

DLA
Dienstleistung
Lebensmittel
Analytik GbR

Auswertungs-Bericht
Laborvergleichsuntersuchung

DLA 49/2015

Bedarfsgegenstände I:

**Nickellässigkeit von
Metallgegenständen
(Schmuckstück und Münze)**

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

Inhalt / Content

1. Einleitung.....	3
2. Durchführung.....	3
2.1 Untersuchungsmaterial.....	3
2.1.1 Homogenität.....	4
2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung.....	5
2.3 Ergebnisübermittlung.....	5
3. Auswertung.....	6
3.1 Bezugswert (zugewiesener Wert).....	6
3.2 Standardabweichung.....	6
3.3 Ausreißer.....	6
3.4 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung).....	6
3.4.1 Allgemeines Modell nach Horwitz.....	7
3.4.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision.....	7
3.4.3 Werte aus Erkenntnissen	8
3.5 z-Score.....	9
3.6 z'-Score.....	9
3.7 Quotient	9
3.8 Standardunsicherheit.....	10
4. Ergebnisse.....	11
4.1 Probenmaterial I: Nickellässigkeit in $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$	12
4.2 Probenmaterial II: Nickellässigkeit in $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$	14
5. Dokumentation.....	16
5.1 Primärdaten.....	16
5.2 Homogenität.....	18
5.3 Analytische Methoden.....	19
6. Verzeichnis der teilnehmenden Institute.....	21
7. Verzeichnis relevanter Literatur.....	22

1. Einleitung

Die Teilnahme an Laborvergleichsuntersuchungen (LVU) ist ein unverzichtbarer Baustein für das Qualitäts-Management-System eines jeden, mit der Untersuchung von Lebensmitteln, Futtermitteln, Kosmetik und Bedarfsgegenständen befassten Labors. Die Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen ermöglicht den teilnehmenden Instituten die eigene analytische Kompetenz unter realen Bedingungen nachzuweisen. Gleichzeitig erhalten sie wertvolle Daten zur Validität der durchgeführten Untersuchungsmethode.

Das Ziel von DLA ist es, LVU für ausgesuchte Parameter in praxis-relevanten Konzentrationen anzubieten.

Durchführung und Auswertung der vorliegenden Laborvergleichsuntersuchung erfolgten nach den technischen Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17043 (2010) und DIN ISO 13528-2009.

2. Durchführung

2.1 Untersuchungsmaterial

Es wurden zwei verschiedene Materialien zur Untersuchung zur Verfügung gestellt. Nach Voruntersuchungen lag die Nickellässigkeit des ersten Materials unter dem Migrationslimit von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ bzw. $0,88 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ für Erzeugnisse mit unmittelbarem und längerem Hautkontakt gemäß EU-Verordnung 1907/2006 bzw. ASU §64 B 82.02-6 (EN 1811) und für das zweite Material über dem Migrationslimit (13).

Probenmaterial I (Schmuck):

Bei dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um Armreifen (Modeschmuck) aus Metall (Durchmesser ca. 6,6 cm, Höhe ca. 4 mm, s. Abb. 1a). Das Material wurde von DLA als aus einer Produktionseinheit stammend aus dem Handel bezogen.

Probenmaterial II (Münze):

Bei dem Untersuchungsmaterial handelt es sich um 2-Euro-Sondermünzen der Bundesrepublik Deutschland: Material Ring Kupfer/Nickel-Legierung CuNi25 und Kern Messing (Durchmesser 25,75 mm, Höhe 2,20 mm, s. Abb. 1b). Das Material wurde von DLA als aus einer Produktionseinheit stammend aus dem Handel bezogen (Original Rollen, 25 x 2 Euro Gedenkmünze 2010 Roland-Statue mit Bremer Rathaus, Prägestätte A).



Abb. 1: a) links Armreifen Probenmaterial I und b) rechts 2-Euro-Münzen

Die Probenmaterialien wurden in schwarzen PE-LD Kunststoffbeuteln verpackt und etikettiert.

2.1.1 Homogenität

Die Eignung der DLA-Proben wurde anhand von mehrfach Bestimmungen der Nickellässigkeit gemäß ASU B 82.02-6 (entspricht EN 1811-2012) geprüft. Der Mittelwert lag für Probenmaterial I bei $0,078 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ und für Probenmaterial II bei $59,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$. Die Wiederholstandardabweichungen wurden mit 19% bzw. 8,1% im Vergleich zur kombinierten Messunsicherheit der Methode von 46% (EN 1811, Anhang A) als akzeptabel eingestuft. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der Dokumentation angegeben (13).

Die Berechnung der Wiederholstandardabweichung der Teilnehmer wurde ebenfalls als Homogenitätskriterium für diese LVU herangezogen. Die Wiederholstandardabweichung zwischen den Proben wurde aus den jeweils 3 Ergebnissen der Teilnehmer berechnet. Für Probenmaterial II ergibt sich eine relative Wiederholstandardabweichung von 6,2%.

Für Probenmaterial I wurde aufgrund der Teilnehmer-Ergebnisse festgestellt, dass sich die Einzelergebnisse der Muster in zwei Gruppen darstellen, deren Mittelwerte um ca. den Faktor 10 auseinander lagen. Daher wurden in der Folge für Probenmaterial I nur Ergebnisse $> 0,010 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ berücksichtigt. Für je 2 Muster von 5 Teilnehmern wurde eine Wiederholstandardabweichung zwischen den (verbliebenen) Proben von 28% erhalten.

Unter Berücksichtigung der Höhe des jeweiligen Mittelwerts lagen die Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer im für die Methode üblichen Bereich.

Die Wiederholstandardabweichung der Teilnehmer sind in der Dokumentation angegeben.

2.2 Probenversand und Informationen zur Untersuchung

An jedes teilnehmende Institut wurden in der 48. Woche 2015 drei Muster A, B und C des Untersuchungsmaterials I und in der 5. Woche 2016 drei Muster A, B und C des Untersuchungsmaterials II verschickt. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 15. Januar 2016 bzw. 11. März 2016.

Mit den Anschreiben wurden die nachstehenden Untersuchungsbedingungen in Anlehnung an die Amtliche Untersuchungsmethode ASU §64 B 82.02-6 zur Bestimmung der Nickellässigkeit (entspricht DIN EN 1811-2012) vorgegeben (13):

1. Prüflösung (nach DIN EN 1811): 0,5% (m/m) NaCl, 0,1% (m/m) Milchsäure, 0,1% (m/m) Harnstoff, pH 6,5 einstellen
2. Zeit und Temperatur (30°C, 168h)
3. Ergebnisangabe in $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$.

2.3 Ergebnisübermittlung

Die Ergebnisabgabe erfolgte einheitlich mittels, an die teilnehmenden Institute übergebenen, Übermittlungstabellen (per eMail). Zur statistischen Auswertung kamen die von den Teilnehmern in der Spalte „Abschließendes Ergebnis“ angegebenen Gehalte der Analyten, sofern ≥ 7 Ergebnisse vorlagen. Im Fall von Probenmaterial I wurden aufgrund einer bimodalen Verteilung (aller Einzelergebnisse in der Kerndichte-Schätzung) für die Auswertung nur Ergebnisse verwendet, die $> 0,010 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ lagen.

Abgefragt und dokumentiert wurden Einzelergebnisse und Angaben zu den durchgeführten Methoden.

Alle Teilnehmer haben fristgerecht ihre Ergebnisse abgegeben.

3. Auswertung

3.1 Bezugswert (zugewiesener Wert)

Da es sich bei dem untersuchten Material nicht um zertifiziertes Referenzmaterial handelt wird als Bezugswert (X) für die Auswertung der robuste Mittelwert der eingesandten Ergebnisse verwendet.

Für Probenmaterial I wurde aufgrund der Teilnehmer-Ergebnisse anhand der Kerndichte-Schätzung aller Einzelergebnisse (ohne Ergebnisse mit Angabe „kleiner als“) festgestellt, dass sich die Einzelergebnisse der Muster in zwei Gruppen darstellen, deren Mittelwerte um ca. den Faktor 10 auseinander lagen. Daher wurden in der Folge für Probenmaterial I nur Ergebnisse $> 0,010 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ berücksichtigt.

Eine Prüfung der Verteilung der eingesandten Ergebnisse ergab für Probenmaterial II keine Hinweise für unvorhergesehene Quellen von Variabilität, wie z.B. eine bimodale Verteilung der Ergebnisse. Die statistische Auswertung erfolgt für alle Parameter, für die mindestens 7 Werte vorliegen.

Einzelergebnisse die außerhalb des angegebenen Messbereiches eines teilnehmenden Labors liegen (z.B. mit der Angabe $> 25 \text{ mg}/\text{L}$ oder $< 2,5 \text{ mg}/\text{L}$) oder die Angabe „0“ werden für die statistische Auswertung generell nicht berücksichtigt (6).

3.2 Standardabweichung

Zum Vergleich mit der Zielstandardabweichung wird ebenfalls die robuste Standardabweichung (S^*) berechnet (6).

3.3 Ausreißer

Auf Ausreißer wird mittels Mandel's-h-Statistik Signifikanz-Niveau 95% geprüft (5). Ermittelte Ausreißer werden informativ genannt sofern gleichzeitig der z-Score des Instituts < -2 oder > 2 ist.

3.4 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

Die Zielstandardabweichung des Bezugswertes wird nach unten dargestellten, unterschiedlichen Verfahren bestimmt.

Für die Eignungsbeurteilung wird, sofern ein akzeptabler Quotient $S^*/\hat{\sigma}$ vorliegt, bevorzugt die Zielstandardabweichung des allgemeinen Modells nach Horwitz verwendet, da diese in der Regel für Auswertungen von Laborvergleichsuntersuchungen, bei denen von den Teilnehmern unterschiedliche Analysemethoden eingesetzt werden können, geeignet ist. Die Zielstandardabweichung aus der Auswertung von Präzisionsdaten eines Versuchs leitet sich dagegen aus Ringversuchen mit vorgegebener Analyseabmethode ab. Zur Information wurden, sofern verfügbar, jeweils die z-Scores beider Modelle in der Auswertung angegeben.

Zur Bewertung der vorliegenden Ergebnisse waren weder das allgemeine Modell nach Horwitz (s. 3.4.1) noch die Auswertung eines Versuchs zur Präzision (s. 3.4.2) geeignet.

Die Bewertung erfolgte nach Abschnitt 3.4.3 und orientierte sich an der Eignung des Verfahrens für die praxisrelevante Beurteilung von Messergebnissen hinsichtlich bestehender Grenzwertanforderungen („fitness for purpose“).

3.4.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

Die relative Zielstandardabweichung in % des Bezugswertes wird i.d.R. nach folgender Gleichung (Horwitz) berechnet

$$\sigma_{(\%) } = 2^{(1-0,51\log X)}$$

hieraus wird die Zielstandardabweichung berechnet

$$\sigma = X \cdot \sigma_{(\%) } / 100.$$

3.4.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichstandardabweichung σ_R und der Wiederholstandardabweichung σ_r eines Versuchs zur Präzision einer Methode (Ringversuch oder LVU) wird die Standardabweichung zwischen Laboratorien σ_L berechnet:

$$\sigma_L = \sqrt{(\sigma_R^2 - \sigma_r^2)} .$$

Aus den obigen Größen und der Anzahl der Wiederholmessungen n der laufenden Vergleichsuntersuchung wird nun die Zielstandardabweichung berechnet:

$$\sigma = \sqrt{(\sigma_L^2 + (\sigma_r^2/n))} .$$

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

Für die Bestimmung der Nickellässigkeit liegen in der ASU §64 B 82.02-6 bzw. EN 1811 (13) keine ausreichenden Angaben über die Wiederhol- und Vergleichstandardabweichungen vor. In einem Ringversuch eines Qualitätskontrollmaterials wurde eine Nickel-Migrationsrate von $0,31 \pm 0,06 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ mit einer relativen Vergleichspräzision von 33,3% erhalten (Anhang B).

3.4.3 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 (6).

Da zur Bewertung der vorliegenden Ergebnisse das allgemeine Modell nach Horwitz (s. 3.4.1) ungeeignet war und eine Zielstandardabweichung aus den Daten eines Versuchs zur Präzision (s. 3.4.2) nicht direkt hergeleitet werden kann, wurde nachstehende Grundlage zur Beurteilung der Ergebnisse gewählt.

Gemäß ASU B 82.02-6 (DIN EN 1811 Anhang A) beträgt die kombinierte Messunsicherheit für das Verfahren 46%. Die erweiterte Messunsicherheit wird verwendet, um eine signifikante Grenzwertüberschreitung festzustellen. Hierzu wird die kombinierte Messunsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor k (1,65) für das Signifikanzniveau 0,05 multipliziert (13).

Zur Bewertung der Ergebnisse in der vorliegenden LVU wurde ausgehend von den Vorgaben der ASU B 82.02-6 eine geeignete Zielstandardabweichung unter Berücksichtigung der Höhe der robusten Mittelwerte festgelegt:

1) Zielstandardabweichung für Probenmaterial I

Der Gehalt der Nickelmigration des Materials liegt unter dem Migrationslimit von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ (bzw. $0,88 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$). Es wurde die Hälfte des Wertes der erweiterten Messunsicherheit als Zielstandardabweichung herangezogen. Die relative Zielstandardabweichung beträgt folglich: $1,65 \times 46\% / 2 = 38\%$.

Somit ist gewährleistet, dass die Bewertung der Ergebnisse anhand von z-Scores mit dem Kriterium für die Grenzwertüberschreitung vergleichbar ist. Die z-Score-Grenzen ≥ -2 und ≤ 2 stellen dabei die Entscheidungsgrenzen der erweiterten Messunsicherheit dar.

2) Zielstandardabweichung für Probenmaterial II

Der Gehalt der Nickelmigration des Materials liegt sehr viel höher als das Migrationslimit von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ (bzw. $0,88 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$). Es wurde daher eine kleinere Zielstandardabweichung herangezogen, die Hälfte des Wertes der kombinierten Messunsicherheit. Eine Erweiterung der Messunsicherheit wird dabei nicht vorgenommen. Die relative Zielstandardabweichung beträgt folglich: $1/2 \times 46\% = 23\%$.

3.5 z-Score

Der z-Score wird herangezogen zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Institute. Er besagt um welches Vielfache der Zielstandardabweichung ($\hat{\sigma}$) das Ergebnis (x) des betreffenden teilnehmenden Instituts vom Bezugswert (X) abweicht (6). Die Berechnung erfolgt nach

$$z = (x - X) / \hat{\sigma} ;$$

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

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

3.6 z'-Score

Der z'-Score kann zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Institute herangezogen werden, wenn die Standardunsicherheit berücksichtigt werden muss (s. 3.8). Der z'-Score drückt das Verhältnis der Abweichung des Ergebnisses (x) des betreffenden teilnehmenden Instituts vom Bezugswert (X) zur Wurzel aus der Quadratsumme von Zielstandardabweichung ($\hat{\sigma}$) und Standardunsicherheit (u_x) aus (6).

Die Berechnung erfolgt nach

$$z' = (x - X) / \sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2}$$

Bei Anwendung des z'-Scores haben wir den Ausdruck im Nenner $\sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2}$ als Zielstandardabweichung $\hat{\sigma}'$ definiert.

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

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

3.7 Quotient $S^x/\hat{\sigma}$

In Anlehnung an den Horrat-Wert kann die Bewertung einer Laborvergleichsuntersuchung als aussagekräftig gelten, wenn der Quotient von robuster Standardabweichung und Zielstandardabweichung 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 (11).

In der vorliegenden Vergleichsuntersuchung lag der Quotient $S^x/\hat{\sigma}$ für Probenmaterial I unter 2,0 und für Probenmaterial II über 2,0. Die Bewertung von Probenmaterial II erfolgte daher mittels z'-Score (s. 3.6) unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes

(s. 3.8).

3.8 Standardunsicherheit

Jeder Bezugswert 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 (U_x) wird für die vorliegende LVU wie folgt berechnet (6).

$$u_x = 1,25 * S^x / \sqrt{(p)}$$

Ist $u_x \leq 0,3 * \hat{\sigma}$ muss die Standardunsicherheit des Bezugswertes nicht berücksichtigt werden (6). Ein deutliches Überschreiten des Wertes von 0,3 ist ein Hinweis darauf, dass die Zielstandardabweichung ggf. zu gering für die Standardunsicherheit des Bezugswertes gewählt wurde.

In der vorliegenden LVU wurden Quotienten $U_x / \hat{\sigma}$ von 0,68 und 0,67 erhalten.

Für Probenmaterial II, bei dem die Quotienten $U_x / \hat{\sigma}$ und $S^x / \hat{\sigma}$ gleichzeitig $> 0,3$ bzw. $> 2,0$ lagen, wurde für die Bewertung der Ergebnisse der Teilnehmer der z'-Score unter Berücksichtigung der Standardunsicherheit herangezogen (s. 3.6).

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
<i>Anzahl der Messergebnisse</i>
<i>Anzahl der Ausreißer</i>
Mittelwert
Median
Robuster Mittelwert (X)
Robuste Standardabweichung (S ^x)
<i>Zielkenndaten:</i>
Zielstandardabweichung $\hat{\sigma}$ oder $\hat{\sigma}'$
Zielstandardabweichung zur Information
untere Grenze des Zielbereichs (X - 2 $\hat{\sigma}$) oder (X - 2 $\hat{\sigma}'$) *
obere Grenze des Zielbereichs (X + 2 $\hat{\sigma}$) oder (X + 2 $\hat{\sigma}'$) *
<i>Quotient S^x/ $\hat{\sigma}$ oder S^x/ $\hat{\sigma}'$</i>
<i>Standardunsicherheit u_x</i>
<i>Quotient u_x/$\hat{\sigma}$ oder u_x/$\hat{\sigma}'$</i>
<i>Ergebnisse im Zielbereich</i>

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

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

Auswertenummer	Parameter [Einheit / Unit]	Abweichung [Einheit / Unit]	z-Score $\hat{\sigma}$	z-Score (Info)	Hinweis
Evaluation number		Deviation [Einheit / Unit]			Remark

4.1 Probenmaterial I: Nickellässigkeit in $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	6
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	0,040
Median	0,033
Robuster Mittelwert (\bar{X})	0,037
Robuste Standardabweichung (S^*)	0,019
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\hat{\sigma}$	0,014
Untere Grenze des Zielbereichs	0,0088
Obere Grenze des Zielbereichs	0,065
Quotient $S^*/\hat{\sigma}$	1,3
Standardunsicherheit u_x	0,0095
Quotient $u_x/\hat{\sigma}$	0,68
Ergebnisse im Zielbereich	5
Prozent im Zielbereich	83

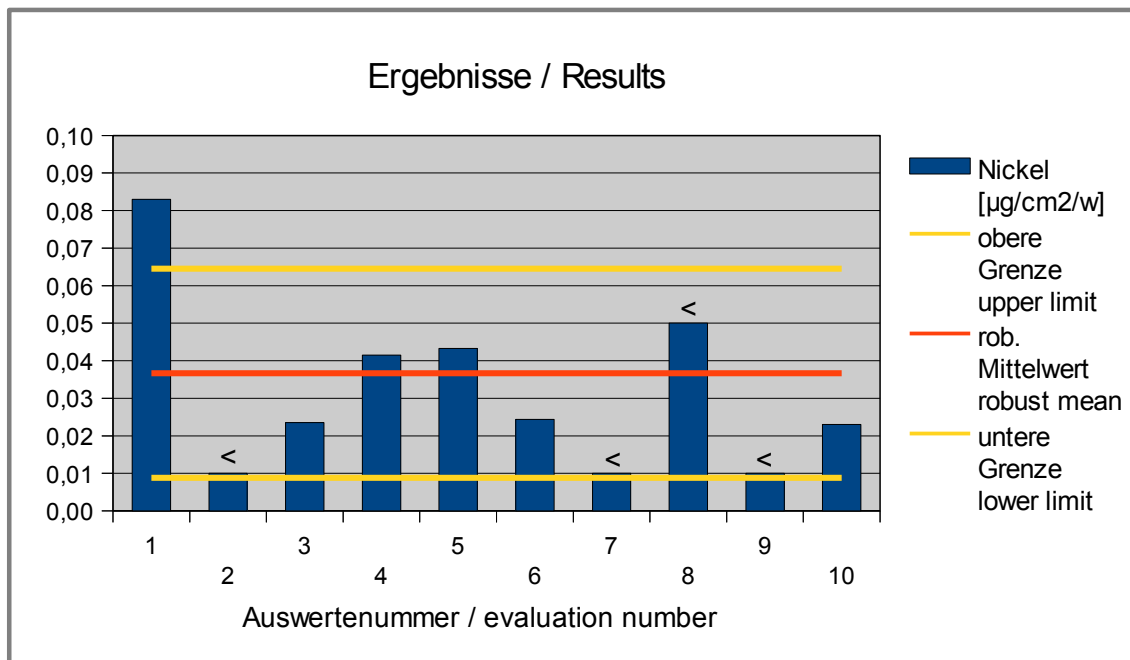


Abb. 2: Ergebnisse Probenmaterial I

Fig. 2: Results test item I

**Ergebnisse der teilnehmenden Institute:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Nickel [µg/cm2/Woche]	Abweichung [µg/cm2/Woche]	z-Score	Hinweis
Evaluation number		Deviation [µg/cm2/week]	$\hat{\sigma}$	Remark
1	0,0830 *	0,046	3,3	Ausreisser / Outlier
2	< 0,01 **			
3	0,0235 *	-0,013	-0,9	
4	0,0415	0,0048	0,3	
5	0,0433	0,0066	0,5	
6	0,0244 *	-0,012	-0,9	
7	< 0,01 **			
8	< 0,05 **			
9	< 0,01 **			
10	0,0230 *	-0,014	-1,0	

* Mittelwert von DLA aus Ergebnissen >0,01 berechnet

** mit < gekennzeichnete Ergebnisse wurden nicht berücksichtigt
die Originalangaben sind in der Dokumentation angegeben

Anmerkung:

Alle Teilnehmer-Ergebnisse lagen unterhalb des Migrationslimits von 0,5 µg/cm²/Woche (nach Abzug der erweiterten Messunsicherheit 0,28 µg/cm²/Woche) und führen somit zu einer übereinstimmenden Bewertung des Probenmaterials I bezüglich der Anforderungen gemäß ASU §64 B 82.02-6 (EN 1811).

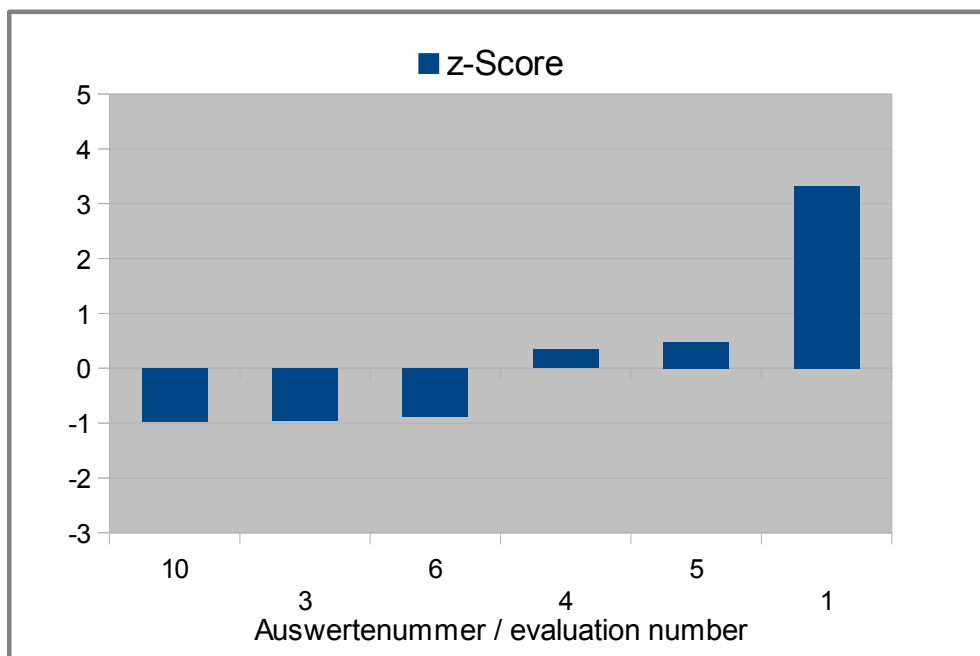


Abb. 3: Z-Scores Probenmaterial I

Fig. 3: Z-Scores test item I

4.2 Probenmaterial II: Nickellässigkeit in µg/cm²/Woche

Vergleichsuntersuchung / Proficiency Test

Kenndaten	
Anzahl der Messergebnisse	10
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	24,9
Median	26,2
Robuster Mittelwert (X)	24,9
Robuste Standardabweichung (S*)	13,2
Zielkenndaten:	
Zielstandardabweichung $\hat{\sigma}'$	7,73
Untere Grenze des Zielbereichs	9,40
Obere Grenze des Zielbereichs	40,3
Quotient $S^*/\hat{\sigma}'$	1,7
Standardunsicherheit u_x	5,21
Quotient $u_x/\hat{\sigma}'$	0,67
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	90

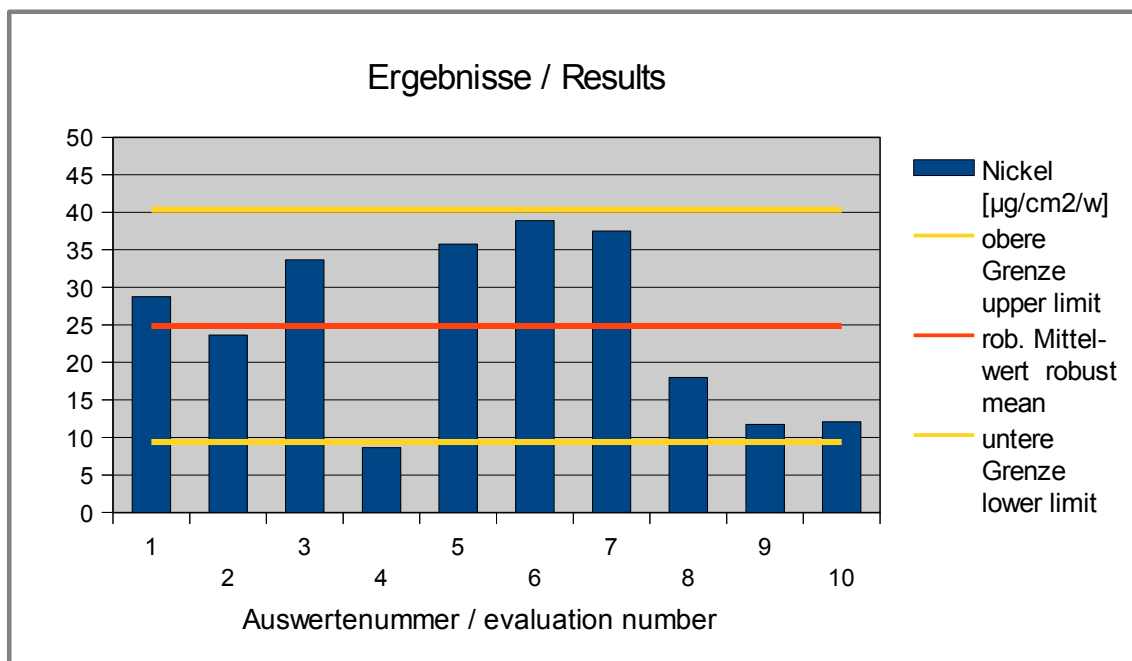


Abb. 4: Ergebnisse Probenmaterial II

Fig. 4: Results test item II

**Ergebnisse der teilnehmenden Institute:
Results of Participants:**

Auswertenummer	Nickel [µg/cm ² /Woche]	Abweichung [µg/cm ² /Woche]	z'-Score $\hat{\sigma}$	Hinweis
Evaluation number		Deviation [µg/cm ² /week]		Remark
1	28,75	3,9	0,5	
2	23,634	-1,2	-0,2	
3	33,65	8,8	1,1	
4	8,66	-16,2	-2,1	
5	35,767	10,9	1,4	
6	38,89	14,0	1,8	
7	37,49	12,6	1,6	
8	18	-6,9	-0,9	
9	11,75	-13,1	-1,7	abweichend berechnete Oberfläche (s.Dokumentation)
10	12,08	-12,8	-1,7	

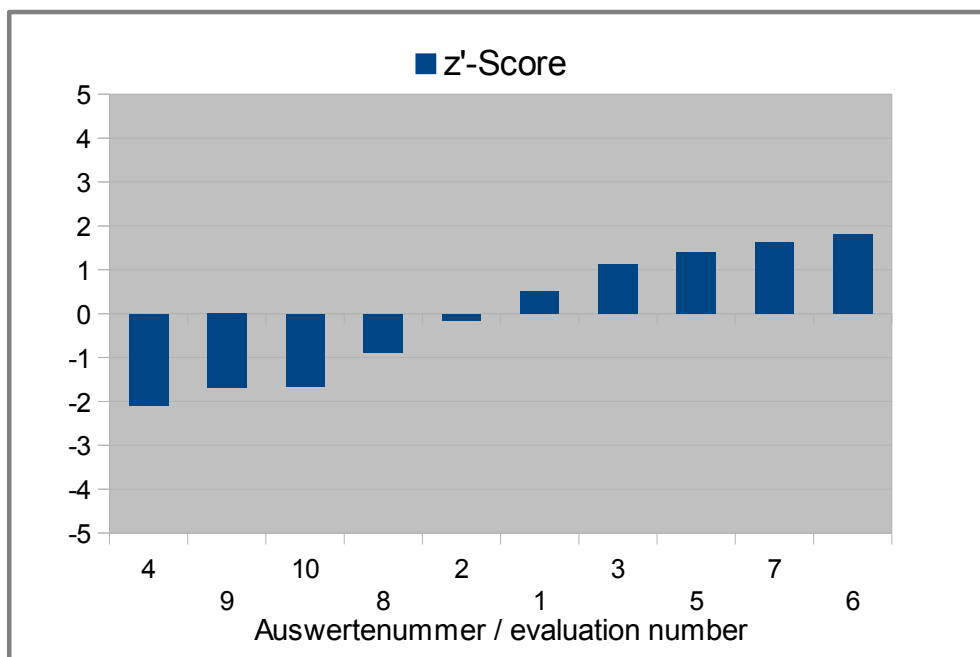


Abb. 5: z'-Scores Probenmaterial II

Fig. 5: z'-Scores test item II

5. Dokumentation

5.1 Primärdaten

Probenmaterial I

Die kursiv gedruckten Einzelergebnisse A, B und C wurden für die Berechnung des Mittelwerts von DLA verwendet. Ergebnisse < 0,01 µg/cm²/Woche wurden nicht berücksichtigt (vgl. unter Bezugswert S.6).

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben
Analyte	Participant	Unit	Final Result	Result A	Result B	Result C	Description of the methods like in a report analysis
Nickel	1	µg/cm ² /Woche	0,055 **	<i>0,0665</i>	<i>0,0995</i>	<BG	*
Nickel	2	µg/cm ² /Woche	0,006	0,006	0,005	0,006	Nickellässigkeit von Produkten die in direktem und länger andauernden Kontakt mit der Hautkommen (§ 64 LFGB B 82.02)
Nickel	3	µg/cm ² /Woche	0,018	0,006	<i>0,032</i>	<i>0,015</i>	DIN EN 1811
Nickel	4	µg/cm ² /Woche	0,042	<i>0,04</i>	<i>0,043</i>		ASU B82.02-6
Nickel	5	µg/cm ² /Woche	0,043	<i>0,044</i>	<i>0,043</i>	<i>0,043</i>	gemäß §64 LFGB B 82.02-6
Nickel	6	µg/cm ² /Woche	0,024	0,004	<i>0,0286</i>	<i>0,0201</i>	§64 LFGB B82.02-6 (modifiziert)
Nickel	7	µg/cm ² /Woche		0,0015	0,0014	0,0019	
Nickel	8	µg/cm ² /Woche	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	EN1811 - DIN 17294-2
Nickel	9	µg/cm ² /Woche	n.n.	<0,01	<0,01	<0,01	ASU 82.02 Teil 6, Fassung Januar 2013
Nickel	10	µg/cm ² /Woche		0,006	<i>0,023</i>	0,007	AAS/GFA

* Angaben Teilnehmer 1:

Die Proben wurden vor der Untersuchung mit Spülmittel gereinigt und ihre Oberfläche bestimmt. Anschließend in jeweils 40 ml Schweißsimilanzlg (nach DIN 1811) eingelegt und abgedeckt bei 30 ± 2° C für 168 h Stunden im Wärmeschrank gelagert. Die Lösung wurde zur Gehaltsbestimmung verwendet. Eine Korrosionssimulation nach EN 12472 wurde nicht angewendet. Die Einzelergebnisse sind ein Mittelwert aus jeweils einer 3 fach Bestimmung. Das abschließende Ergebnis ist ein Mittelwert aus den drei Bestimmungen mit jeweils drei Einzelwerten.

** Anmerkung zum abschließenden Ergebnis von Teilnehmer 1

Das von Teilnehmer 1 angegebene abschließende Ergebnis liegt im Zielbereich und ergäbe eine z-Score von 1,3. Das Ergebnis C mit einer „<“ Angabe wurde bei der Bildung des Mittelwerts von DLA nicht berücksichtigt, daher ergibt sich ein höherer Mittelwert, der oberhalb des Zielbereichs liegt.

Probenmaterial II

Parameter	Teilnehmer	Einheit	Abschließendes Ergebnis	Ergebnis A	Ergebnis B	Ergebnis C	Methodenbeschreibung, wie in einem regulären Prüfbericht angegeben
Analyte	Participant	Unit	Final Result	Result A	Result B	Result C	Description of the methods like in a report analysis
Nickel	1	µg/cm ² /Woche	28,75	28,917	29,557	27,785	*
Nickel	2	µg/cm ² /Woche	23,634	18,746	26,123	26,033	Nickellässigkeit von Produkten die in direktem und länger andauernden Kontakt mit der Haut kommen (§ 64 LFGB B 82.02)
Nickel	3	µg/cm ² /Woche	33,65	51,98	22,92	26,06	DIN EN 1811
Nickel	4	µg/cm ² /Woche	8,66	8,37	7,21	10,38	ASU B82.02-6
Nickel	5	µg/cm ² /Woche	35,767	34,99	36,72	35,59	gemäß §64 LFGB
Nickel	6	µg/cm ² /Woche	38,89	37,80	38,00	40,88	§64 LFGB B82.02-6 (modifiziert)
Nickel	7	µg/cm ² /Woche	37,49	39,81	36,31	36,37	
Nickel	8	µg/cm ² /Woche	18	17	19	19	Gemäß DIN EN 1811-2011 Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit. Die Messunsicherheit entspricht der Norm.
Nickel	9	µg/cm ² /Woche	11,75	11,96	11,61	11,67	ASU 82.02 Teil 6, Fassung Januar 2013
Nickel	10	µg/cm ² /Woche	12,08	12,64	10,13	13,47	EN 1811:2011

* Angaben Teilnehmer 1:

Das Probenmaterial wird vorab mit Wasser und einem handelsüblichen Spülmittel gereinigt und so in die Prüflösung gelegt, dass alle zu untersuchenden Flächen benetzt sind und nicht auf dem Boden aufliegen. Die erweiterte Messunsicherheit beträgt ±0,943 µg/cm²/Woche

5.2 Homogenität

5.2.1 Homogenitätsuntersuchung des Materials vor der LVU

Untersuchung der Muster anhand der Bestimmung von Nickel in der Simultanlösung gemäß ASU B 82.02-6 mittels ICP-OES (13):

Probenmaterial I

Wiederholmessungen	µg/cm ² /Woche
1	0,085
2	0,089
3	0,061

Allgemeiner Mittelwert 0,078
 Wiederholstandardabweichung 0,015

Probenmaterial II

Wiederholmessungen	µg/cm ² /Woche
1	59,7
2	52,6
3	63,4
4	62,2

Allgemeiner Mittelwert 59,5
 Wiederholstandardabweichung 4,8 8,1%

19%

5.2.2 Wiederholstandardabweichung der Einzelbestimmungen der Teilnehmer

Die Wiederholstandardabweichung zwischen den Proben wurde aus den unter 5.1 dokumentierten Daten der Teilnehmer berechnet.

Für Probenmaterial I wurden nur Ergebnisse > 0,010 µg/cm²/Woche berücksichtigt, pro Teilnehmer wurden soweit vorliegend 2 Ergebnisse zur Berechnung herangezogen.

Für Probenmaterial II wurde die Wiederholstandardabweichung aus den jeweils 3 Ergebnissen der Teilnehmer berechnet.

Probenmaterial I			Einheit / Unit
Wiederholstandardabweichung SD der Teilnehmer / Standard Deviation SD of Participants	Repeatability	0,0121	µg/cm ² /Woche
Mittelwert / Mean		0,043	µg/cm ² /Woche
relative Wiederholstandardabweichung / relative SD		28,0	%

Probenmaterial II			Einheit / Unit
Wiederholstandardabweichung SD der Teilnehmer / Standard Deviation SD of Participants	Repeatability	1,80	µg/cm ² /Woche
Mittelwert / Mean		28,9	µg/cm ² /Woche
relative Wiederholstandardabweichung / relative SD		6,2	%

5.3 Analytische Methoden

Angaben der Teilnehmer

Probenmaterial I

Parameter	Teilnehmer	Vorbehandlung des Gegenstands	Berechnete Oberfläche pro Muster	Volumen der Prüflösung pro Muster	Prüflösung nach EN 1811-2012	Zeit und Temperatur: 168 h bei 370°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Participant	Pre conditioning of material	Calculated surface area per sample	Volume of test solution per sample	Test solution according EN 1811-2012	Time and temperature: 168 h at 30°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
			cm ²	ja / nein	mL	ja / nein		ja / nein	
Nickel	1	Entfettung nach 1811, mit handelsüblichem Spülmittel.	24,633	ja	40	ja		nein	
Nickel	2	mit dest. Wasser gespült	A: 21,4; B: 24,03; C: 23,92	ja	150	ja		ja	Wert unterhalb der BG (0,05)
Nickel	3	entfetten	19,2	ja	40	ja		ja	
Nickel	4	nein	Mittel: 20,046; A: 20,006; B: 20,085; C: 21,302	-	25	-		-	
Nickel	5	ja	A: 21,00; B: 21,00; C: 21,53	ja	A: 200	ja		ja	
Nickel	6	entfettet	23,5; A:24,69; B: 23,79; C: 23,28	ja	22	ja	Messung mit ICP-MS nach Verdünnung 1:10	ja	starker Rostbefall bei allen 3 Armreifen; Probe A hat anderes Aussehen und anderes Messergebnis; wurde für das abschließende Ergebnis nicht berücksichtigt
Nickel	7		A: 22,36; B: 23,00; C: 22,36		23				
Nickel	8	Reinigung mit Tensid	20	ja	100	ja		ja	
Nickel	9		19,91	ja	50	ja		ja	die Armreifen rosteten während der Migration
Nickel	10	Entfettung	A-23,2	-	50	ja		no	

Probenmaterial II

Parameter	Teilnehmer	Vorbehandlung des Gegenstands	Berechnete Oberfläche pro Muster	Volumen der Prüflösung pro Muster	Prüflösung nach EN 1811-2012	Zeit und Temperatur: 168 h bei 370°C	Hinweise zur Analytik	Methode ist akkreditiert	Sonstige Hinweise
Analyte	Participant	Pre conditioning of material	Calculated surface area per sample	Volume of test solution per sample	Test solution according EN 1811-2012	Time and temperature: 168 h at 30°C	Remarks to analysis	Method accredited	Further Remarks
			cm ²	ja / nein	mL	ja / nein		ja / nein	
Nickel	1	Entfettung mit einem handelsüblichen Spülmittel	12,19	ja	15	ja	Die Wert wurden mittels ICP-OES bei $\lambda=221,648$ nm ermittelt	ja	
Nickel	2	mit dest. Wasser gespült	12,2	ja	20	ja		ja	
Nickel	3	entfetten	12,14	ja	20	ja	ICPOES	ja	
Nickel	4	nein	12,2	-	15	-	ICP/OES	nein	
Nickel	5	ja	A: 12,170; B: 12,161; C: 12,169	-	50	-		-	
Nickel	6	entfettet	12,195	ja	12	ja	Messung mit ICP-MS nach Verdünnung 1:10	ja	
Nickel	7	Reinigen in SDS-Lsg.	13,331	ja	14	ja		ja	
Nickel	8		12,2	ja	10	ja		ja	
Nickel	9		20,23	ja	50	ja		ja	
Nickel	10	Entfettung	12,1960	yes	12	yes		no	

6. Verzeichnis der teilnehmenden Institute in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer / Participant	Ort / Town	Land / Country
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Deutschland
		Griechenland
		Deutschland

[Die Adressdaten der Teilnehmer wurden für die allgemeine Veröffentlichung des Auswerte-Berichts 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 17043:2010; Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen / Conformity assessment - General requirements for proficiency testing
2. Verordnung / Regulation 882/2004/EU; Verordnung über amtliche Kontrollen / Regulation on official controls
3. 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
4. Richtlinie / Directive 1993/99/EU; über zusätzliche Maßnahmen im Bereich der amtlichen Lebensmittelüberwachung / on additional measures concerning the official control of foodstuffs
5. ASU §64 LFGB : Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen zur Methodenvalidierung
6. DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche / Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
7. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Laboratories ; J.AOAC Int., 76(4), 926 - 940 (1993)
8. The International Harmonised Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories ; Pure Appl Chem, 78, 145 - 196 (2006)
9. Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs; W. Horwitz; Analytical Chemistry, 54, 67-76 (1982)
10. A Horwitz-like funktion describes precision in proficiency test; M. Thompson, P.J. Lowthian; Analyst, 120, 271-272 (1995)
11. Protocol for the design, conduct and interpretation of method performance studies; W. Horwitz; Pure & Applied Chemistry, 67, 331-343 (1995)
12. 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)
13. ASU §64 L 82.02-6: Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit von sämtlichen Stäben, die in durchstochene Körperteile eingeführt werden, und Erzeugnissen, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen (nach DIN EN 1811) / EN 1811-2011 + A1-2015: Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin

DLA 49/2015 - Bedarfsgegenstände II: Nickellässigkeit

Alle 10 Teilnehmer haben mindestens ein Ergebnis eingereicht. Die Auswertung erfolgte hinsichtlich der Nickellässigkeit von zwei Probenmaterialien. Probenmaterial I hatte einen Migrationswert für Nickel unterhalb von 0,5 µg/cm²/Woche und Probenmaterial II oberhalb des Wertes. Die jeweilige Zistandardabweichung wurde von DLA für die Bewertung der Ergebnisse in Bezug auf die rechtlichen Anforderungen und die kombinierte Messunsicherheit des Verfahrens der AUS §64 B 82.02-6 (DIN EN 1811) festgelegt.

Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereicht zu entnehmen.

Ein Teilnehmer hatte seinen Sitz im Europäischen Ausland (Griechenland).