	-0,12	
7	0,450	0,00381	0,047	0,08	
8	0,500	0,0538	0,67	1,1	
9	0,375	-0,0717	-0,89	-1,4	

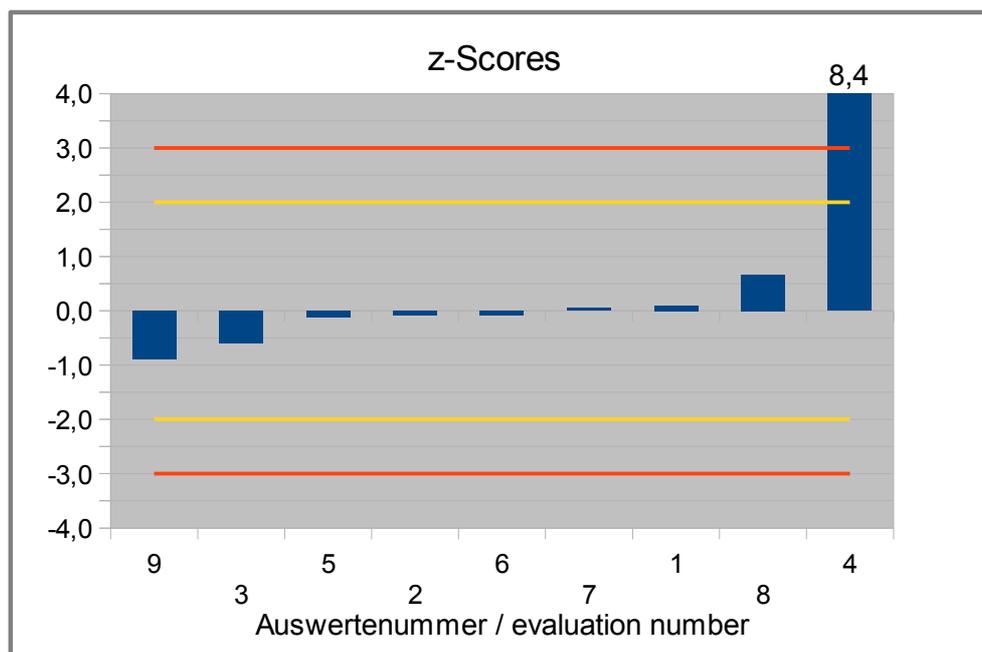


Abb. / Fig. 3: z-Scores Blei/ Lead

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

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	9
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,471
Median	0,460
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,464
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0655
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0225
Variationskoeffizient (VK_r)	4,78%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0751
Variationskoeffizient (VK_R)	16,0%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0833
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0295
Untere Grenze des Zielbereichs	0,297
Obere Grenze des Zielbereichs	0,631
Quotient S^*/σ_{pt}	0,79
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0273
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,33
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	100%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die angegebene Zielstandardabweichung „zur Information“ wurde nach ASU §64 LFGB L00.00-135 berechnet, siehe 3.6.2

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

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2).

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ ist mit 0,33 als unauffällig zu beurteilen.

100 % der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

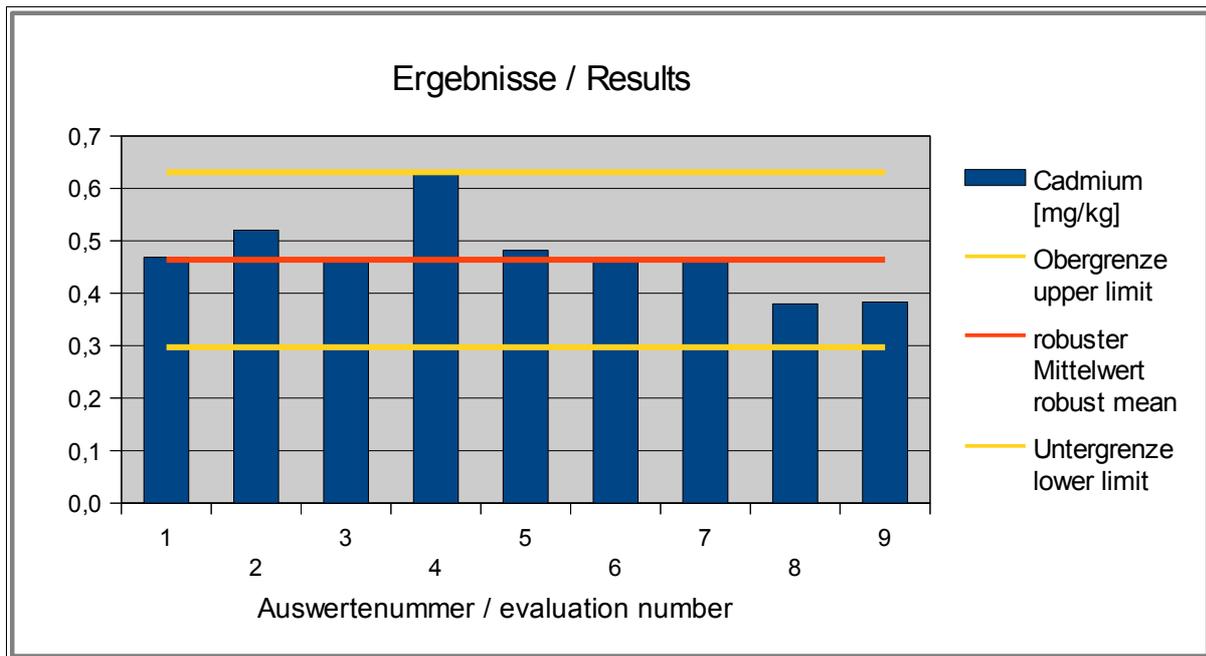


Abb. / Fig. 4: Ergebnisse / Results Cadmium

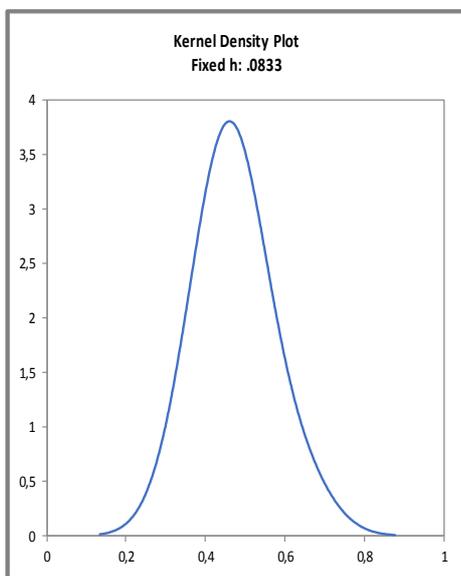


Abb. / Fig. 5:
Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt})

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Cadmium [mg/kg]	Abweichung [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]			Remark
1	0,469	0,00453	0,054	0,15	
2	0,520	0,0560	0,67	1,9	
3	0,460	-0,00397	-0,048	-0,13	
4	0,629	0,165	2,0	5,6	
5	0,482	0,0175	0,21	0,59	
6	0,460	-0,00397	-0,048	-0,13	
7	0,460	-0,00397	-0,048	-0,13	
8	0,380	-0,0840	-1,0	-2,8	
9	0,384	-0,0805	-1,0	-2,7	

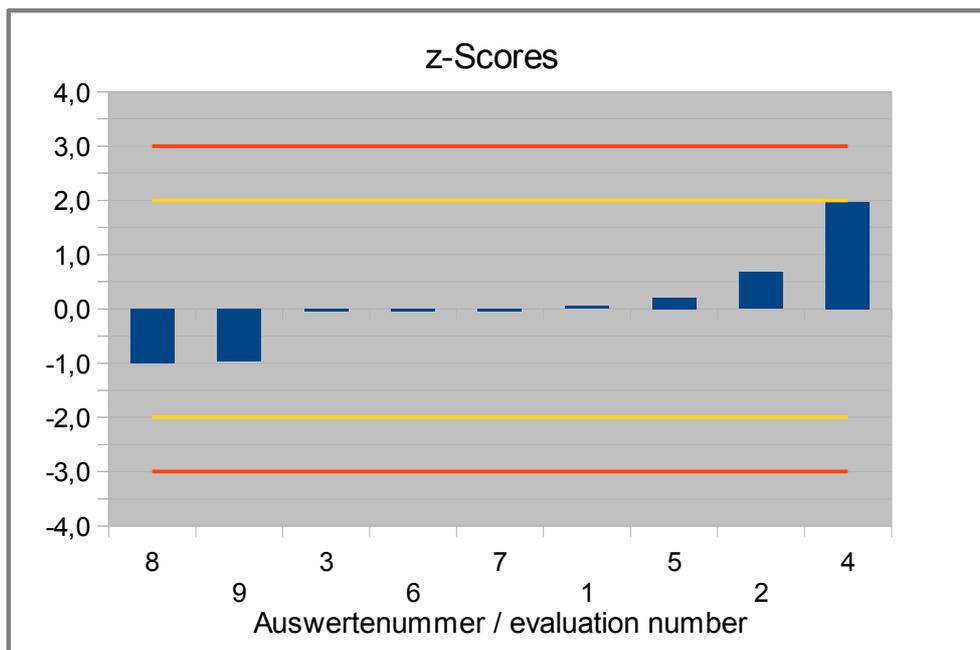


Abb. / Fig. 6: Z-Scores Cadmium

4.3 Arsen in mg/kg**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	8
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,339
Median	0,380
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,378
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0338
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0103
Variationskoeffizient (VK_r)	2,67%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,025
Variationskoeffizient (VK_R)	6,53%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0700
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,149
Untere Grenze des Zielbereichs	0,238
Obere Grenze des Zielbereichs	0,518
Quotient S^*/σ_{pt}	0,48
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0150
Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$	0,21
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	88%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die angegebene Zielstandardabweichung „zur Information“ wurde nach ASU §64 LFGB L15.06-2 berechnet, siehe 3.6.2

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

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2).

Der Quotient $U(X_{pt})/\sigma_{pt}$ ist mit 0,21 als niedrig zu beurteilen.

Ein Ergebnisse lag nicht im Zielbereich und wird als Ausreißer beurteilt.

88% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

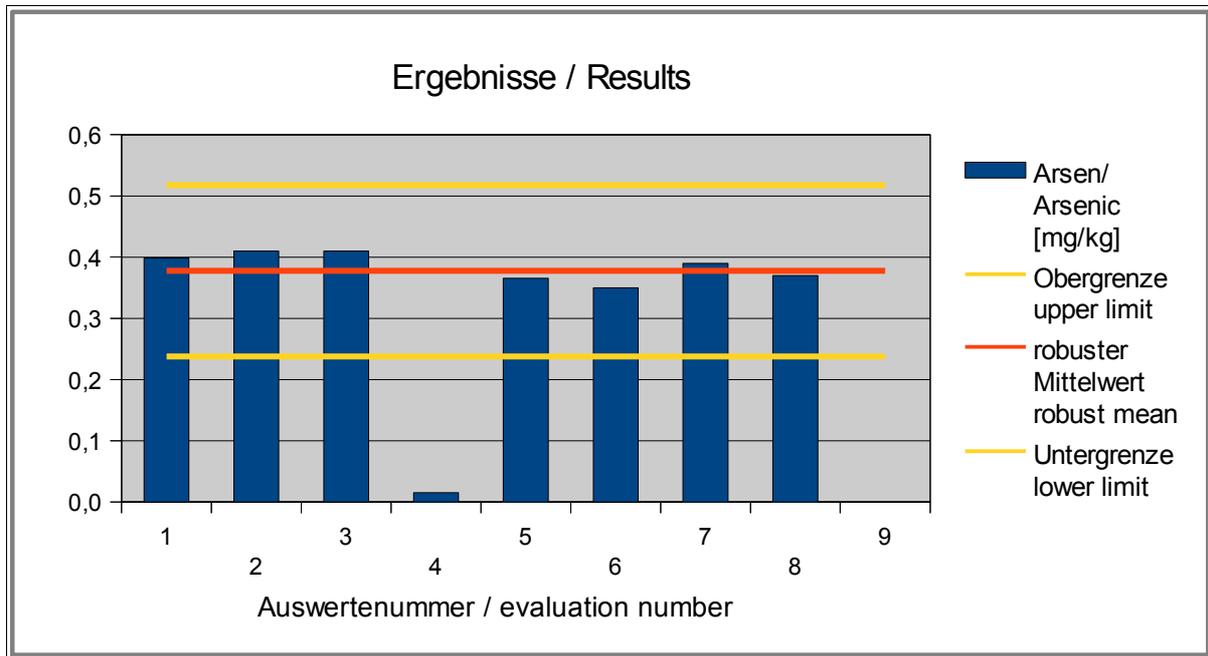


Abb. / Fig. 7: Ergebnisse Arsen / Results arsenic

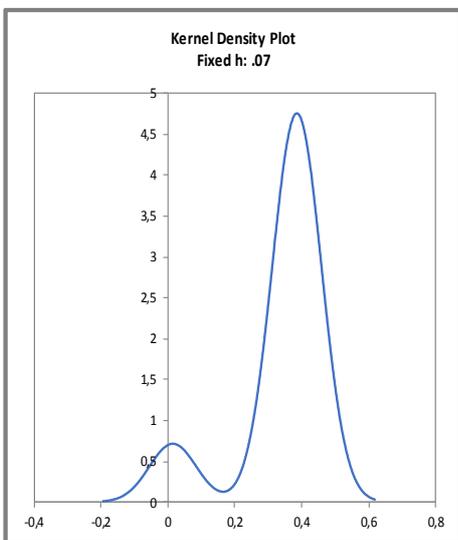


Abb. / Fig. 8:

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 Neben-Peak bei 0,015 mg/kg, der auf das Teilnehmerergebnis außerhalb des Zielbereichs (Ausreißer) zurückgeht.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer Evaluation number	Arsen/ Arsenic [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	0,399	0,0209	0,30	0,14	
2	0,410	0,0324	0,46	0,22	
3	0,410	0,0324	0,46	0,22	
4	0,0151	-0,363	-5,2	-2,4	Ausreisser / Outlier
5	0,366	-0,0121	-0,17	-0,081	
6	0,350	-0,0276	-0,39	-0,18	
7	0,390	0,0124	0,18	0,083	
8	0,370	-0,00761	-0,11	-0,051	



Abb. / Fig. 9: z-Scores Arsen/ Arsenic

4.4 Quecksilber in mg/kg**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	7
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,219
Median	0,216
Robuster Mittelwert (x_{pt})	0,219
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0367
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0249
Variationskoeffizient (VK_r)	11,3%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0368
Variationskoeffizient (VK_R)	16,8%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0441
Zielstandardabweichung (zur Information)	0,0344
Untere Grenze des Zielbereichs	0,131
Obere Grenze des Zielbereichs	0,307
Quotient S^*/σ_{pt}	0,83
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	0,0174
Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$	0,39
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	100%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet. Die angegebene Zielstandardabweichung „zur Information“ wurde nach ASU §64 LFGB L00.00-135 berechnet, siehe 3.6.2

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

Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für die eingesetzten Bestimmungsmethoden (vgl. 3.6.2).

Der Quotient $U(x_{pt})/\sigma_{pt}$ liegt mit 0,39 wenig über 0,3 und ist aufgrund der anderen Kenndaten und der Verwendung unterschiedlicher Bestimmungsmethoden akzeptabel.

Alle Ergebnisse (100%) lagen im Zielbereich.

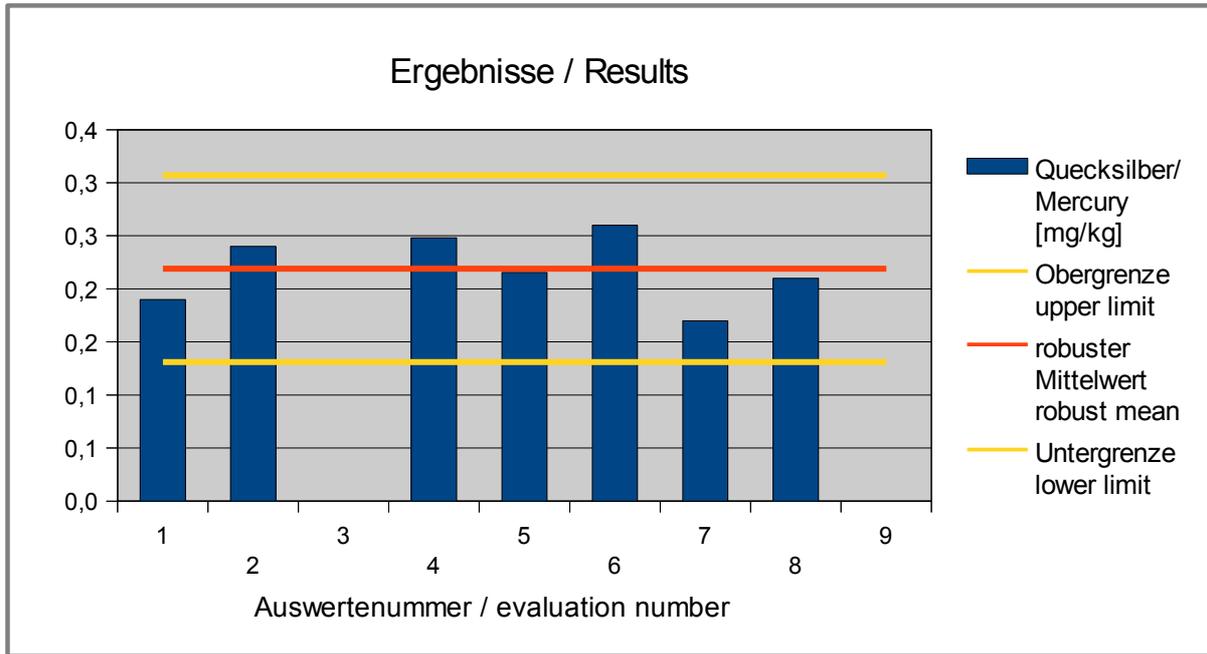


Abb. / Fig. 10: Ergebnisse Quecksilber / Results Mercury

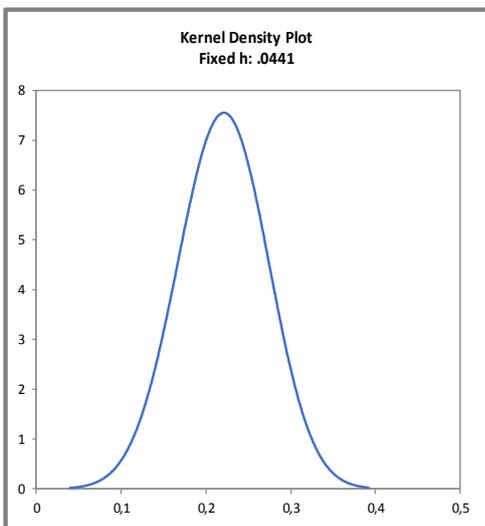


Abb. / Fig. 11: Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = \sigma_{pt}$ von X_{pt})

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt eine Normalverteilung der Ergebnisse.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer Evaluation number	Quecksilber/Mercury [mg/kg]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	0,190	-0,0291	-0,66	-0,85	
2	0,240	0,0209	0,47	0,61	
3					
4	0,248	0,0290	0,66	0,84	
5	0,216	-0,00358	-0,081	-0,10	
6	0,260	0,0409	0,93	1,2	
7	0,170	-0,0491	-1,1	-1,4	
8	0,210	-0,00908	-0,21	-0,26	
9					



Abb. / Fig. 12: z-Scores Quecksilber/ Mercury

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 Blei

Teilnehmer	Proben-Nr. A	Proben-Nr. B	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis A	Ergebnis B	Bestimmungs-grenze	Inkl. WF	Wiederfindungs-rate [%]
Participant	Sample No. A	Sample No. B	Date of analysis	Result (Mean)	Result A	Result B	Limit of quantifi-cation	Incl. RR	Recovery rate [%]
			Tag/Monat	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	ja / nein	in %
1	32	40	23.10.17	0,4535	0,463	0,444	0,005	nein	
2	30	69	24.10.17	0,44	0,43	0,44	0,0002		
3	9	63	19.10.17	0,398	0,383	0,414	0,0087	nein	
4	11	61	24.10.17	1,1235	1,202	1,045	0,05		
5	62	10	17.10.17	0,436	0,439	0,433	0,005	nein	
6	32	32	09.10.17	0,44	0,445	0,433	0,01		
7	46	26	11.10.17	0,45	0,482	0,422	0,05	nein	94,5
8	31	41	04.10.17	0,50	0,51	0,49	0,1	nein	100
9	12	60	24.10.17	0,3745	0,365	0,384		nein	

5.1.1.2 Cadmium

Teilnehmer	Proben-Nr. A	Proben-Nr. B	Datum d. Analyse	Ergebnis (Mittel)	Ergebnis A	Ergebnis B	Bestimmungs-grenze	Inkl. WF	Wiederfindungsrate [%]
Participant	Sample No. A	Sample No. B	Date of analysis	Result (Mean)	Result A	Result B	Limit of quantification	Incl. RR	Recovery rate [%]
			Tag/Monat	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	ja / nein	in %
1	32	40	23.10.17	0,4685	0,468	0,469	0,005	nein	
2	30	69	24.10.17	0,52	0,52	0,51	0,00002		
3	9	63	19.10.17	0,46	0,46	0,46	0,00069	nein	
4	11	61	24.10.17	0,6285	0,6754	0,5816	0,003		
5	62	10	17.10.17	0,4815	0,476	0,487	0,001	nein	
6	32	32	09.10.17	0,46	0,458	0,461	0,01		
7	46	26	11.10.17	0,46	0,458	0,464	0,005	nein	99,5
8	31	41	04.10.17	0,38	0,38	0,38	0,05	nein	100
9	12	60	24.10.17	0,3835	0,387	0,380		nein	

5.1.1.3 Arsen

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 B	Limit of quantification	Incl. RR	Recovery rate [%]
			Tag/Monat	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	ja / nein	in %
1	32	40	23.10.17	0,3985	0,394	0,403	0,005	nein	
2	30	69	24.10.17	0,41	0,41	0,4	0,0013		
3	9	63	19.10.17	0,41	0,399	0,432	0,0044	nein	
4	11	61	24.10.17	0,0151	0,0178	0,0124	0,009		
5	62	10	17.10.17	0,3655	0,359	0,372	0,013	nein	
6	32	32	09.10.17	0,35	0,346	0,351	0,01		
7	46	26	11.10.17	0,39	0,391	0,388	0,01	nein	98
8	31	41	04.10.17	0,37	0,37	0,37	0,1	nein	100
9	12	60							

5.1.1.4 Quecksilber

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 B	Limit of quantification	Incl. RR	Recovery rate [%]
			Tag/Monat	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	ja / nein	in %
1	32	40	23.10.17	0,190	0,196	0,184	0,005	nein	
2	30	69	24.10.17	0,24	0,25	0,23	0,0001		
3	9	63							
4	11	61	24.10.17	0,24805	0,2283	0,2678	0,1		
5	62	10	17.10.17	0,2155	0,221	0,21	0,001	nein	
6	32	32	09.10.17	0,26	0,28	0,24	0,01		
7	46	26	11.10.17	0,17	0,153	0,188	0,01	nein	91,3
8	31	41	04.10.17	0,21	0,24	0,18	0,05	nein	100
9	12	60							

5.1.2 Analytische Methoden

5.1.2.1 Blei

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							
2	ICP-MS	Mikrowellen-Druckaufschluss (HNO ₃ /H ₂ O ₂)		externer Standard		nein	
3		Druckaufschluss mit HNO ₃ , H ₂ O ₂	ICP-MS			nein	
4	Hausmethode					ja	
5	AOAC 993.14	Mikrowellen-Aufschluss		Externe Kalibrierung		ja	
6	EN ISO 170294-2	EN 15763	ICP-MS	einfach linear		ja	
7	ASU §64 LFGB L.00.00-135	Mikrowellendruckaufschluss	ICP-MS	Leberpulver	nein	ja	
8	DIN EN ISO 17294-2 (E 29)	DIN EN 13805			ja	ja	
9	UNI EN 13806:2003	300mg, HNO ₃ + H ₂ O ₂ konz. - 200 °C, verd. 20 ml		Sigma Aldrich 16595 / batch: BCB7883V	nein	ja	

5.1.2.2 Cadmium

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							
2	ICP-MS	Mikrowellen-Druckaufschluss (HNO ₃ /H ₂ O ₂)		externer Standard		nein	
3						nein	
4	Hausmethode					ja	
5	AOAC 993.14	Mikrowellen-Aufschluss		Externe Kalibrierung		ja	
6	EN ISO 170294-2	EN 15763	ICP-MS	einfach linear		ja	
7	ASU S64 LFGB L.00.00-135	Mikrowellendruckaufschluss	ICP-MS	Leberpulver	nein	ja	
8	DIN EN ISO 17294-2 (E 29)	DIN EN 13805			ja	ja	
9	UNI EN 13806:2003	300mg, HNO ₃ + H ₂ O ₂ Konz. - 200 °C, verd. 20 ml		Sigma Aldrich 51994 / batch: BCBR8251V	nein	ja	

5.1.2.3 Arsen

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							
2	ICP-MS	Mikrowellen-Druckaufschluss (HNO ₃ /H ₂ O ₂)		externer Standard		nein	
3						nein	
4	Hausmethode					ja	
5	AOAC 993.14	Mikrowellen-Aufschluss		Externe Kalibrierung		ja	
6	EN ISO 170294-2	EN 15763	ICP-MS	einfach linear		ja	
7	ASU §64 LFGB L.00.00-135	Mikrowellendruckaufschluss	ICP-MS	Leberpulver	nein	ja	
8	DIN EN ISO 17294-2 (E 29)	DIN EN 13805			ja	ja	
9							

5.1.2.4 Quecksilber

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							
2	ICP-MS	Mikrowellen-Druckaufschluss (HNO ₃ /H ₂ O ₂)		externer Standard		nein	
3							
4	Hausmethode					ja	
5	EPA 7473	Direkte Quecksilber Analyse		Externe Kalibrierung		ja	
6	EN ISO 170294-2	EN 15763	ICP-MS	einfach linear		ja	
7	ASU §64 LFGB L.00.00-135	Mikrowellendruckaufschluss	ICP-MS	Leberpulver	nein	ja	
8	DIN EN ISO 12846 (E 12)	DIN EN 13805			ja	ja	
9							

5.2 Homogenität**5.2.1 Mischungshomogenität vor der Abfüllung****Microtracer Homogenitätstest****DLA 32-2017**

Gewicht Gesamtprobe	0,60	kg
Microtracer	FSS-rot lake	
Teilchengröße	75 – 300	µm
Gewicht pro Partikel	2,0	µg
Tracerzugabe	21,4	mg/kg

Analysenergebnisse:

Probe	Einwaage [g]	Partikel Anzahl	Partikel [mg/kg]
1	9,73	98	20,1
2	8,07	81	20,1
3	10,08	101	20,0
4	9,40	95	20,2
5	9,42	98	20,8
6	9,41	111	23,6
7	9,18	103	22,4
8	7,98	90	22,6
9	9,03	97	21,5
10	9,57	96	20,1

Poisson-Verteilung

Probenanzahl	10	
Freiheitsgrad	9	
Mittelwert	97,1	Partikel
Standardabweichung	5,99	Partikel
χ^2 (CHI-Quadrat)	3,32	
Wahrscheinlichkeit	95	%
Wiederfindungsrate	99	%

Normalverteilung

Probenanzahl	10	
Mittelwert	21,1	mg/kg
Standardabweichung	1,30	mg/kg
rel. Standardabweichung	6,2	%
Horwitz Standardabweichung	10,1	%
HorRat-Wert	0,6	
Wiederfindungsrate	99	%

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:

Cadmium			
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,083		mg/kg
Probennummern	9 - 69		
Anzahl der Proben	18		
Steigung	-0,00331		
Trendlinienbereich	0,503	-	0,444 mg/kg
Abweichung Trendlinie	0,473	±	0,0296 mg/kg
Prozent von σ_{pt}	35,5	%	

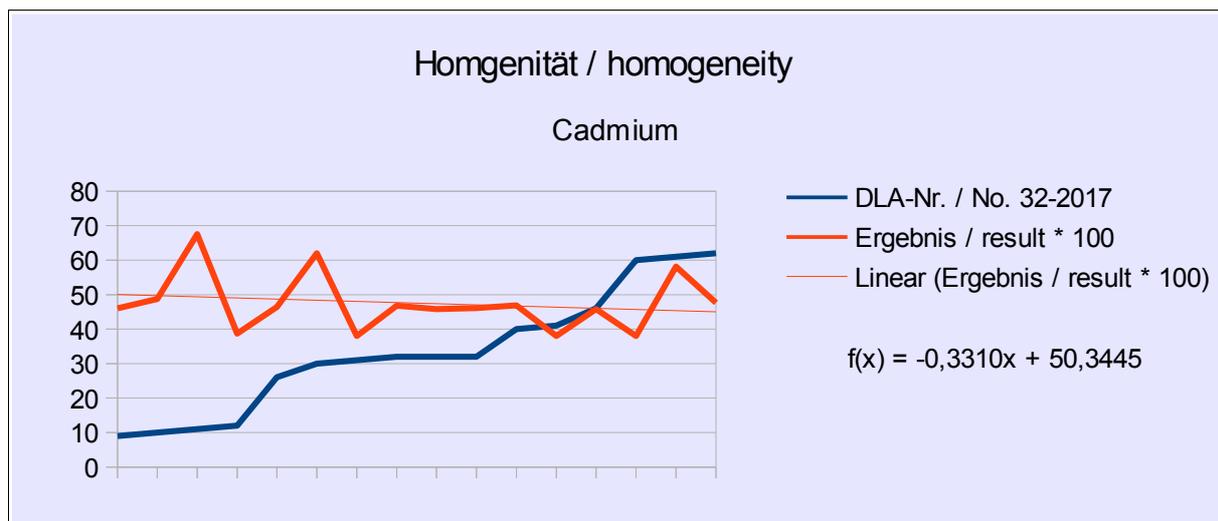


Abb./Fig. 13:

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 32-2017
EP-Name	Belastetes Lebensmittel: Schwermetalle (Pb, Cd, Hg, As) in Wurzelgemüsepulver
Probenmatrix*	Proben A + B: Wurzelgemüsepulver
Probenzahl und Probenmenge	2 identische Proben A + B: je 5 g
Lagerungsinformation	Proben A + B: Raumtemperatur
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)
Parameter	quantitativ: Blei, Cadmium, Quecksilber und Arsen
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 27. Oktober 2017
Auswertebericht	Der Auswertebericht 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
		Deutschland
		ITALIEN
		USA
		Deutschland
		USA
		Deutschland
		SCHWEIZ
		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. HORWITZ EQUATION AS QUALITY BENCHMARK IN ISO/IEC 17025 TESTING LABORATORY, C. Rivera, R. Rodriguez, Pimentel 4104 -B; Col. Las Granjas. Chihuahua Chihuahua Mexico. C.P. 31160
17. AOAC Guidelines for Standard Method Performance Requirements (2016)
18. ASU §64 LFGB : L00.00-135; Bestimmung von Arsen, Cadmium, Quecksilber und Blei in Lebensmitteln (Jan. 2011)
19. ASU §64 LFGB : L00.00-19/3; Bestimmung von Blei, Cadmium, Chrom und Molybdän in Lebensmitteln (Juli 2004)
20. ASU §64 LFGB : L00.00-19/4; Bestimmung von Quecksilber in Lebensmitteln (Dezember 2003)
21. ASU §64 LFGB : L00.00-19/6; Bestimmung von Gesamtarsen in Lebensmitteln (Juli 2001)
22. ASU §64 LFGB: 15.06-2; Bestimmung von anorganischem Arsen in Reis mit Atomabsorptionsspektrometrie-Hydridtechnik nach Säureextraktion

DLA 32/2017 - Schwermetalle (Pb, Cd, Hg, As)

Von den 10 Teilnehmern haben 9 Teilnehmer mindestens 1 Ergebnis fristgerecht eingereicht.

Die Auswertung von Blei, Cadmium, Arsen und Quecksilber in einer Pflanzen-Pulver-Mischung erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz. Es lagen für Blei 89%, für Cadmium 100%, für Arsen 88% und für Quecksilber 100% der Teilnehmerergebnisse im Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

2 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Italien, Schweiz).

2 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Außer-Europäischen Ausland (USA).