

Proficiency Tests

DLA

food
cosmetics
consumer goods
www.dla-lvu.de

Auswertungs-Bericht

Laborvergleichsuntersuchung

DLA 45/2018

Nahrungsergänzungsmittel I:

**Vitamine A, E, D3, K1, β -Carotin,
Coenzym Q10 (Ubiquinon) und
Alpha-Liponsäure**

in Multivitamin-Kapselpulver

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

proficiency-testing@dla-lvu.de www.dla-lvu.de

Koordinator der LVU:
Dr. Matthias Besler-Scharf

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-Scharf</p> <p>Waldemar-Bonsels-Weg 170, 22926 Ahrensburg, Germany</p> <p>Tel. ++49-(0)4532-9183358 Mob. ++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 45/2018
<i>EP-Koordinator</i> <i>PT-Coordinator</i>	Dr. Matthias Besler-Scharf
<i>Status des EP-Bericht</i> <i>Status of PT-Report</i>	<p>Abschlussbericht / Final report (25. Oktober 2018)</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-Scharf (Technischer Leiter / Technical Manager) - <i>gezeichnet / signed M. Besler-Scharf</i> Dr. Gerhard Wichmann (QM-Beauftragter / Quality Manager) - <i>gezeichnet / signed G. Wichmann</i> Datum / Date: 25. Oktober 2018</p>
<i>Unteraufträge</i> <i>Subcontractors</i>	<p>Falls im Rahmen der Eignungsprüfung eine Prüfung der Gehalte, Homogenität und Stabilität von EP-Parametern durchgeführt wurde, hat DLA diese im Unterauftrag vergeben. In case the analysis of the content, homogeneity and stability of PT-parameters was part of the proficiency test, the determinations were 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.....	6
2.1.2 Stabilität.....	7
2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung.....	7
2.3 Ergebnisübermittlung.....	7
3. Auswertung.....	8
3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert).....	8
3.2 Robuste Standardabweichung.....	8
3.3 Wiederholstandardabweichung.....	8
3.4 Vergleichsstandardabweichung.....	9
3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer.....	9
3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung) . . .	10
3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz.....	11
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	11
3.6.3 Werte aus Erkenntnissen	12
3.7 z-Score.....	14
3.8 z'-Score.....	15
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	15
3.10 Quotient S*/opt.....	16
3.11 Standardunsicherheit und Rückführbarkeit.....	16
4. Ergebnisse.....	17
4.1 Vitamin A (als Retinol in µg/100g).....	19
4.2 Vitamin D3 (als Cholecalciferol in µg/100g).....	21
4.3 Vitamin E (als D-alpha-Tocopherol in mg/100g).....	23
4.4 Vitamin K1 (als Phyllochinon in µg/100g).....	25
4.5 Beta-Carotin (in mg/100g).....	27
4.6 Coenzym Q10 (in mg/100g).....	29
4.7 Alpha-Liponsäure (in mg/100g).....	31
5. Dokumentation.....	33
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	33
5.1.1 Primärdaten.....	33
5.1.2 Analytische Methoden.....	40
5.2 Homogenität.....	47
5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben. . .	47
5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse.....	48
5.3 Kerndichte-Verteilungen der Ergebnisse.....	49
5.4 Informationen zur Eignungsprüfung (EP).....	50
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge. . . .	51
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	52

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 handelsüblichen Nahrungsergänzungsmitteln (ohne Kapselhüllen) und Maltodextrin als Füllstoff/Trägerstoff von Europäischen Anbietern.

Die Rohstoffe wurden zerkleinert, gesiebt, zusammen gegeben und homogenisiert.

Anschließend wurden die Proben zu Portionen von ca. 50 g in metallisierte PET-Folienbeutel abgefüllt und chronologisch nummeriert.

Die Zusammensetzung (Verzeichnis der Zutaten) und die Gehalte an Vitaminen wurden aufgrund der Herstellerangaben berechnet und sind in Tabelle 1 bzw. 2 angegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung der DLA-Proben

Multivitamin-Pulver
<p><u>Zutaten</u> (1. Nahrungsergänzungsmittel): Calciumcarbonat, Maltodextrin, Magnesiumoxid, Ascorbinsäure, Zitronen-Bioflavonoide, Grüner-Tee-Extrakt, Cholin-Bitartrat, Traubenkern-Extrakt, Lutein, Eisensulfat, Thiamin HCl, Pyridoxin HCl, Lycopin, Vitamin E (Dl-Alpha Tocopherol Acetat), Calcium-D-Pantothenat, Siliciumdioxid, Riboflavin, Nicotinamid, Inositol, Quercetin, Zinkoxid, Cyanocobalamin, Vitamin D3 (Cholecalciferol), Coenzym Q10, Schwarzer Pfeffer Extrakt, Vitamin A (Vitamin-A-Acetat), Lactobacillus Acidophilus, Vitamin K (Phylloquinon), Natriumtetraborat, Folsäure, Chrom-III Chlorid, Mangansulfat, Kupfersulfat, Natriumselenit, D-Biotin</p> <p><u>Zutaten ohne Kapselhülle</u> (2. Nahrungsergänzungsmittel): Vitamin C, Füllstoff Reisstärke, Nicotinamid, Vitamin-E-Acetat, Calcium-D-Pantothenat, Vitamin B6 HCl, Riboflavin, Vitamin B1-Nitrat, Trennmittel Magnesiumsalze von Speisefettsäuren, Beta-Carotin, Biotin, Folsäure, Vitamin B12</p> <p><u>Zutaten</u> (3. Nahrungsergänzungsmittel): alpha-Liponsäure, Füllstoffe: Lactose, E 1202, mikrokristalline Cellulose, Cellulosepulver, E 1420, E 464, Trennmittel: Siliciumdioxid, Stearinsäure und Magnesiumsalze von Speisefettsäuren, Trägerstoff: E 553b und E 1521, Farbstoffe: E 171 und E 172.</p> <p><u>weitere Zutat:</u> Maltodextrin</p>

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

Tabelle 2: Aus den Angaben des Herstellers (Spezifikation) berechnete Gehalte an Parametern

Vitamin	Gehalt pro 100 g
Vitamin A	5500 µg
Vitamin D3	340 µg
Vitamin E	740 mg
Vitamin K1	410 µg
beta-Carotin	33 mg
Coenzym Q10	140 mg
alpha-Liponsäure	460 mg

2.1.1 Homogenität

Die **Homogenität der abgefüllten nummerierten DLA-Proben** wurde anhand einer 5-fach Bestimmung von Vitamin D3 mittels HPLC/UV überprüft. Die Wiederholstandardabweichung liegt mit 1,0 % unter üblichen relativen Wiederholstandardabweichungen der genormten Methode für die Bestimmung von Vitamin D3, die im Bereich von 4,0 % bis 12 % liegen (Tabelle 4) [21]. Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung 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 alle Analyten bei < 7,0% (s. Tab. 3). Die Wiederholstandardabweichungen sind somit vergleichbar mit den Präzisionsdaten der jeweiligen genormten Methoden (z.B. ASU-Methoden, s. 3.6.2) (vgl. Tab. 4) [21-25]. Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind auch bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 bis 4.7).

Tabelle 3: Wiederholstandardabweichungen S_r der Doppelbestimmungen der Teilnehmer (Variationskoeffizienten VK_r in %)

Parameter	VK_r
Vitamin A	7,0 %
Vitamin D3	4,8 %
Vitamin E	6,8 %
Vitamin K1	0,82 %
beta-Carotin	5,5 %
Coenzym Q10	6,2 %
alpha-Liponsäure	4,8 %

Desweiteren wurde die Homogenität anhand der **Trendlinien-Funktion der Teilnehmerergebnisse für die chronologisch abgefüllten Einzel-Proben** graphisch zur Information charakterisiert (s. 5.2.1).

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

Eine Wasseraktivität (a_w) von $< 0,5$ ist ein wichtiger Faktor um die Stabilität von trockenen und getrockneten Produkten während der Lagerung zu gewährleisten, optimale Bedingung für die Lagerung ist der a_w -Wert-Bereich von $0,15 - 0,3$, in diesem Bereich ist die geringstmögliche Degradationsrate zu erwarten [16].

Die Erfahrungen mit diversen DLA-Materialien zeigen bei vergleichbarer Matrix und Wasseraktivität (a_w -Wert $< 0,5$) eine gute Haltbarkeit der EP-Proben und Lagerstabilität gegenüber mikrobiellem Verderb und bezüglich des Gehalts an den EP-Parametern.

Der a_w -Wert der EP-Proben lag bei ca. $0,22$ ($22,4^\circ\text{C}$). Die Stabilität des Probenmaterials war somit während des Untersuchungszeitraums unter den angegebenen Lagerbedingungen gewährleistet.

2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jeden Teilnehmer wurden in der 22. Kalenderwoche 2018 zwei Portionen des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungsverfahren wurden freigestellt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 13. Juli 2018.

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

*Bei den beiden Mustern handelt es sich um zwei gleiche Proben eines Nahrungsergänzungsmittels mit den o.g. Parametern in der Matrix **Multivitamin-Kapselpulver** (ohne Kapselhülle). Die Analysenmethode ist freigestellt. Die Ergebnisangabe der Vitamine soll jeweils als Summe der Äquivalente in Form der in der Ergebnistabelle angegebenen Vitamin-Verbindung erfolgen.*

Bitte beachten Sie die beiliegenden Informationen zur Eignungsprüfung.

(siehe Dokumentation unter Punkt 5.4 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.

Alle 17 Teilnehmer haben fristgerecht Ergebnisse 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]. Liegen < 12 quantitative Ergebnisse und eine große Differenz zwischen robustem Mittelwert und Median vor, ist ggf. der Median als zugewiesener Wert zu verwenden (Kriterium: $\Delta \text{Median} - \text{rob. Mittelwert} > 0,3 \text{ opt}$) [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 Wiederholstandabweichung 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, zu geringe Anzahl signifikanter Stellen (gültige Ziffern) 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 (Algorithmus A) geprüft: Ergebnisse, die um mehr als das Dreifache der robusten Standardabweichung vom robusten Mittelwert abweichen, können danach als Ausreißer eingestuft werden [3]. Aufgrund der Anwendung der robusten Statistik werden Ausreißer i.d.R. nicht von der Auswertung ausgeschlossen, sofern keine anderen Gründe vorliegen (s.o.) [3]. Ermittelte Ausreißer werden im Ergebnisteil nur genannt, wenn sie von der statistischen Auswertung ausgeschlossen wurden.

3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

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

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

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

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

Zur Bewertung der Ergebnisse wurde für alle nachstehenden Parameter die Zielstandardabweichung nach dem allgemeinen Modell nach Horwitz herangezogen (s. 3.6.1): Vitamin A, Vitamin D3 und Coenzym Q10.

Die Zielstandardabweichung der Auswertung eines Versuchs zur Präzision (s. 3.6.2) wurde für die nachstehenden Parameter herangezogen (Methoden ASU §64 Normen / EN Normen) [22, 24]: Vitamin E und beta-Carotin.

Zusätzlich wurde für beta-Carotin und Coenzym Q10 die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.6.8).

Aufgrund der Anzahl von < 7 wurden die Ergebnisse für alpha-liponsäure und Vitamin K nicht mittels z-Scores bewertet.

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 4 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 4: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [18-25]

Parameter	Matrix	Mittelwerte	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
Vitamin A	Milchpulver	653 $\mu\text{g}/100\text{ g}$	2,1%	3,4%	3,06% ¹	HPLC [23]
Vitamin D3	Milchpulver	14,30 $\mu\text{g}/100\text{ g}$	5,2%	5,5%	4,09%	HPLC [21]
Vitamin D3	Milchpulver	9,95 $\mu\text{g}/100\text{ g}$	8,2%	13,6%	12,3% ¹	HPLC [21b]
Vitamin D3	Säuglingsnahrung, flüssig	1,38 $\mu\text{g}/100\text{ g}$	5,9%	12,1%	11,4%	HPLC [21]
Vitamin D3	Säuglingsnahrung, Pulver	10,1 $\mu\text{g}/100\text{ g}$	2,4%	7,1%	6,89%	HPLC [21]
Vitamin E	Haferpulver	0,279 mg/100g	9,0%	16,8%	15,5%	HPLC [22]
Vitamin E	Milchpulver	9,89 mg/100 g	4,0%	7,0%	6,40%	HPLC [22]
Vitamin E	Milchpulver	10,2 mg/100 g	3,0%	12,8%	12,6% ¹	HPLC [22]
Vitamin K1	6 Babynahrungen (Mittelwerte)	77,37 $\mu\text{g}/100\text{ g}$	4,47%	5,91%	4,99% ¹	HPLC [25]
β -Carotin	Mischgemüse	18,05 mg/100g	3,9%	15%	14,7% ¹	HPLC [24]
β -Carotin	Puddingpulver	1,531 mg/100g	5,6%	9,3%	8,42%	HPLC [24]
β -Carotin	Vitamindrink	2,248 mg/100g	2,9%	6,5%	6,17%	HPLC [24]
Coenzym Q10	Rohstoffe und Nahrungsergänzungsmittel	42-1000 mg/g	2,2 - 5,0 %	-	-	HPLC-UV [20]

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 oder 3.6.2 als geeignet angesehen.

Tabelle 5 zeigt ausgewählte Kenndaten der Teilnehmer-Ergebnisse der vorliegenden LVU im Vergleich zu LVU Ergebnissen der Vorjahre.

Tabelle 5: Kenndaten der aktuellen LVU (dunkelgrau 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*/σ _{pt}	DLA-Bericht
Vitamin A	Multivitamin-Pulver	690 µg/100g	180 µg/100g	26,1%	2,2	DLA 29/2014
Vitamin A	Multivitamin-Kapselpulver	21900 µg/100g	2870 µg/100g	13,1%	1,8	DLA 47/2016
Vitamin A	Multivitamin-Kapselpulver	7131 µg/100g	1058 µg/100g	14,8%	1,8	DLA 45/2018
Vitamin D3	Multivitamin-Pulver	28,6 µg/100g	11,2 µg/100g	39,2%	2,0	DLA 29/2014
Vitamin D3	Multivitamin-Kapselpulver	146 µg/100g	10,3 µg/100g	7,05%	0,46	DLA 47/2016
Vitamin D3	Multivitamin-Kapselpulver	455 µg/100g	74,4 µg/100g	16,4%	1,3	DLA 45/2018
Vitamin E	Multivitamin-Pulver	92,7 mg/100g	16,3 mg/100g	17,6%	1,4	DLA 29/2014
Vitamin E	Multivitamin-Kapselpulver	988 mg/100g	211 mg/100g	21,4%	1,7	DLA 47/2016
Vitamin E	Multivitamin-Kapselpulver	760 mg/100g	148 mg/100g	19,5%	1,5	DLA 45/2018
Vitamin K1	Multivitamin-Pulver	233 µg/100g	21,3 µg/100g	9,14%	0,7	DLA 29/2014
Vitamin K1	Multivitamin-Kapselpulver	933 µg/100g	121 µg/100g	13,0%	1,1	DLA 47/2016
Vitamin K1	Multivitamin-Kapselpulver	954 µg/100g	632 µg/100g	66,2%	-	DLA 45/2018
β-Carotin	Multivitamin-Pulver	0,509 mg/100g	0,160 mg/100g	31,4%	2,5	DLA 29/2014
β-Carotin	Multivitamin-Kapselpulver	32,2 mg/100g	9,70 mg/100g	30,1%	2,0	DLA 47/2016
β-Carotin	Multivitamin-Kapselpulver	27,7 mg/100g	8,45 mg/100g	30,5%	1,6	DLA 45/2018
Coenzym Q10	Ergänzungsmittel-Tabletten	241 mg/100g	15 mg/100g	6,22%	1,3	DLA 49/2016
Coenzym Q10	Multivitamin-Kapselpulver	103 mg/100g	14,0 mg/100g	13,6%	1,7	DLA 45/2018

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]:

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

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 und Rückführbarkeit

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.

Die Rückführbarkeit des zugewiesenen Wertes wird anhand des Konsenswertes als robuster Mittelwert der Teilnehmerergebnisse gewährleistet.

4. Ergebnisse

Anmerkung zur Verteilung der Ergebnisse:

Die Kerndichte-Schätzungen zeigen für alle Parameter annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse (Abb. siehe Dokumentation 5.3). Teilweise sind leichte Schultern und separate kleinere Peaks zu erkennen, die auf Einzelwerte und Ausreißer zurückzuführen sind. Auf Basis der Kerndichte-Schätzung und Ausreißerprüfung wurden einzelne Ergebnisse vorab ausgeschlossen.

Im Fall von Vitamin E zeigt die Kerndichte-Schätzung einen zweiten kleineren Peak. Die Angaben der Teilnehmer zu den Methoden geben jedoch keine offensichtlichen Hinweise auf eine derartige Gruppierung der Ergebnisse. Die Verteilung geht bei Verwendung der robusten Standardabweichung als Schätzer h in eine eingipfelige Verteilung über, sodass eine Auswertung durchgeführt wurde.

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Für Vitamin K und alpha-Liponsäure lagen < 7 Ergebnisse vor, sodass keine statistische Auswertung vorgenommen werden konnte.

Die Zielstandardabweichungen wurden für alle anderen Parameter nach dem Modell nach Horwitz bzw. nach Kenndaten eines Versuchs zur Präzision (ASU §64 Methode) berechnet. Dabei wurde bevorzugt die Bewertung nach Horwitz verwendet, solange die Quotienten S^*/σ_{pt} im Bereich von $\leq 2,0$ lagen. In allen anderen Fällen wurde die aus ASU §64 Präzisionsdaten berechnete Zielstandardabweichung verwendet.

Für beta-Carotin und Coenzym Q10 zeigte die Verteilung der Ergebnisse eine erhöhte Variabilität. Die Quotienten S^*/σ_{pt} lagen teilweise deutlich über 2,0. Die Parameter wurden daher unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit mittels z' -Score ausgewertet. Die Quotienten S^*/σ_{pt}' lagen dann unter 2,0 (s. Tab. 5).

Für die anderen Parameter zeigte die Verteilung der Ergebnisse eine normale Variabilität. Die Quotienten S^*/σ_{pt} lagen alle im Bereich von 1,3 bis 1,8 (s. Tab. 5).

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

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist gegeben.

Es liegen 80% bis 92% der Ergebnisse im jeweiligen Zielbereich.

Die robusten Mittelwerte der Teilnehmer-Ergebnisse lagen für die ausgewerteten Parameter im Bereich von 74% bis 134% der Vitamingehalte gemäß Herstellerangaben (s. Tabelle 2).

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 $U_{(X_{pt})}$
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 Vitamin A (als Retinol in µg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	-
Mittelwert	7380
Median	7250
Robuster Mittelwert (x_{pt})	7130
Robuste Standardabweichung (S^*)	1060
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	10
Wiederholstandardabweichung (S_r)	487
Variationskoeffizient (VK_r)	6,98%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	882
Variationskoeffizient (VK_R)	12,6%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	600
Zielstandardabweichung (zur Information)	218
Untere Grenze des Zielbereichs	5930
Obere Grenze des Zielbereichs	8330
Quotient S^*/σ_{pt}	1,8
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	399
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	82%

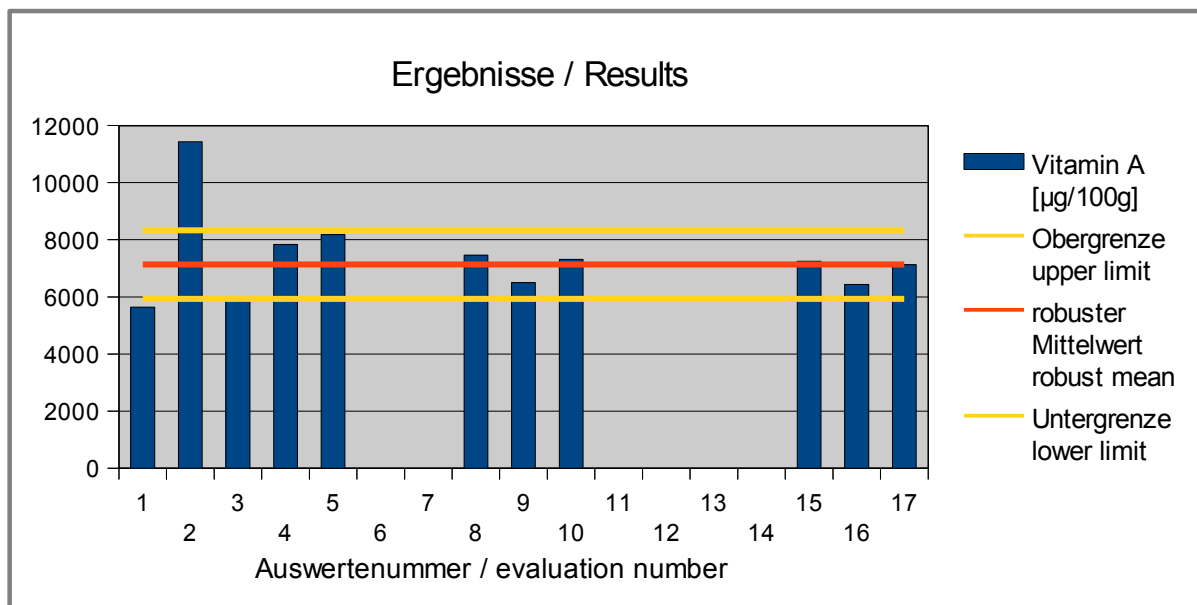


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse Vitamin A/ Results vitamin A

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

Auswertenummer Evaluation number	Vitamin A [µg/100g]	Abweichung [µg/100g] Deviation [µg/100g]	z-Score (σ _{opt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	5640	-1490	-2,5	-6,8	
2	11400	4300	7,2	20	
3	5970	-1160	-1,9	-5,3	
4	7830	699	1,2	3,2	
5	8180	1050	1,7	4,8	
6					
7					
8	7470	334	0,56	1,5	
9	6500	-628	-1,0	-2,9	
10	7310	184	0,31	0,84	
11					
12					
13					
14					
15	7250	119	0,20	0,55	
16	6440	-696	-1,2	-3,2	
17	7130	-3	-0,01	-0,01	

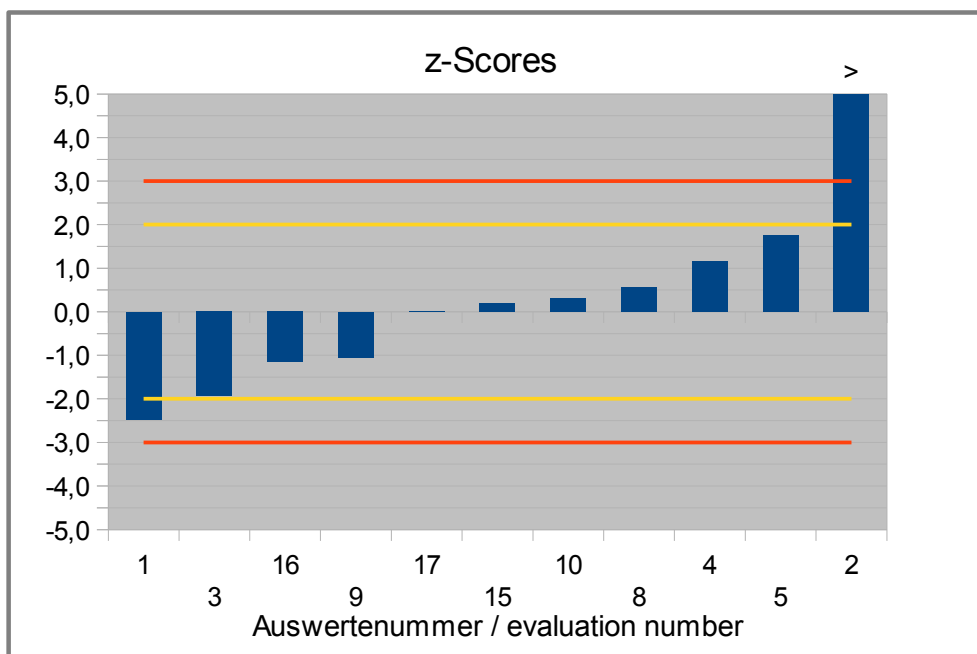


Abb. / Fig. 2: z-Scores Vitamin A / vitamin A

4.2 Vitamin D3 (als Cholecalciferol in µg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	-
Mittelwert	448
Median	467
Robuster Mittelwert (X_{pt})	455
Robuste Standardabweichung (S^*)	74,4
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	11
Wiederholstandardabweichung (S_r)	22,7
Variationskoeffizient (VK_r)	4,81%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	77
Variationskoeffizient (VK_R)	16,2%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	58,0
Zielstandardabweichung (zur Information)	56,0
Untere Grenze des Zielbereichs	339
Obere Grenze des Zielbereichs	571
Quotient S^*/σ_{pt}	1,3
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	26,9
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	83%

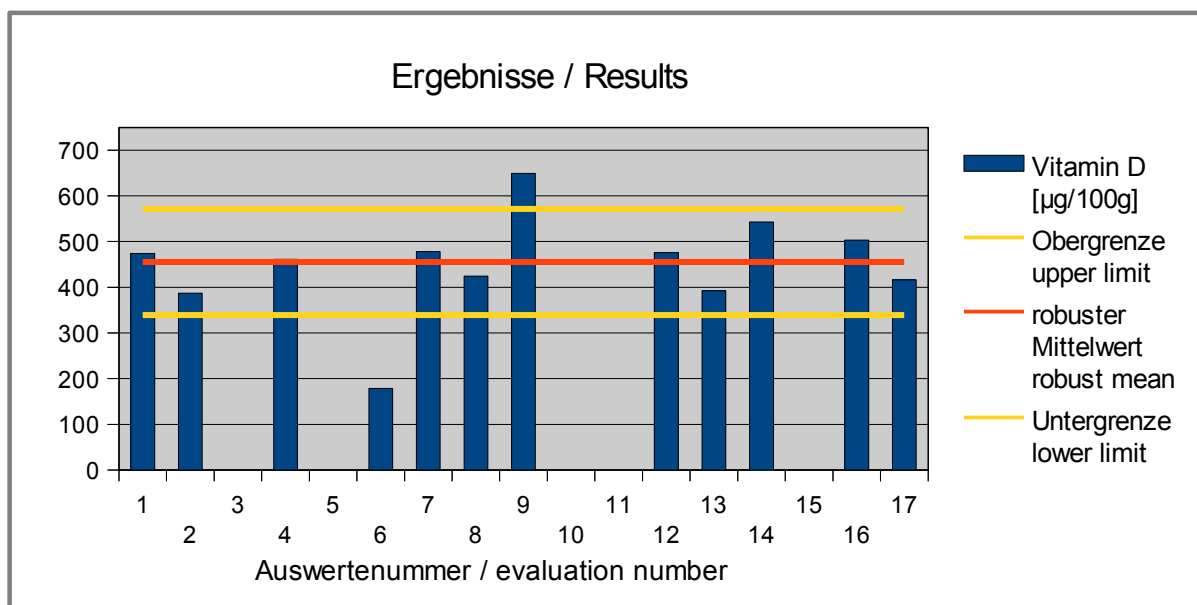


Abb. / Fig. 3: Ergebnisse Vitamin D3/ Results vitamin D3

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

Auswertenummer Evaluation number	Vitamin D [µg/100g]	Abweichung [µg/100g] Deviation [µg/100g]	z-Score (σ _{pt})	z-Score (Info)	Hinweis Remark
1	474	18,3	0,32	0,33	
2	387	-68,3	-1,2	-1,2	
3					
4	461	5,7	0,10	0,10	
5					
6	178	-277	-4,8	-4,9	
7	478	22,7	0,39	0,41	
8	424	-31,3	-0,54	-0,56	
9	649	194	3,3	3,5	
10					
11					
12	475	20,1	0,35	0,36	
13	392	-63,3	-1,1	-1,1	
14	543	87,7	1,5	1,6	
15					
16	503	47,7	0,82	0,85	
17	416	-39,3	-0,68	-0,70	

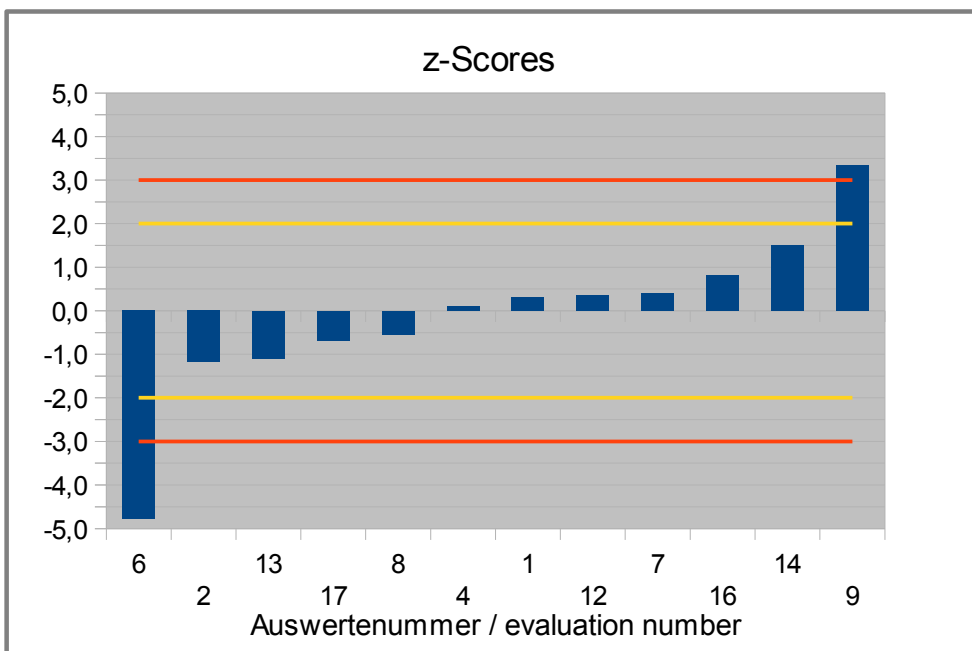


Abb. / Fig. 4: z-Scores Vitamin D3 / vitamin D3

4.3 Vitamin E (als D-alpha-Tocopherol in mg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse [°]	13
Anzahl der Ausreißer	2
Mittelwert	760
Median	791
Robuster Mittelwert (X_{pt})	760
Robuste Standardabweichung (S^*)	148
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	11
Wiederholstandardabweichung (S_r)	51,4
Variationskoeffizient (VK_r)	6,76%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	132
Variationskoeffizient (VK_R)	17,4%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	96,0
Zielstandardabweichung (zur Information)	31,7
Untere Grenze des Zielbereichs	568
Obere Grenze des Zielbereichs	952
Quotient S^*/σ_{pt}	1,5
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	51,4
Ergebnisse im Zielbereich	12
Prozent im Zielbereich	92%

[°] Messergebnisse ohne Ausreißer (Ergebnisse Nr. 6 und 11)

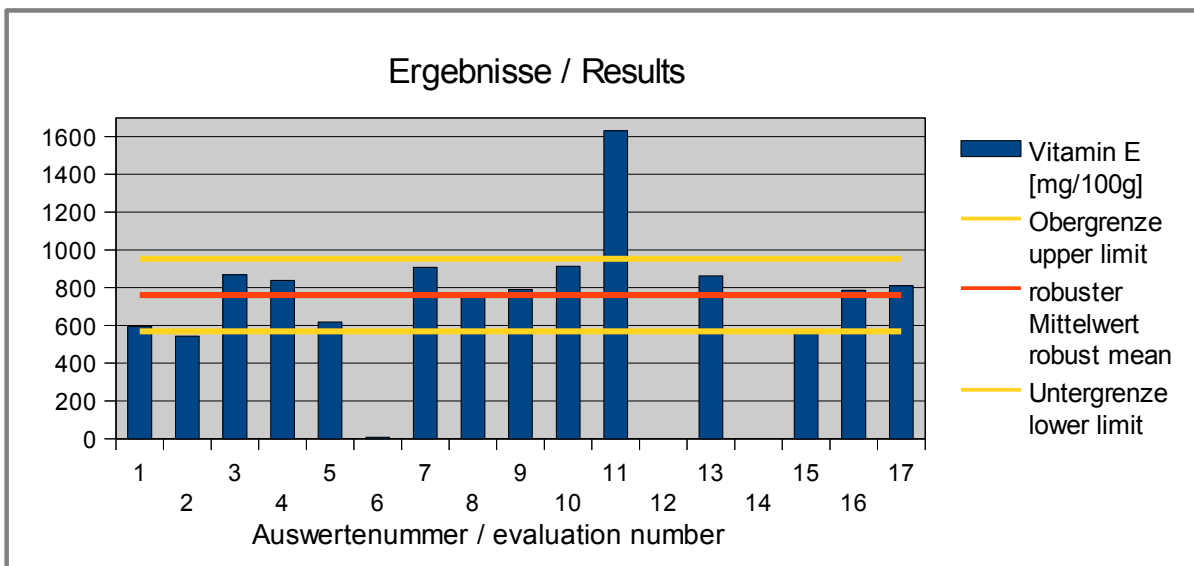


Abb. / Fig. 5: Ergebnisse Vitamin E / Results vitamin E

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

Auswertenummer	Vitamin E [mg/100g]	Abweichung [mg/100g]	z-Score (σ _{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/100g]			Remark
1	594	-166	-1,7	-5,2	
2	544	-216	-2,3	-6,8	
3	868	108	1,1	3,4	
4	838	77,6	0,81	2,4	
5	618	-142	-1,5	-4,5	
6	7,7				Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded
7	909	148	1,5	4,7	
8	773	12,6	0,13	0,40	
9	791	30,6	0,32	1,0	
10	913	152	1,6	4,8	
11	1630				Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded
12					
13	862	102	1,1	3,2	
14					
15	579	-181	-1,9	-5,7	
16	786	25,6	0,27	0,81	
17	811	50,1	0,52	1,6	

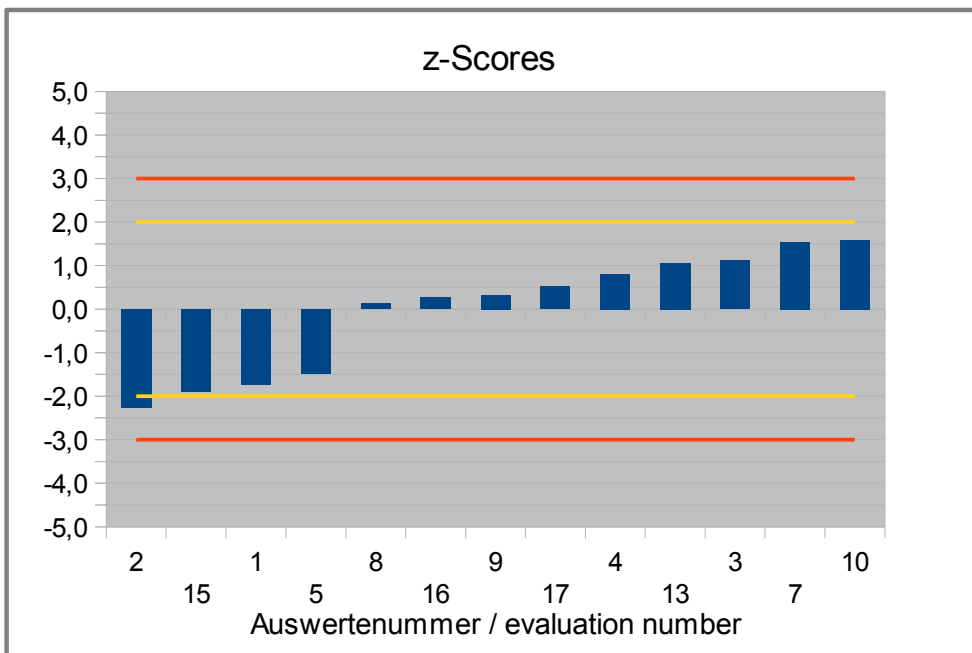


Abb. / Fig. 6: z-Scores Vitamin E / vitamin E

4.4 Vitamin K1 (als Phyllochinon in µg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	5
Anzahl der Ausreißer	-
Mittelwert	954
Median	858
Robuster Mittelwert	954
Robuste Standardabweichung (S*)	632
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	5
Wiederholstandardabweichung (S _r)	7,82
Variationskoeffizient (VK _r)	0,820%
Vergleichsstandardabweichung (S _R)	557
Variationskoeffizient (VK _R)	58,4%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Zielstandardabweichung (zur Information)	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
Quotient S^*/σ_{pt}	
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	
Ergebnisse im Zielbereich	
Prozent im Zielbereich	

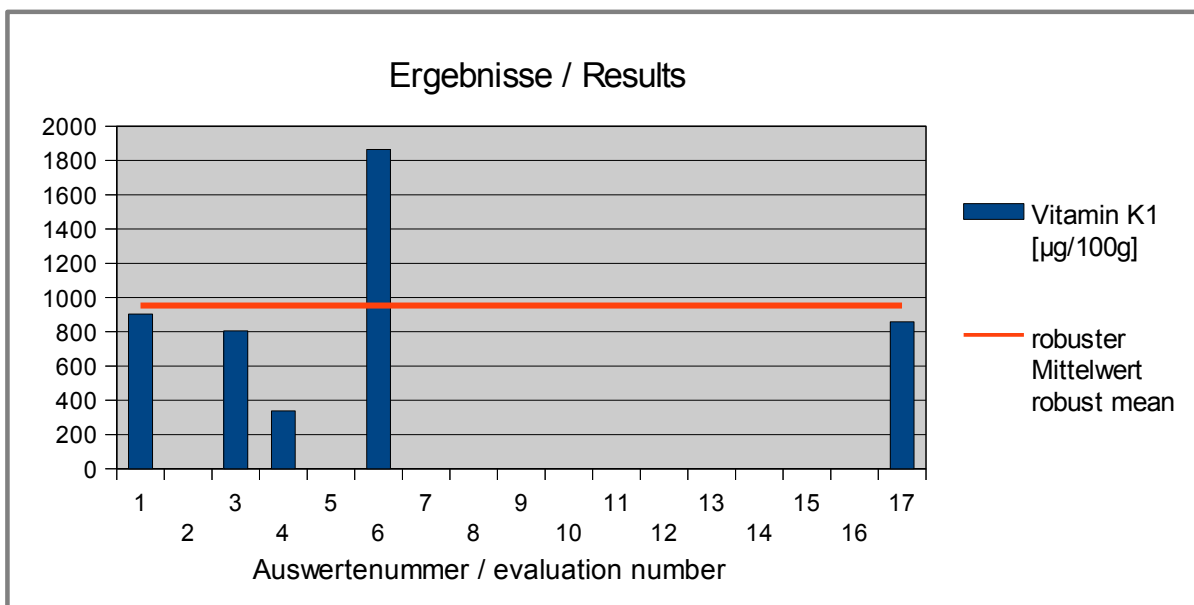


Abb. / Fig. 7: Ergebnisse Vitamin K1 / Results vitamin K1

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

Auswertenummer	Vitamin K1 [µg/100g]	Abweichung [µg/100g]	z-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [µg/100g]			Remark
1	903	-50,9			
2					
3	805	-149			
4	339	-615			
5					
6	1870	911			
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17	858	-96,3			

4.5 Beta-Carotin (in mg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse [°]	10
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	27,6
Median	28,4
Robuster Mittelwert (X_{pt})	27,6
Robuste Standardabweichung (S^*)	8,45
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung (S_r)	1,58
Variationskoeffizient (VK_r)	5,47%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	6,53
Variationskoeffizient (VK_R)	22,5%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	5,27
Zielstandardabweichung (zur Information)	1,90
Untere Grenze des Zielbereichs	17,1
Obere Grenze des Zielbereichs	38,2
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,6
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	3,34
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	80%

[°] Messergebnisse ohne Ausreißer (Ergebnis Nr. 2)

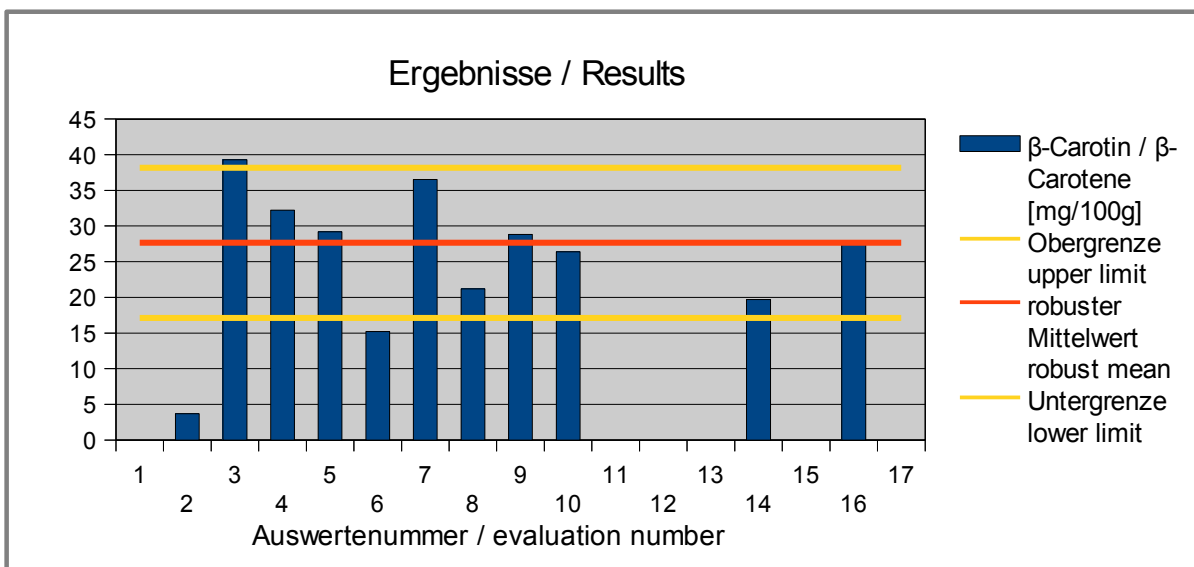


Abb. / Fig. 8: Ergebnisse β-Carotin / Results β-Carotene

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

Auswertenummer	β -Carotin / β -Carotene [mg/100g]	Abweichung [mg/100g]	z'-Score (σ_{pt})	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/100g]			Remark
1					
2	3,70				Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded
3	39,3	11,7	2,2	6,1	
4	32,2	4,56	0,87	2,4	
5	29,2	1,56	0,30	0,82	
6	15,2	-12,4	-2,4	-6,6	
7	36,5	8,86	1,7	4,7	
8	21,2	-6,44	-1,2	-3,4	
9	28,8	1,16	0,22	0,61	
10	26,4	-1,26	-0,24	-0,66	
11					
12					
13					
14	19,7	-7,94	-1,5	-4,2	
15					
16	27,9	0,26	0,05	0,14	
17					

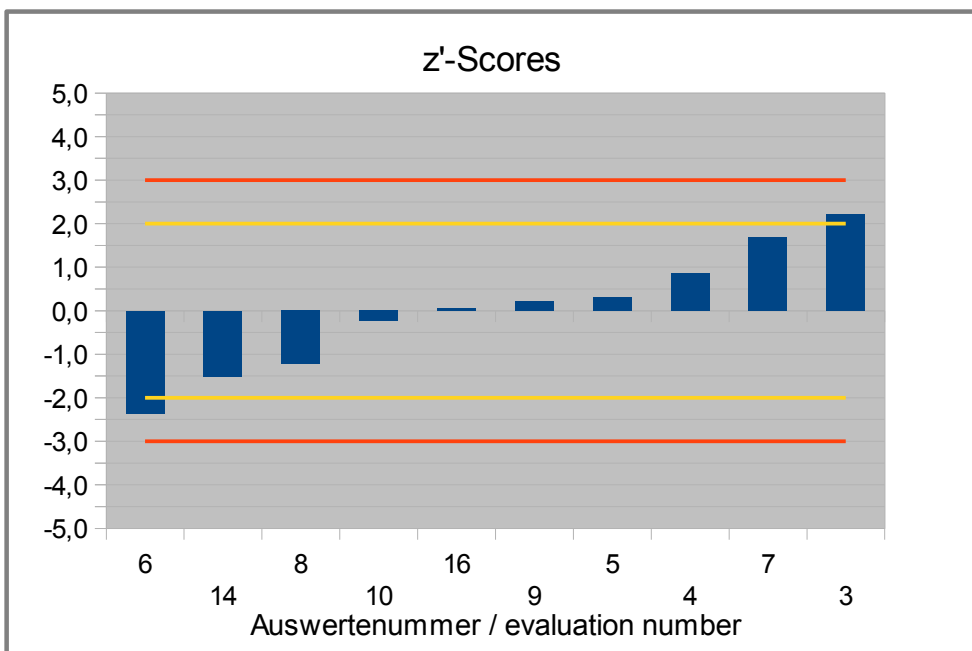


Abb. / Fig. 9: z'-Scores β -Carotin / β -Carotene

4.6 Coenzym Q10 (in mg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse [°]	9
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	106
Median	99
Robuster Mittelwert (x_{pt})	103
Robuste Standardabweichung (S^*)	14,0
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	10
Wiederholstandardabweichung (S_r)	7,09
Variationskoeffizient (VK_r)	6,17%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	34,1
Variationskoeffizient (VK_R)	29,7%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	8,23
Untere Grenze des Zielbereichs	86,7
Obere Grenze des Zielbereichs	120
Quotient S^*/σ_{pt}	1,7
Standardunsicherheit $U(x_{pt})$	5,83
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	89%

[°] Messergebnisse ohne Ausreißer (Ergebnis Nr. 11)

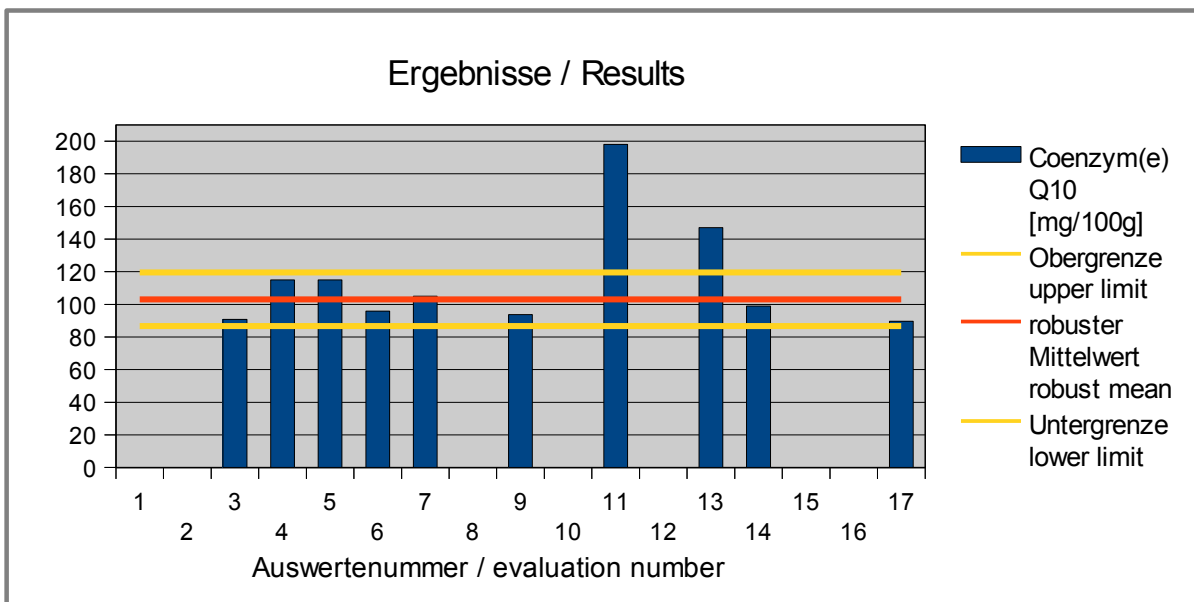


Abb. / Fig. 10: Ergebnisse Coenzym Q10 / Results coenzyme Q10

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Coenzym(e) Q10 [mg/100g]	Abweichung [mg/100g]	z'-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/100g]	(σ_{pt})	Remark
1				
2				
3	90,8	-12,3	-1,5	
4	115	11,9	1,4	
5	115	11,9	1,4	
6	95,9	-7,2	-0,9	
7	105	1,9	0,23	
8				
9	93,7	-9,4	-1,1	
10				
11	198			Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded
12				
13	147	43,9	5,3	
14	99,0	-4,1	-0,50	
15				
16				
17	89,6	-13,5	-1,6	

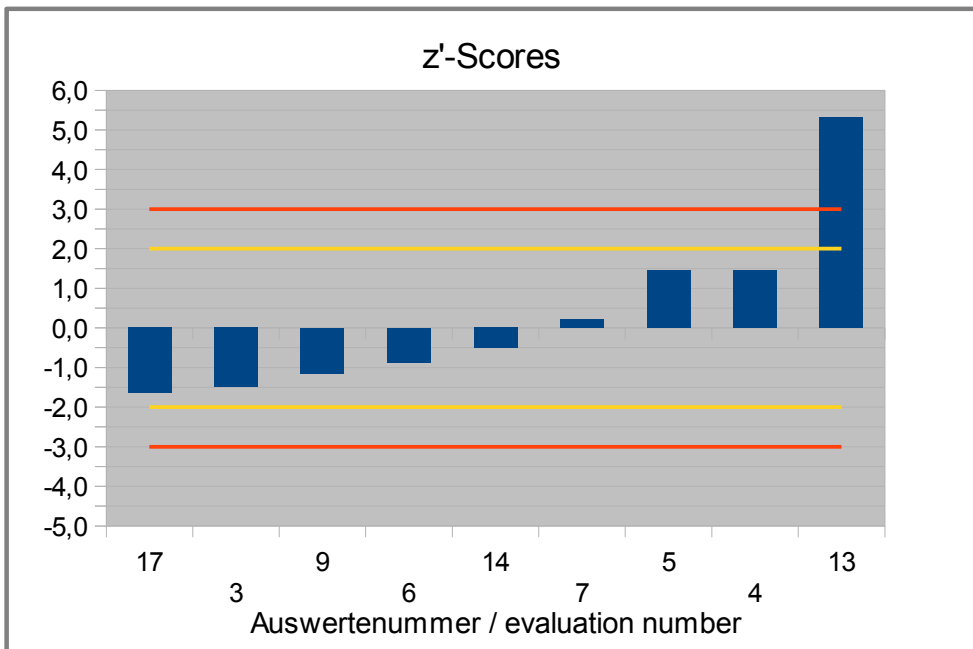


Abb. / Fig. 11: z'-Scores Coenzym Q10 / coenzyme Q10

4.7 Alpha-Liponsäure (in mg/100g)

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	3
Anzahl der Ausreißer	-
Mittelwert	433
Median	416
Robuster Mittelwert	433
Robuste Standardabweichung (S*)	45,5
Anzahl mit 2 Wiederholmessungen	3
Wiederholstandardabweichung (S _r)	20,8
Variationskoeffizient (VK _r)	4,81%
Vergleichsstandardabweichung (S _R)	42,7
Variationskoeffizient (VK _R)	9,86%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
<i>Quotient S^*/σ_{pt}</i>	
<i>Standardunsicherheit $U(x_{pt})$</i>	
<i>Ergebnisse im Zielbereich</i>	
<i>Prozent im Zielbereich</i>	

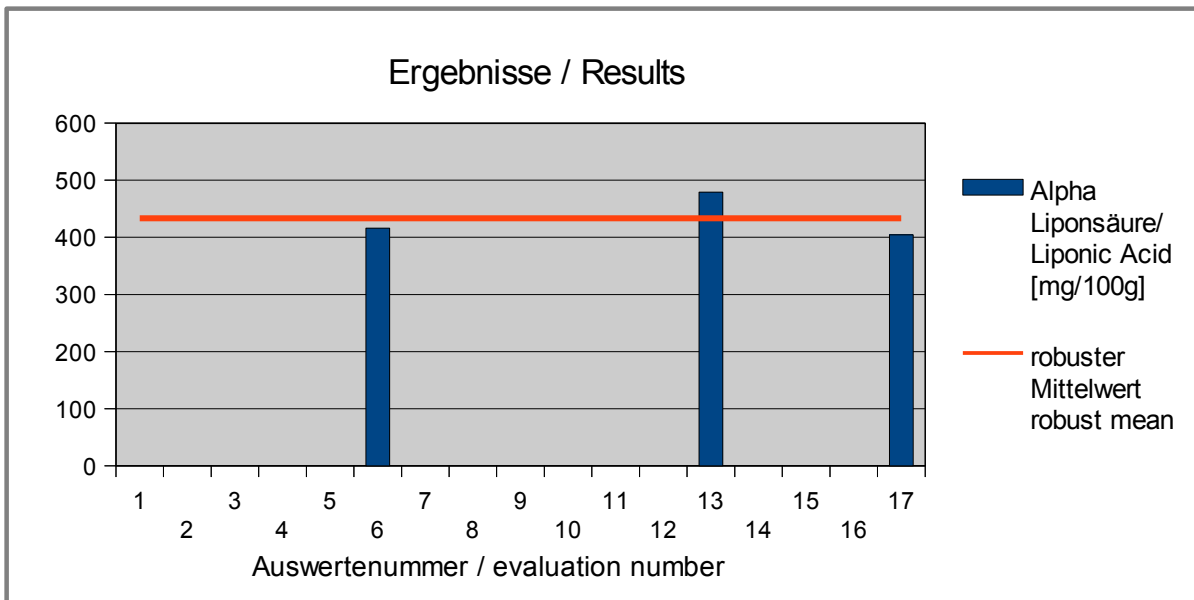


Abb. / Fig. 12: Ergebnisse α -Liponsäure / Results α -liponic acid

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Alpha-Liponsäure/ Liponic Acid [mg/100g]	Abweichung [mg/100g]	z-Score (σ_{pt})	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/100g]		Remark
1				
2				
3				
4				
5				
6	416	-17		
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13	479	46		
14				
15				
16				
17	405	-29		

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

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestim- mungsgrenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Vitamin A (berechnet als Retinol ohne Provitamine)	1	µg/100g	33	35		5.644,86	5681,08	5608,64		nein	
	2	µg/100g	11	57	19. Jun	11431	11288	11573	0,015	nein	
	3	µg/100g	13	45	20./06.	5970	5090	6850	10	ja	75
	4	µg/100g	32	36	22.06.	7830	8160	7500	950	nein	101,4
	5	µg/100g	18	50	03. + 04.Juli	8180	8315	8045		nein	108
	6	µg/100g	16	52	-	-	-	-	-	-	-
	7	µg/100g	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	8	µg/100g	4	64	04./05.06.	7465	7398	7532	822	nein	
	9	µg/100g			18.06.2018	6503	6595	6410	10	nein	95,6
	10	µg/100g			29/30.5.18	7314,5	7285,1	7343,8	35	nein	100,10%
	11	µg/100g	12	56							
	12	µg/100g	6	62							
	13	µg/100g	17	51							
	14	µg/100g	21	47							
	15	µg/100g	29	39	20. Jun	7250	7600	6900	3000	nein	
	16	µg/100g	28	40	26. Jun	6435	6750	6120		nein	
	17	µg/100g	31	37	31. Mai	7127,5	7341	6914			

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfindun- gsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Vitamin D3 (berechnet als Cholecalciferol)	1	µg/100g	33	35		473,59	469,91	477,28		nein	
	2	µg/100g	11	57	19. Jun	387	361	413	0,024	nein	
	3	µg/100g	13	45	19./06.	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet
	4	µg/100g	32	36	28.06.	461	449	473	20	nein	99,6
	5	µg/100g	18	50							
	6	µg/100g	16	52	22.06.2018	178,3	178,1	178,4	-	nein	-
	7	µg/100g	3	65	21. Jun	478	489	467	N/A	nein	N/A
	8	µg/100g	4	64	11./12.06.	424	405	442		nein	
	9	µg/100g			08.06.2018	649	628	669	0,1	nein	
	10	µg/100g									
	11	µg/100g	12	56							
	12	µg/100g	6	62	11.06.	475,4	465,5	485,2		ja	84,1
	13	µg/100g	17	51	20.06.18	392	386	398		nein	
	14	µg/100g	21	47	19. Jun	543	543	543	4	nein	
	15	µg/100g	29	39	20. Jun	<BG			400	nein	
	16	µg/100g	28	40	26. Jun	503	476	529		nein	
	17	µg/100g	31	37	04. Jun	416	433	399			

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfindun- gsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Vitamin E (berechnet als D- α -Tocopherol)	1	mg/100g	33	35		594,03	599,49	588,57		nein	
	2	mg/100g	11	57	21. Jun	544	535	552	0,093	nein	
	3	mg/100g	13	45	15./06.	868	972	764	0,01	ja	81,1
	4	mg/100g	32	36	21.06.	838	821	855	119	nein	102,3
	5	mg/100g	18	50	03. +04. Juli	618	628	608		nein	66
	6	mg/100g	16	52	02.07.2018	7,72	7,61	7,84	1 mg/L	nein	-
	7	mg/100g	3	65	29. Jun	908,5	962	855	N/A	nein	N/A
	8	mg/100g	4	64	04./05.06.	773	762	784	49	nein	
	9	mg/100g			18.06.2018	791	800	782	1	nein	101
	10	mg/100g			29/30.5.18	912,8	907,14	918,38	1,43	nein	98,73
	11	mg/100g	12	56	24. Jun	1631	1649	1613	0,5	ja	97
	12	mg/100g	6	62							
	13	mg/100g	17	51	29.06.18	862	867	858		nein	
	14	mg/100g	21	47							
	15	mg/100g	29	39	20. Jun	579	570	587	63	nein	
	16	mg/100g	28	40	26. Jun	786	797	775		nein	
	17	mg/100g	31	37	06. Jun	810,5	805	816			

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindun- g	Wiederfindun- gsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Vitamin K1 (berechnet als Phyllochinon)	1	µg/100g	33	35		902,88	902,9	902,85		nein	
	2	µg/100g	11	57							
	3	µg/100g	13	45	21./06.	805	813	798	200	nein	
	4	µg/100g	32	36	07.06.	338,5	347	330	86	nein	78,5
	5	µg/100g	18	50							
	6	µg/100g	16	52	22.06.2018	1865	1868	1861	-	nein	-
	7	µg/100g	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	8	µg/100g	4	64							
	9	µg/100g									
	10	µg/100g									
	11	µg/100g	12	56							
	12	µg/100g	6	62							
	13	µg/100g	17	51							
	14	µg/100g	21	47							
	15	µg/100g	29	39	20. Jun	<BG			8000	nein	
	16	µg/100g	28	40							
	17	µg/100g	31	37	04. Jun	857,5	861	854			

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse Tag/Monat	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung ja / nein	Wiederfindun- gsrate in %
β -Carotin (berechnet als β-Carotin, ohne andere Provitamine)	1	mg/100g	33	35							
	2	mg/100g	11	57	19. Jun	3,7	3,7	3,7	0,02	nein	
	3	mg/100g	13	45	15./06.	39,3	37,6	41,1	0,2	ja	90,9
	4	mg/100g	32	36	20.06.	32,2	31,9	32,5	1,83	nein	106
	5	mg/100g	18	50	19. Juni +06. Juli	29,2	28,7	29,6		nein	93
	6	mg/100g	16	52	03.07.2018	15,2	11,2	19,2	-	nein	-
	7	mg/100g	3	65	20. Jun	36,5	35	38	N/A	nein	N/A
	8	mg/100g	4	64	30.05./ 06.06	21,2	22	20,4	3	nein	
	9	mg/100g			30.05.2018	28,8	27,9	29,6		nein	98,5
	10	mg/100g			22./25.6.18	26,38	26,8	25,296	0,15	nein	81
	11	mg/100g	12	56							
	12	mg/100g	6	62							
	13	mg/100g	17	51							
	14	mg/100g	21	47	27. Jun	19,7	17,8	21,6	1	nein	
	15	mg/100g	29	39							
	16	mg/100g	28	40	26. Jun	27,9	28,3	27,5		nein	
	17	mg/100g	31	37							

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Analyse Tag/Monat	Endergebnis	Ergebnis Pro- be I	Ergebnis Pro- be II	Bestim- mungsgrenze	Angabe inkl. Wiederfindung ja / nein	Wiederfin- dungsrate in %
Coenzym Q10 (Ubiquinon)	1	mg/100g	33	35							
	2	mg/100g	11	57							
	3	mg/100g	13	45	21./06.	90,8	78,6	103	20	ja	78,9
	4	mg/100g	32	36	05.06.	115	112	118	0,478	nein	87,5
	5	mg/100g	18	50	28. + 31. Mai	115	116	115		nein	96
	6	mg/100g	16	52	02.07.2018	95,9	99,7	92,1	-	nein	-
	7	mg/100g	3	65	02. Jul	105	102	108	N/A	nein	N/A
	8	mg/100g	4	64							
	9	mg/100g			21.06.2018	93,7	99,5	87,9		nein	97
	10	mg/100g									
	11	mg/100g	12	56	24. Jun	197,8	197,4	198,2	0,5	ja	98
	12	mg/100g	6	62							
	13	mg/100g	17	51	04.06.18	147	144	149		nein	
	14	mg/100g	21	47	29. Mai	99	101	96,8	25	nein	100,4
	15	mg/100g	29	39							
	16	mg/100g	28	40							
	17	mg/100g	31	37	07. Jun	89,6	84,6	94,6			

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Probe I DLA Nr.	Probe II DLA Nr.	Datum der Ana- lyse	Endergebnis	Ergebnis Probe I	Ergebnis Probe II	Bestimmungs- grenze	Angabe inkl. Wiederfindung	Wiederfin- dungsrate
					Tag/Monat					ja / nein	in %
Alpha Liponsäure	1	mg/100g	33	35							
	2	mg/100g	11	57							
	3	mg/100g	13	45	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet
	4	mg/100g	32	36	--	--	--	--	--	--	--
	5	mg/100g	18	50							
	6	mg/100g	16	52	28.06.2018	416,1	438,4	393,8	-	nein	-
	7	mg/100g	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	8	mg/100g	4	64							
	9	mg/100g									
	10	mg/100g									
	11	mg/100g	12	56							
	12	mg/100g	6	62							
	13	mg/100g	17	51	12.06.18	479	471	487		nein	
	14	mg/100g	21	47							
	15	mg/100g	29	39							
	16	mg/100g	28	40							
	17	mg/100g	31	37	07. Jun	404,5	414	395			

5.1.2 Analytische Methoden

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung w urde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise	
						ja / nein	ja / nein		
Vitamin A (berechnet als Retinol ohne Provitamine)	1			HPLC			ja		
	2	L 00.00-63/1		HPLC-DAD			ja		
	3	MSZ EN 12823:1:2014	Verseifung	LUNA CN	ESTD	nein	ja		
	4	2.020/002-03	---	HPLC	Retinolpalmitat	ja	ja	---	
	5	Vitamine A und E in LM, HPLC-FLD, 03-32-MAA-M-VITAE, 2015-08	keine	keine	LVU-Material	ja	ja	keine	
	6	-	-	-	-	-	-	-	
	7	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	
	8	ASU L 49.00-3, HPLC-DAD					ja	Probenmaterial anscheinend inhomogen	
	9	Vitamin A und E; Bestimmung in Lebensmitteln und Nahrungsergänzungsmitteln mittels HPLC auf der Grundlage von §64-Methoden mit geänderter Verseifungstemperatur					ja	ja	
	10	L49.00-3,modifiziert	Verseifung, Liquid-Liquidextraktion	HPLC	Standards,Gehaltsbestimmung	nein	ja		
	11								
	12								
	13								
	14								
	15	Hausmethode			HPLC-DAD	extern, Sigma Aldrich		ja	
	16	Hausmethode, HPLC-UV						nein	
	17								

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
						ja / nein	ja / nein	
Vitamin D3 (berechnet als Cholecalciferol)	1			HPLC			ja	
	2	L 00.00-61		HPLC-DAD			ja	
	3	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet
	4	2.020/004-03	---	HPLC	Cholecalciferol, Ergocalciferol	ja	ja	---
	5							
	6	Hausmethode	Flüssigextraktion	HPLC-DAD	-	-	nein	-
	7	MQLTM-0508 mit HPLC	N/A	N/A	N/A	N/A	ja	N/A
	8	LAV 36.3002-02, LC-MS/MS					ja	Probenmaterial anscheinend inhomogen
	9	Bestimmung von Vitamin D in Speisefetten, Speiseölen und Nahrungsergänzungsmitteln						Die Streuung der Werte ist für die Art Probenmaterial sehr hoch (Inhomogenität des Materials?)
	10							
	11							
	12	ASU L 00.00-61: 2010-01				ja	ja	ja
	13	gemäß ASU § 64 LFGB L49.00-1: 1991-06 mittels HPLC/UV					ja	
	14	ČSN EN 12821	preparative Analyse, interner Standard	HPLC/DAD (DETEKTION 265)	Sigma			ja
	15	Hausmethode		HPLC-DAD	extern, Sigma Aldrich			ja
	16	Hausmethode, HPLC-UV						ja
	17							

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise
						ja / nein	ja / nein	
Vitamin E (berechnet als D- α -Tocopherol)	1			HPLC			ja	
	2	L 00.00-62		HPLC-FLD			ja	
	3	MSZ EN 12822:2014	Verseifung	LUNA CN	ESTD	nein	ja	
	4	2.020/003-03	---	HPLC	alpha-Tocopherol	ja	ja	---
	5	Vitamine A und E in LM, HPLC-FLD, 03-32-MAA-M-VITAE, 2015-08	keine	keine	LVU-Material	ja	ja	Vitamin E, berechnet aus Alpha- und Gamma-Tocopherol
	6	Hausmethode	Flüssigextraktion	HPLC-DAD	-	-	ja	-
	7	MQLTM-0100 mit HPLC	N/A	N/A	N/A	N/A	ja	N/A
	8	ASU L 49.00-5, HPLC-DAD					ja	Probenmaterial anscheinend inhomogen
	9	Vitamin A und E; Bestimmung in Lebensmitteln und Nahrungsergänzungsmitteln mittels HPLC auf der Grundlage von §64-Methoden mit geänderter Verseifungstemperatur					ja	ja
	10	L00.00-62, modifiziert	Verseifung, Liquid-Liquidextraktion	HPLC	Standards, Gehaltsbestimmung	nein	ja	
	11	DGF-Einheitsmethode, F-II 4a (00)	Extraktion mit iso-Octan	HPLC-FLD		nein	ja	
	12							
	13	gemäß ASU § 64 LFGB L 00.00-62: 2015-06						
	14							
	15	Hausmethode		HPLC-DAD	extern, Sigma Aldrich		ja	
	16	Hausmethode, HPLC-Fluoreszenz					ja	
	17							

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise	
						ja / nein	ja / nein		
Vitamin K1 (berechnet als Phyllochinon)	1			HPLC			ja		
	2								
	3	SM-SZ-223:2018	Extraktion	LUNA CN	ESTD	nein	nein		
	4	2.019/019-01	---	HPLC	Phyllochinon	ja	ja	---	
	5								
	6	Hausmethode	Flüssigextraktion	HPLC-DAD	-	-	nein	-	
	7	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	
	8								
	9								
	10								
	11								
	12								
	13								
	14								
	15	Hausmethode			HPLC-DAD	extern, Sigma Aldrich		ja	
	16								
	17								

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung <small>wurde mit gleicher Matrix bestimmt</small>	Methode <small>akkreditiert nach ISO/IEC 17025</small>	Sonstige Hinweise
						ja / nein	ja / nein	
β -Carotin (berechnet als β-Carotin, ohne andere Provitamine)	1							
	2	L 00.00-63/2		HPLC-DAD			ja	
	3	MSZ EN 12823-2:2000	Verseifung	LUNA CN	ESTD	nein	ja	
	4	2.019/012-03	---	HPLC	beta-Carotin	ja	Nein	---
	5	Gesamtcarotin in LM direkt, photometrisch, 03-32-MAA-M-CarD, 2015-08	keine	keine	LVU-Material	ja	ja	keine
	6	Hausmethode	Flüssigextraktion	HPLC-DAD	-	-	nein	-
	7	MQLTM-0101A mit HPLC	N/A	N/A	N/A	N/A	ja	N/A
	8	LAV 21.0055-02, HPLC-DAD					ja	Probenmaterial anscheinend inhomogen
	9	Photometrische Bestimmung der Gesamtcarotinoide und Beta-carotin in Lebensmitteln und Nahrungsergänzungsmitteln					ja	ja
	10	L00.00-63/2, modifiziert	Verseifung, Liquid-Liquidextraktion	HPLC	Standards, Gehaltsbestimmung	nein	ja	
	11							
	12							
	13							
	14	ČSN EN 12823-2			HPLC/DAD (DETEKTION 450 NM)	Sigma		ja
	15							
	16	Hausmethode, HPLC-UV						ja
	17							

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025	Sonstige Hinweise	
						ja / nein	ja / nein		
Coenzym Q10 (Ubiquinon)	1								
	2								
	3	SM-SZ-224:2018	Extraktion	Kinetex C18	ESTD	nein	nein		
	4	2.019/017-02	--	HPLC	Coenzym Q10	ja	Nein	--	
	5	Ubichinon Q10 in NEM, HPLC-DAD, 03-32-MAA-M-Q10, 2015-08	keine	keine	LVU-Material	ja	ja	keine	
	6	Hausmethode	Flüssigextraktion	HPLC-DAD	-	-	nein	-	
	7	MQLTM-0162 mit HPLC	N/A	N/A	N/A	N/A	ja	N/A	
	8								
	9	Bestimmung von Coenzym Q10 in Lebensmitteln mittels HPLC					ja	ja	
	10								
	11	HPLC-DAD, Hausmethode	Extraktion mit iso-Octan	HPLC-DAD			nein	ja	
	12								
	13	nach Extraktion mittels HPLC/UV							
	14	Hausmethode		HPLC/DAD (DETEKTION 276 NM)	Sigma	ja	ja		
15									
16									
17									

Parameter	Teilnehmer	Methodenangabe, wie in Prüfbericht / Norm / Literatur	Hinweise zu Probenvorbereitung und -aufarbeitung	Hinweise zur Messmethode	Kalibrierung und Referenzmaterial	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt ja / nein	Methode akkreditiert nach ISO/IEC 17025 ja / nein	Sonstige Hinweise
	1					ja / nein	ja / nein	
	2							
	3	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet	nicht getestet
	4	---	---	---	---	---	---	---
	5							
	6	Hausmethode	Flüssigextraktion	HPLC-DAD	-	-	nein	-
	7	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Alpha Liponsäure	8							
	9							
	10							
	11							
	12							
	13	hplc/uv						
	14							
	15							
	16							
	17							

5.2 Homogenität

5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der abgefüllten LVU-Proben

Homogenitätsprüfung anhand der Bestimmung von Vitamin D mittels HPLC/UV (ASU §64 49.00-1):

Vitamin D

Wiederholmessungen	µg/100g
1	357
2	357
3	363
4	363
5	357

Allgemeiner Mittelwert 359
Wiederholstandardabweichung 3,65 1,02%

5.2.2 Trendlinienfunktion der Teilnehmerergebnisse

Aus der Gegenüberstellung der aufsteigenden Probennummern und den Messergebnissen der Teilnehmer lässt sich die Homogenität des chronologisch abgefüllten LVU-Materials zur Information darstellen:

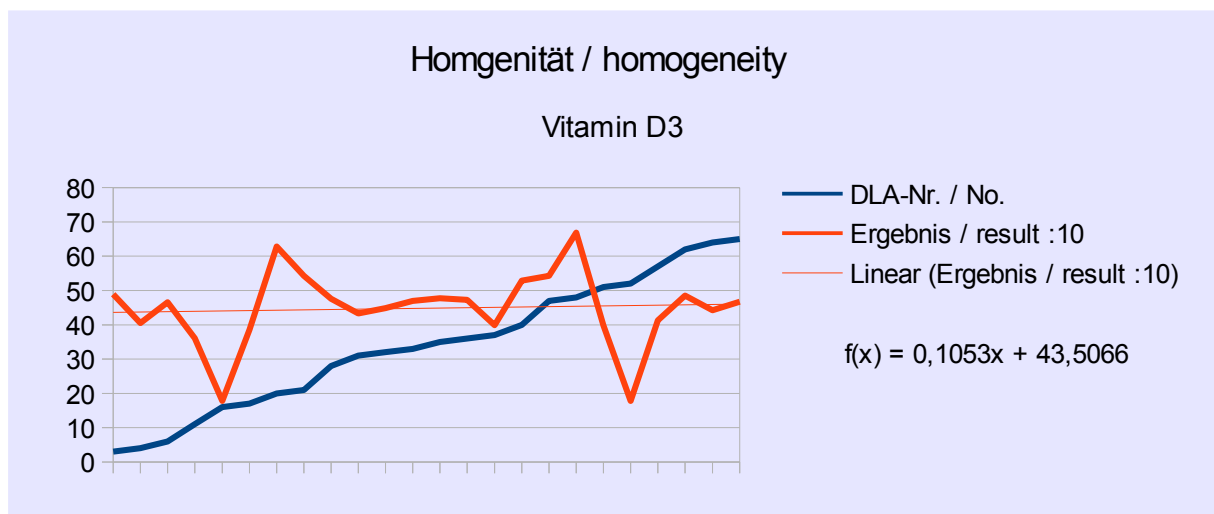
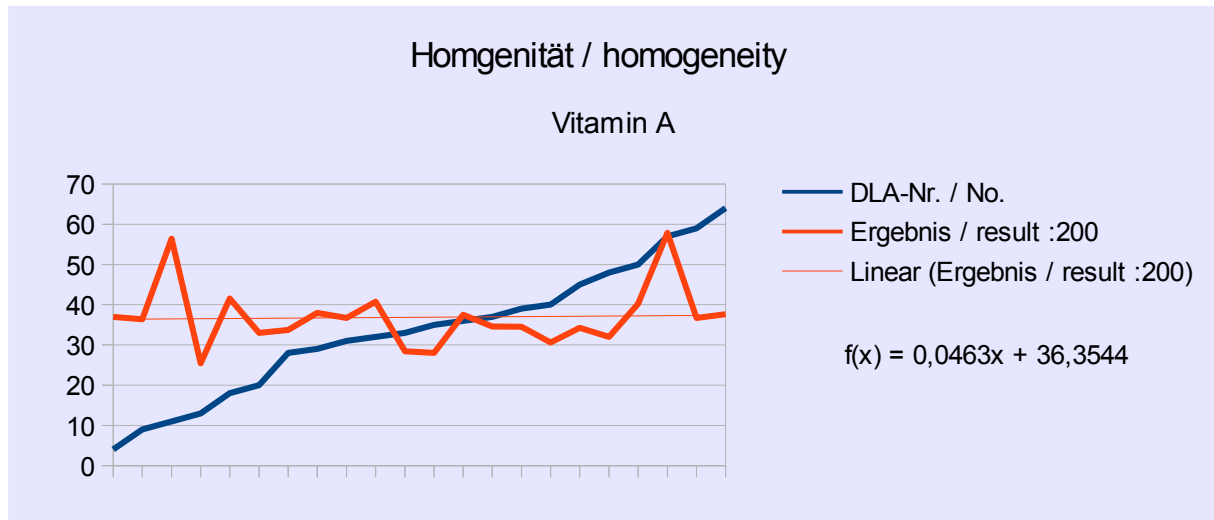


Abb./Fig. 13:

Trendfunktion Probennummern vs. Ergebnisse: Vitamin A und Vitamin D3 (1/200 und 1/10 dargestellt)

trend line function sample number vs. results: vitamin A and vitamin D3 (1/200 und 1/10 shown)

5.3 Kerndichte-Verteilungen der Ergebnisse

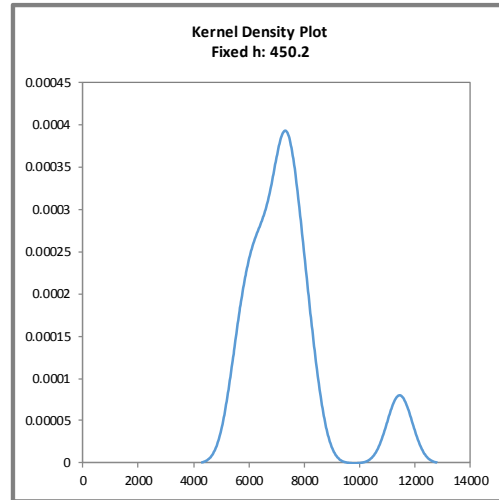
Abbildungen:

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

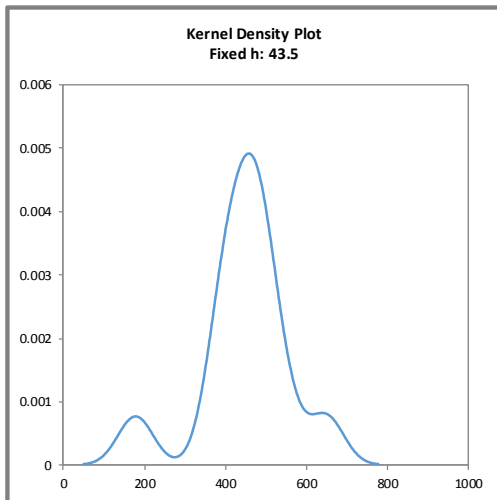
Figures:

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

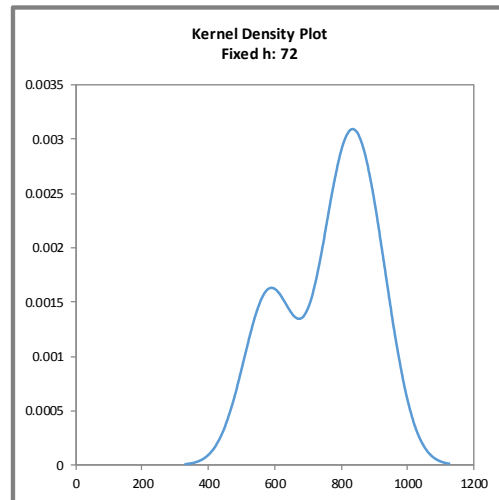
Vitamin A



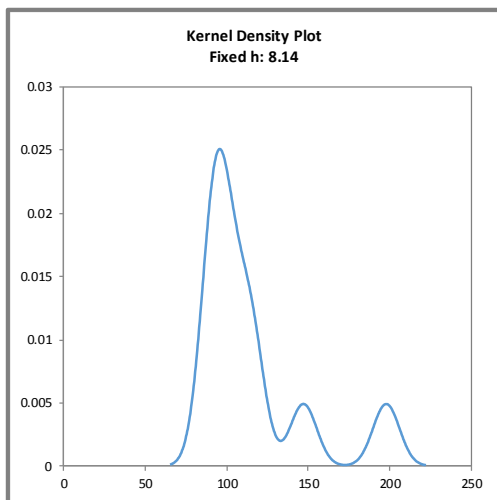
Vitamin D3



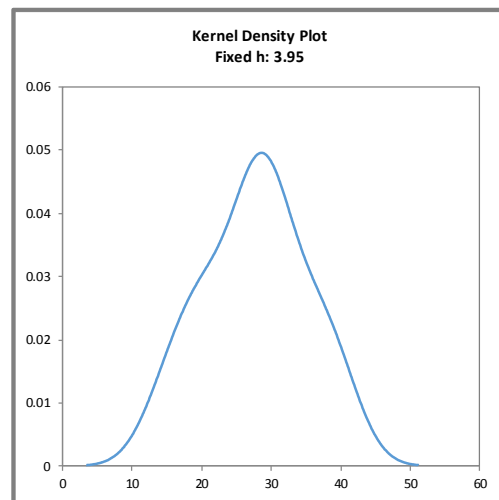
Vitamin E



Coenzym Q10 / Coenzyme Q10



Beta-Carotin (e)



5.4 Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

Vor der LVU wurden den Teilnehmern im Proben-Anschreiben folgende Informationen mitgeteilt:

EP-Nummer	DLA 45-2018
EP-Name	Nahrungsergänzungsmittel I: Vitamine A, E, D3, K1, β-Carotin, Coenzym Q10 (Ubiquinon) und Alpha Liponsäure
Probenmatrix*	Proben I + II: Multivitaminpulver (ohne Kapselhülle) / Zutaten: Maltodextrin, Calciumcarbonat, Reisstärke, weitere Lebensmittelzusatzstoffe und Vitamin- und Mineralstoffverbindungen
Probenzahl und Probenmenge	2 identische Proben: je 50 g
Lagerungsinformation	gekühlt 2 - 10 °C (trocken und dunkel)
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)
Parameter	quantitativ: Vitamine A, E, D3, K1, β -Carotin, Coenzym Q10 (Ubiquinon) und Alpha Liponsäure Gehalte: Die Gehalte liegen in der Größenordnung der Nährstoffbezugswerte pro empfohlener Tagesdosis (1-3 Kapseln ca. 0,5 - 6 g)
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 I und II sowie die Mittelwerte als Endergebnisse, berechnet aus der Doppelbestimmung (Probe I und II), in die Ergebnisabgabe-Datei eingetragen. Die Wiederfindungsrate, wenn durchgeführt, ist in die Rechnung mit einzubeziehen.
Einheiten	$\mu\text{g}/100\text{g}$ bzw. $\text{mg}/100\text{g}$
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 I und II - 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 06. Juli 2018
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. Matthias Besler-Scharf

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

6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer / Participant	Ort / Town	Land / Country
		GROSSBRITANNIEN
		UNGARN
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		TSCHECHIEN
		USA
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		USA
		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. Homogeneity and stability of reference materials; Linsinger et al.; Accred Qual Assur, 6, 20-25 (2001)
17. AOAC Official Methods of Analysis: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, Appendix F, p. 2, AOAC Int (2016)
18. Andersson (1992) Determination of coenzyme Q by non-aqueous reversed-phase liquid chromatography. J Chromatogr. 606(2):272-6
19. Strazisar et al. (2005) Quantitative determination of coenzyme Q10 by liquid chromatography and liquid chromatography/mass spectrometry in dairy products. J AOAC Int. 88(4):1020-7
20. Orozco et al. (2007) Determination of ubiquinol-10 (coenzyme Q10, ubiquinol-10) in raw materials and dietary supplements by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection: single-laboratory validation. J AOAC Int. 90(5):1227-36
21. ASU § 64 LFGB L 00.00-61 / DIN EN 12821:2009 [16b: 2000]: Bestimmung von

- Vitamin D (Cholecalciferol (D₃) und Ergocalciferol (D₂)) in Lebensmitteln mittels HPLC / Foodstuffs. Determination of vitamin D by high performance liquid chromatography. Measurement of cholecalciferol (D₃) or ergocalciferol (D₂)
22. ASU § 64 LFGB L 00.00-62 / DIN EN 12822:2014: Bestimmung von Vitamin E (α-, β-, γ- und δ-Tocopherol) in Lebensmitteln mittels HPLC / Foodstuffs. Determination of vitamin E by high performance liquid chromatography. Measurement of α-, β-, γ- and δ-tocopherol
 23. ASU § 64 LFGB L 00.00-63/1 / DIN EN 12823-1:2014: Bestimmung von Vitamin A in Lebensmitteln mittels HPLC, Teil 1: Bestimmung von all-trans-Retinol und 13-cis-Retinol / Foodstuffs. Determination of vitamin A by high performance liquid chromatography. Measurement of all-E-retinol and 13-Z-retinol
 24. ASU § 64 LFGB L 00.00-63/2 / DIN EN 12823-2:2000: Bestimmung von Vitamin A in Lebensmitteln mittels HPLC, Teil 2: Bestimmung von β-Carotin / Foodstuffs. Determination of vitamin A by high performance liquid chromatography. Measurement of β-carotene
 25. ASU § 64 LFGB L 00.00-86 / DIN EN 14148:2003: Untersuchung von Lebensmitteln - Bestimmung von Vitamin K₁ mit HPLC / Foodstuffs. Determination of vitamin K₁ by HPLC

DLA 45/2018 - Nahrungsergänzungsmittel I

Alle 17 Teilnehmer haben fristgerecht Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung der Vitamine A, E, D₃ sowie von β-Carotin und Coenzym Q₁₀ (Ubiquinon) erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz bzw. nach Ergebnissen aus Versuchen zur Präzision. Es lagen mindestens 80% der Ergebnisse der Teilnehmer je Parameter im Zielbereich. Für Vitamin K₁ und Alpha-Liponsäure lagen für eine Auswertung zu wenig Ergebnisse vor. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

3 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Großbritannien, Tschechien, Ungarn) und zwei Teilnehmer in den USA.