



Auswertungs-Bericht
Laborvergleichsuntersuchung

DLA 55/2019

Bedarfsgegenstände I:

**Metalllässigkeit eines
Lebensmittelbedarfsgegenstands**

DLA - Proficiency Tests GmbH
Kalte Weide 21
24641 Sievershütten/Germany

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

Koordinator der LVU:
Dr. Matthias Besler-Scharf

1. Korrektur 10.02.2020:

In der Übersichtstabelle der z-Scores (S. 52) ist ein Fehler aufgetreten:
Die z-Scores für die Auswertenummern 9, 10 und 11 wurden für Aluminium (1. Eluat) falsch angegeben. Die Tabelle wurde entsprechend korrigiert.
Die zugehörigen Angaben im Ergebnisteil waren korrekt (S. 18).

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

<i>EP-Anbieter PT-Provider</i>	<p>DLA - Proficiency Tests GmbH Kalte Weide 21, 24641 Sievershütten, Germany</p> <p>Geschäftsführer/CEO: Dr. Matthias Besler-Scharf Stellv. Leitung/Deputy Lead: Alexandra Scharf MSc.</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 PT-Number</i>	DLA 55/2019
<i>EP-Koordinator PT-Coordinator</i>	Dr. Matthias Besler-Scharf
<i>Status des EP-Bericht Status of PT-Report</i>	<p>Abschlussbericht / Final report (10. Februar 2020) 1. Korrektur / 1st Correction</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 PT-Report Authorization</i>	<p>Dr. Matthias Besler-Scharf (Technischer Leiter / Technical Manager) - <i>gezeichnet / signed M. Besler-Scharf</i></p> <p>Alexandra Scharf MSc. (QM-Beauftragte / Quality Manager) - <i>gezeichnet / signed A. Scharf</i></p> <p>Datum / Date: 10. Februar 2020</p>
<i>Unteraufträge Subcontractors</i>	<p>Im Rahmen dieser Eignungsprüfung wurden nachstehende Leistungen im Unterauftrag vergeben: Homogenitätsprüfung der EP-Parameter As part of the present proficiency test the following services were subcontracted: Homogeneity tests of PT-parameter(s)</p>
<i>Vertraulichkeit 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.....	5
2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung.....	6
2.3 Ergebnisübermittlung.....	6
3. Auswertung.....	7
3.1 Konsenswert der Teilnehmer (zugewiesener Wert).....	7
3.2 Robuste Standardabweichung.....	7
3.3 Wiederholstandardabweichung.....	7
3.4 Vergleichsstandardabweichung.....	8
3.5 Ausschluss von Ergebnissen und Ausreißer.....	8
3.6 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung).....	9
3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz.....	9
3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	10
3.6.3 Werte aus Erkenntnissen.....	11
3.7 z-Score.....	11
3.7.1 Warn- und Eingriffssignale.....	11
3.8 z'-Score.....	13
3.9 Variationskoeffizient (VKR).....	13
3.10 Quotient S^*/opt	14
3.11 Standardunsicherheit und Rückführbarkeit.....	14
4. Ergebnisse.....	15
4.1 Aluminium in mg/L.....	16
4.2 Chrom in mg/L.....	22
4.3 Eisen in mg/L.....	28
4.4 Mangan in mg/L.....	34
4.5 Nickel in mg/L.....	40
4.6 Blei in mg/L.....	46
4.7 z-Scores der Teilnehmer: Übersichtstabelle.....	52
5. Dokumentation.....	53
5.1 Angaben der Teilnehmer.....	53
5.1.1 Primärdaten.....	53
5.1.2 Analytische Methoden.....	59
5.2 Homogenität.....	65
5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der LVU-Proben.....	65
5.3 Informationen zur Eignungsprüfung (EP).....	66
6. Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	67
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	68

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 befüllbare Lebensmittelbedarfsgegenstände aus Metall: Becher aus Edelstahl (0,08 Liter). Das Material wurde von DLA als aus einer Produktionseinheit stammend aus dem Handel bezogen. Der Untersuchungsumfang wurde anhand von Voruntersuchungen gemäß der Resolution des Council of Europe über Metalle und Legierungen in Lebensmittelbedarfsgegenständen (CM/Res(2013)9, [18]) auf 6 Elemente (Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb), mit bestimmbareren Gehalten im Eluat, eingegrenzt.

Je drei Muster wurden in PE-LD Kunststoffbeutel verpackt und anschließend etikettiert.

2.1.1 Homogenität

Die Eignung der DLA-Proben wurde anhand von 5 fach Bestimmungen von Chrom und Nickel im jeweiligen 1. Eluat mittels ICP-MS geprüft. Die erhaltenen Wiederholstandardabweichungen von 11 % für Chrom und 8,7 % für Nickel lagen im Bereich der Zielstandardabweichungen nach Horwitz. Daher wurde die Eignung des Materials hinsichtlich seiner Homogenität als hinreichend gesichert angesehen. Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchung sind in der Dokumentation angegeben.

Die Berechnung der **Wiederholstandardabweichung S_r der Dreifachbestimmungen der Teilnehmer** wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Die Wiederholstandardabweichungen lagen für Aluminium 22,6%, für Chrom bei 15,9%, für Eisen bei 10,2 % und für Nickel bei 18,6% im Bereich der Vorgaben der Council of Europe Resolution. Die Wiederholstandardabweichungen von Mangan mit 24,3% und Blei mit 41,8% lagen wenig bzw. deutlich darüber.

Gemäß der Council of Europe Resolution liegt die Wiederholstandardabweichung (predicted within-laboratory standard deviation based on Horwitz Equation) für Konzentrationen von 10 mg/L bei 11,3 %, von 1 mg/L bei 16,0 % und von 100 µg/L bei 22,6 % [18].

Die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer sind bei den statistischen Kennzahlen angegeben (4.1 bis 4.6).

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 Prüfgegenstände aus Metall (Edelstahl) sind erfahrungsgemäß bei Raumtemperatur und trockener Lagerung stabil gegen Korrosion. Die Stabilität des Materials kann für den Untersuchungszeitraum als gegeben angesehen werden.

2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jeden Teilnehmer wurden in der 40. Kalenderwoche 2019 drei Muster A, B und C des Untersuchungsmaterials verschickt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 15. November 2019.

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

Bei den drei Mustern A, B und C handelt es sich um 3 gleiche Becher aus Edelstahl (0,08 Liter). Die Bestimmung der spezifischen Migration der Metalle Aluminium, Blei, Chrom, Eisen, Mangan und Nickel wird mit teils niedrigen Gehalten zur Bestimmung angeboten.

Die Untersuchungsbedingungen werden in Anlehnung an die Resolution des Council of Europe über Metalle und Legierungen in Lebensmittelbedarfsgegenständen (CM/Res(2013)9) für "Heiß-Befüllung" vorgegeben.

Die genauen Untersuchungsbedingungen entnehmen Sie bitte den beiliegenden Informationen zur Eignungsprüfung auf Seite 2. (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 drei Proben angegebenen Gehalte der Analyten. Für die Berechnung der Wiederhol- und Vergleichsstandabweichung wurden auch die Einzelwerte der Dreifachbestimmungen 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 11 Teilnehmer haben 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: $\Delta \text{Median} - \text{rob. Mittelwert} > 0,3 \sigma_{pt}$) [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 Durchführung der Bewertung wird in der Regel ab 7 Ergebnissen durchgeführt, in begründeten Fällen ist eine Bewertung auch ab 5 Ergebnissen zulässig.

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, 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 in der vorliegenden LVU je nach Konzentrationsbereich für Chrom, Eisen und Nickel die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz und für Aluminium, Mangan und Blei die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz/Thompson (s. 3.6.1) verwendet.

Zusätzlich wurde für Aluminium und Blei die Standardunsicherheit berücksichtigt und die Ergebnisse mittels z'-Score bewertet (s. 3.8).

3.6.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

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

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

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

3.6.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichsstandardabweichung 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 1 angegebenen relativen Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relativen Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) wurden in Ringversuchen mittels der angegebenen Methoden ermittelt. In der Council of Europe Resolution wurden keine entsprechenden Präzisionsdaten angegeben [18].

Zum Vergleich wurden daher Kenndaten für die Bestimmung in Wasser angegeben [19, 20].

Tabelle 1: Relative Wiederholstandardabweichungen (RSD_r) und relative Vergleichsstandardabweichungen (RSD_R) gemäß ausgewählter Auswertungen von Versuchen zur Präzision und die resultierende Zielstandardabweichung σ_{pt} [19, 20]

Parameter	Matrix	Mittelwert [mg/L]	RSD_r	RSD_R	σ_{pt}	Methode / Literatur
Blei	Abwasser	0,147	2,9%	7,2%	6,8%	ICP-OES [20]
	Trinkwasser	0,0184	8,2%	15,8%	14,3%	ICP-OES [20]
	Oberflächenwasser	0,0576	3,4%	9,2%	8,7%	ICP-OES [20]
Chrom	Abwasser	0,0983	3,3%	5,6%	4,9%	ICP-OES [20]
	Trinkwasser	0,0162	3,1%	9,0%	8,6%	ICP-OES [20]
	Oberflächenwasser	0,0302	2,1%	5,8%	5,4%	ICP-OES [20]
Eisen	Abwasser	0,817	1,8%	5,9%	5,7%	ICP-OES [20]
	Trinkwasser	0,196	1,7%	4,7%	4,5%	ICP-OES [20]
	Oberflächenwasser	0,302	1,9%	4,8%	4,5%	ICP-OES [20]
	Mineralwasser	13,798	2,58%	4,84%	4,4%	ICP-OES [19]
Kupfer	Abwasser	1,957	1,4%	4,4%	4,3%	ICP-OES [20]
	Trinkwasser	0,634	1,2%	3,7%	3,6%	ICP-OES [20]
	Oberflächenwasser	0,802	3,9%	4,8%	3,6%	ICP-OES [20]
Nickel	Abwasser	0,192	1,6%	5,1%	4,9%	ICP-OES [20]
	Trinkwasser	0,0259	3,8%	7,4%	6,7%	ICP-OES [20]
	Oberflächenwasser	0,0523	2,8%	6,4%	6,0%	ICP-OES [20]
Zink	Abwasser	1,210	2,4%	5,9%	5,6%	ICP-OES [20]
	Trinkwasser	0,124	1,9%	4,9%	4,6%	ICP-OES [20]
	Oberflächenwasser	0,187	1,5%	4,9%	4,7%	ICP-OES [20]

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

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].

Tabelle 2: Kenndaten der aktuellen LVU (dunkelgrau unterlegt) im Vergleich zu den vorangegangenen LVUs ab 2015 (SD = Standardabweichung, VK = Variationskoeffizient)

Parameter	Matrix	rob. Mittelwert [mg/L]	rob. SD (S*) [mg/L]	rel. SD (VK _{s*}) [%]	Quotient S*/σ _{pt}	DLA-Bericht
Aluminium	Becher aus Edelstahl	0,0424	0,0260	61,3	1,9°	DLA 48/2015
Aluminium	Becher aus Edelstahl	0,0863	0,321	37,1	1,4°	DLA 55/2019
Blei	Kännchen aus Chromstahl	0,0148	0,00527	35,6	1,6	DLA 69/2016
Blei	Becher aus Edelstahl	0,000938	0,000513	54,8	1,6°	DLA 55/2019
Chrom	Becher aus Edelstahl	0,116	0,0226	19,5	0,88	DLA 48/2015
Chrom	Kännchen aus Chromstahl	0,262	0,0404	15,4	0,79	DLA 69/2016
Chrom	Becher aus Edelstahl	0,251	0,0539	21,5	1,1	DLA 55/2019
Eisen	Becher aus Edelstahl	5,13	1,55	30,2	2,0	DLA 48/2015
Eisen	Kännchen aus Chromstahl	7,84	1,30	16,6	1,4	DLA 69/2016
Eisen	Becher aus Edelstahl	5,88	1,02	17,3	1,4	DLA 55/2019
Mangan	Becher aus Edelstahl	0,667	0,166	24,9	1,5	DLA 48/2015
Mangan	Becher aus Edelstahl	0,0803	0,0187	23,3	1,1	DLA 55/2019
Nickel	Kännchen aus Chromstahl	0,0240	0,00529	22,0	1,0	DLA 69/2016
Nickel	Becher aus Edelstahl	0,159	0,0280	17,6	0,83	DLA 55/2019

° Berechnet mit z'-Score

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

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 %
<i>Zielkenndaten:</i>
Zielstandardabweichung σ_{pt} oder σ_{pt}'
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 Aluminium in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	10
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,0863
Median	0,0800
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,0863
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0321
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0184
Variationskoeffizient (VK_r)	22,6%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0284
Variationskoeffizient (VK_R)	34,9%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,0228
Untere Grenze des Zielbereichs	0,041
Obere Grenze des Zielbereichs	0,132
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,4
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0127
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	100%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz/Thompson unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte im Vergleich zur Zielstandardabweichung nach Thompson eine leicht erhöhte Variabilität. Daher wurden die Zielstandardabweichung σ_{pt}' und der z'-Score zur Bewertung verwendet. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen über dem Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann dennoch für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

100% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

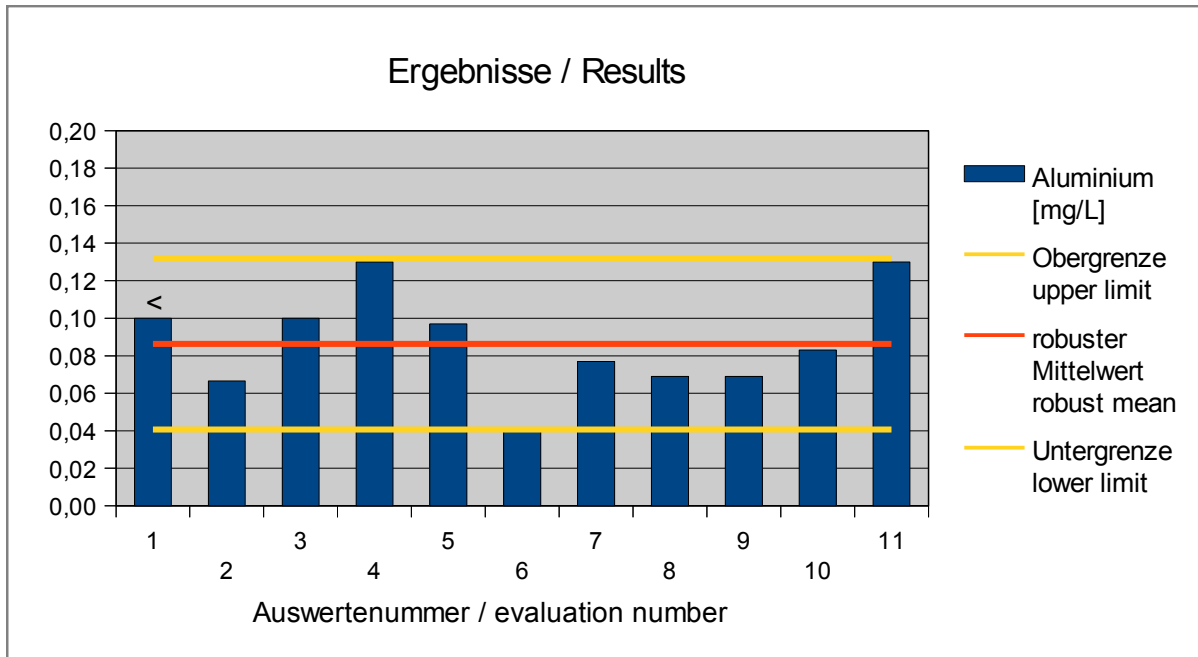


Abb. / Fig. 1: Ergebnisse Aluminium / Results Aluminium

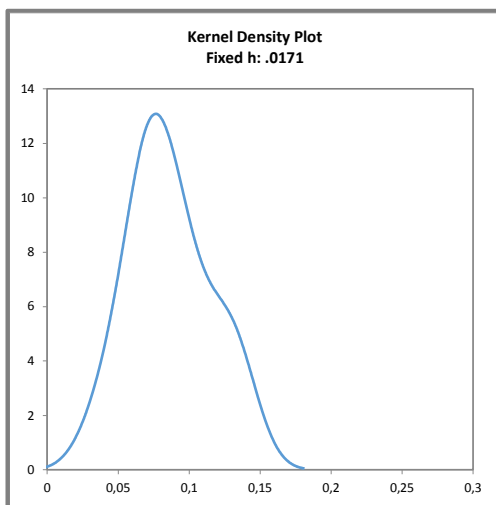


Abb. / Fig. 2:
 Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse
 (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})
 Kernel density plot of results
 (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einer leichten Schulter.

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

Auswertenummer Evaluation number	Aluminium [mg/L]	Abweichung [mg/L] Deviation [mg/L]	z'-Score (σ_{pt})	Hinweis Remark
1	< 0,100			
2	0,067	-0,0197	-0,86	
3	0,100	0,0137	0,60	
4	0,130	0,0437	1,9	
5	0,097	0,0107	0,47	
6	0,042	-0,0446	-2,0	
7	0,077	-0,0093	-0,41	
8	0,069	-0,0173	-0,76	
9	0,069	-0,0173	-0,76	
10	0,083	-0,0033	-0,15	
11	0,130	0,0437	1,9	

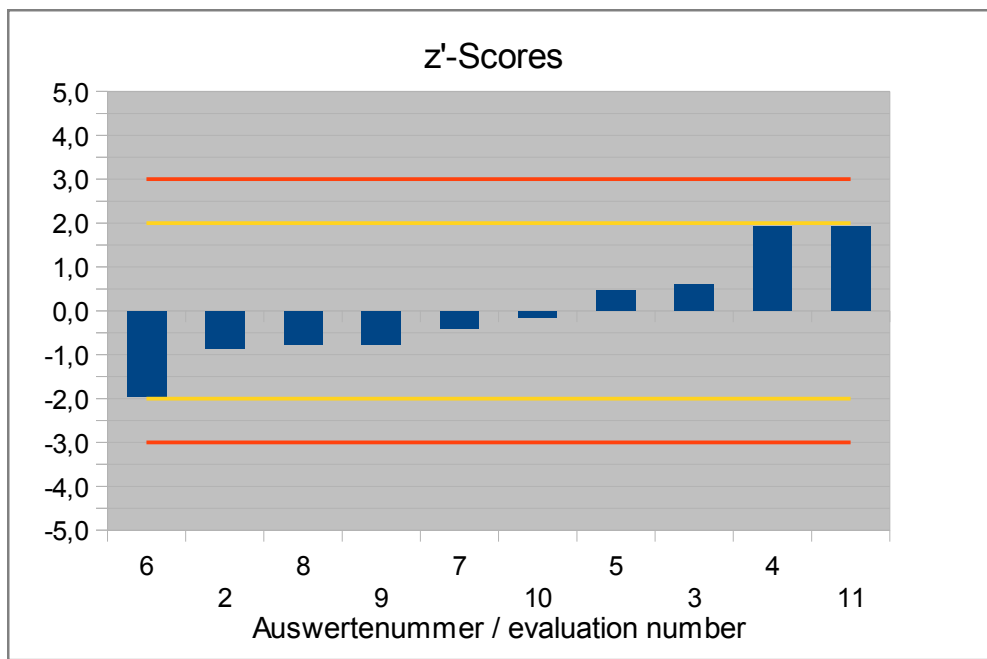


Abb. / Fig. 3: z'-Scores Aluminium

Summe der Eluate 1 + 2 + 3 / Sum of Eluates 1 + 2 + 3**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse ^o	6
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,119
Median	0,104
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,119
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0572
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0184
Variationskoeffizient (VK_r)	22,6%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0284
Variationskoeffizient (VK_R)	34,9%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,0393
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0408
Obere Grenze des Zielbereichs	0,198
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,5
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0292
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	100%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz/Thompson unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte im Vergleich zur Zielstandardabweichung nach Thompson eine leicht erhöhte Variabilität. Daher wurden die Zielstandardabweichung σ_{pt}' und der z'-Score zur Bewertung verwendet. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag unter 2,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

100% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

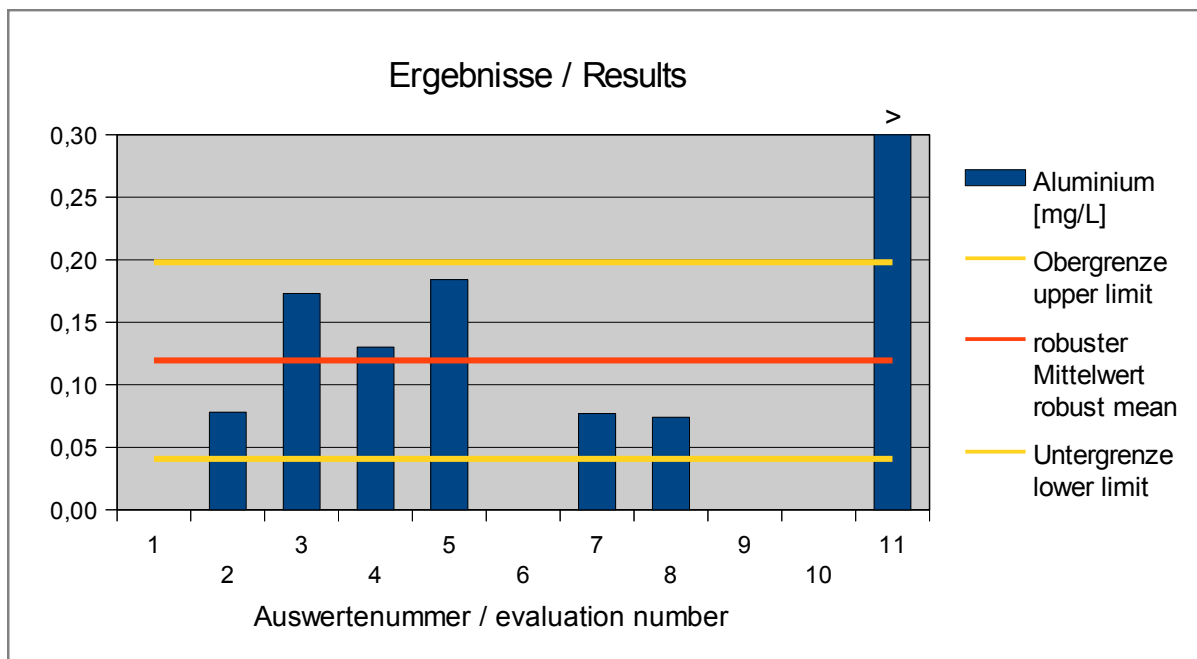


Abb. / Fig. 4: Ergebnisse Aluminium (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Results Aluminium (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

Anmerkung:

Eine Kerndichte-Schätzung wurde aufgrund der Anzahl von < 8 Ergebnissen nicht vorgenommen.

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

Auswertenummer	Aluminium [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z'-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1				
2	0,0781 *	-0,0412	-1,0	
3	0,173 *	0,0536	1,4	
4	0,130 *	0,0106	0,3	
5	0,184 *	0,0646	1,6	
6				
7	0,0770 *	-0,0424	-1,1	
8	0,0740 *	-0,0454	-1,2	
9				
10				
11	0,380 *			Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

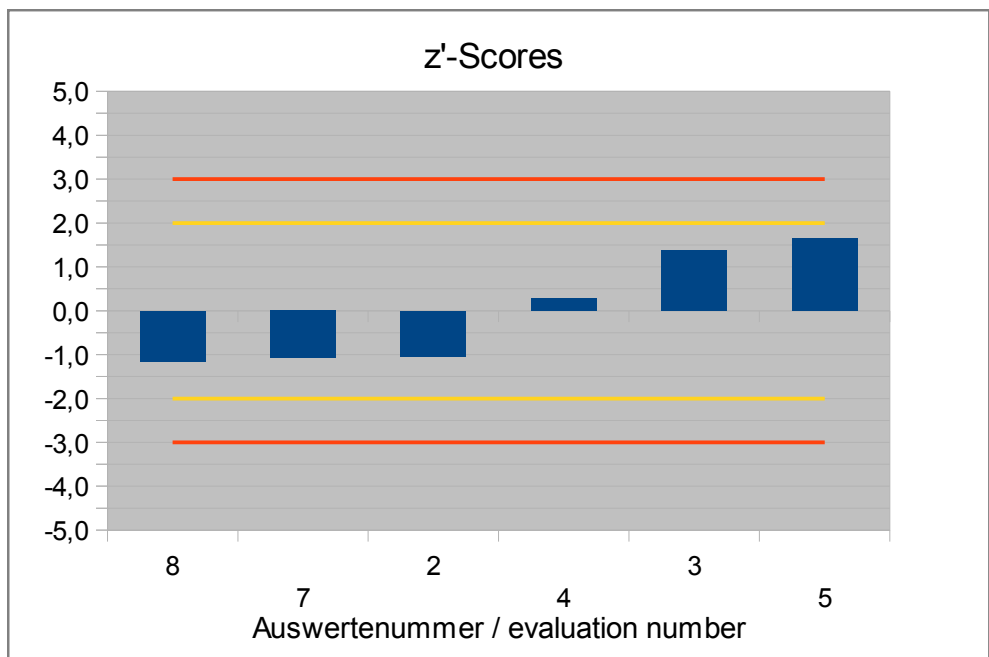


Abb. / Fig. 5: z'-Scores Aluminium (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Aluminium (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

4.2 Chrom in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,253
Median	0,241
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,251
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0539
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	9
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0378
Variationskoeffizient (VK_r)	15,9%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0478
Variationskoeffizient (VK_R)	20,1%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0495
Untere Grenze des Zielbereichs	0,152
Obere Grenze des Zielbereichs	0,350
Quotient S^*/σ_{pt}	1,1
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0203
Ergebnisse im Zielbereich	11
Prozent im Zielbereich	100%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Alle Ergebnisse lagen im Zielbereich.

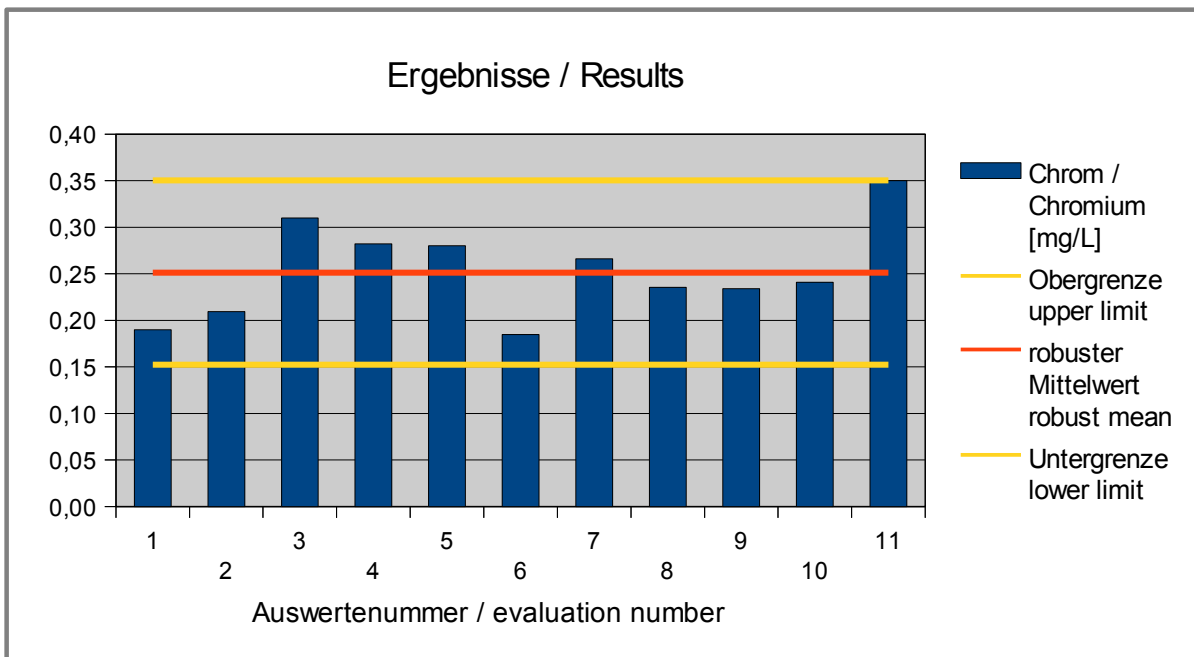


Abb. / Fig. 6: Ergebnisse Chrom / Results Chromium

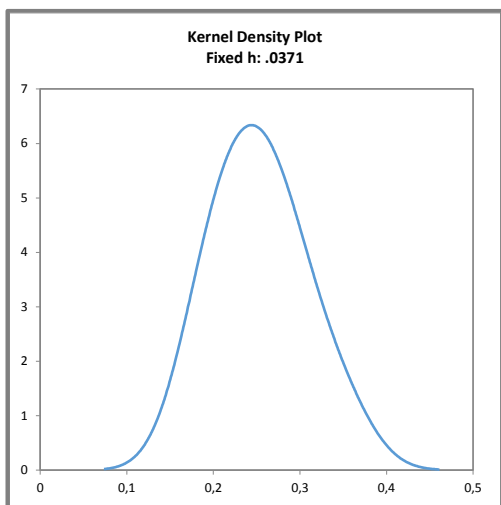


Abb. / Fig. 7: Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse.

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

Auswertenummer Evaluation number	Chrom / Chromium [mg/L]	Abweichung [mg/kg] Deviation [mg/kg]	z-Score (σ_{pt})	Hinweis Remark
1	0,190	-0,0613	-1,2	
2	0,209	-0,0420	-0,8	
3	0,310	0,0587	1,2	
4	0,282	0,0307	0,6	
5	0,280	0,0287	0,6	
6	0,185	-0,0666	-1,3	
7	0,266	0,0147	0,3	
8	0,236	-0,0158	-0,3	
9	0,234	-0,0173	-0,4	
10	0,241	-0,0103	-0,2	
11	0,350	0,0987	2,0	

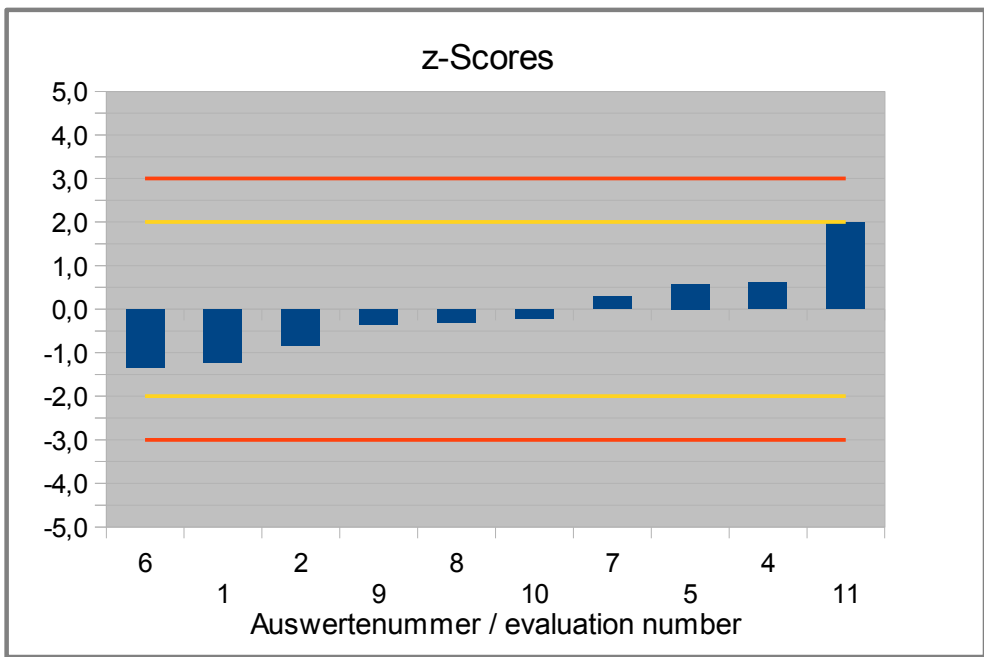


Abb. / Fig. 8: z-Scores Chrom / Chromium

Summe der Eluate 1 + 2 + 3 / Sum of Eluates 1 + 2 + 3**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse [°]	6
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,421
Median	0,437
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,421
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0740
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	6
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0821
Variationskoeffizient (VK_r)	19,7%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0852
Variationskoeffizient (VK_R)	20,4%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0768
Untere Grenze des Zielbereichs	0,268
Obere Grenze des Zielbereichs	0,575
Quotient S^*/σ_{pt}	0,96
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$	0,0378
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	100%

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

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

100% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

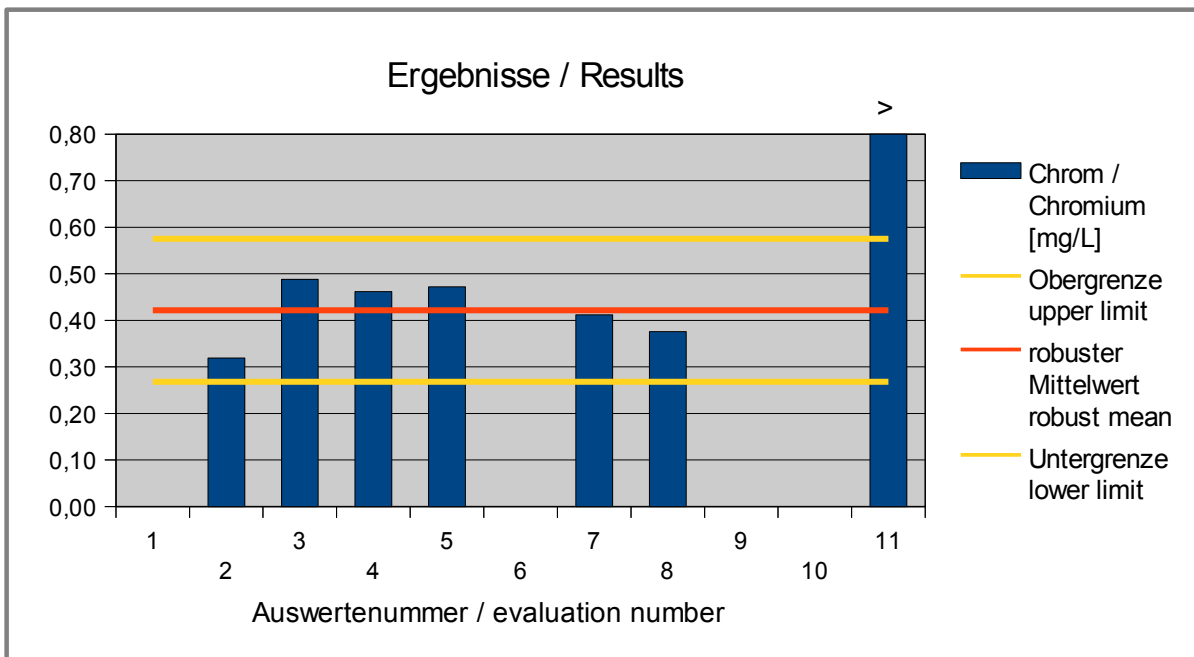


Abb. / Fig. 9: Ergebnisse Chrom (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Results Chromium (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

Anmerkung:

Eine Kerndichte-Schätzung wurde aufgrund der Anzahl von < 8 Ergebnissen nicht vorgenommen.

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

Auswerte- nummer	Chrom / Chromium [mg/L]	Abweichung [mg/kg]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/kg]	(σ_{pt})	Remark
1				
2	0,319 *	-0,1023	-1,3	
3	0,488 *	0,0666	0,87	
4	0,462 *	0,0406	0,53	
5	0,472 *	0,0506	0,66	
6				
7	0,412 *	-0,0094	-0,12	
8	0,376 *	-0,0459	-0,60	
9				
10				
11	0,980 *			Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

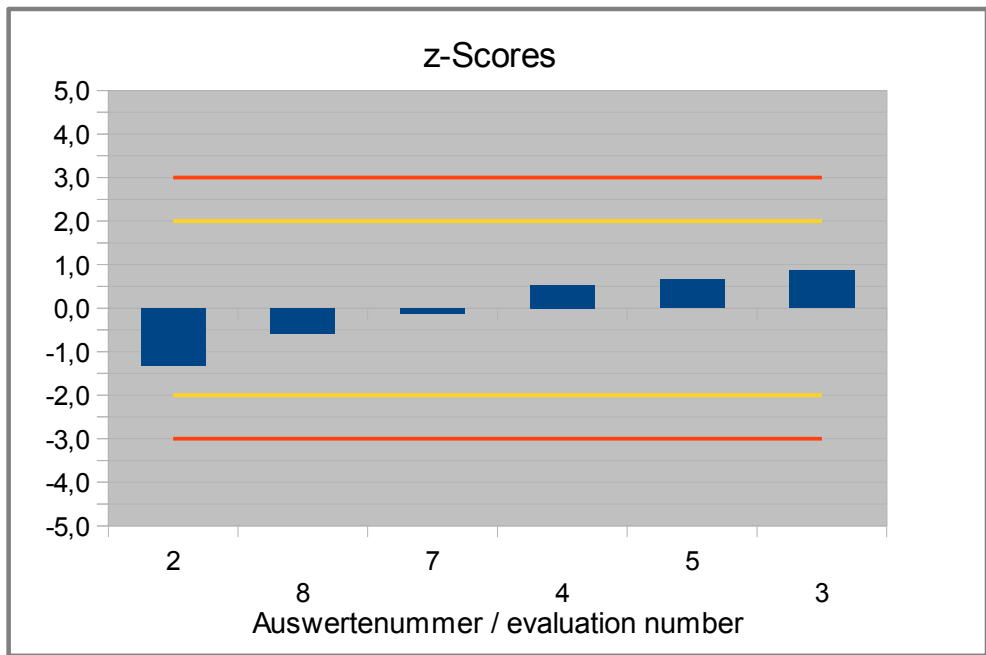


Abb. / Fig. 10: z-Scores Chrom (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Chromium (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

4.3 Eisen in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	5,93
Median	5,86
Robuster Mittelwert (X_{pt})	5,88
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,02
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	10
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,583
Variationskoeffizient (VK_r)	10,2%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,882
Variationskoeffizient (VK_R)	15,4%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,721
Untere Grenze des Zielbereichs	4,44
Obere Grenze des Zielbereichs	7,32
Quotient S^*/σ_{pt}	1,4
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,384
Ergebnisse im Zielbereich	10
Prozent im Zielbereich	91%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

91% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

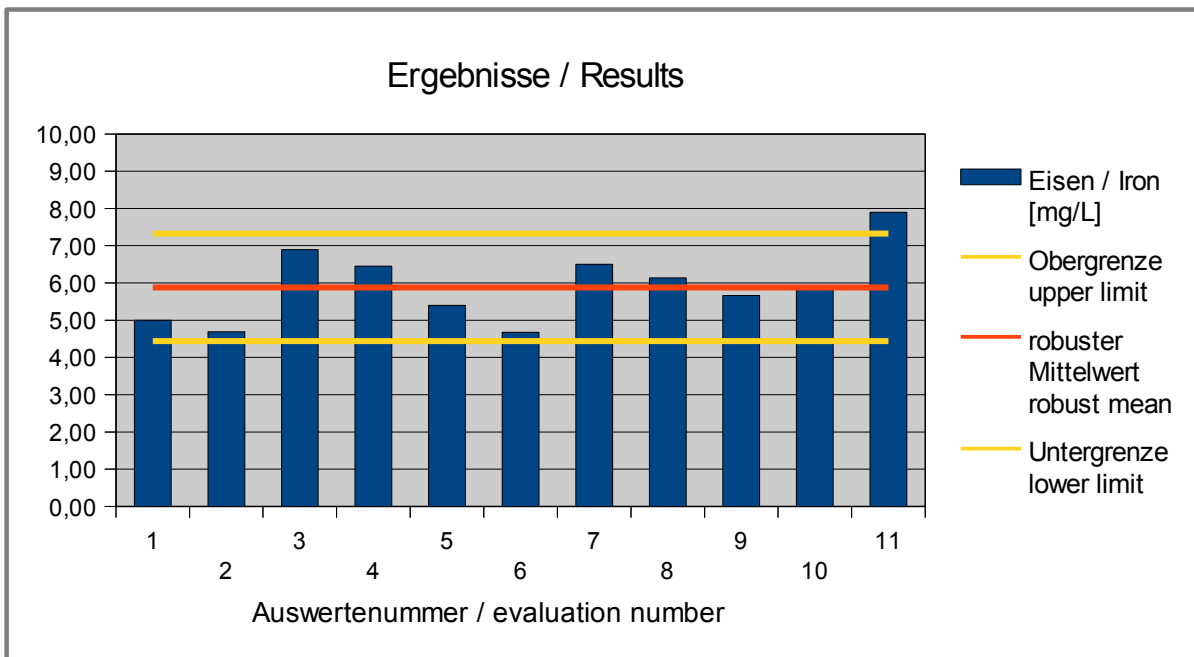


Abb. / Fig. 11: Ergebnisse Eisen / Results Iron

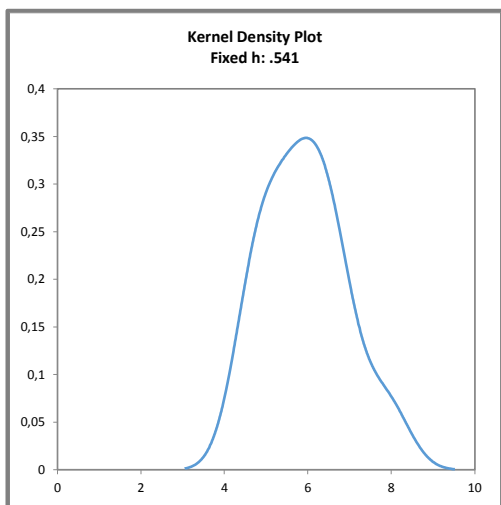


Abb. / Fig. 12:
 Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse
 (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})
 Kernel density plot of results
 (with $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ of X_{pt})

Anmerkung:
 Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse.

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

Auswertenummer Evaluation number	Eisen / Iron [mg/L]	Abweichung [mg/L] Deviation [mg/L]	z-Score (σ_{pt})	Hinweis Remark
1	5,00	-0,881	-1,2	
2	4,69	-1,189	-1,6	
3	6,90	1,019	1,4	
4	6,45	0,572	0,8	
5	5,40	-0,481	-0,7	
6	4,67	-1,208	-1,7	
7	6,50	0,619	0,9	
8	6,14	0,255	0,4	
9	5,67	-0,214	-0,3	
10	5,86	-0,021	0,0	
11	7,90	2,019	2,8	

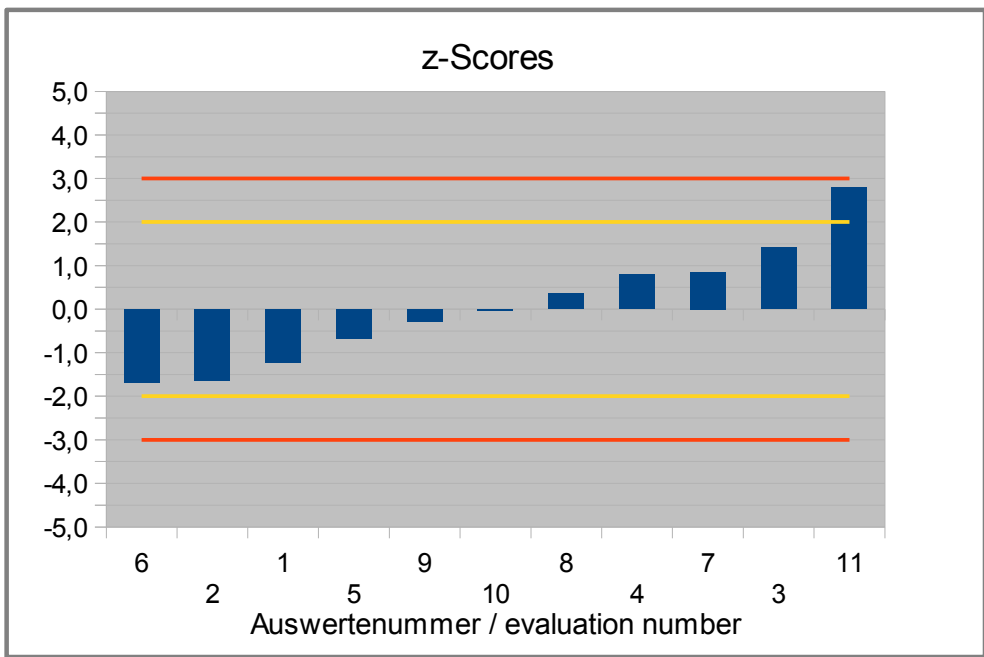


Abb. / Fig. 13: z-Scores Eisen / Iron

Summe der Eluate 1 + 2 + 3 / Sum of Eluates 1 + 2 + 3**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse [°]	7
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	7,20
Median	7,21
Robuster Mittelwert (X_{pt})	7,20
Robuste Standardabweichung (S^*)	1,269
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung (S_r)	1,05
Variationskoeffizient (VK_r)	14,7%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	1,29
Variationskoeffizient (VK_R)	18,1%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,856
Untere Grenze des Zielbereichs	5,49
Obere Grenze des Zielbereichs	8,91
Quotient S^*/σ_{pt}	1,5
Standardunsicherheit $U_{(X_{pt})}$	0,600
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	100%

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

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

100% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

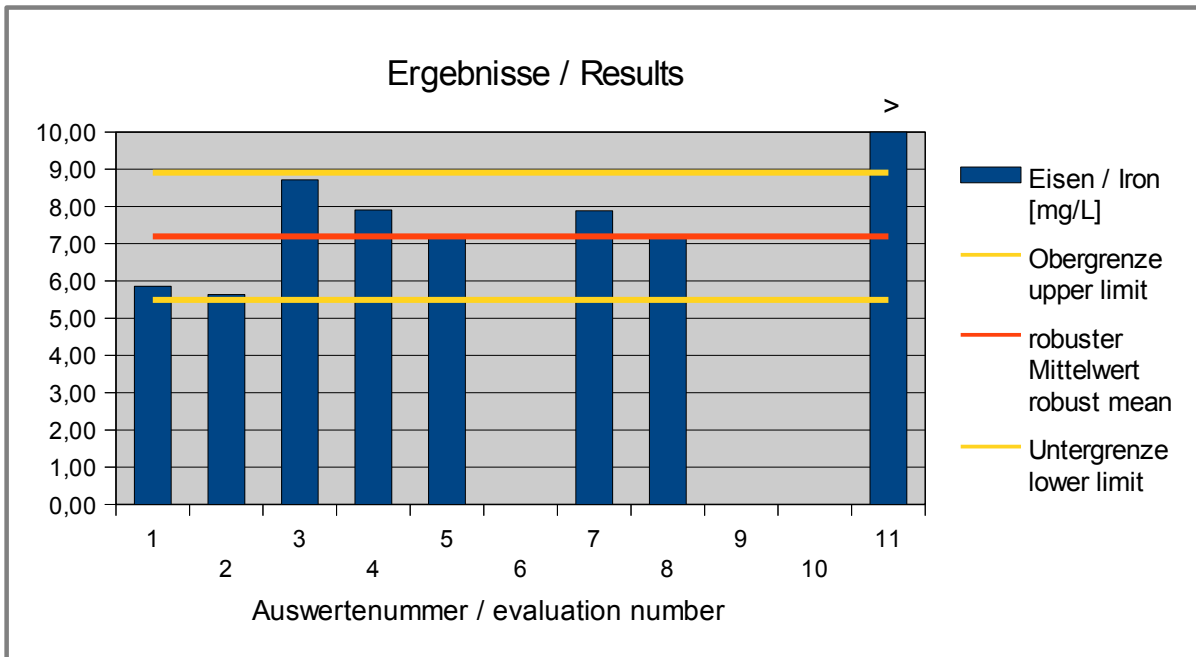


Abb. / Fig. 14: Ergebnisse Eisen (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Results Iron (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

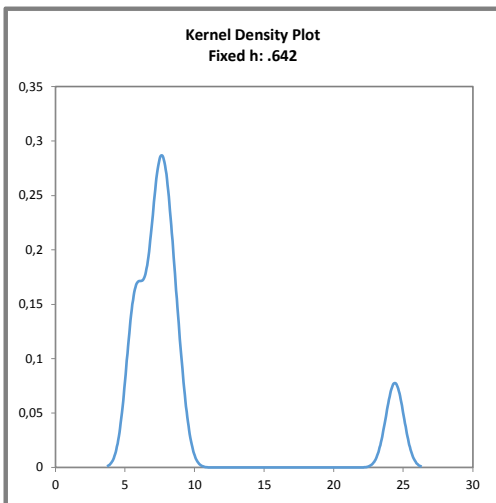


Abb. / Fig. 15: Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einer Schulter und einem Nebenpeak, der auf ein Einzelergebnis oberhalb des Zielbereichs zurückgeht.

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

Auswerte- nummer	Eisen / Iron [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	5,86 *	-1,340	-1,6	
2	5,64 *	-1,564	-1,8	
3	8,72 *	1,517	1,8	
4	7,91 *	0,709	0,83	
5	7,21 *	0,010	0,01	
6				
7	7,89 *	0,685	0,80	
8	7,18 *	-0,018	-0,02	
9				
10				
11	24,4 *			Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

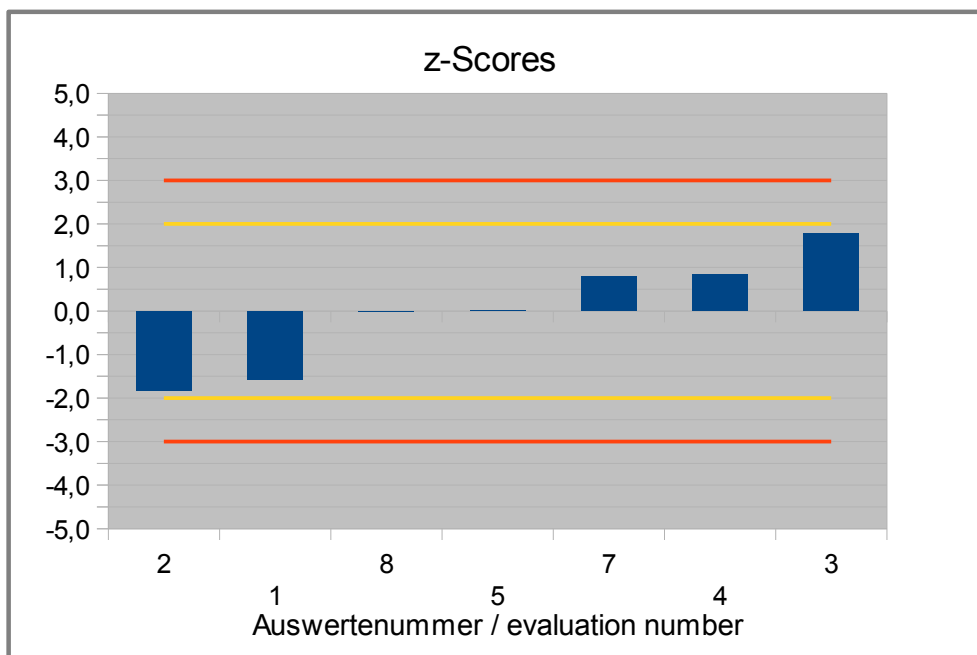


Abb. / Fig. 16: z-Scores Eisen (Summe der Eluate 1 + 2 + 3)/
Iron (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

4.4 Mangan in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,0805
Median	0,0800
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,0803
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0187
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	10
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0190
Variationskoeffizient (VK_r)	24,3%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0204
Variationskoeffizient (VK_R)	26,1%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0177
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0450
Obere Grenze des Zielbereichs	0,116
Quotient S^*/σ_{pt}	1,1
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0071
Ergebnisse im Zielbereich	11
Prozent im Zielbereich	100%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz/Thompson berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Alle Ergebnisse lagen im Zielbereich.

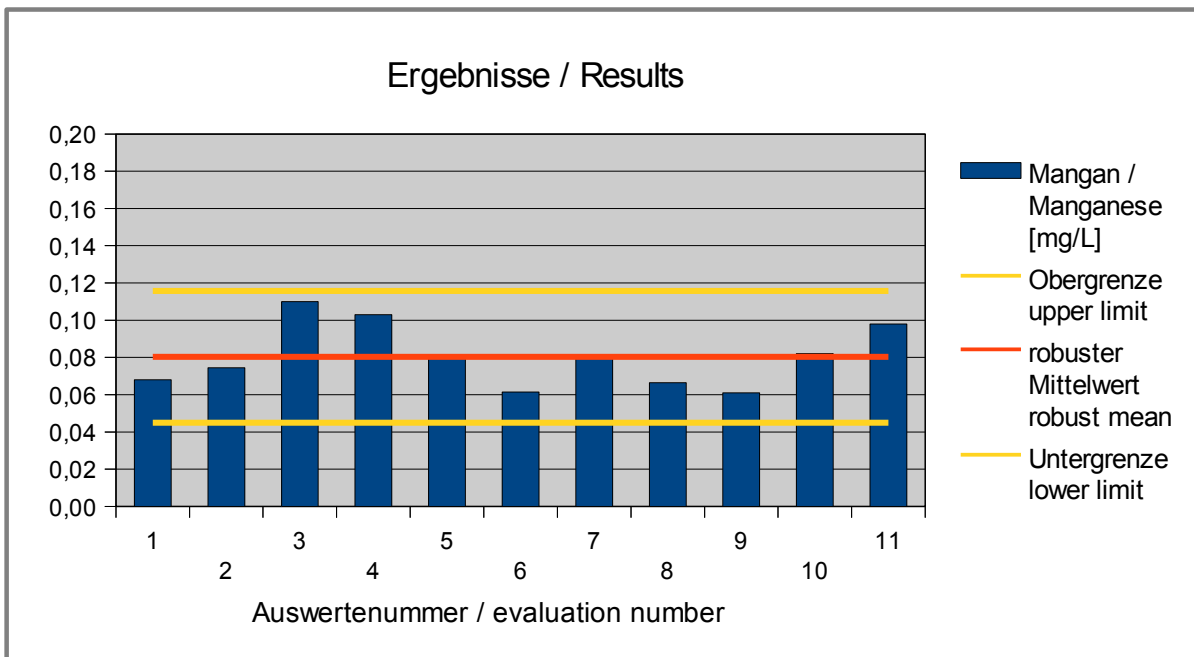


Abb. / Fig. 17: Ergebnisse Mangan / Results Manganese

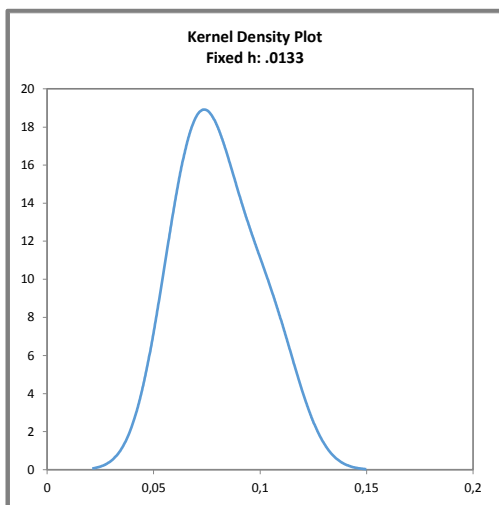


Abb. / Fig. 18:
Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse
(mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

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

Anmerkung:
Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse.

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

Auswerte- nummer	Mangan / Manganese [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	0,0680	-0,0123	-0,70	
2	0,0745	-0,0059	-0,33	
3	0,110	0,0297	1,7	
4	0,103	0,0227	1,3	
5	0,0810	0,0007	0,04	
6	0,0614	-0,0190	-1,1	
7	0,0800	-0,0003	-0,02	
8	0,0665	-0,0138	-0,78	
9	0,0610	-0,0193	-1,1	
10	0,0820	0,0017	0,09	
11	0,0980	0,0177	1,0	

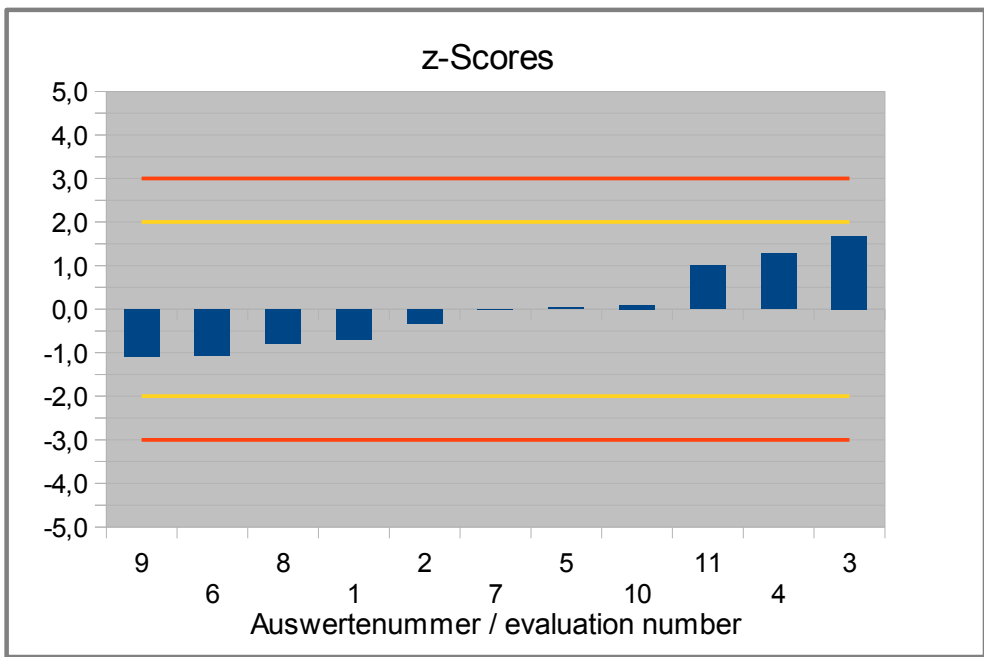


Abb. / Fig. 19: z-Scores Mangan / Manganese

Summe der Eluate 1 + 2 + 3 / Sum of Eluates 1 + 2 + 3**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse [°]	6
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,115
Median	0,100
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,107
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0306
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	5
Wiederholstandardabweichung (S_x)	0,0229
Variationskoeffizient (VK_x)	24,2%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0252
Variationskoeffizient (VK_R)	26,6%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0236
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0600
Obere Grenze des Zielbereichs	0,154
Quotient S^*/σ_{pt}	1,3
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0156
Ergebnisse im Zielbereich	5
Prozent im Zielbereich	83%

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

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz/Thompson berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

83% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

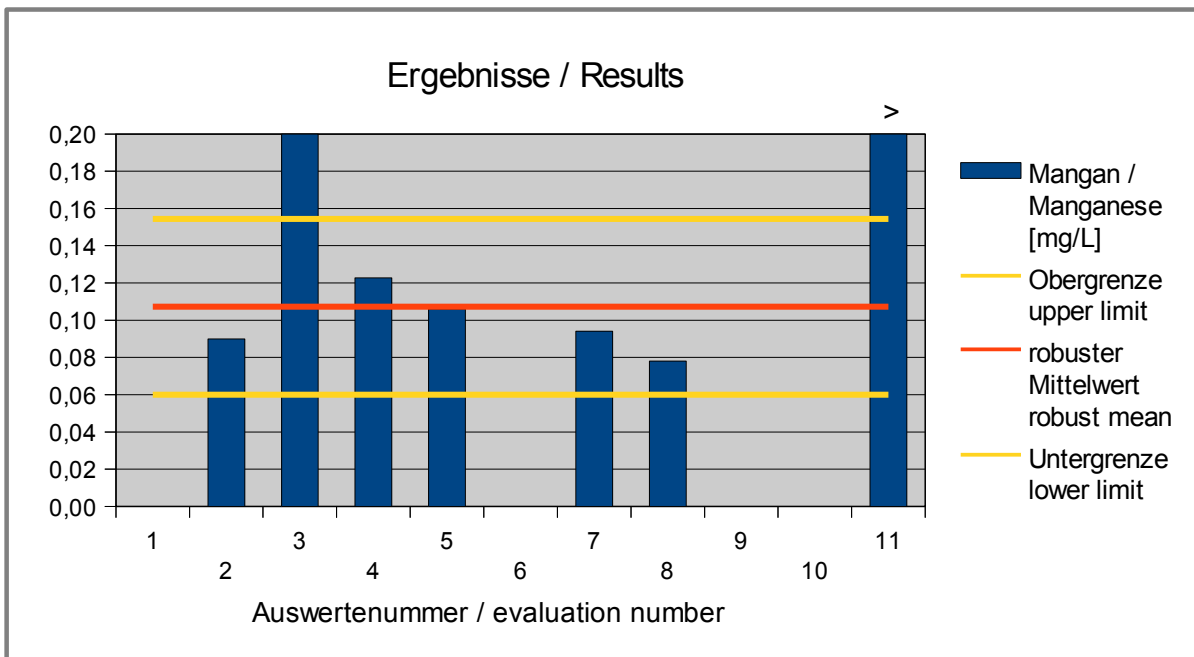


Abb. / Fig. 20: Ergebnisse Mangan (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Results Manganese (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

Anmerkung:

Eine Kerndichte-Schätzung wurde aufgrund der Anzahl von < 8 Ergebnissen nicht vorgenommen.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswerte- nummer	Mangan / Manganese [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score (σ_{pt})	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]		Remark
1				
2	0,0899 *	-0,0173	-0,74	
3	0,200 *	0,0928	3,9	
4	0,123 *	0,0155	0,66	
5	0,106 *	-0,0012	-0,05	
6				
7	0,0940 *	-0,0132	-0,56	
8	0,0780 *	-0,0292	-1,24	
9				
10				
11	0,368 *			Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

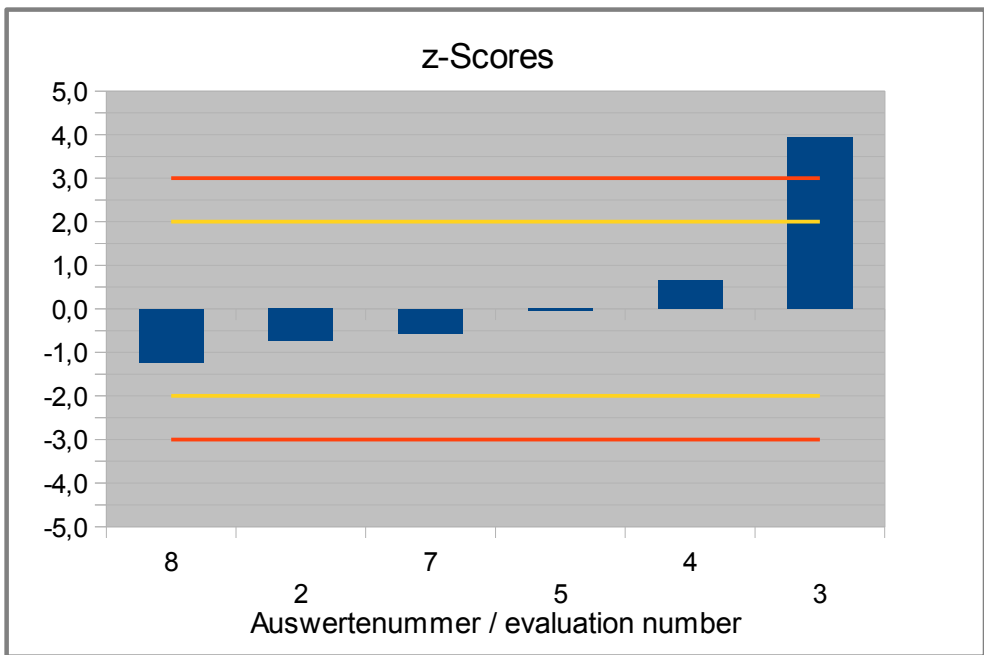


Abb. / Fig. 21: z-Scores Mangan (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Manganese (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

4.5 Nickel in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	0,159
Median	0,153
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,159
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0280
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	10
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0287
Variationskoeffizient (VK_r)	18,6%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0293
Variationskoeffizient (VK_R)	18,9%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0336
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0920
Obere Grenze des Zielbereichs	0,226
Quotient S^*/σ_{pt}	0,83
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0106
Ergebnisse im Zielbereich	11
Prozent im Zielbereich	100%

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen im Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

Alle Ergebnisse lagen im Zielbereich.

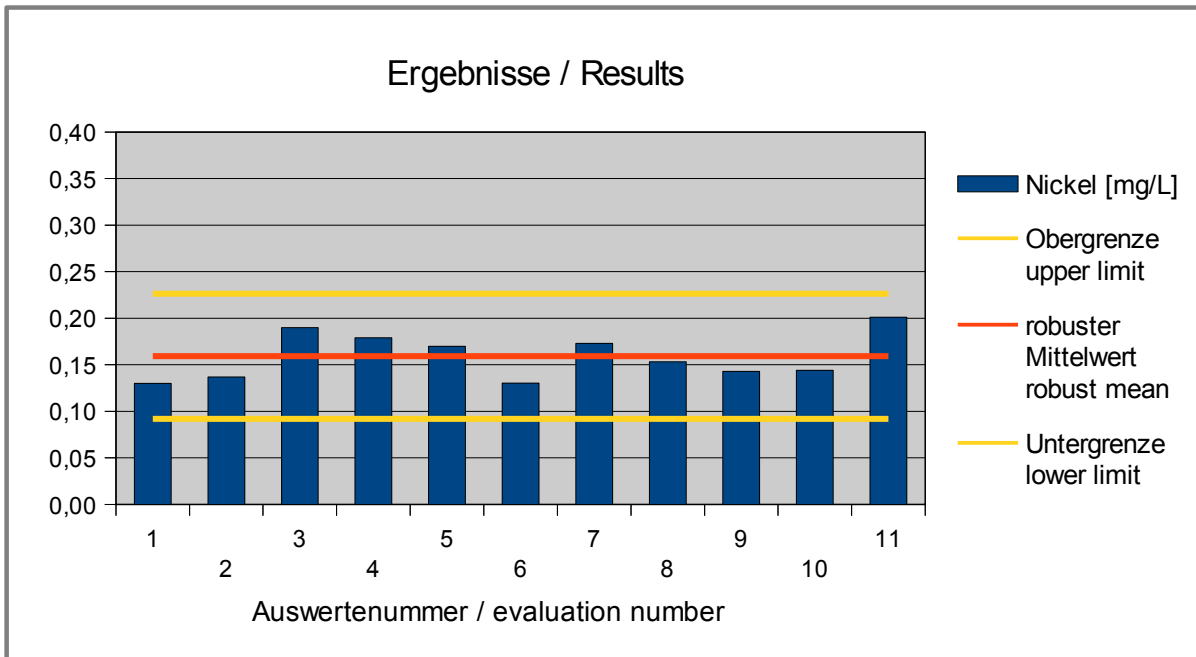


Abb. / Fig. 22: Ergebnisse Nickel / Results Nickel

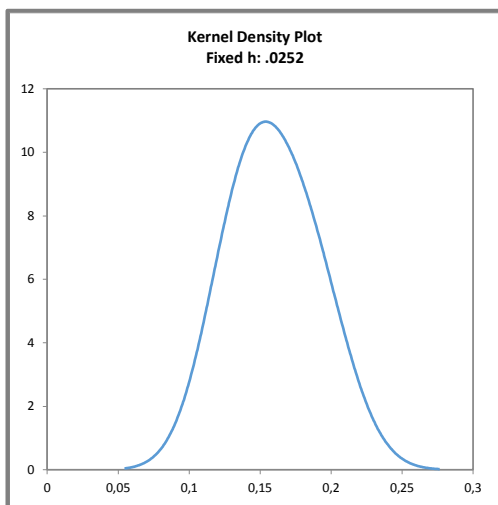


Abb. / Fig. 23:

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

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswertenummer	Nickel [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1	0,130	-0,0291	-0,87	
2	0,137	-0,0222	-0,66	
3	0,190	0,0309	0,92	
4	0,179	0,0199	0,59	
5	0,170	0,0109	0,32	
6	0,130	-0,0289	-0,86	
7	0,173	0,0139	0,41	
8	0,153	-0,0059	-0,18	
9	0,143	-0,0161	-0,48	
10	0,144	-0,0151	-0,45	
11	0,201	0,0419	1,2	



Abb. / Fig. 24: z-Scores Nickel

Summe der Eluate 1 + 2 + 3 / Sum of Eluates 1 + 2 + 3**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse [°]	7
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,204
Median	0,223
Robuster Mittelwert (\bar{x}_{pt})	0,205
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,0435
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	7
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0444
Variationskoeffizient (VK_r)	21,7%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0515
Variationskoeffizient (VK_R)	25,2%
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	0,0417
Untere Grenze des Zielbereichs	0,1220
Obere Grenze des Zielbereichs	0,289
Quotient S^*/σ_{pt}	1,0
Standardunsicherheit $U(\bar{x}_{pt})$	0,0206
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	100%

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

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine normale Variabilität. Der Quotient S^*/σ_{pt} lag unter 2,0. Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

100% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

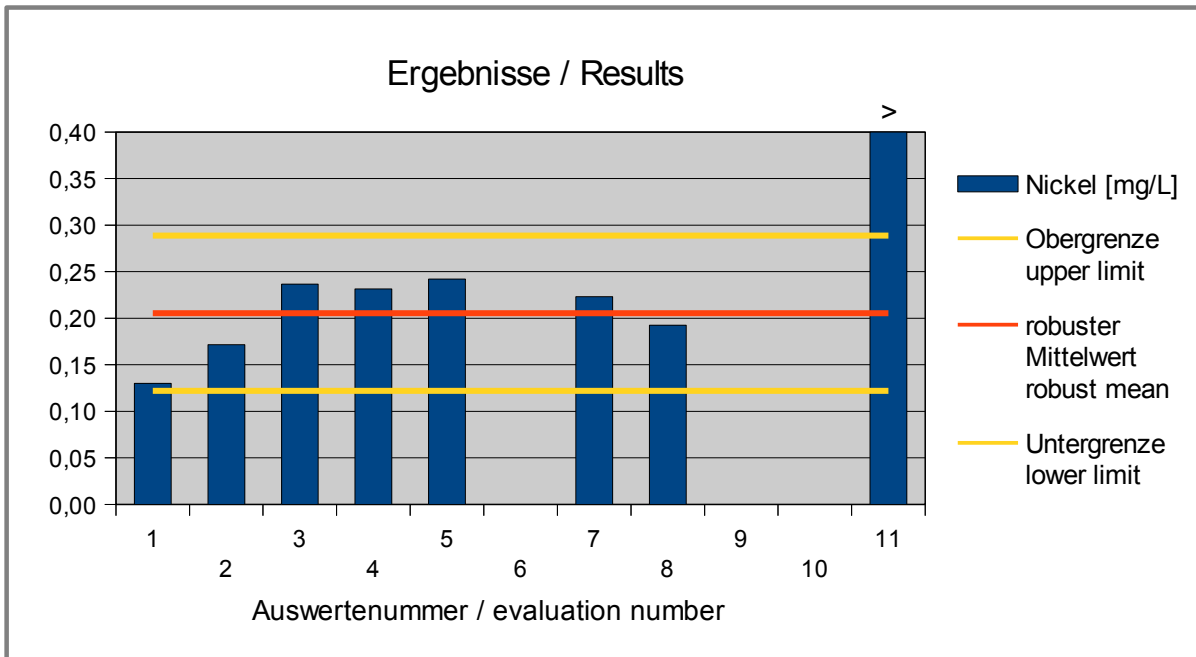


Abb. / Fig. 25: Ergebnisse Nickel (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Results Nickel (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

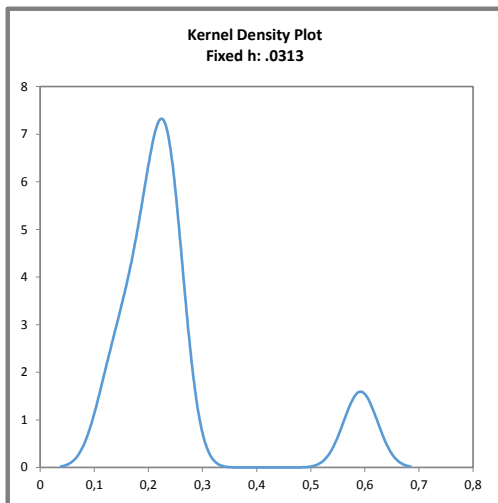


Abb. / Fig. 26: Kerndichte-Schätzung der Ergebnisse (mit $h = 0,75 \times \sigma_{pt}$ von X_{pt})

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit einem Nebenpeak, der auf ein Einzelergebnis oberhalb des Zielbereichs zurückgeht.

Ergebnisse der Teilnehmer:
Results of Participants:

Auswerte- nummer	Nickel [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z-Score (σ_{pt})	Hinweis
Evaluation number				Deviation [mg/L]
1	0,130 *	-0,0754	-1,8	
2	0,172 *	-0,0337	-0,81	
3	0,237 *	0,0313	0,75	
4	0,232 *	0,0261	0,63	
5	0,242 *	0,0366	0,88	
6				
7	0,223 *	0,0176	0,42	
8	0,193 *	-0,0129	-0,31	
9				
10				
11	0,592 *			Ergebnis ausgeschlossen / Result excluded

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

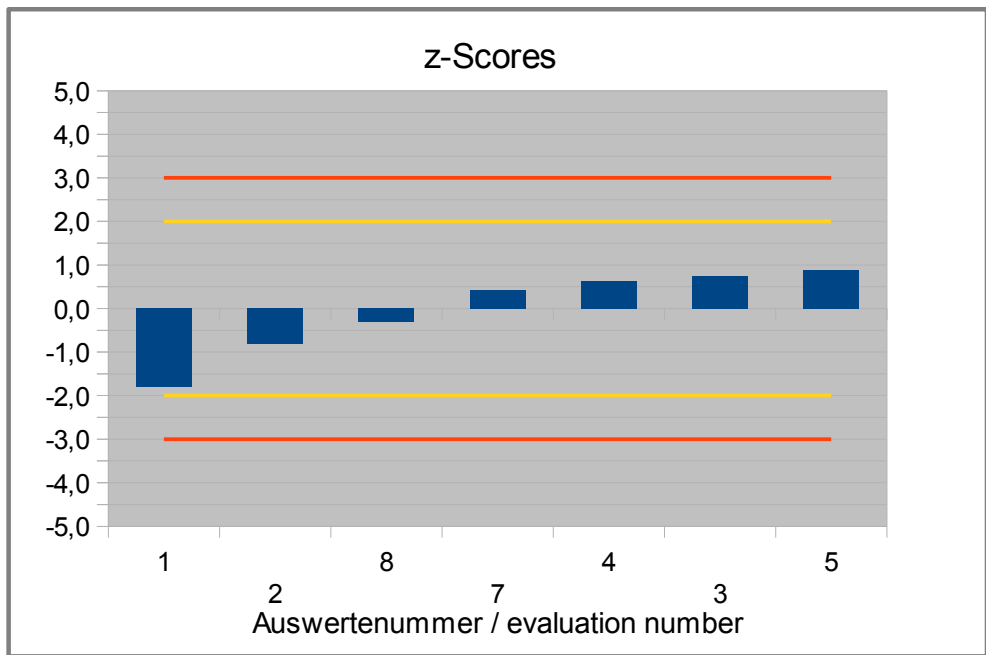


Abb. / Fig. 27: z-Scores Nickel (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Nickel (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

4.6 Blei in mg/L**1. Eluat /1st Eluate****Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse [°]	7
Anzahl der Ausreißer	2
Mittelwert	0,00121
Median	0,000640
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,000938
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,000513
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	6
Wiederholstandardabweichung (S_r)	0,0003
Variationskoeffizient (VK_r)	41,8%
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	0,0004
Variationskoeffizient (VK_R)	53,3%
<i>Zielkenndaten:</i>	
Zielstandardabweichung σ_{pt}'	0,000318
Untere Grenze des Zielbereichs	0,000301
Obere Grenze des Zielbereichs	0,00157
Quotient S^*/σ_{pt}'	1,6
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	0,0002
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	86%

[°] ohne Ergebnisse Nr. 4 und 5 (Ausreißer ausgeschlossen)

Anmerkungen zu den Kenndaten:

Die Zielstandardabweichung wurde nach dem Modell nach Horwitz/Thompson unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit berechnet.

Die Verteilung der Ergebnisse zeigte eine erhöhte Variabilität. Daher wurden die Zielstandardabweichung σ_{pt}' und der z'-Score zur Bewertung verwendet. Der Quotient S^*/σ_{pt}' lag unter 2,0. Die robuste Standardabweichung liegt im Bereich von vorangegangenen LVUs (vgl. 3.6.3). Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung liegen über dem Bereich von etablierten Werten für Bestimmungsmethoden in Wasser (vgl. 3.6.2). Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann dennoch für die hier eingesetzten Methoden und den vorliegenden Konzentrationsbereich als gegeben angesehen werden.

86% der Ergebnisse lagen im Zielbereich.

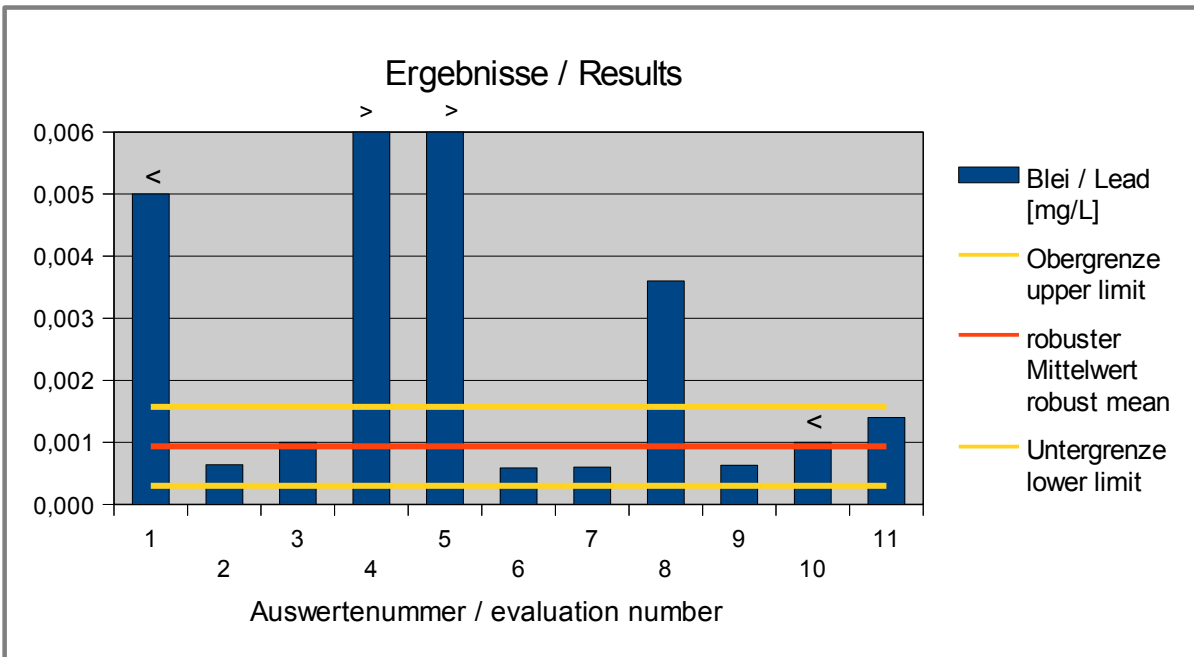


Abb. / Fig. 28: Ergebnisse Blei / Results Lead

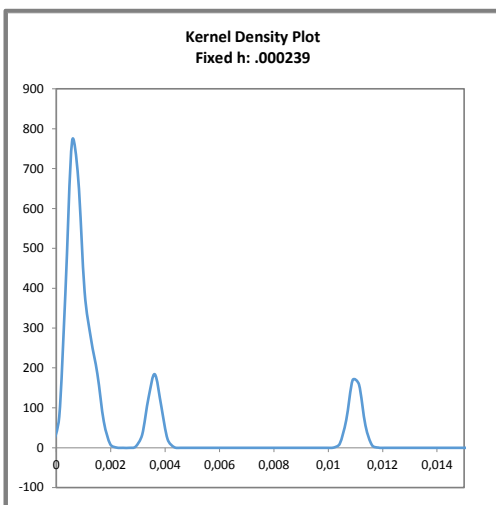


Abb. / Fig. 29:

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

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

Anmerkung:

Die Kerndichte-Schätzung zeigt annähernd eine symmetrische Verteilung der Ergebnisse mit Nebenpeaks, die auf 3 Ergebnisse oberhalb des Zielbereichs zurückgehen (Ergebnis bei ca. 0,06 mg/L nicht dargestellt).

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

Auswertenummer Evaluation number	Blei / Lead [mg/L]	Abweichung [mg/L] Deviation [mg/L]	z'-Score (σ_{pt})	Hinweis Remark
1	< 0,0050			
2	0,00064	-0,0003	-0,93	
3	0,00100	0,0001	0,20	
4	0,0590			
5	0,0110			
6	0,00059	-0,0004	-1,1	
7	0,00060	-0,0003	-1,1	
8	0,00360	0,0027	8,4	
9	0,00063	-0,0003	-1,0	
10	< 0,0010			
11	0,00140	0,0005	1,5	

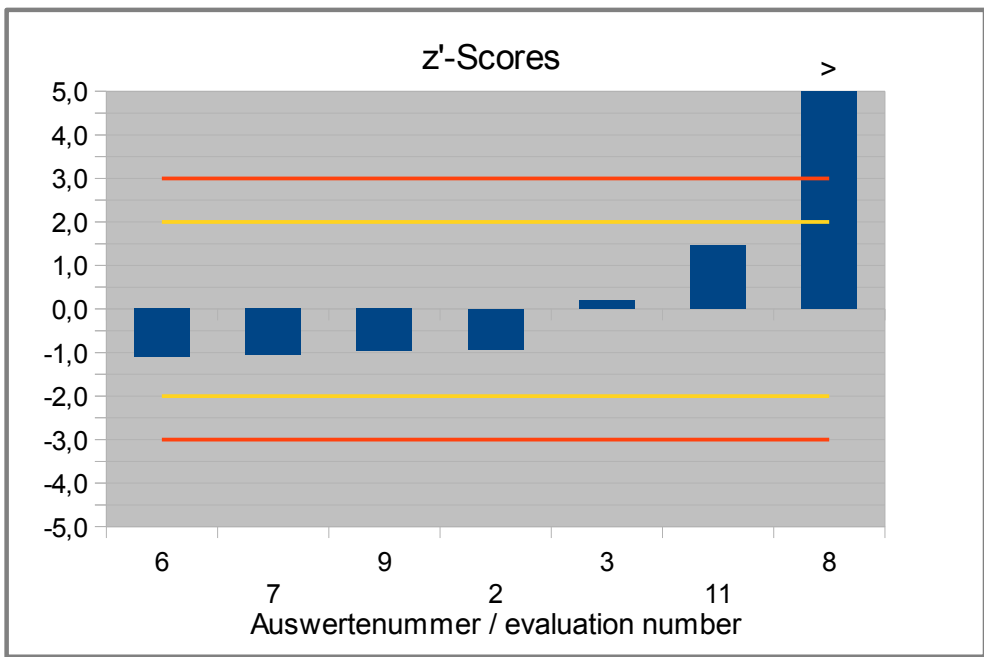


Abb. / Fig. 30: z'-Scores Blei / Lead

Summe der Eluate 1 + 2 + 3 / Sum of Eluates 1 + 2 + 3**Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test**

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	6
Anzahl der Ausreißer	
Mittelwert	0,0120
Median	0,00280
Robuster Mittelwert (X_{pt})	0,00390
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,00430
Anzahl mit 3 Wiederholmessungen	
Wiederholstandardabweichung (S_r)	
Variationskoeffizient (VK_r)	
Vergleichsstandardabweichung (S_R)	
Variationskoeffizient (VK_R)	
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung σ_{pt}	
Untere Grenze des Zielbereichs	
Obere Grenze des Zielbereichs	
Quotient S^*/σ_{pt}	
Standardunsicherheit $U(X_{pt})$	
Ergebnisse im Zielbereich	
Prozent im Zielbereich	

Anmerkung:

Aufgrund der uneinheitlichen Verteilung der Ergebnisse wurde keine statistische Auswertung vorgenommen.

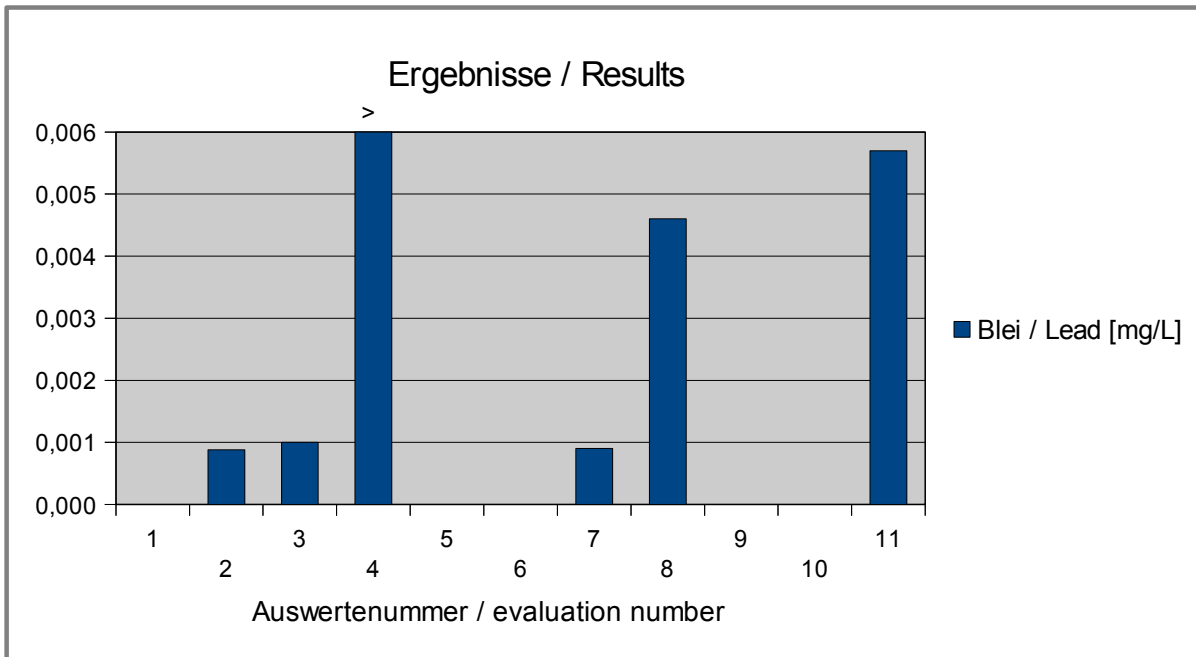


Abb. / Fig. 31: Ergebnisse Blei (Summe der Eluate 1 + 2 + 3) / Results Lead (Sum of Eluates 1 + 2 + 3)

Anmerkung:

Eine Kerndichte-Schätzung wurde aufgrund der Anzahl von < 8 Ergebnissen nicht vorgenommen.

Ergebnisse der Teilnehmer:

Results of Participants:

Auswertenummer	Blei / Lead [mg/L]	Abweichung [mg/L]	z'-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [mg/L]	(σ_{pt})	Remark
1				
2	0,00088 *			
3	0,00100 *			
4	0,0590 *			
5				
6				
7	0,0009 *			
8	0,0046 *			
9				
10				
11	0,0057 *			

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

4.7 z-Scores der Teilnehmer: Übersichtstabelle

Auswertenummer	Al		Cr		Fe	
	1. Eluat	Summe	1. Eluat	Summe	1. Eluat	Summe
1	-	-	-1,2	-	-1,2	-1,6
2	-0,86	-1,0	-0,85	-1,3	-1,6	-1,8
3	0,60	1,4	1,2	0,87	1,4	1,8
4	1,9	0,27	0,62	0,53	0,79	0,83
5	0,47	1,6	0,58	0,66	-0,67	-0,01
6	-2,0	-	-1,3	-	-1,7	-
7	-0,41	-1,1	0,30	-0,12	0,86	0,80
8	-0,76	-1,2	-0,32	-0,6	0,35	-0,02
9	-0,76	-	-0,35	-	-0,30	-
10	-0,15	-	-0,21	-	-0,03	-
11	1,9	-	2,0	-	2,8	-

Auswertenummer	Mn		Ni		Pb	
	1. Eluat	Summe	1. Eluat	Summe	1. Eluat	Summe
1	-0,70	-	-0,87	-1,8	-	-
2	-0,33	-0,74	-0,66	-0,81	-0,93	-
3	1,7	3,9	0,92	0,75	0,20	-
4	1,3	0,66	0,59	0,63	-	-
5	0,04	-0,05	0,32	0,88	-	-
6	-1,1	-	-0,86	-	-1,1	-
7	-0,02	-0,56	0,41	0,42	-1,1	-
8	-0,78	-1,2	-0,18	-0,31	8,4	-
9	-1,1	-	-0,48	-	-1,0	-
10	0,1	-	-0,45	-	-	-
11	1,0	-	1,2	-	1,5	-

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	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C	BG
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Final Result	Result A	Result B	Result C	LOQ
Al	1	mg/L	1	<	<	<	<	0,1
		mg/L	2	<	<	<	<	0,1
		mg/L	3	<	<	<	<	0,1
Al	2	mg/L	1	0,0666	0,0413	0,0585	0,1	<10µg/L
		mg/L	2	0,00727	0,0033	0,0092	0,0093	<10µg/L
		mg/L	3	0,00427	0,0027	0,0026	0,0075	<10µg/L
Al	3	mg/L	1	0,1	0,1	0,11	0,09	<0,05
		mg/L	2		0,08	0,07	0,07	<0,05
		mg/L	3		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Al	4	mg/L	1	0,130	0,164	0,128	0,099	<0,03
		mg/L	2	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
		mg/L	3	<0,03	<0,03	<0,03	-	<0,03
Al	5	mg/L	1	0,097	0,097	0,091	0,1	
		mg/L	2	0,045	0,05	0,044	0,042	
		mg/L	3	0,042	0,031	0,056	0,041	
Al	6	mg/L	1	0,0416866667	0,03624	0,03983	0,04899	0,1 mg/l
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Al	7	mg/L	1	0,077	0,079	0,083	0,068	0,004
		mg/L	2	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,004
		mg/L	3	< 0,004	< 0,004	< 0,004	< 0,004	0,004
Al	8	mg/L	1	0,069	0,0778	0,055	0,0734	0,0463
		mg/L	2	0	0	0	0	0,0463
		mg/L	3	0,005	0,0033	0,0042	0,006	0,0463
Al	9	mg/L	1	0,069	0,0604	0,0793	0,0672	0,0022
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Al	10	mg/L	1	0,083	0,09	0,103	0,055	0,05
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Al	11	mg/L	1	0,13				0,01
		mg/L	2	0,14				0,01
		mg/L	3	0,11				0,01

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

Parameter	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Abschließen-des Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C	BG
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Final Result	Result A	Result B	Result C	LOQ
Cr	1	mg/L	1	0,19	0,22	0,2	0,15	0,05
		mg/L	2	<	<	<	<	0,05
		mg/L	3	<	<	<	<	0,05
Cr	2	mg/L	1	0,20933	0,174	0,228	0,226	<10µg/L
		mg/L	2	0,06193	0,0523	0,0682	0,0653	<10µg/L
		mg/L	3	0,04783	0,0477	0,0477	0,0481	<10µg/L
Cr	3	mg/L	1	0,031	0,35	0,28	0,27	<0,02
		mg/L	2		0,22	0,1	0,1	<0,02
		mg/L	3		0,043	0,035	0,037	<0,02
Cr	4	mg/L	1	0,282	0,249	0,366	0,23	<0,005
		mg/L	2	0,114	0,08	0,152	0,109	<0,005
		mg/L	3	0,067	0,046	0,087	-	<0,005
Cr	5	mg/L	1	0,28	0,3	0,26	0,29	
		mg/L	2	0,11	0,13	0,1	0,11	
		mg/L	3	0,082	0,083	0,078	0,085	
Cr	6	mg/L	1	0,1847	0,1863	0,1967	0,1711	0,020 mg/l
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cr	7	mg/L	1	0,266	0,3	0,251	0,246	0,0001
		mg/L	2	0,088	0,097	0,083	0,084	0,0001
		mg/L	3	0,058	0,066	0,051	0,056	0,0001
Cr	8	mg/L	1	0,2355	0,2339	0,2164	0,2562	0,018
		mg/L	2	0,077	0,0744	0,0701	0,0865	0,018
		mg/L	3	0,063	0,0612	0,0605	0,067	0,018
Cr	9	mg/L	1	0,234	0,273	0,205	0,223	0,0022
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cr	10	mg/L	1	0,241	0,27	0,227	0,227	0,005
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Cr	11	mg/L	1	0,35				0,01
		mg/L	2	0,29				0,01
		mg/L	3	0,34				0,01

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

Parameter	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Abschließen-des Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C	BG
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Final Result	Result A	Result B	Result C	LOQ
Fe	1	mg/L	1	5	5,2	5,1	4,7	0,1
		mg/L	2	0,57	0,69	0,5	0,51	0,1
		mg/L	3	0,29	0,42	0,26	0,18	0,1
Fe	2	mg/L	1	4,69233	4,17	5,002	4,905	<100µg/L
		mg/L	2	0,55	0,47	0,617	0,563	<100µg/L
		mg/L	3	0,393	0,396	0,396	0,387	<100µg/L
Fe	3	mg/L	1	6,9	7,5	6,5	6,6	<0,1
		mg/L	2		2,2	0,7	1,33	<0,1
		mg/L	3		0,44	0,34	0,44	<0,1
Fe	4	mg/L	1	6,453	6,06	7,9	5,4	<0,01
		mg/L	2	0,940	0,57	1,32	0,93	<0,01
		mg/L	3	0,515	0,38	0,65		<0,01
Fe	5	mg/L	1	5,4	5,6	4,8	5,6	
		mg/L	2	1	1,3	0,85	0,92	
		mg/L	3	0,81	0,86	0,72	0,86	
Fe	6	mg/L	1	4,672666667	4,845	4,683	4,49	0,025 mg/l
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Fe	7	mg/L	1	6,5	7,25	6,1	6,15	0,01
		mg/L	2	0,874	0,921	0,848	0,853	0,01
		mg/L	3	0,511	0,608	0,46	0,464	0,01
Fe	8	mg/L	1	6,136	6,1414	5,8342	6,4319	0,034
		mg/L	2	0,629	0,5912	0,5742	0,7201	0,034
		mg/L	3	0,417	0,3906	0,392	0,4671	0,034
Fe	9	mg/L	1	5,667	5,978	5,717	5,306	0,0022
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Fe	10	mg/L	1	5,86	6,3	6	5,29	0,01
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Fe	11	mg/L	1	7,9				0,01
		mg/L	2	7,8				0,01
		mg/L	3	8,7				0,01

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

Parameter	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C	BG
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Final Result	Result A	Result B	Result C	LOQ
Mn	1	mg/L	1	0,068	0,062	0,084	0,059	0,01
		mg/L	2	<	<	<	<	0,01
		mg/L	3	<	<	<	<	0,01
Mn	2	mg/L	1	0,07447	0,0806	0,0565	0,0863	<10µg/L
		mg/L	2	0,00843	0,0091	0,0068	0,0094	<10µg/L
		mg/L	3	0,00697	0,0071	0,0071	0,0067	<10µg/L
Mn	3	mg/L	1	0,11	0,13	0,11	0,07	<0,02
		mg/L	2		0,05	0,02	0,02	<0,02
		mg/L	3		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Mn	4	mg/L	1	0,103	0,091	0,139	0,079	<0,005
		mg/L	2	0,014	0,007	0,02	0,014	<0,005
		mg/L	3	0,006	0,004	0,008	-	<0,005
Mn	5	mg/L	1	0,081	0,094	0,088	0,063	
		mg/L	2	0,014	0,018	0,014	0,0098	
		mg/L	3	0,011	0,011	0,012	0,0089	
Mn	6	mg/L	1	0,0613866667	0,04852	0,07146	0,06418	0,010 mg/l
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Mn	7	mg/L	1	0,08	0,091	0,077	0,071	0,001
		mg/L	2	0,009	0,01	0,01	0,008	0,001
		mg/L	3	0,005	0,006	0,005	0,005	0,001
Mn	8	mg/L	1	0,0665	0,0558	0,0682	0,0754	0,017
		mg/L	2	0,0068	0,0056	0,007	0,0077	0,017
		mg/L	3	0,0047	0,0037	0,0051	0,0054	0,017
Mn	9	mg/L	1	0,061	0,0566	0,0507	0,0757	0,0022
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Mn	10	mg/L	1	0,082	0,098	0,091	0,058	0,01
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Mn	11	mg/L	1	0,098				0,01
		mg/L	2	0,13				0,01
		mg/L	3	0,14				0,01

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

Parameter	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Abschließen-des Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C	BG
Analyte	Evaluation number	Unit	Eluate	Final Result	Result A	Result B	Result C	LOQ
Ni	1	mg/L	1	0,13	0,16	0,13	0,1	0,01
		mg/L	2	<0,011	<	0,012	<	0,01
		mg/L	3	<	<	<	<	0,01
Ni	2	mg/L	1	0,13697	0,0959	0,16	0,155	<10µg/L
		mg/L	2	0,02163	0,0152	0,025	0,0247	<10µg/L
		mg/L	3	0,01307	0,0114	0,0114	0,0164	<10µg/L
Ni	3	mg/L	1	0,19	0,2	0,16	0,19	<0,02
		mg/L	2		0,1	0,03	0,03	<0,02
		mg/L	3		<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ni	4	mg/L	1	0,179	0,148	0,24	0,148	<0,005
		mg/L	2	0,033	0,018	0,045	0,037	<0,005
		mg/L	3	0,020	0,011	0,028	-	<0,005
Ni	5	mg/L	1	0,17	0,2	0,14	0,19	
		mg/L	2	0,038	0,048	0,031	0,036	
		mg/L	3	0,034	0,028	0,043	0,031	
Ni	6	mg/L	1	0,242	0,1409	0,1312	0,1187	0,010 mg/l
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Ni	7	mg/L	1	0,173	0,195	0,161	0,164	0,001
		mg/L	2	0,031	0,033	0,029	0,03	0,001
		mg/L	3	0,019	0,022	0,016	0,018	0,001
Ni	8	mg/L	1	0,1532	0,1401	0,1494	0,1702	0,0084
		mg/L	2	0,0237	0,0216	0,0215	0,0278	0,0084
		mg/L	3	0,0156	0,0137	0,0156	0,0176	0,0084
Ni	9	mg/L	1	0,143	0,176	0,114	0,138	0,0022
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Ni	10	mg/L	1	0,144	0,155	0,142	0,134	0,002
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Ni	11	mg/L	1	0,201				0,001
		mg/L	2	0,19				0,001
		mg/L	3	0,201				0,001

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

Parameter	Auswertenummer	Einheit	Eluat	Abschließen-des Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C	BG
Analyte	Evaluation number	UPbt	Eluate	Final Result	Result A	Result B	Result C	LOQ
Pb	1	mg/L	1	<	<	<	<	0,005
		mg/L	2	<	<	<	<	0,005
		mg/L	3	<	<	<	<	0,005
Pb	2	mg/L	1	0,00064	0,00078	0,00072	0,00041	<2µg/L
		mg/L	2	0,00016	0,00011	0,00006	0,00032	<2µg/L
		mg/L	3	0,00008	0,00003	0,00003	0,00018	<2µg/L
Pb	3	mg/L	1	0,001	0,001	0,001	0,001	<0,001
		mg/L	2		<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
		mg/L	3		<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Pb	4	mg/L	1	0,059	0,051	0,062	0,064	<0,03
		mg/L	2	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
		mg/L	3	<0,03	<0,03	<0,03	-	<0,03
Pb	5	mg/L	1	0,011	0,01	0,011	0,012	
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Pb	6	mg/L	1	0,0005866667	0,00051	0,00073	0,00052	0,0005 mg/l
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Pb	7	mg/L	1	0,0006	0,0008	0,0006	0,0004	0,0001
		mg/L	2	0,0002	0,0002	0,0001	< 0,0001	0,0001
		mg/L	3	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Pb	8	mg/L	1	0,0036	0,0019	0,0007	0,0019	0,00388
		mg/L	2	0,0006	0,001	0,0007	0,0002	0,00388
		mg/L	3	0,0004	0,0005	0,0002	0,0004	0,00388
Pb	9	mg/L	1	0,00063	0,00048	0,00035	0,00105	0,0002
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Pb	10	mg/L	1	<0,001	<0,001	<0,002	<0,003	0,001
		mg/L	2					
		mg/L	3					
Pb	11	mg/L	1	0,0014				0,001
		mg/L	2	0,0014				0,001
		mg/L	3	0,0029				0,001

* Summen der Eluate wurden von DLA berechnet

5.1.2 Analytische Methoden

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbereitung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	DesAliphtion of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method acAledited	Further Remarks
AI	1	1	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		2	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		3	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
AI	2	1			ja	ja	ja		nein	
		2			ja	ja	ja		nein	
		3			ja	ja	ja		nein	
AI	3	1	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		2	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		3	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
AI	4	1	Die Untersuchung erfolgte in Anlehnung an die Resolution des Council of Europe über Metalle und Legierungen in Lebensmittelbedarfsgegenständen (CM/Res (2013)9).	nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		2		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		3		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
AI	5	1	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		2	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		3	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
AI	6	1	Migrationsmetalle und -legierungen - MET 232	Reinigung mit RBS-Seife	ja	ja	ja	ICP-OES	ja	Ergebnis A < Probe 1, Ergebnis B < Probe 2; Ergebnis C < Probe 3; alles im Simulant gemessen nach (2h-70 °C + 24h-40°C)
		2								
		3								
AI	7	1	Council of Europe Resolution CM/Res (2013) 9 on metals and alloys used in food contact materials (Fassung vom 11. Juni 2013)	nein	ja	ja	ja	Analyse: 23.10.2019	ja	22 - 23.10.2019
		2	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 24.10.2019	ja	23 - 24.10.2019
		3	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 25.10.2019	ja	24 - 25.10.2019
AI	8	1		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		2		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		3		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
AI	9	1	DIN EN ISO 17294-2	Spülen	ja	ja	ja	ICP-MS	ja	
		2	2005-02		-	-	-		-	
		3	Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen Abweichung: andere Matrices: Aufschluss und Migrat von Bedarfsgegenständen, zusätzliche Analyten: Quecksilber und Eisen		-	-	-		-	
AI	10	1	CM/Res 2013/9	vorgespült lt. CM/Res	ja	ja	ja	ICP-MS	ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
AI	11	1			ja	ja	ja		nein	
		2			ja	ja	ja		nein	
		3			ja	ja	ja		nein	

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	Description of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
Cr	1	1	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		2	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		3	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
Cr	2	1			ja	ja	ja		nein	
		2			ja	ja	ja		nein	
		3			ja	ja	ja		nein	
Cr	3	1	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		2	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		3	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
Cr	4	1		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		2		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		3		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
Cr	5	1	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		2	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		3	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
Cr	6	1	Migrationsmetalle und -legierungen - MET 232	Reinigung mit RBS-Seife	ja	ja	ja	ICP-OES	ja	
		2								
		3								
Cr	7	1	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 23.10.2019	ja	22 - 23.10.2019
		2	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 24.10.2019	ja	23 - 24.10.2019
		3	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 25.10.2019	ja	24 - 25.10.2019
Cr	8	1		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		2		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		3		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
Cr	9	1			-	-	-		-	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cr	10	1	CM/Res 2013/9	vorgespült lt. CM/Res	ja	ja	ja	ICP-MS	ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Cr	11	1			ja	ja	ja		ja	
		2			ja	ja	ja		ja	
		3			ja	ja	ja		ja	

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	DesFeiption of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method acFeedited	Further Remarks
Fe	1	1	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		2	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		3	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
Fe	2	1			ja	ja	ja		nein	
		2			ja	ja	ja		nein	
		3			ja	ja	ja		nein	
Fe	3	1	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		2	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		3	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
Fe	4	1		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		2		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		3		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
Fe	5	1	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		2	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		3	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
Fe	6	1	Migrationsmetalle und -legierungen - MET 232	Reinigung mit RBS-Seife	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		2								
		3								
Fe	7	1	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 23.10.2019	ja	22 - 23.10.2019
		2	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 24.10.2019	ja	23 - 24.10.2019
		3	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 25.10.2019	ja	24 - 25.10.2019
Fe	8	1		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		2		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		3		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
Fe	9	1			-	-	-		-	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Fe	10	1	CM/Res 2013/9	vorgespült lt. CM/Res	ja	ja	ja	ICP-MS	ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Fe	11	1			ja	ja	ja		nein	
		2			ja	ja	ja		nein	
		3			ja	ja	ja		nein	

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	Description of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
Mn	1	1	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		2	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		3	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
Mn	2	1			ja	ja	ja		nein	
		2			ja	ja	ja		nein	
		3			ja	ja	ja		nein	
Mn	3	1	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		2	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		3	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
Mn	4	1		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		2		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		3		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
Mn	5	1	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		2	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		3	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
Mn	6	1	Migrationsmetalle und -legierungen - MET 232	Reinigung mit RBS-Seife	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		2								
		3								
Mn	7	1	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 23.10.2019	ja	22 - 23.10.2019
		2	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 24.10.2019	ja	23 - 24.10.2019
		3	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 25.10.2019	ja	24 - 25.10.2019
Mn	8	1		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		2		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		3		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
Mn	9	1			-	-	-		-	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Mn	10	1	CM/Res 2013/9	vorgespült lt. CM/Res	ja	ja	ja	ICP-MS	ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Mn	11	1			ja	ja	ja		ja	
		2			ja	ja	ja		ja	
		3			ja	ja	ja		ja	

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	DesNiption of the methods like in a report analysis	Pre conditioning of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method acNedited	Further Remarks
Ni	1	1	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		2	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		3	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
Ni	2	1			ja	ja	ja		nein	
		2			ja	ja	ja		nein	
		3			ja	ja	ja		nein	
Ni	3	1	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		2	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		3	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
Ni	4	1		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		2		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		3		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
Ni	5	1	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		2	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		3	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
Ni	6	1	Migrationsmetalle und -legierungen - MET 232	Reinigung mit RBS-Seife	ja	ja	ja	ICP-OES	ja	
		2								
		3								
Ni	7	1	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 23.10.2019	ja	22 - 23.10.2019
		2	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 24.10.2019	ja	23 - 24.10.2019
		3	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 25.10.2019	ja	24 - 25.10.2019
Ni	8	1		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		2		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		3		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
Ni	9	1			-	-	-		-	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Ni	10	1	CM/Res 2013/9	vorgespült lt. CM/Res	ja	ja	ja	ICP-MS	ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Ni	11	1			ja	ja	ja		ja	
		2			ja	ja	ja		ja	
		3			ja	ja	ja		ja	

Parameter	Auswertenummer	Eluat	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben	Vorbehandlung des Gegenstands	Simulanzmittel Citronensäure 5 g/L	Füllvolumen 20 mL	Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C + 24 h bei 40°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Evaluation number	Eluate	DesPbption of the methods like in a report analysis	Pre conditioPbng of material	Simulant citric acid 5 g/L	Filling volume 20 mL	Time and temperature: 2 h at 70°C + 24 h at 40°C	Remarks to analysis	Method acPbedited	Further Remarks
Pb	1	1	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		2	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
		3	DIN EN 13130-1: 2004-08 /ICP-MS: DIN EN ISO 17294-2: 2017-01*	Probe wurde mit warmen Wasser und Spülmittel vorgereinigt und zwischen jedem Migrationszyklus mit dest. H2O ausgespült und getrocknet	ja	ja	ja		nein	
Pb	2	1			ja	ja	ja		nein	
		2			ja	ja	ja		nein	
		3			ja	ja	ja		nein	
Pb	3	1	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		2	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
		3	Gemäß CM/RES((2013)9)	vorgespült	ja	ja	ja		ja	
Pb	4	1		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		2		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
		3		nein	ja	ja	ja	ICP-OES	nein	
Pb	5	1	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		2	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
		3	CM/Res (2013) 9		ja	ja	ja		nein	
Pb	6	1	Migrationsmetalle und -legierungen - MET 232	Reinigung mit RBS-Seife	ja	ja	ja	ICP-MS	ja	
		2								
		3								
Pb	7	1	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 23.10.2019	ja	22 - 23.10.2019
		2	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 24.10.2019	ja	23 - 24.10.2019
		3	"	nein	ja	ja	ja	Analyse: 25.10.2019	ja	24 - 25.10.2019
Pb	8	1		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		2		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
		3		haushaltsübliche Reinigung	ja	ja	ja		nein	
Pb	9	1			-	-	-		-	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Pb	10	1	CM/Res 2013/9	vorgespült lt. CM/Res	ja	ja	ja	ICP-MS	ja	
		2			-	-	-		-	
		3			-	-	-		-	
Pb	11	1			ja	ja	ja		nein	
		2			ja	ja	ja		nein	
		3			ja	ja	ja		nein	

5.2 Homogenität

5.2.1 Homogenitätsuntersuchung der LVU-Proben

Homogenitätsprüfung der Muster anhand der Bestimmung von Chrom und Nickel mittels ICP-MS:

Chrom

Wiederholmessungen	mg/L
1	0,31
2	0,33
3	0,28
4	0,27
5	0,35

Allgemeiner Mittelwert 0,308
Wiederholstandardabweichung 0,0335 10,9%

Nickel

Wiederholmessungen	mg/L
1	0,19
2	0,20
3	0,20
4	0,19
5	0,16

Allgemeiner Mittelwert 0,188
Wiederholstandardabweichung 0,0164 8,7%

5.3 Probenanschreiben: Informationen zur Eignungsprüfung (EP)

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

EP-Nummer	DLA 55-2019	
EP-Name	Bedarfsgegenstände I: Metalllässigkeit eines Lebensmittelbedarfsgegenstands	
Probenmatrix*	Proben A, B + C: Becher aus Edelstahl	
Probenzahl und Probenmenge	3 identische Proben: Volumen je 0,08 Liter	
Lagerungsinformation	Proben A, B + C: Raumtemperatur	
Verwendungszweck	Ausschließlich für Laboruntersuchungen (Qualitätskontrollproben)	
Parameter	quantitativ: Aluminium, Blei, Chrom, Eisen, Mangan und Nickel	
Untersuchungsmethoden	Nach Council of Europe gemäß Metalle und Legierungen in Lebensmittelbedarfsgegenständen (CM/Res(2013)9) für "Heiß-Befüllung": <table border="1" data-bbox="534 846 1436 974"> <tr> <td>1. Volumen zur Befüllung: 60 mL, 2. zu verwendendes Simulanzmittel: Citronensäure 5g/L (in Wasser) 3. Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C, danach 24 h bei 40°C 4. Ergebnisangabe in mg/L.</td> </tr> </table>	1. Volumen zur Befüllung: 60 mL, 2. zu verwendendes Simulanzmittel: Citronensäure 5g/L (in Wasser) 3. Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C, danach 24 h bei 40°C 4. Ergebnisangabe in mg/L.
1. Volumen zur Befüllung: 60 mL, 2. zu verwendendes Simulanzmittel: Citronensäure 5g/L (in Wasser) 3. Zeit und Temperatur: 2 h bei 70°C, danach 24 h bei 40°C 4. Ergebnisangabe in mg/L.		
Hinweise zur Analyse	Die Untersuchung der Eignungsprüfung soll entsprechend einer laborüblichen Routineanalyse vorgenommen werden.	
Ergebnisangabe	Die Einzelwerte für die Eluate der Proben A, B und C sowie der Mittelwert als "abschließendes Ergebnis" sind anzugeben. Die Ergebnisse des ersten Eluats werden ausgewertet. Sofern genügend Ergebnisse weiterer Eluate vorliegen, wird die jeweilige Summe der Eluate ausgewertet.	
Einheiten	mg/L	
Anzahl von signifikanten Stellen	Mindestens 2	
Weitere Angaben:	Zur Information ist anzugeben: <ul style="list-style-type: none"> - Datum der Analyse - Bestimmungsgrenze - Methode ist akkreditiert 	
Ergebnisabgabe	Die Ergebnisabgabe-Datei wird per eMail übermittelt an: pt@dla-lvu.de	
Abgabetermin	spätestens 15. November 2019	
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. 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
		Deutschland
		BELGIEN
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		ITALIEN
		ITALIEN
		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 inter-laboratory comparisons
4. ASU §64 LFGB: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodenvalidierung / 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 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. Council of Europe Resolution CM/Res(2013)9: Metals and alloys used in food contact materials and articles, 1st Edition, Committee of Experts on Packaging Materials for Food and Pharmaceutical Products (P-SC-EMB), published by Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare, Council of Europe (2013)
19. ASU §64 L 59.11-28: Bestimmung von Bor, Barium, Calcium, Eisen, Kalium, Magnesium, Mangan, Natrium und Strontium in Mineralwasser mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)
20. DIN EN ISO 11885:2009-09: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) / Water quality -Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

DLA 55/2019 - Bedarfsgegenstände I

Alle 11 Teilnehmer haben Ergebnisse eingereicht. Die Auswertung der Metalllässigkeit in einem Lebensmittelbedarfsgegenstand erfolgte mit der Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz bzw. Thompson. Es lagen je nach Parameter 83 bis 100% Ergebnisse der Teilnehmer im Zielbereich. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereich zu entnehmen.

3 Teilnehmer hatten ihren Sitz im Europäischen Ausland (Belgien, Italien).