

**DLA**  
Dienstleistung  
Lebensmittel  
Analytik GbR

**Auswertungs-Bericht**

Laborvergleichsuntersuchung

**DLA 40/2014**

**Bedarfsgegenstände III; PAK**

Dienstleistung Lebensmittel Analytik GbR  
Waldemar Bonsels Weg 170  
22926 Ahrensburg  
Deutschland

proficiency-testing@dla-lvu.de  
[www.dla-lvu.de](http://www.dla-lvu.de)

Koordinator der LVU: Dipl.Chem. Udo Kasel

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
2	Auswertung.....	3
2.1	Bezugswert (zugewiesener Wert).....	3
2.2	Standardabweichung.....	3
2.3	Ausreißer.....	3
2.4	Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung).....	4
2.4.1	Allgemeines Modell nach Horwitz.....	4
2.4.2	Auswertung eines Versuchs zur Präzision .....	4
2.5	z-Score.....	5
2.6	z'-Score.....	5
2.7	Quotient $S_x/\sigma$ .....	5
2.8	Standardunsicherheit.....	6
3	Durchführung.....	7
3.1	Untersuchungsmaterial.....	7
3.1.1	Homogenität.....	7
3.2	Untersuchung.....	7
3.3	Ergebnisübermittlung und statistische Auswertung.....	7
4	Ergebnisse.....	8
4.1	Naphthalin in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	10
4.2	Acenaphthylen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	12
4.3	Acenaphthen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	14
4.4	Fluoren in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	16
4.5	Phenanthren in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	18
4.6	Anthracen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	20
4.7	Fluoranthen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	22
4.8	Pyren in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	24
4.9	Chrysen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	26
4.10	Benzo(a)anthracen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	28
4.11	Benzo(b)fluoranthen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	30
4.12	Benzo(k)fluoranthen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	32
4.13	Benzo(a)pyren in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	34
4.14	Indeno(1,2,3-cd)pyren in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	36
4.15	Dibenzo(ah)anthracen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	38
4.16	Benzo(ghi)perylen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	40
4.17	Gesamt-PAK in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	42
5	Dokumentation.....	44
5.1	Primärdaten .....	44
5.1.1	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe in $\mu\text{g}/\text{kg}$ .....	44
5.2	Homogenität.....	48
5.2.1	Gegenüberstellung der Probennummern und Einzelmeßwerte.....	48
5.3	Analytische Methoden.....	49
6	Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge.....	52
7	Verzeichnis relevanter Literatur.....	53

# 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 praxisrelevanten 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 Auswertung

### 2.1 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. Eine Prüfung der Verteilung der eingesandten Ergebnisse gab keine Hinweise für unvorhergesehene Quellen von Variabilität, wie z.B. eine bimodale Verteilung der Ergebnisse.

### 2.2 Standardabweichung

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

### 2.3 Ausreißer

Auf Ausreißer wird mittels Mandel's-h-Statistik, Signifikanzniveau 95%, geprüft. Ermittelte Ausreißer werden informativ genannt sofern gleichzeitig der z-Score des Instituts  $< -2$  oder  $> 2$  ist.

## 2.4 Zielstandardabweichung (für die Eignungsbeurteilung)

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

### 2.4.1 Allgemeines Modell nach Horwitz

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

$$\sigma_{(\%) } = 2^{(1-0,5\log X)}$$

hieraus wird die Zielstandardabweichung berechnet

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

Für Analyten mit einem Gehalt unter 120 µg/kg wurde nach Auswertung diverser Mycotoxin-LVU nach 1997 für die relative Zielstandardabweichung von Thompson ein konstanter Wert von 22 % vorgeschlagen, entsprechend

$$\sigma = 0,22 C / mr;$$

mit  $\sigma$  = Zielstandardabweichung für Messwerte < 120 ppb  
 $C$  = Meßwert, ausgedrückt als dimensionslose, relative Größe  
 (1µg/kg = 1ppb = 10<sup>-9</sup> kg/kg)  
 $mr$  = dimensionslose, relative Größe entsprechend der Einheit des Meßwertes.

### 2.4.2 Auswertung eines Versuchs zur Präzision

Aus der Vergleichstandardabweichung  $\sigma_R$  und der Wiederholstandardabweichung  $\sigma_r$  eines Versuchs zur Präzision einer Methode (Ringversuch oder LVU) wird die Standardabweichung zwischen Laboratorien  $\sigma_L$  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.

## 2.5 z-Score

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

Die Berechnung erfolgt nach

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

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

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

## 2.6 z'-Score

Der z'-Score kann zur Beurteilung der Ergebnisse der teilnehmenden Institute herangezogen werden, wenn die Standardunsicherheit berücksichtigt werden muss (s. 2.8). 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.

Die Berechnung erfolgt nach

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

Im Folgenden haben wir den Ausdruck im Nenner  $\sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2}$  als Zielstandardabweichung  $\hat{\sigma}'$  definiert.

Die Anforderungen an die Analytik gelten dann als erfüllt, wenn

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

## 2.7 Quotient $S^x/\sigma$

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.

## 2.8 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.

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

Ist  $U_x \leq 0,3 * \sigma$  muß die Standardunsicherheit des Bezugswertes nicht bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Der Quotient  $U_x / \sigma$  ist in den Kenndaten angegeben.

## 3 Durchführung

### 3.1 Untersuchungsmaterial

Bei dem Material handelt es sich um KFZ-Zubehör, vorgesehen für längeren Hautkontakt, einen Lenkradüberzug. Das Material wurde auf Nachweisbarkeit von PAK getestet. Von zwei identischen Mustern aus einer Verkaufscharge wurden Teilproben genommen und in wenige Quadratmillimeter große Stücke zerschnitten. Das so vorzerkleinerte Material wurde gemischt und in Portionen zu ca. 5 Gramm abgepackt. Die Portionen wurden chronologisch nummeriert.

#### 3.1.1 Homogenität

Die Homogenität ist durch die Probenauswahl und Vorbereitung bestmöglich gewährleistet.

In der Dokumentation sind außerdem die Portionsnummern graphisch den Meßwerten für Benzo(a)pyren und für die Gesamt-PAK gegenübergestellt. Es ist keinerlei Instituts unabhängige Tendenz in den Meßergebnissen erkennbar, die Inhomogenitäten nahelegen könnte.

### 3.2 Untersuchung

An jedes teilnehmende Institut wurde in der 47. Woche 2014 eine Portion Untersuchungsmaterial verschickt. Das Untersuchungsverfahren wurde freigestellt, jedoch wurde von Seiten des Veranstalters auf das Verfahren ZEK 01.2-08 bei der GS-Zeichen Vergabe hingewiesen. Die Untersuchungen waren durchzuführen bis spätestens 16.01.2015.

### 3.3 Ergebnisübermittlung und statistische Auswertung

Die Ergebnisabgabe erfolgte einheitlich auf, an die teilnehmenden Institute übergebenen, Übermittlungsbögen, bzw. mittels vorgegebener Tabellendatei per mail.

**Zur statistischen Auswertung kamen die Ergebnisse, wenn mindestens 7 Werte übermittelt wurden. Die Zielstandardabweichungen,  $\sigma$ , für die einzelnen Verbindungen wurden grundsätzlich gemäß 2.4.1 (Horwitz) berechnet, der Zielbereich wurde jeweils aufgrund hoher Variation entsprechend 2.6 erweitert.**

Abgefragt und dokumentiert wurden neben den Ergebnissen die Primärdaten zu den Bestimmungen.

Von 12 Teilnehmern haben 12 mindestens ein Ergebnis eingereicht.

## 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 :

Anzahl der Meßergebnisse  
 Anzahl Ausreißer  
 Mittelwert  
 Median  
 robuster Mittelwert (X)  
 robuste Standardabweichung ( $S^*$ )  
 Zielstandardabweichung ( $\sigma'$ )  
 Zielstandardabweichung (Horwitz) zur Information  
 untere Grenze des Zielbereichs ( $X - 2\sigma'$ )  
 obere Grenze des Zielbereichs ( $X + 2\sigma'$ )  
 Quotient  $S^*/\sigma$   
 Standardunsicherheit  $U_x$   
 Quotient  $U_x/\sigma$   
 Ergebnisse im Zielbereich.

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

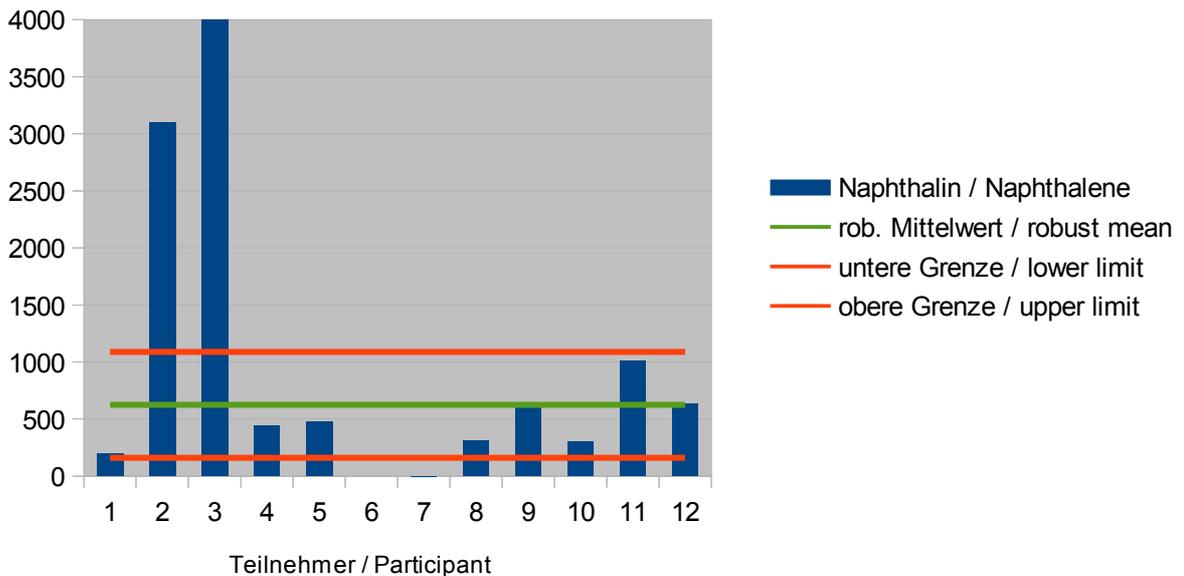
Auswertenummer	Meßwert	Abweichung vom Bezugswert	Z-Score ( $\sigma'$ )	Hinweis
----------------	---------	---------------------------	-----------------------	---------

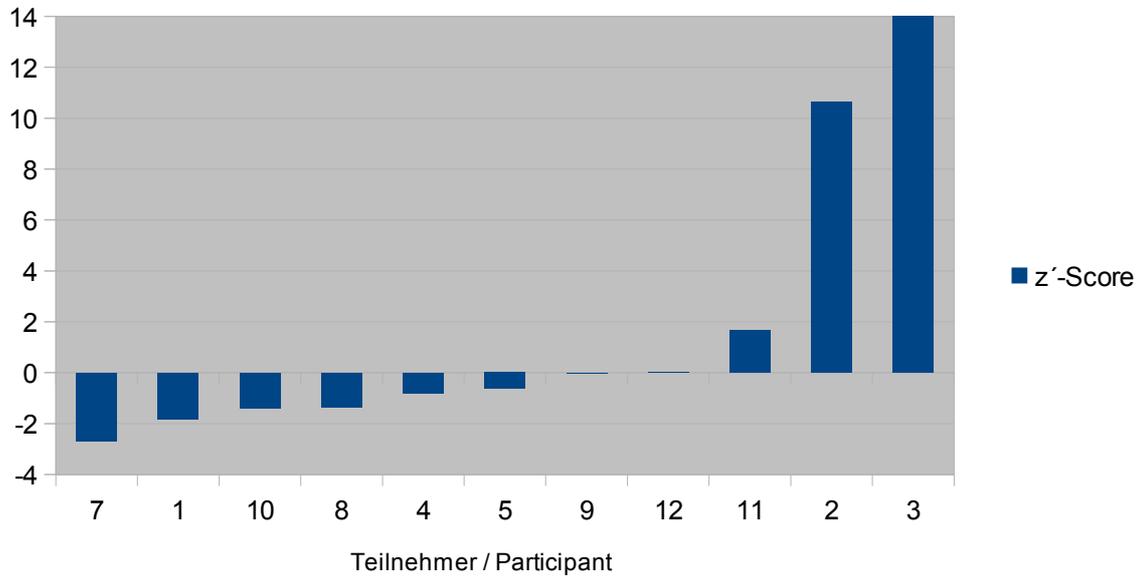


### 4.1 Naphthalin in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	4290
Median	479
Robuster Mittelwert (X)	625
Robuste Standardabweichung (S*)	546
Zielstandardabweichung (sigma´)	232
Zielstandardabweichung zur Information	107
Untere Grenze des Zielbereichs	161
Obere Grenze des Zielbereichs	1090
Quotient S*/sigma	5,1
Standardunsicherheit U*	206
Quotient U*/sigma	1,9
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	73

Meßwerte / Results



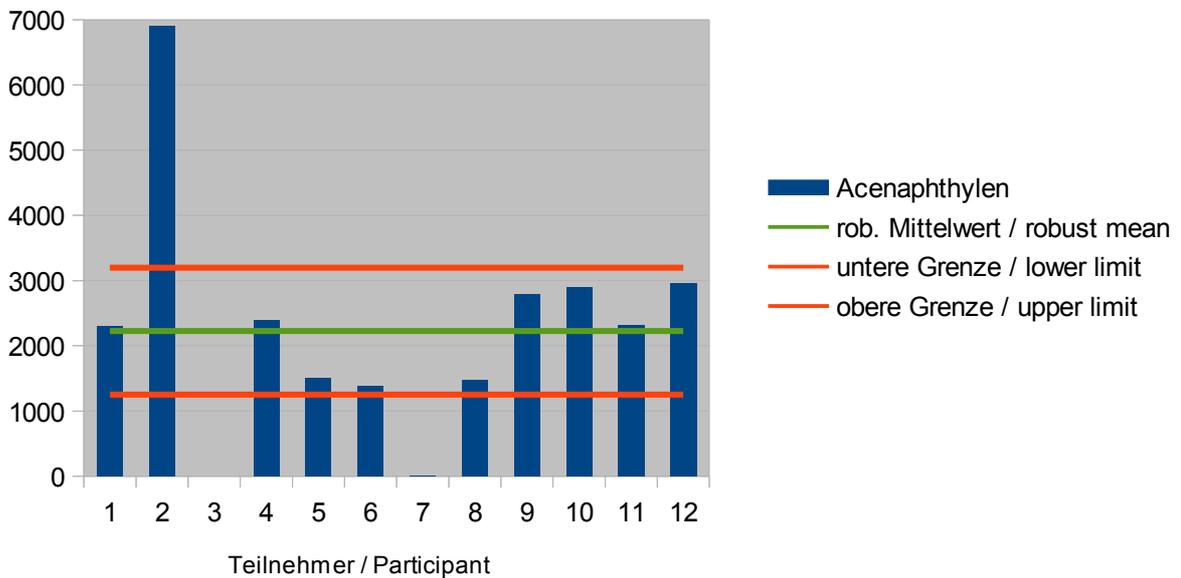


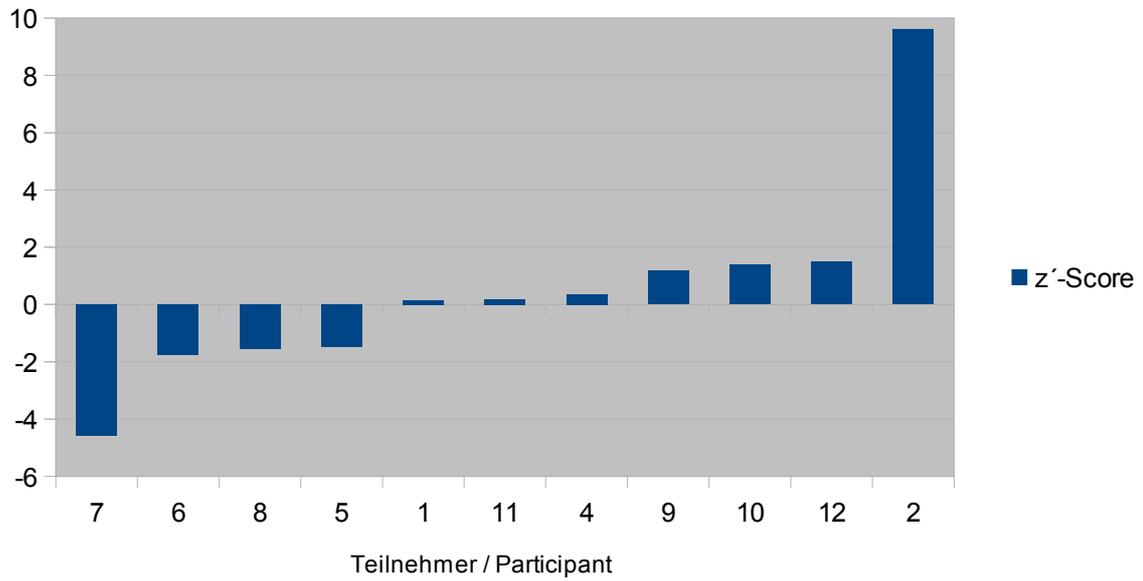
Auswerte nummer / Evaluation number	Naphthalin / Naphthalene	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	200	-425	-1,8	
2	3100	2475	10,7	
3	40100	39475	169,9	Ausreisser / Outlier
4	438	-187	-0,8	
5	479	-146	-0,6	
6	n.n.			
7	0,28	-625	-2,7	
8	312	-313	-1,3	
9	620	-5	0,0	
10	300	-325	-1,4	
11	1010	385	1,7	
12	630	5	0,0	

### 4.2 Acenaphthylen in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	2449
Median	2320
Robuster Mittelwert (X)	2226
Robuste Standardabweichung (S*)	982
Zielstandardabweichung (sigma´)	486
Zielstandardabweichung zur Information	316
Untere Grenze des Zielbereichs	1253
Obere Grenze des Zielbereichs	3199
Quotient S*/sigma	3,1
Standardunsicherheit U*	370
Quotient U*/sigma	1,2
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	82

Meßwerte / Results



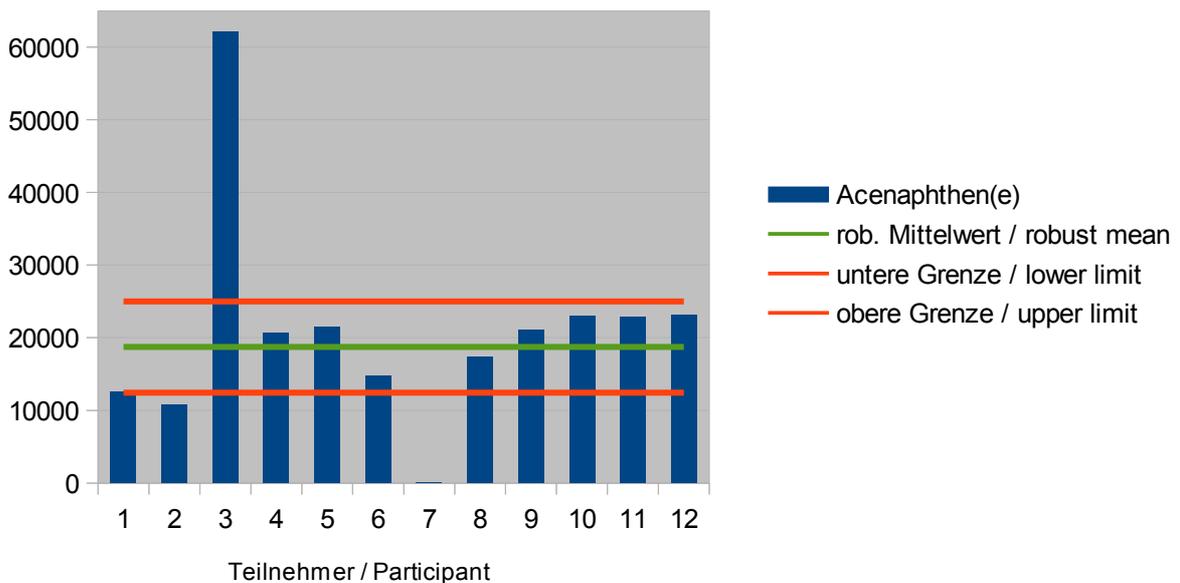


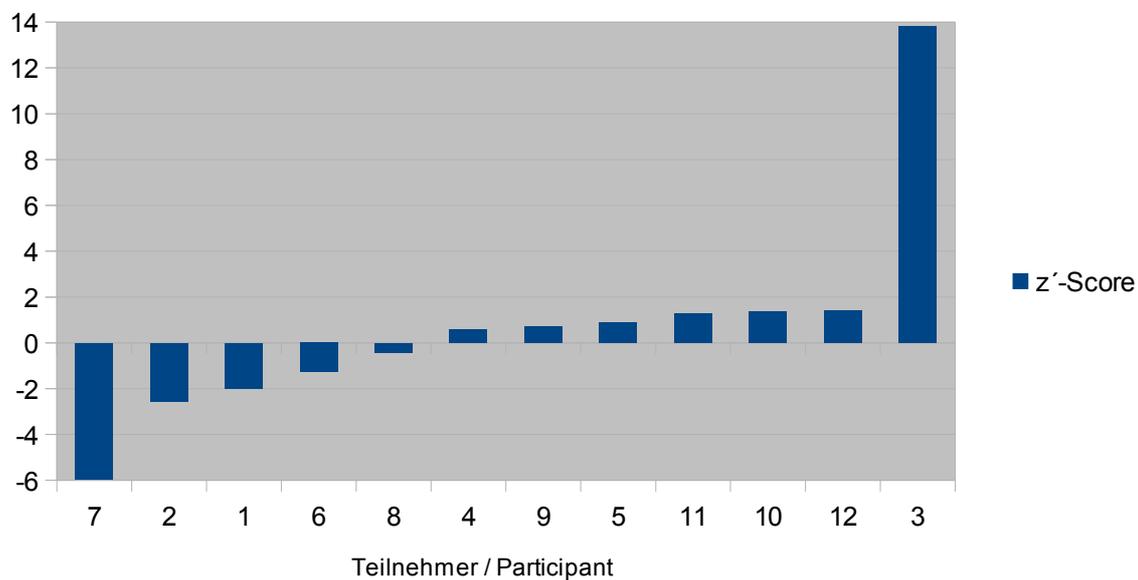
Auswerte nummer / Evaluation number	Acenaphthylen	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	2300	74	0,2	
2	6900	4674	9,6	Ausreisser / Outlier
3	n.a.			
4	2400	174	0,4	
5	1510	-716	-1,5	
6	1380	-846	-1,7	
7	2,18	-2224	-4,6	
8	1470	-756	-1,6	
9	2800	574	1,2	
10	2900	674	1,4	
11	2320	94	0,2	
12	2955	729	1,5	

### 4.3 Acenaphthen in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	20785
Median	20805
Robuster Mittelwert ( $\bar{X}$ )	18730
Robuste Standardabweichung ( $S^*$ )	6871
Zielstandardabweichung ( $\sigma'$ )	3141
Zielstandardabweichung zur Information	1928
Untere Grenze des Zielbereichs	12449
Obere Grenze des Zielbereichs	25012
Quotient $S^*/\sigma$	3,6
Standardunsicherheit $U^*$	2479
Quotient $U^*/\sigma$	1,3
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	75

Meßwerte / Results



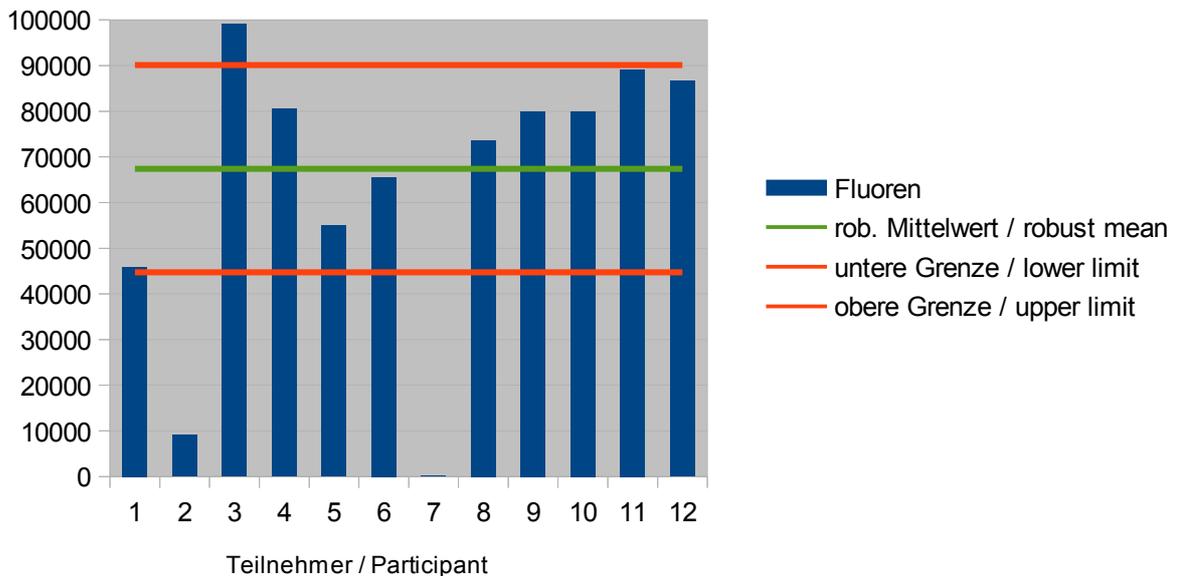


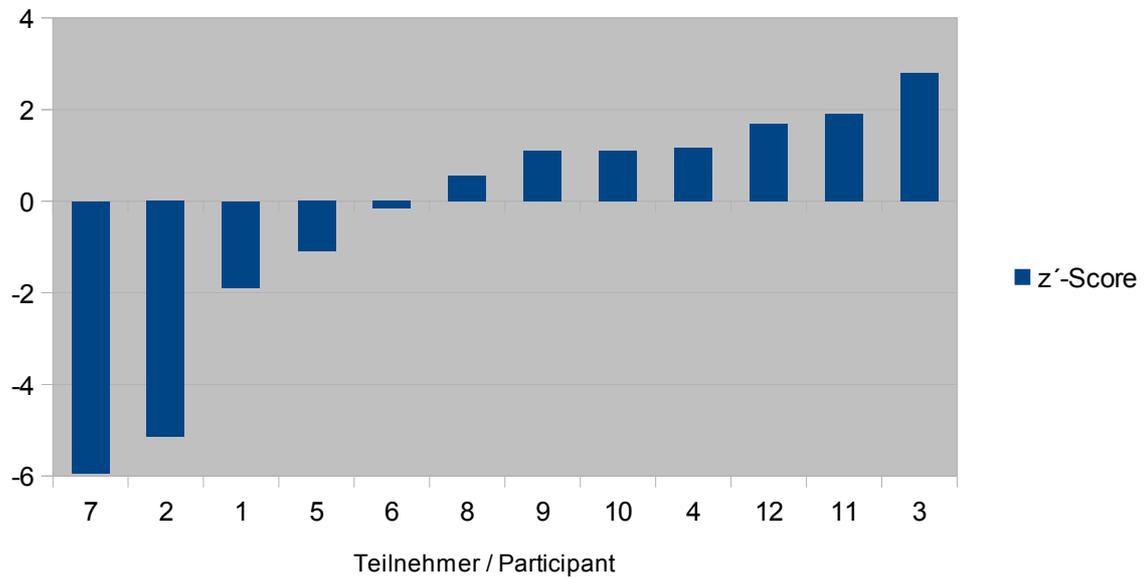
Auswerte nummer / Evaluation number	Acenaphthen (e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	12500	-6230	-2,0	
2	10700	-8030	-2,6	
3	62100	43370	13,8	Ausreisser / Outlier
4	20610	1880	0,6	
5	21500	2770	0,9	
6	14700	-4030	-1,3	
7	19,1	-18711	-6,0	
8	17400	-1330	-0,4	
9	21000	2270	0,7	
10	23000	4270	1,4	
11	22800	4070	1,3	
12	23093	4363	1,4	

### 4.4 Fluoren in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	63723
Median	76800
Robuster Mittelwert (X)	67413
Robuste Standardabweichung (S*)	27140
Zielstandardabweichung (sigma´)	11343
Zielstandardabweichung zur Information	5723
Untere Grenze des Zielbereichs	44728
Obere Grenze des Zielbereichs	90099
Quotient S*/sigma	4,7
Standardunsicherheit U*	9793
Quotient U*/sigma	1,7
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	75

Meßwerte / Results



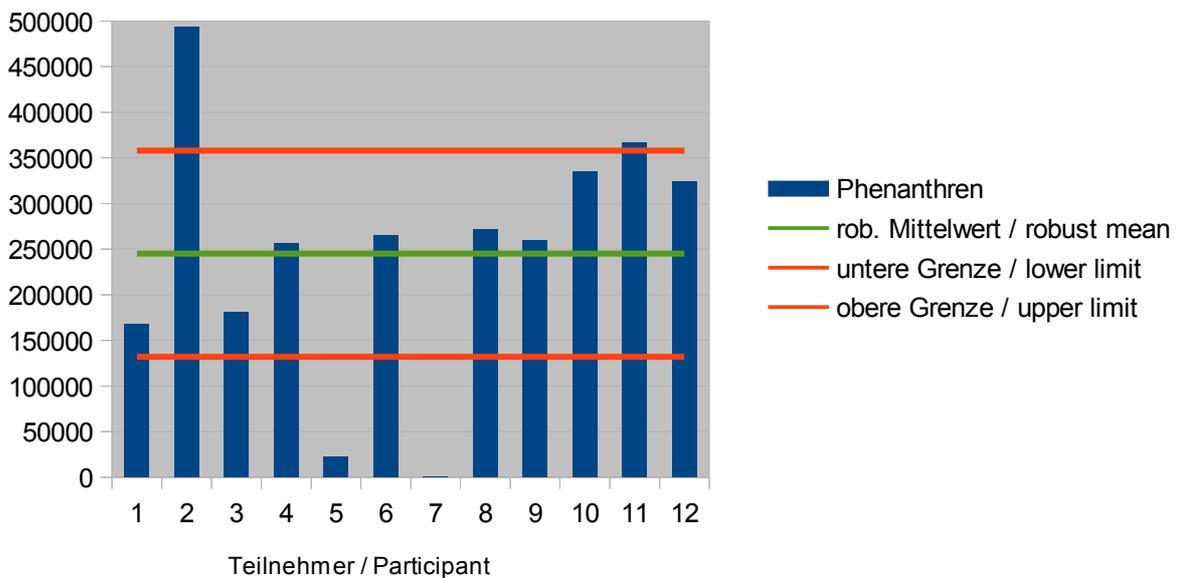


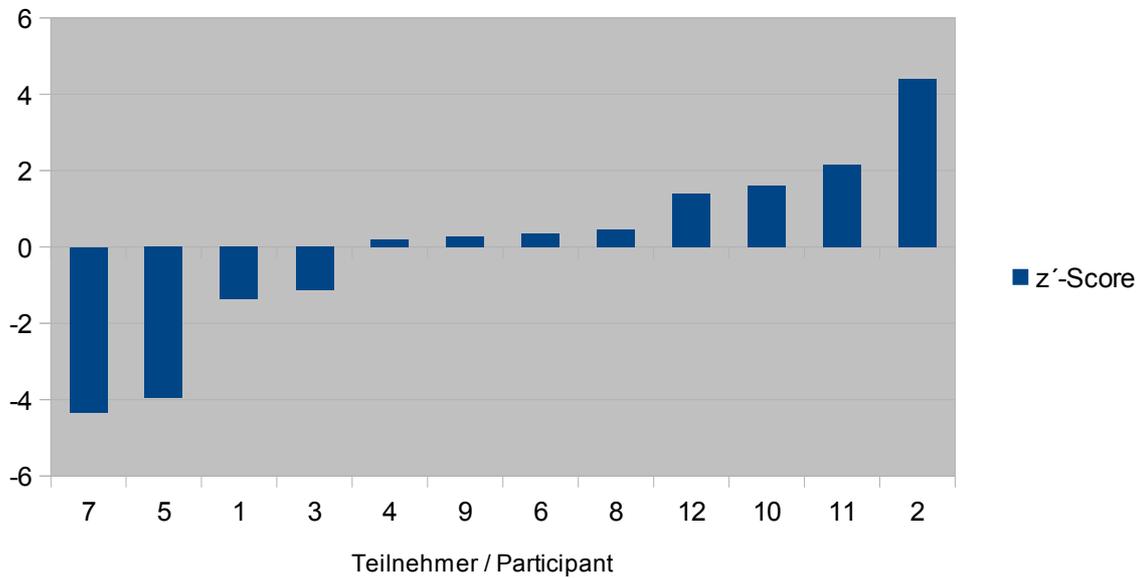
Auswerte nummer / Evaluation number	Fluoren	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	45900	-21513	-1,9	
2	9100	-58313	-5,1	
3	99100	31687	2,8	
4	80520	13107	1,2	
5	55000	-12413	-1,1	
6	65600	-1813	-0,2	
7	92,6	-67321	-5,9	Ausreisser / Outlier
8	73600	6187	0,5	
9	80000	12587	1,1	
10	80000	12587	1,1	
11	89100	21687	1,9	
12	86660	19247	1,7	

### 4.5 Phenanthren in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	0
Mittelwert	245267
Median	262350
Robuster Mittelwert (X)	244983
Robuste Standardabweichung (S*)	149119
Zielstandardabweichung (sigma´)	56468
Zielstandardabweichung zur Information	17126
Untere Grenze des Zielbereichs	132046
Obere Grenze des Zielbereichs	357919
Quotient S*/sigma	8,7
Standardunsicherheit U*	53809
Quotient U*/sigma	3,1
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	67

Meßwerte / Results



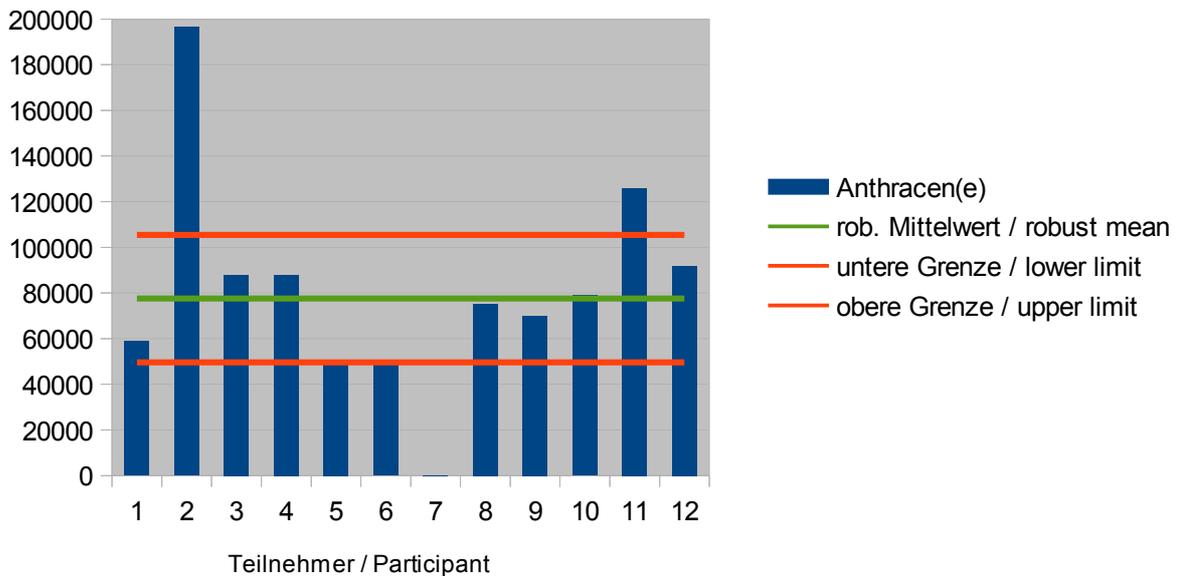


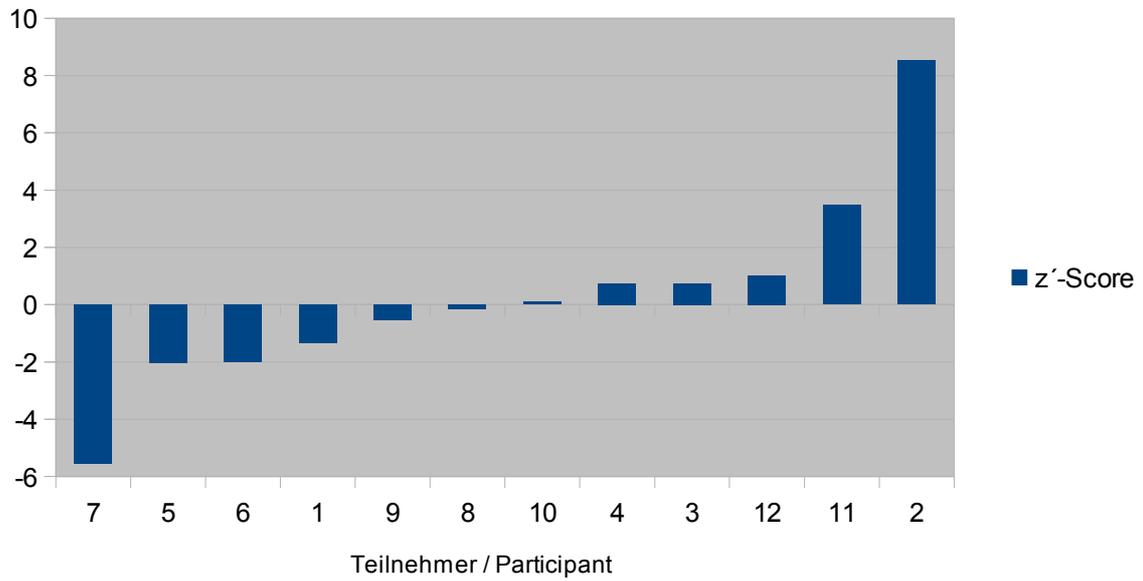
Auswerte nummer / Evaluation number	Phenanthren	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	168100	-76883	-1,4	
2	493000	248017	4,4	
3	181000	-63983	-1,1	
4	256380	11397	0,2	
5	22100	-222883	-3,9	
6	264700	19717	0,3	
7	421	-244562	-4,3	
8	271000	26017	0,5	
9	260000	15017	0,3	
10	335000	90017	1,6	
11	367000	122017	2,2	
12	324500	79517	1,4	

### 4.6 Anthracen in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	80986
Median	77150
Robuster Mittelwert (X)	77538
Robuste Standardabweichung (S*)	34294
Zielstandardabweichung (sigma´)	13953
Zielstandardabweichung zur Information	6445
Untere Grenze des Zielbereichs	49633
Obere Grenze des Zielbereichs	105444
Quotient S*/sigma	5,3
Standardunsicherheit U*	12375
Quotient U*/sigma	1,9
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	67

Meßwerte / Results



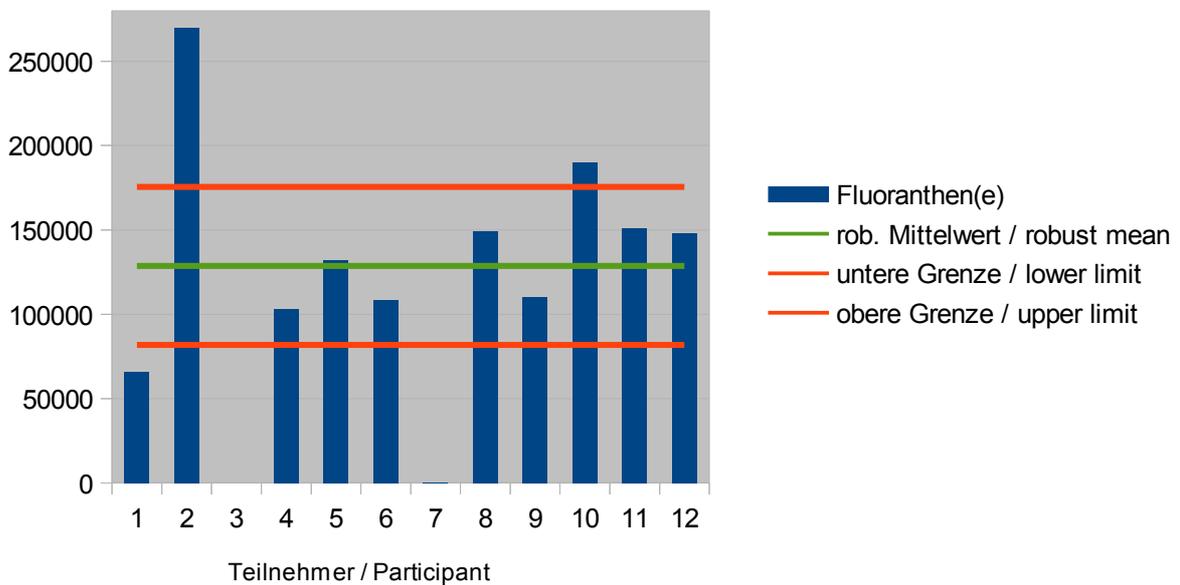


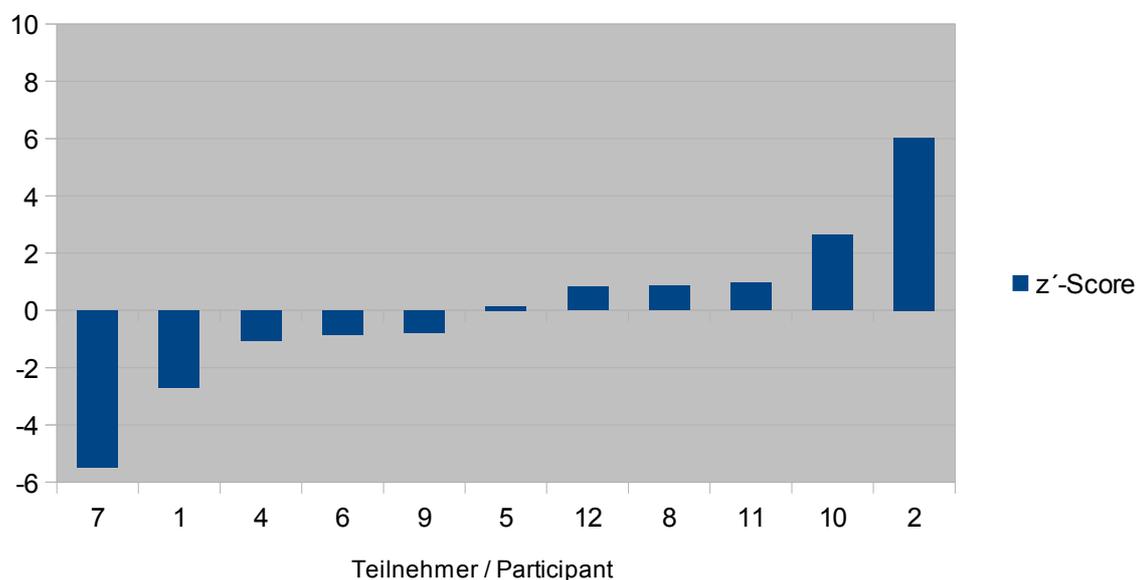
Auswerte nummer / Evaluation number	Anthracen (e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	58800	-18738	-1,3	
2	196400	118862	8,5	Ausreisser / Outlier
3	87900	10362	0,7	
4	87810	10272	0,7	
5	48900	-28638	-2,1	
6	49800	-27738	-2,0	
7	42,8	-77496	-5,6	
8	75300	-2238	-0,2	
9	70000	-7538	-0,5	
10	79000	1462	0,1	
11	126000	48462	3,5	
12	91875	14337	1,0	

### 4.7 Fluoranthen in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	2
Mittelwert	129801
Median	132000
Robuster Mittelwert (X)	128643
Robuste Standardabweichung (S*)	56274
Zielstandardabweichung (sigma´)	23409
Zielstandardabweichung zur Information	9909
Untere Grenze des Zielbereichs	81824
Obere Grenze des Zielbereichs	175462
Quotient S*/sigma	5,7
Standardunsicherheit U*	21209
Quotient U*/sigma	2,1
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	64

Meßwerte / Results



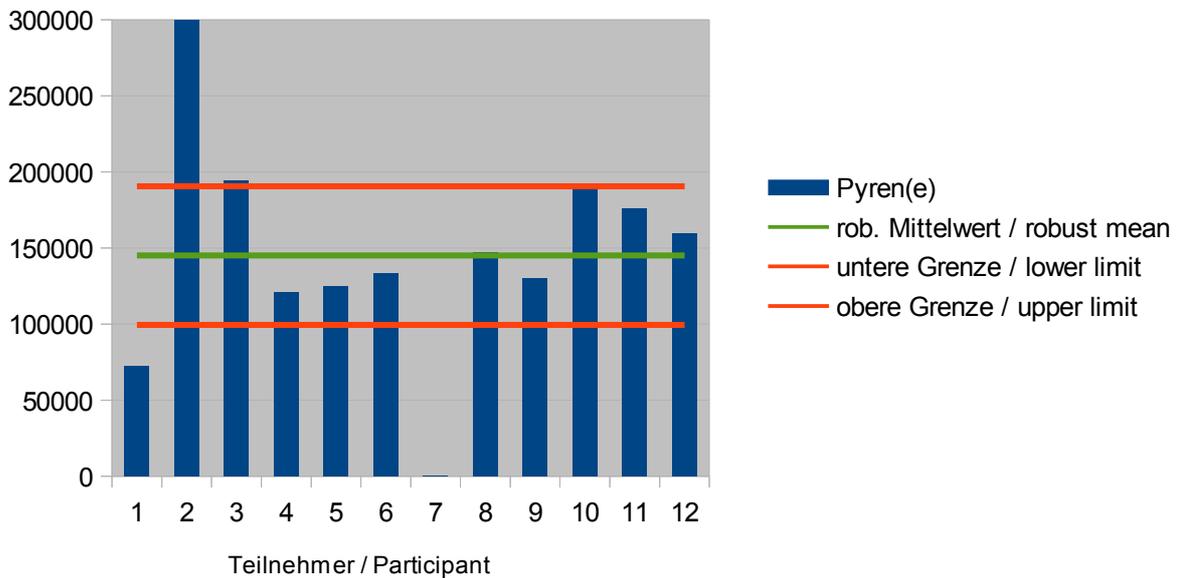


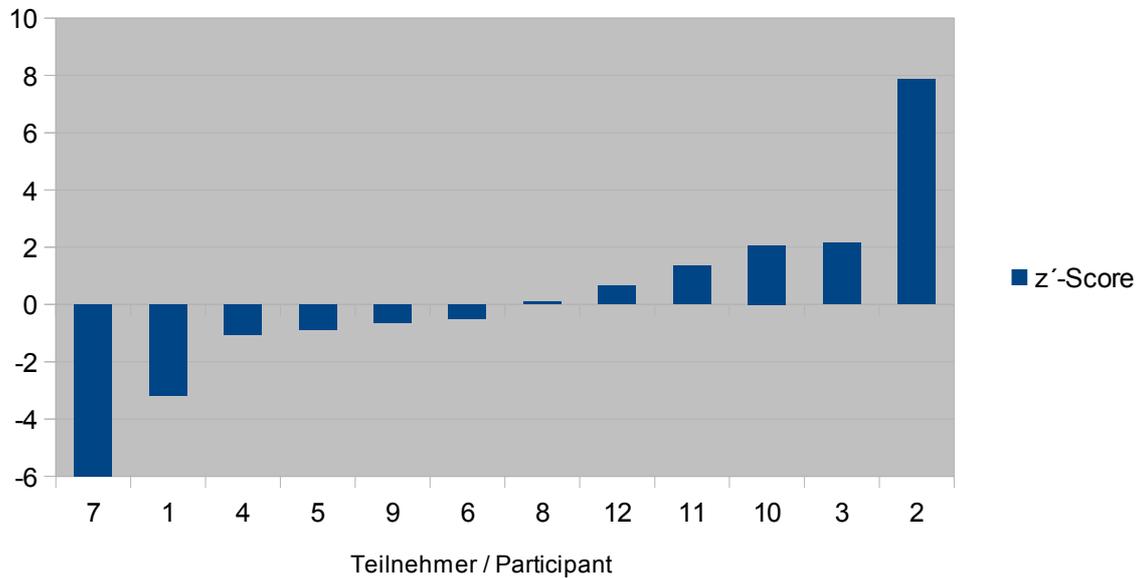
Auswerte nummer / Evaluation number	Fluoranthen (e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	65900	-62743	-2,7	
2	269900	141257	6,0	Ausreisser / Outlier
3	n.a.			
4	103450	-25193	-1,1	
5	132000	3357	0,1	
6	108600	-20043	-0,9	
7	127	-128516	-5,5	Ausreisser / Outlier
8	149000	20357	0,9	
9	110000	-18643	-0,8	
10	190000	61357	2,6	
11	151000	22357	1,0	
12	147835	19192	0,8	

### 4.8 Pyren in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	2
Mittelwert	147856
Median	140250
Robuster Mittelwert (X)	145031
Robuste Standardabweichung (S*)	55281
Zielstandardabweichung (sigma´)	22766
Zielstandardabweichung zur Information	10971
Untere Grenze des Zielbereichs	99500
Obere Grenze des Zielbereichs	190562
Quotient S*/sigma	5,0
Standardunsicherheit U*	19948
Quotient U*/sigma	1,8
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	58

Meßwerte / Results



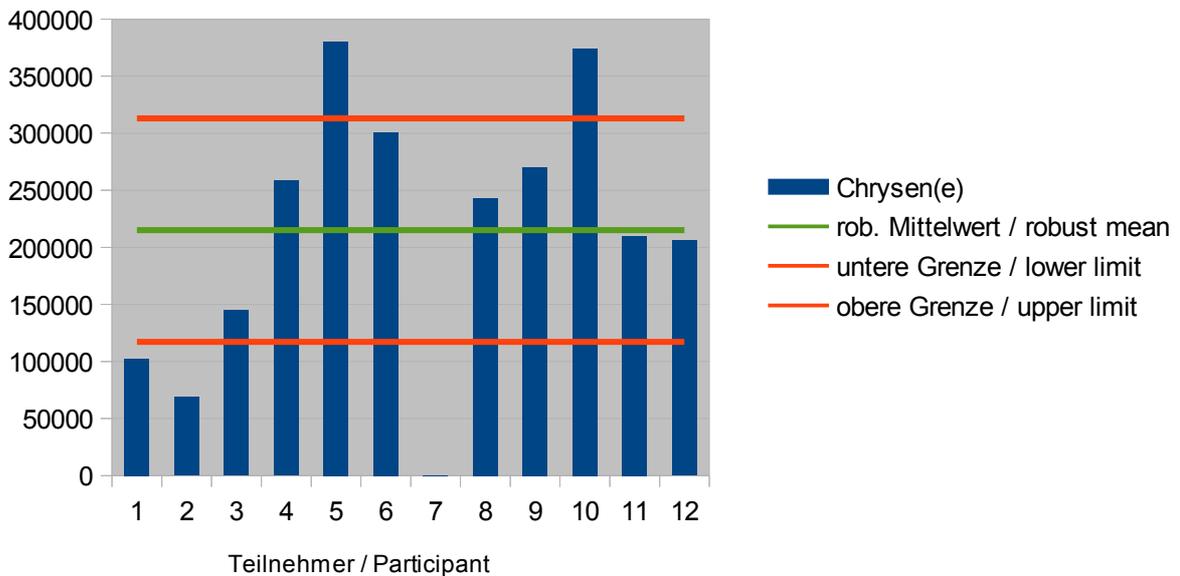


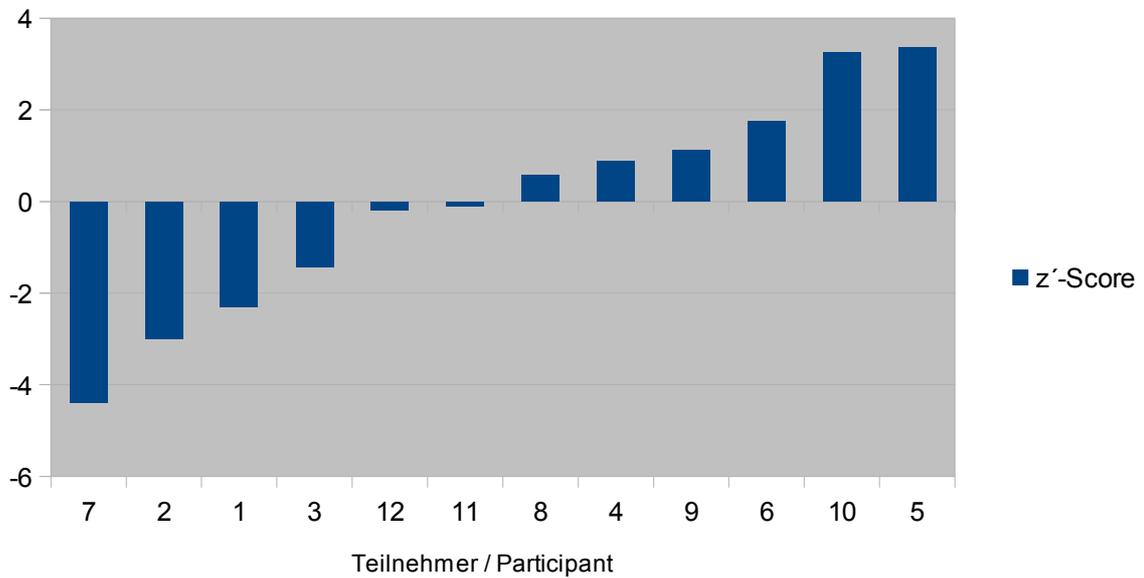
Auswerte nummer / Evaluation number	Pyren(e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	72500	-72531	-3,2	
2	323800	178769	7,9	Ausreisser / Outlier
3	194000	48969	2,2	
4	120710	-24321	-1,1	
5	125000	-20031	-0,9	
6	133500	-11531	-0,5	
7	162	-144869	-6,4	Ausreisser / Outlier
8	147000	1969	0,1	
9	130000	-15031	-0,7	
10	192000	46969	2,1	
11	176000	30969	1,4	
12	159600	14569	0,6	

### 4.9 Chrysen in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	213212
Median	226500
Robuster Mittelwert (X)	215016
Robuste Standardabweichung (S*)	128839
Zielstandardabweichung (sigma´)	48953
Zielstandardabweichung zur Information	15329
Untere Grenze des Zielbereichs	117111
Obere Grenze des Zielbereichs	312922
Quotient S*/sigma	8,4
Standardunsicherheit U*	46491
Quotient U*/sigma	3,0
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	58

Meßwerte / Results



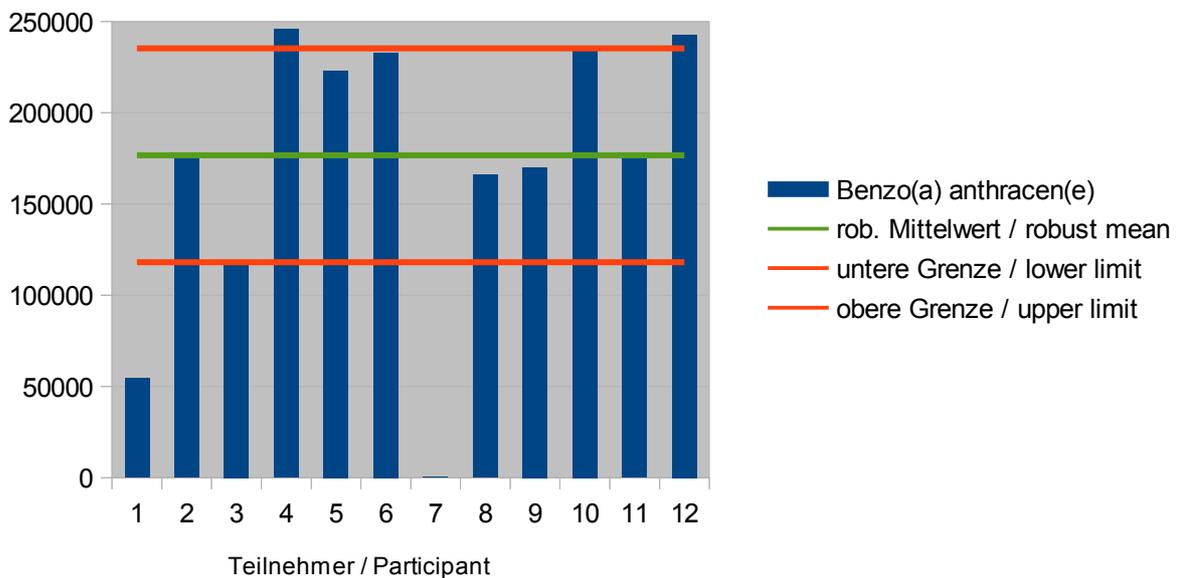


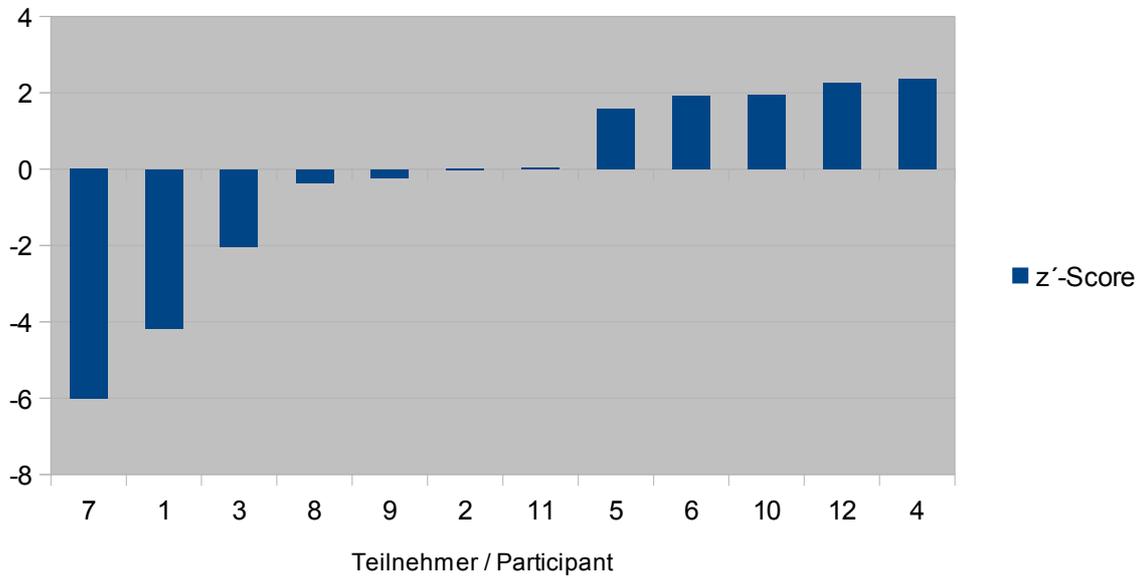
Auswerte nummer / Evaluation number	Chrysen(e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	102200	-112816	-2,3	
2	68800	-146216	-3,0	
3	145000	-70016	-1,4	
4	258440	43424	0,9	
5	380000	164984	3,4	
6	300900	85884	1,8	
7	202	-214814	-4,4	Ausreisser / Outlier
8	243000	27984	0,6	
9	270000	54984	1,1	
10	374000	158984	3,2	
11	210000	-5016	-0,1	
12	206000	-9016	-0,2	

### 4.10 Benzo(a)anthracen in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	170009
Median	176900
Robuster Mittelwert (X)	176700
Robuste Standardabweichung (S*)	72802
Zielstandardabweichung (sigma´)	29300
Zielstandardabweichung zur Information	12975
Untere Grenze des Zielbereichs	118100
Obere Grenze des Zielbereichs	235299
Quotient S*/sigma	5,6
Standardunsicherheit U*	26270
Quotient U*/sigma	2,0
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	67

Meßwerte / Results



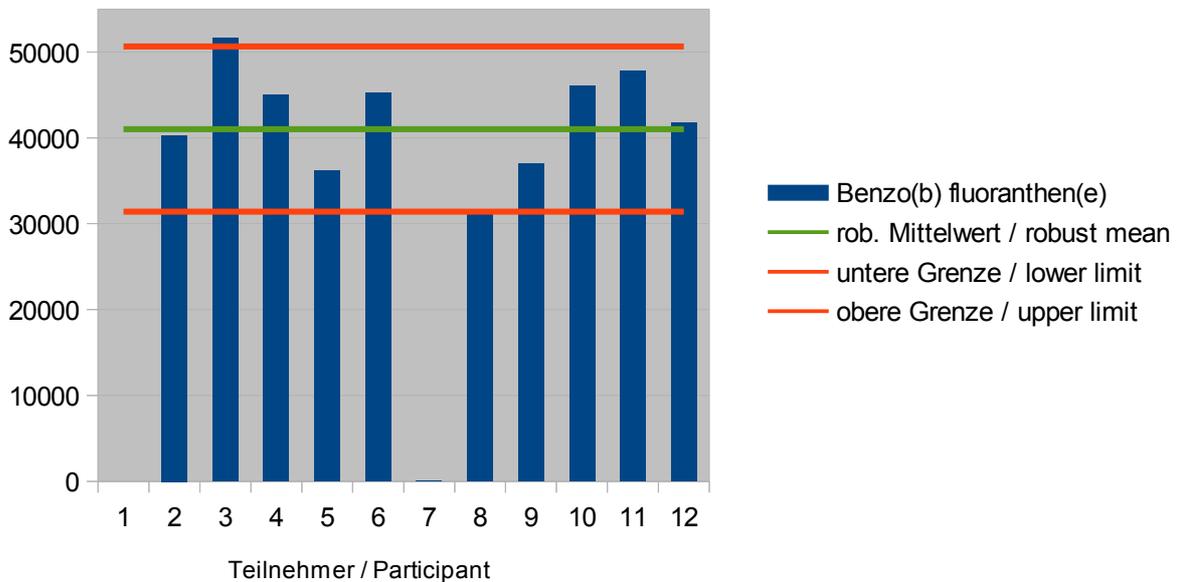


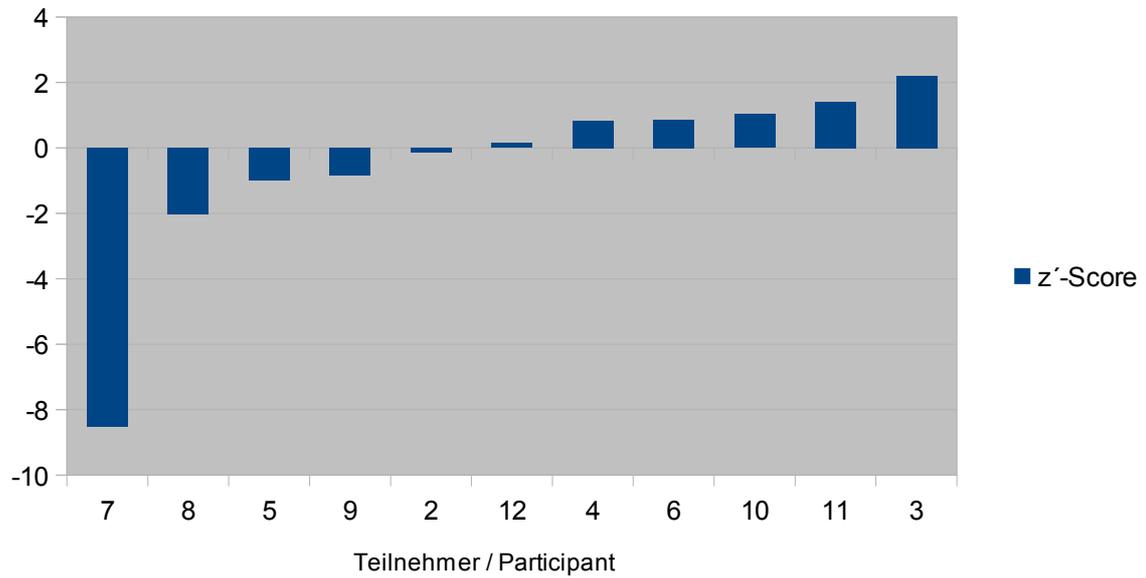
Auswerte nummer / Evaluation number	Benzo (a) anthracen (e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	54400	-122300	-4,2	
2	175800	-900	0,0	
3	117000	-59700	-2,0	
4	245710	69010	2,4	
5	223000	46300	1,6	
6	233000	56300	1,9	
7	243	-176457	-6,0	Ausreisser / Outlier
8	166000	-10700	-0,4	
9	170000	-6700	-0,2	
10	234000	57300	2,0	
11	178000	1300	0,0	
12	242950	66250	2,3	

### 4.11 Benzo(b)fluoranthen in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	38378
Median	41717
Robuster Mittelwert (X)	41018
Robuste Standardabweichung (S*)	7971
Zielstandardabweichung (sigma´)	4807
Zielstandardabweichung zur Information	3752
Untere Grenze des Zielbereichs	31404
Obere Grenze des Zielbereichs	50632
Quotient S*/sigma	2,1
Standardunsicherheit U*	3004
Quotient U*/sigma	0,8
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	82

Meßwerte / Results



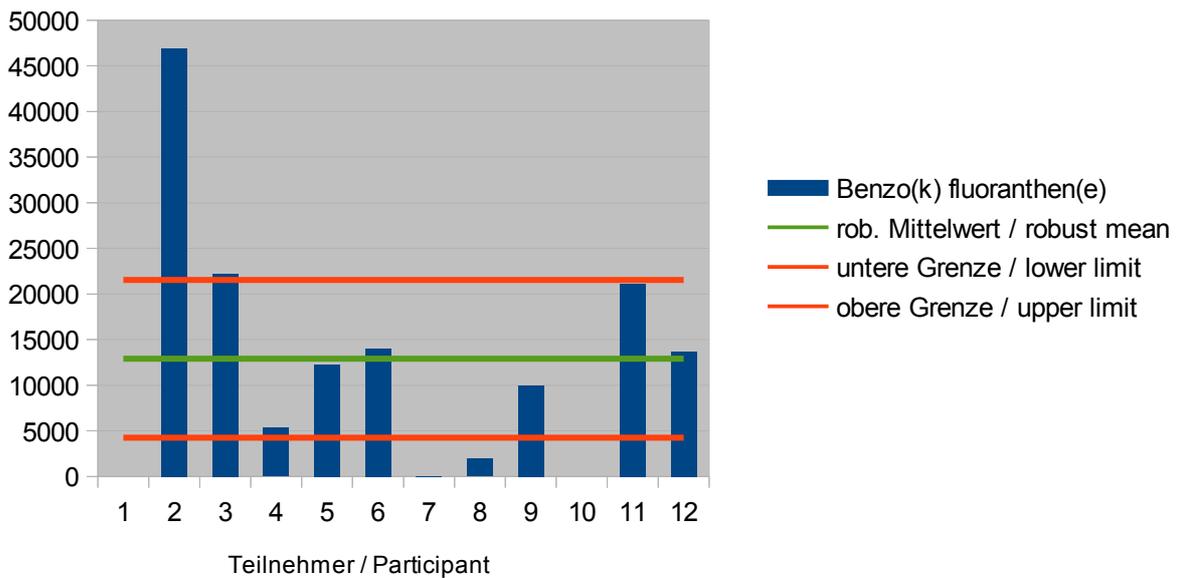


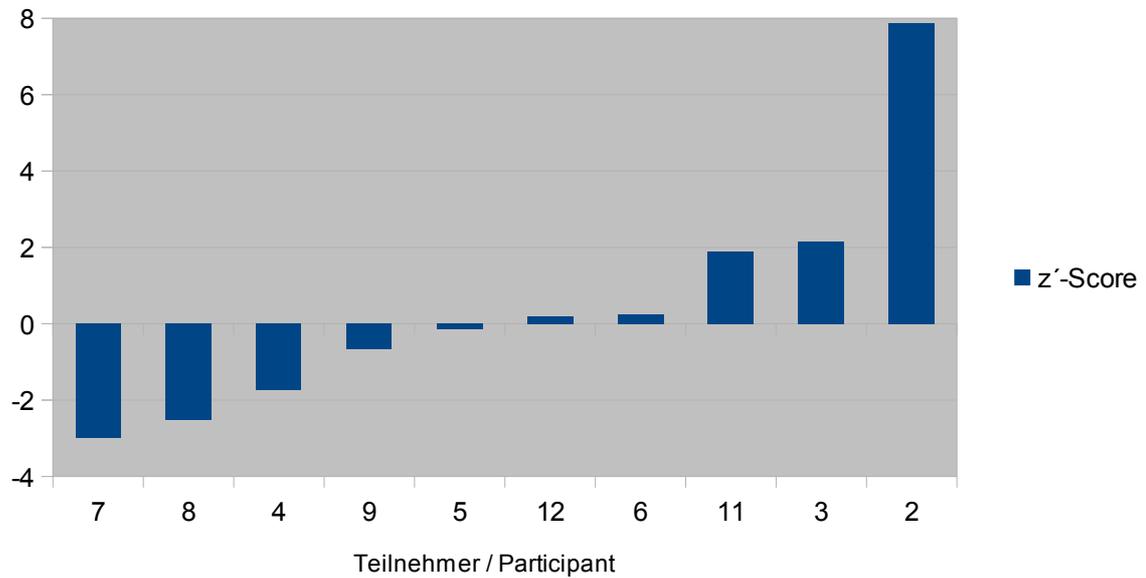
Auswerte nummer / Evaluation number	Benzo (b) fluoranthen (e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1				
2	40300	-718	-0,1	
3	51600	10582	2,2	
4	45020	4002	0,8	
5	36200	-4818	-1,0	
6	45200	4182	0,9	
7	20,2	-40998	-8,5	Ausreisser / Outlier
8	31300	-9718	-2,0	
9	37000	-4018	-0,8	
10	46000	4982	1,0	
11	47800	6782	1,4	
12	41717	699	0,1	

### 4.12 Benzo(k)fluoranthen in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	10
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	14749
Median	13005
Robuster Mittelwert (X)	12901
Robuste Standardabweichung (S*)	10342
Zielstandardabweichung (sigma´)	4323
Zielstandardabweichung zur Information	1405
Untere Grenze des Zielbereichs	4256
Obere Grenze des Zielbereichs	21546
Quotient S*/sigma	7,4
Standardunsicherheit U*	4088
Quotient U*/sigma	2,9
Ergebnisse im Zielbereich	6
Prozent im Zielbereich	60

#### Meßwerte / Results



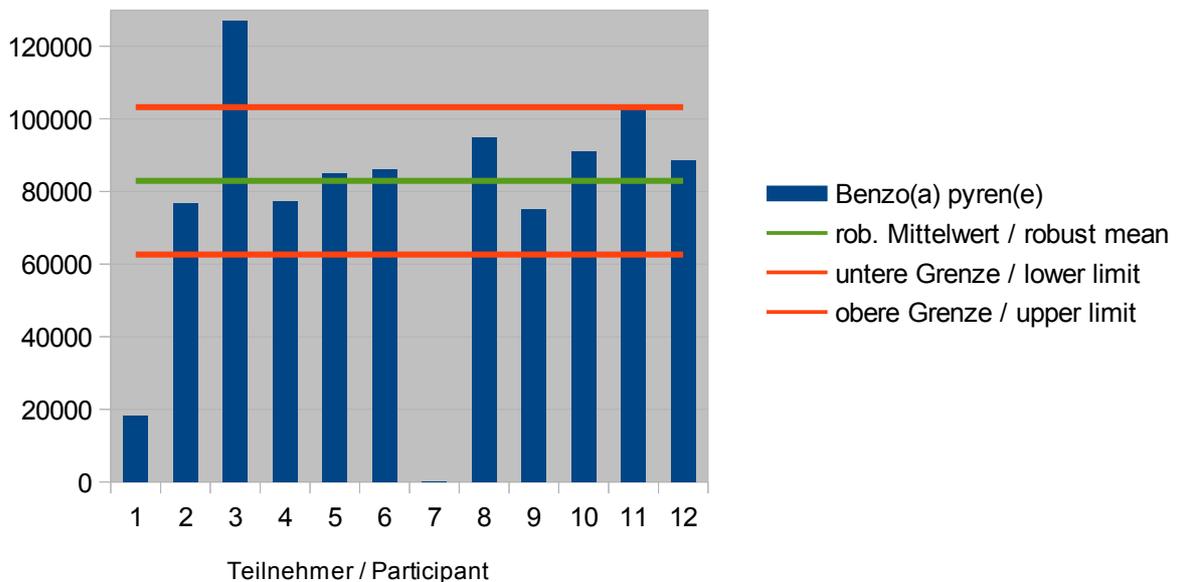


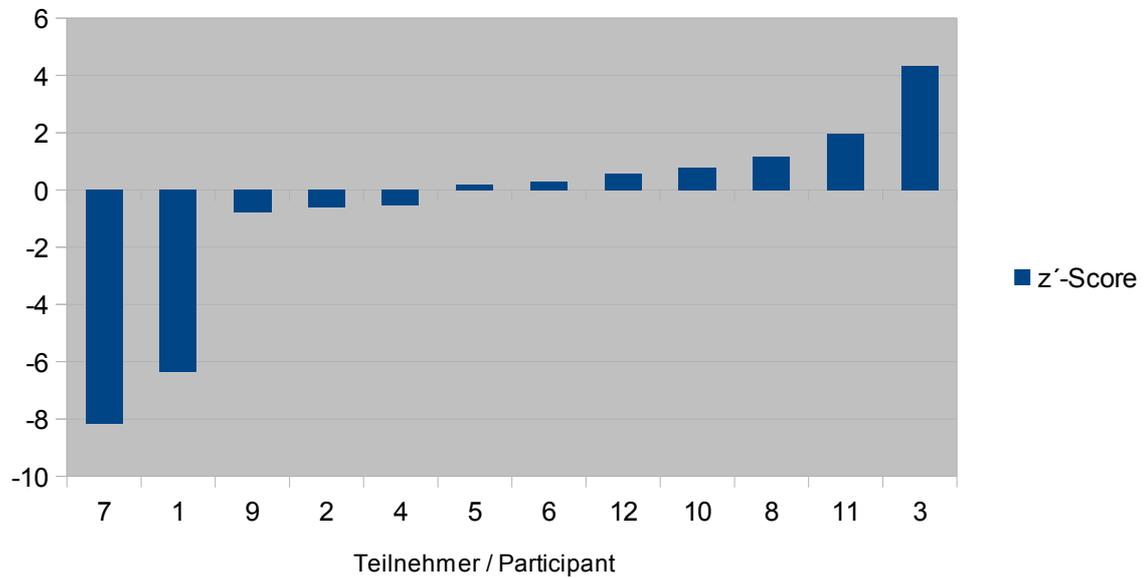
Auswerte nummer / Evaluation number	Benzo(k) fluoranthen(e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1				
2	46900	33999	7,9	Ausreisser / Outlier
3	22200	9299	2,2	
4	5320	-7581	-1,8	
5	12300	-601	-0,1	
6	14000	1099	0,3	
7	14,6	-12887	-3,0	
8	1950	-10951	-2,5	
9	10000	-2901	-0,7	
10	< 10000			
11	21100	8199	1,9	
12	13710	809	0,2	

### 4.13 Benzo(a)pyren in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	76890
Median	85500
Robuster Mittelwert (X)	82913
Robuste Standardabweichung (S*)	20824
Zielstandardabweichung (sigma´)	10150
Zielstandardabweichung zur Information	6823
Untere Grenze des Zielbereichs	62614
Obere Grenze des Zielbereichs	103212
Quotient S*/sigma	3,1
Standardunsicherheit U*	7514
Quotient U*/sigma	1,1
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	75

Meßwerte / Results



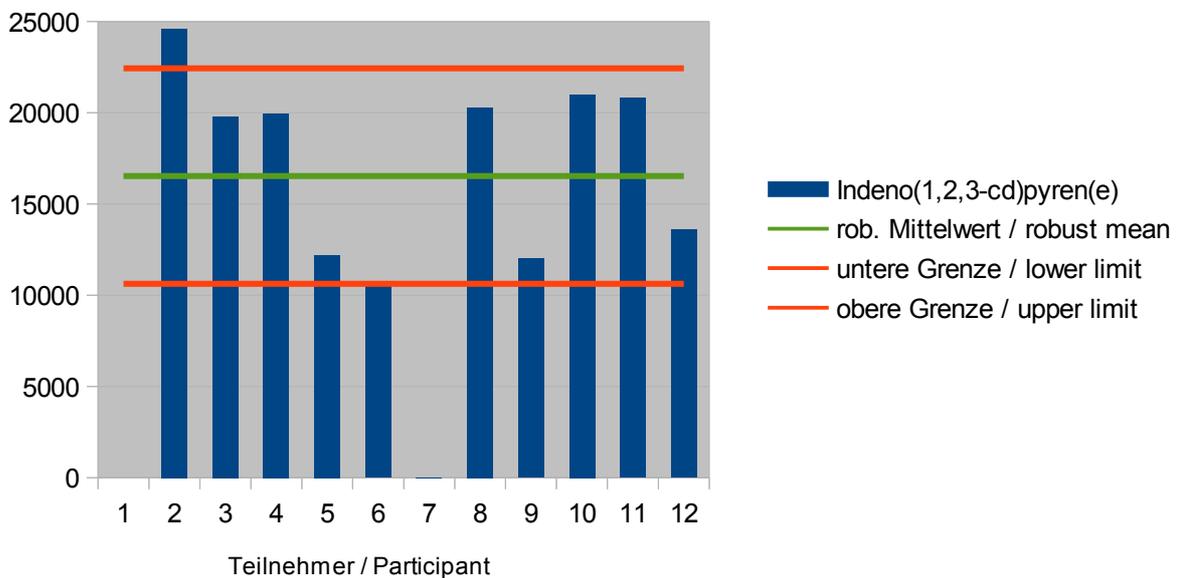


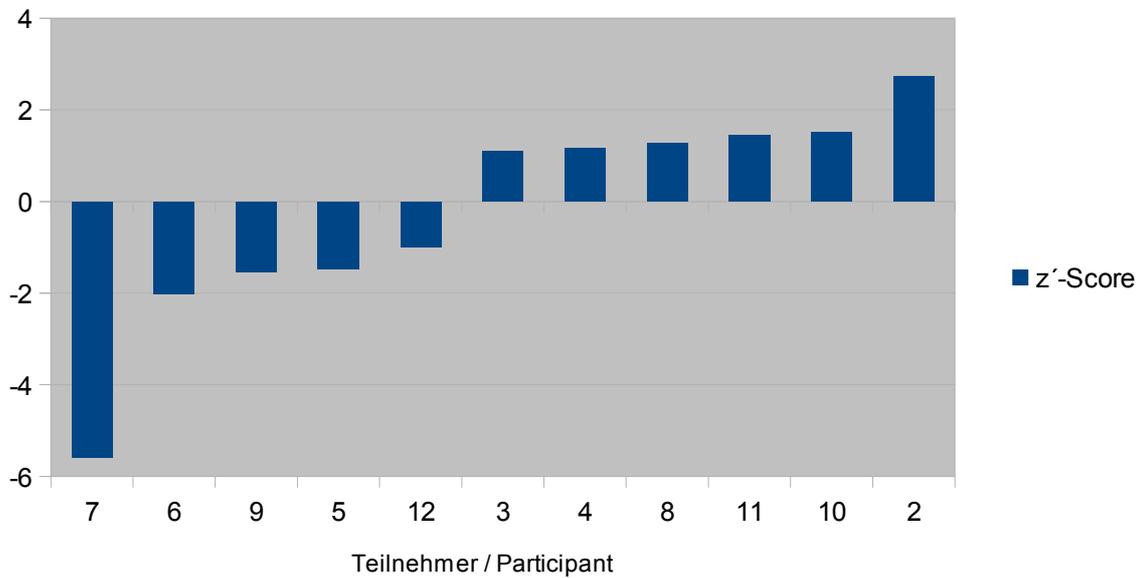
Auswerte nummer / Evaluation number	Benzo (a) pyren (e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	18200	-64713	-6,4	
2	76600	-6313	-0,6	
3	127000	44087	4,3	
4	77390	-5523	-0,5	
5	85000	2087	0,2	
6	86000	3087	0,3	
7	79,4	-82834	-8,2	Ausreisser / Outlier
8	94800	11887	1,2	
9	75000	-7913	-0,8	
10	91000	8087	0,8	
11	103000	20087	2,0	
12	88610	5697	0,6	

### 4.14 Indeno(1,2,3-cd)pyren in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	15899
Median	19800
Robuster Mittelwert (X)	16534
Robuste Standardabweichung (S*)	6351
Zielstandardabweichung (sigma´)	2956
Zielstandardabweichung zur Information	1734
Untere Grenze des Zielbereichs	10623
Obere Grenze des Zielbereichs	22446
Quotient S*/sigma	3,7
Standardunsicherheit U*	2393
Quotient U*/sigma	1,4
Ergebnisse im Zielbereich	9
Prozent im Zielbereich	82

Meßwerte / Results



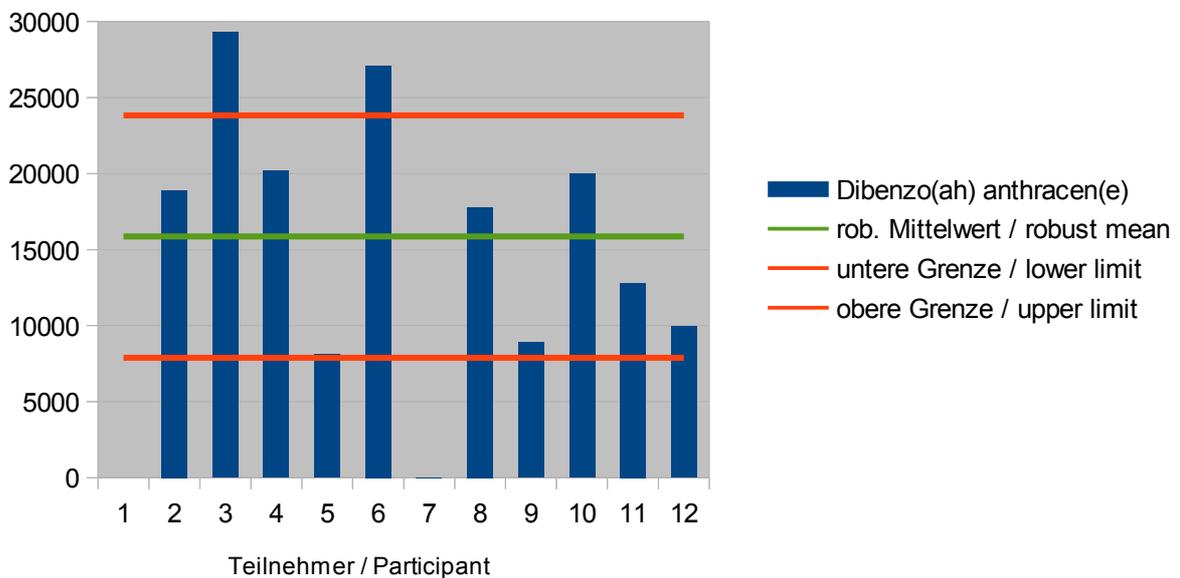


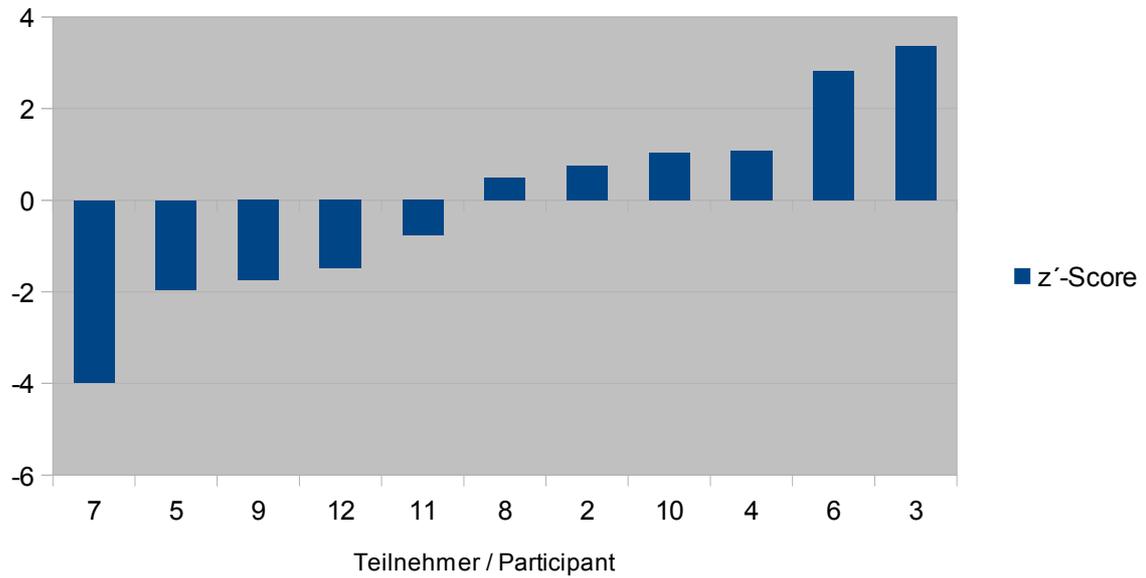
Auswerte nummer / Evaluation number	Indeno (1,2,3- cd)pyren (e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1				
2	24600	8066	2,7	
3	19800	3266	1,1	
4	19960	3426	1,2	
5	12200	-4334	-1,5	
6	10600	-5934	-2,0	
7	19,2	-16515	-5,6	Ausreisser / Outlier
8	20300	3766	1,3	
9	12000	-4534	-1,5	
10	21000	4466	1,5	
11	20800	4266	1,4	
12	13607	-2927	-1,0	

### 4.15 Dibenzo(ah)anthracen in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	15729
Median	17800
Robuster Mittelwert (X)	15861
Robuste Standardabweichung (S*)	9596
Zielstandardabweichung (sigma´)	3985
Zielstandardabweichung zur Information	1674
Untere Grenze des Zielbereichs	7890
Obere Grenze des Zielbereichs	23831
Quotient S*/sigma	5,7
Standardunsicherheit U*	3617
Quotient U*/sigma	2,2
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	73

Meßwerte / Results



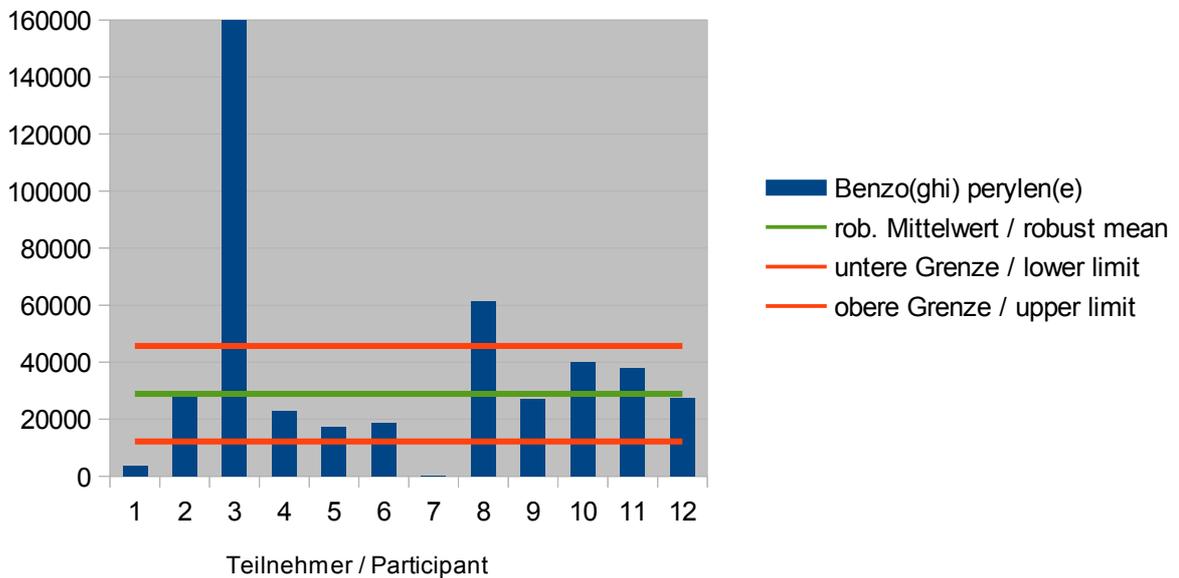


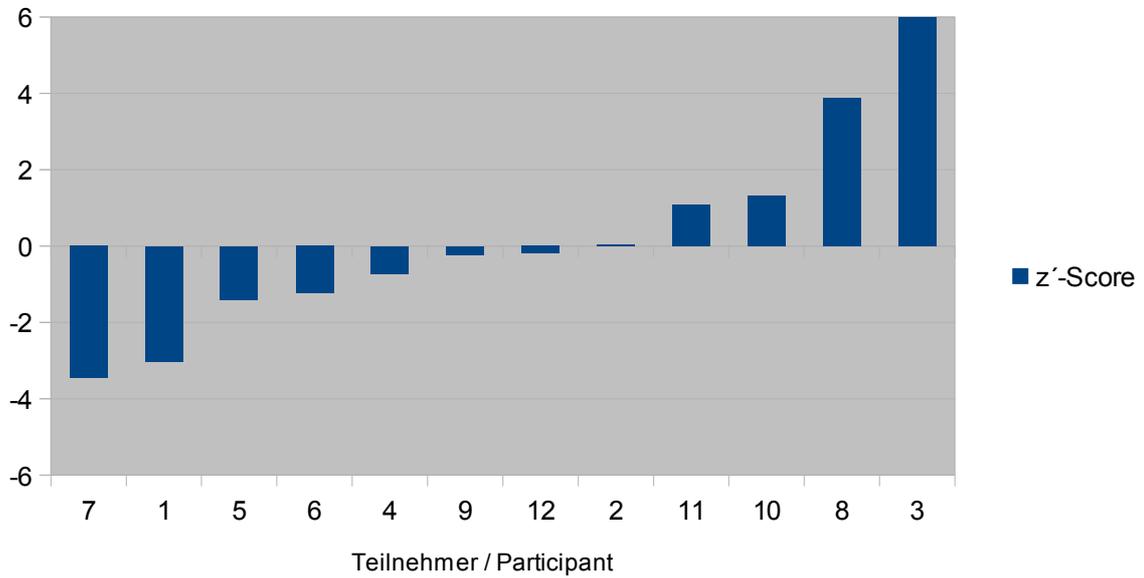
Auswerte nummer / Evaluation number	Dibenzo (ah) anthracen (e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1				
2	18900	3039	0,8	
3	29300	13439	3,4	
4	20170	4309	1,1	
5	8100	-7761	-1,9	
6	27100	11239	2,8	
7	20,2	-15840	-4,0	Ausreisser / Outlier
8	17800	1939	0,5	
9	8900	-6961	-1,7	
10	20000	4139	1,0	
11	12800	-3061	-0,8	
12	9933	-5928	-1,5	

### 4.16 Benzo(ghi)perylen in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	12
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	37093
Median	27170
Robuster Mittelwert (X)	28901
Robuste Standardabweichung (S*)	21863
Zielstandardabweichung (sigma´)	8367
Zielstandardabweichung zur Information	2787
Untere Grenze des Zielbereichs	12167
Obere Grenze des Zielbereichs	45634
Quotient S*/sigma	7,8
Standardunsicherheit U*	7889
Quotient U*/sigma	2,8
Ergebnisse im Zielbereich	8
Prozent im Zielbereich	67

Meßwerte / Results



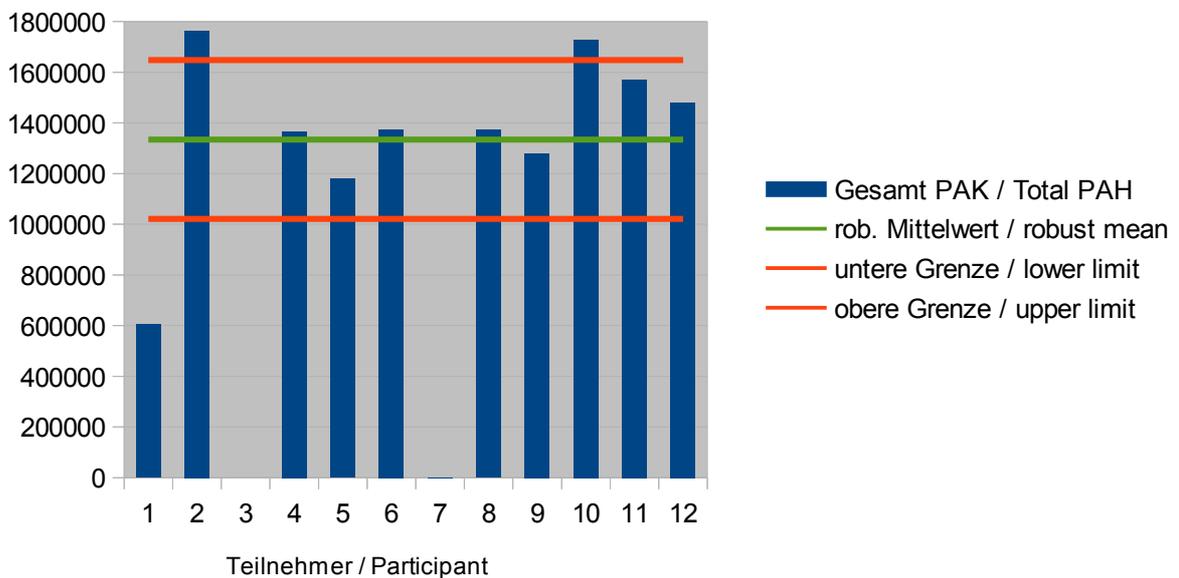


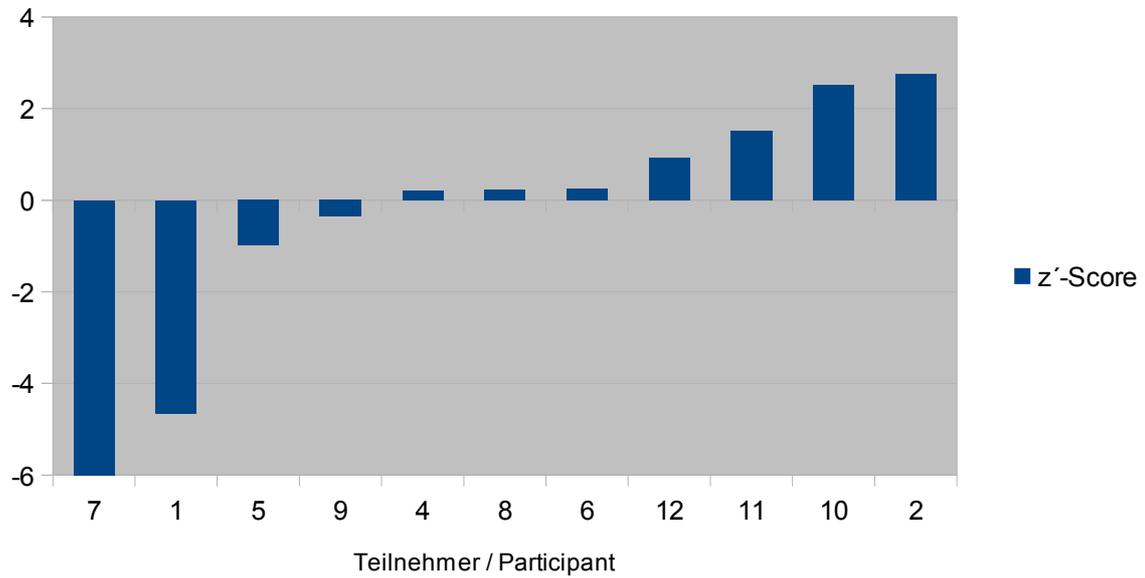
Auswerte nummer / Evaluation number	Benzo (ghi) perylen(e)	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	3600	-25301	-3,0	
2	29300	399	0,0	
3	160000	131099	15,7	Ausreisser / Outlier
4	22850	-6051	-0,7	
5	17200	-11701	-1,4	
6	18600	-10301	-1,2	
7	29,4	-28871	-3,5	
8	61300	32399	3,9	
9	27000	-1901	-0,2	
10	40000	11099	1,3	
11	37900	8999	1,1	
12	27340	-1561	-0,2	

### 4.17 Gesamt-PAK in µg/kg

Kenndaten	
Anzahl der Meßergebnisse	11
Anzahl der Ausreißer	1
Mittelwert	1247497
Median	1371532
Robuster Mittelwert (X)	1334413
Robuste Standardabweichung (S*)	369286
Zielstandardabweichung (sigma´)	156829
Zielstandardabweichung zur Information	72278
Untere Grenze des Zielbereichs	1020756
Obere Grenze des Zielbereichs	1648070
Quotient S*/sigma	5,1
Standardunsicherheit U*	139180
Quotient U*/sigma	1,9
Ergebnisse im Zielbereich	7
Prozent im Zielbereich	64

Meßwerte / Results





Auswerte nummer / Evaluation number	Gesamt PAK / Total PAH	Abweichung / Deviation	z'-Score	Hinweis / Remark
1	604600	-729813	-4,7	
2	1764800	430387	2,7	
3				
4	1367178	32765	0,2	
5	1180000	-154413	-1,0	
6	1373680	39267	0,3	
7	1465,56	-1332947	-8,5	Ausreisser / Outlier
8	1371532	37119	0,2	
9	1280000	-54413	-0,3	
10	1728200	393787	2,5	
11	1570000	235587	1,5	
12	1481015	146602	0,9	

## 5 Dokumentation

### 5.1 Primärdaten

#### 5.1.1 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe in µg/kg

Teilnehmer	Probennummer	Naphthalin	Acenaphthylen	Acenaphthen	Flouren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthen
		µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
1	12	200	2300	12500	45900	168100	58800	65900
2	14	3100	6900	10700	9100	493000	196400	269900
3	4	40100	n.a.	62100	99100	181000	87900	n.a.
4	26	438	2400	20610	80520	256380	87810	103450
5	11	479	1510	21500	55000	22100	48900	132000
6	16	n.n.	1380	14700	65600	264700	49800	108600
7	3	0,281	2,18	19,1	92,6	421	42,8	127
8	1	312	1470	17400	73600	271000	75300	149000
9	20	620	2.800	21.000	80.000	260.000	70.000	110.000
10	22	300	2900	23000	80000	335000	79000	190000
11	9	1010	2320	22800	89100	367000	126000	151000
12	7	630	2955	23093	86660	324500	91875	147835

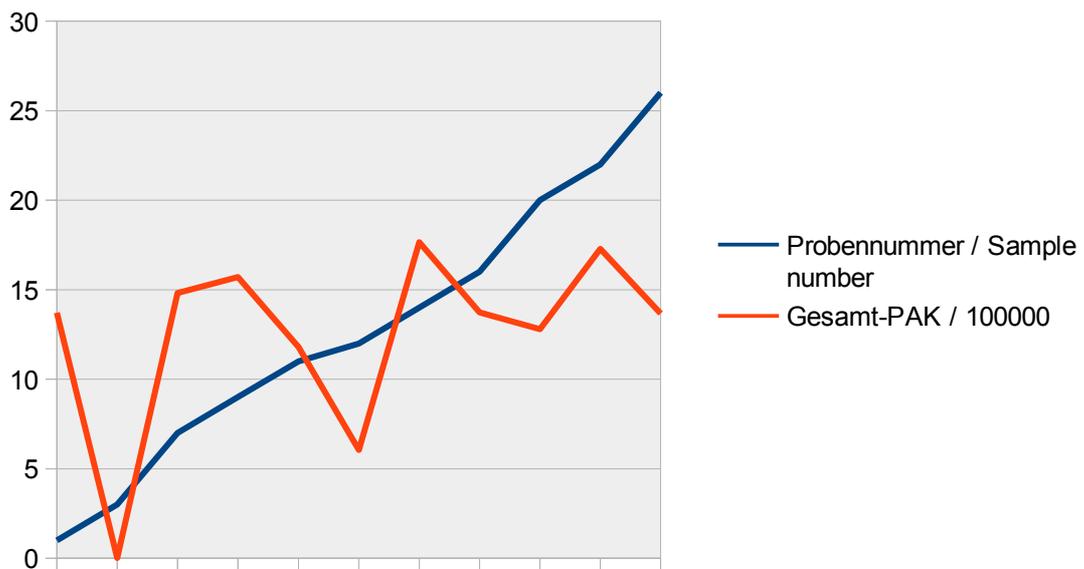
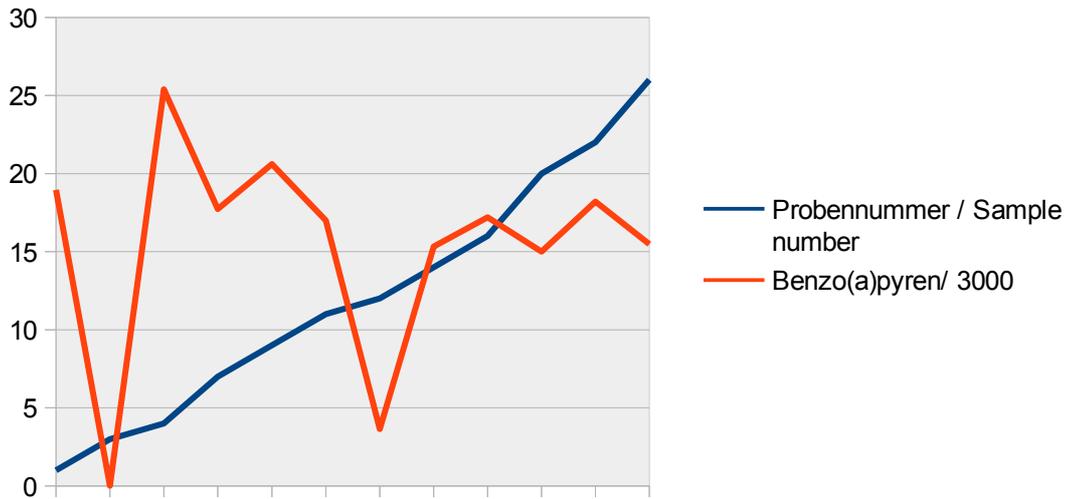
Teilnehmer	Probennummer	Pyren µg/kg	Chrysen µg/kg	Benzo (a) anthracen µg/kg	Benzo (b) fluoranthen µg/kg	Benzo (k) fluoranthen µg/kg
1	12	72500	102200	54400		
2	14	323800	68800	175800	40300	46900
3	4	194000	145000	117000	51600	22200
4	26	120710	258440	245710	45020	5320
5	11	125000	380000	223000	36200	12300
6	16	133500	300900	233000	45200	14000
7	3	162	202	243	20,2	14,6
8	1	147000	243000	166000	31300	1950
9	20	130.000	270.000	170.000	37.000	10.000
10	22	192000	374000	234000	46000	< 10000
11	9	176000	210000	178000	47800	21100
12	7	159600	206000	242950	41717	13710

Teilnehmer	Probennummer	Benzo (a) pyren µg/kg	Indeno (1,2,3-cd) pyren µg/kg	Dibenzo (ah) anthracen µg/kg	Benzo (ghi) perylen µg/kg
1	12	18200			3600
2	14	76600	24600	18900	29300
3	4	127000	19800	29300	160000
4	26	77390	19960	20170	22850
5	11	85000	12200	8100	17200
6	16	86000	10600	27100	18600
7	3	79,4	19,2	20,2	29,4
8	1	94800	20300	17800	61300
9	20	75.000	12.000	8.900	27.000
10	22	91000	21000	20000	40000
11	9	103000	20800	12800	37900
12	7	88610	13607	9933	27340

<b>Teilnehmer</b>	<b>Probennummer</b>	<b>Gesamt-PAK µg/kg</b>	<b>Benzo (j) fluoranthen µg/kg</b>	<b>Benzo (e) pyren µg/kg</b>
1	12	604600		
2	14	1764800		
3	4			
4	26	1367178		
5	11	1180000		
6	16	1373680		
7	3	1465,561		
8	1	1371532		
9	20	1.280.000		
10	22	1728200	23000	102000
11	9	1570000		
12	7	1481015		

## 5.2 Homogenität

### 5.2.1 Gegenüberstellung der Probennummern und Einzelmeßwerte



### 5.3 Analytische Methoden

Teilnehmer	Probennummer	Methoden- beschreibung	Homogenisierung	Extraktions- mittel	Extraktionsbedingungen
1	12		zerschnitten	Cyclohexan	Ultraschallbad, RT
2	14	ZEK 01.4-8	mechanisch	Toluol	6h bei 60°C, 30min Ultraschallbad
3	4		Zerkleinern mit Schere	Toluol	60°C, 1 h, Ultraschall
4	26	Metro- Methode des BfR	zerkleinert (2-3 mm Kantenlänge), gemischt	Toluol	1 h im Ultraschallbad, 60 °C
5	11	ZEK 01.4-08	ja	DMF/Aceton/ Hexan	2x20min Ultraschallbad
6	16	Extraktion	keine	Toluol	Ultraschallbad 60Grd,1h
7	3		<2mm	Aceton	45min. Ultraschall
8	1	ZEK 01.4-08	< 1mm	Toluol	60° Ultraschallbad
9	20	ZEK01.4-08	ja	Toluol	1h, 60°C, Ultraschall
10	22	ZEK 01.4-08	N2 gemahlen	Toluol	ZEK 01.4-08
11	9	Extraktion, Clean-up, GC-MS		Dichlormethan /n-Hexan (1:1)	1 h Heißextraktion
12	7	Extraktion im US-Bad	< 3 mm Stücke	Toluol	60 min /60°C US-Bad

Teilnehmer	Probennummer	Einwaage	Chromatographie	Detektionsmethode	Kalibrierung	Referenz-/Standardmaterial
1	12	0,4 g	GC	MS	intern	Ehrenstorfer
2	14	0,5g	GC	MS	0,5 - 10µg/mL (4-Punkt) ext.	Mix-Standard
3	4	0,5 g	HPLC	FLD	externe 3Punkt kalibrierung	SRM 1647e, EPA-PAH-Mix
4	26	0,5 g	GC	MS	interner Std.	Dr. Ehrenstorfer, interner Standard von Cambridge Isotope Laboratories
5	11	0,5g	GC	MS	12.01.2015	Neochema
6	16	500mg	30m HP5-MS	GC/MS	ISTD deut.	Dr.Ehrenstorfer
7	3	0,25g	GC	MS	6-Punkt	nein
8	1	0,25 g	GC	MS-MS	1-100 ng/ml	DLA Ringversuch 2010
9	20	0,5 g	GC	MSMS	Interne Standardisierung	ja
10	22	0,3 g	GC	MSD	ZEK 01.4-08	kein
11	9	0,5g	GC	MS	3-Punkt-Kalibrierung	PAK-Mix 9 von Dr. Ehrenstorfer
12	7	0,5 g	GC-MSD	SIM	3 Punkt	Externer Standard und interner Standard

Teilnehmer	Probennummer	Wiederfindung wurde mit gleicher Matrix bestimmt	Methode ist akkreditiert	Weitere Angaben
		ja/nein	ja/nein	
1	12	nein	ja	
2	14	nein	ja	interne Standards verwendet
3	4	nein	nein	n.a.. = nicht auswertbar
4	26	nein	ja/nein	
5	11	nein	nein	
6	16	nein	ja/nein	
7	3	nein	ja/nein	
8	1	ja	ja	
9	20	nein	ja	
10	22	nein	nein	Siehe weitere Extrakomponenten unter "Parameter" Info: Probe nicht in Alu, sondern in metallisierter Folie verpackt!
11	9	nein	ja	Korrektur über interne Standards deut. PAK
12	7	nein	ja	Gesamt-PAK 18 PAK: 1588162 µg/kg

## 6 Verzeichnis der Teilnehmer in alphabetischer Reihenfolge

Teilnehmer / Participant	Ort / Location	Land / Country
		ÖSTERREICH
		DEUTSCHLAND

*[Die Adresdaten der Teilnehmer wurden für die allgemeine Veröffentlichung des Auswerte-Berichts nicht angegeben.]*

## 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 Methodvalidierung
6. DIN ISO 13528:2009; Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche
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 function describes precision in proficiency test; M. Thompson, P.J. Lowthian; Analyst, 120, 271-272 (1995)
11. 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)
12. Protocol for the design, conduct and interpretation of method performance studies; W. Horwitz; Pure & Applied Chemistry, 67, 331-343 (1995)
13. Verordnung EG/1935/2004 EG Bedarfsgegenstände Verordnung
14. Verfahren ZEK 01.2-08 bei der GS-Zeichen Vergabe
15. Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials, JRC Scientific and Technical report, 2009.

DLA 40/2014 - Bedarfsgegenstände III; PAK

Von den 12 Teilnehmern haben 12 mindestens ein Ergebnis eingereicht. Die Auswertung erfolgte hinsichtlich der extrahierbaren PAK. Details zu den einzelnen Parametern sind dem Auswertebereicht zu entnehmen.  
1 Teilnehmer hat seinen Sitz im Europäischen Ausland (Österreich).

*Gedruckt auf 100% Recycling-Papier*