



Leitfaden zur Ableitung von Analysenspielräumen (ASR) und extrapolierten Analysenspielräumen (eASR) der Fachgruppe VI Futtermitteluntersuchung des VDLUFA

1.) Grundlagen

Prüfergebnisse, die auf Analysenmesswerten beruhen, sind grundsätzlich mit Fehlern behaftet. Diese bestimmen die Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) der Prüfergebnisse. Ein absolut richtiges und präzises Analysenergebnis kann es deshalb nicht geben. Ein Messwert setzt sich immer aus einem „wahren Wert“ und „Fehlern“ zusammen. Ziel ist es, die Fehler möglichst klein zu halten. Es wird jedoch immer Fehler geben und darum wird eine Angabe zur Größenordnung der Fehler benötigt, um das Analysenergebnis korrekt interpretieren zu können.

Eine solche Angabe ist die Messunsicherheit.

Die Messunsicherheit ...

... ist ein Leistungskriterium einer Analysenmethode, das die Summe der zufälligen Fehler beschreibt und hier als quantitativer Begriff für das Streuungsmaß gebraucht wird.

... ist immer im Zusammenhang mit dem Analysenergebnis zu betrachten. Sie ist konzentrationsabhängig sowie methoden- und matrixspezifisch (eigentlich probenspezifisch).

... gibt die größtmögliche Abweichung des attestierten Messergebnisses vom „richtigen“ Gehalt an. Sie ist ein geschätzter Betrag, der einen Wertebereich um das Messergebnis kennzeichnet, innerhalb dessen sich der „richtige“ Gehalt mit einer definierten Wahrscheinlichkeit befindet.

... ist folglich eine statistische Größe (Streuungsmaß), der immer eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden muss.

Unter Zugrundelegung einer Normalverteilung beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass der „richtige“ Gehalt in dem durch den Messwert \pm der Messunsicherheit beschriebenen Bereich liegt, 68%.

Bei Anwendung eines statistischen Erweiterungsfaktors von rund 2 erhält man die erweiterte Messunsicherheit. Der Vertrauensbereich (Wahrscheinlichkeit) dieser Angabe beträgt 95%.



Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

2.) Analysenspielräume

Der VDLUFA definiert und publiziert laborübergreifend harmonisierte erweiterte Messunsicherheiten, die aus Ringanalysen abgeleitet wurden, als Analysenspielräume (ASR). Sie gelten ausschließlich für Methoden, die zu den jeweiligen ASR genannt sind.

Die Anwendung der ASR als Angabe zur erweiterten Messunsicherheit beinhaltet notwendigerweise Verallgemeinerungen, denn ein Katalog von ASR, der jeden Konzentrationsbereich in jeder erdenklichen Futtermittelmatrix (Probe) berücksichtigt, ist nicht erstellbar, wäre zu kompliziert und praxisfern.

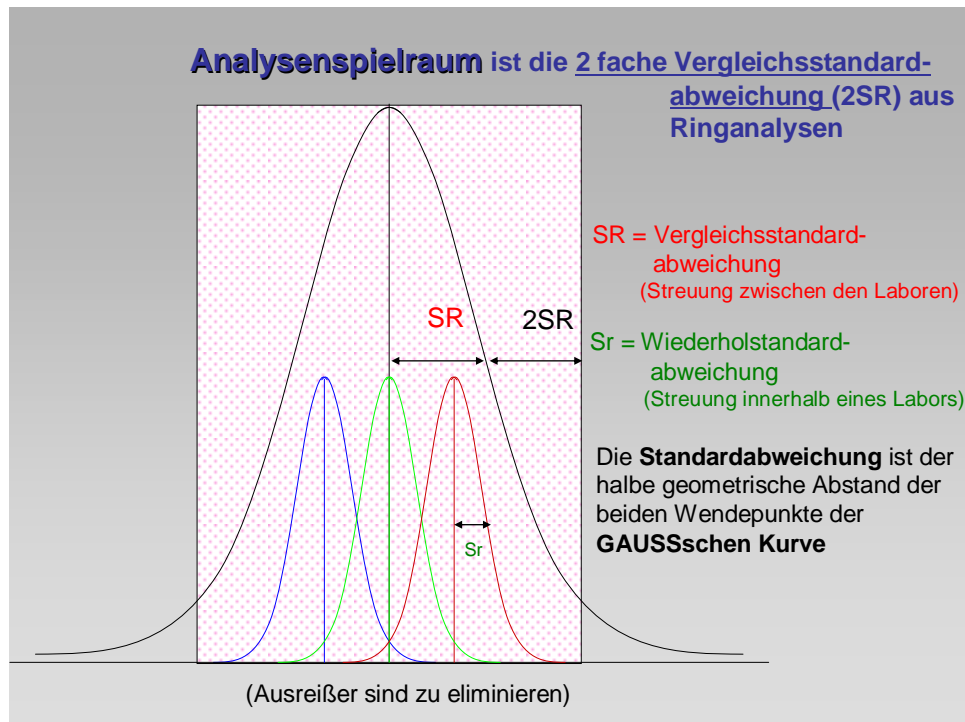
Die Angabe des ASR stellt jedoch sicher, dass die Bewertung eines Analyseergebnisses im Bezug zu einem Vorgabewert unter Berücksichtigung der erweiterten Messunsicherheit unabhängig von dem Labor (und damit von dessen laborinterner Wiederholbarkeit S_r für den analysierten Parameter) ist, in welchem der Messwert analysiert wurde.

Grundprinzipien

ASR ergeben sich aus den, aus Ringanalysen statistisch abgeleiteten 2-fachen Vergleichsstreuungen als absolute - ($2 \cdot SR$) oder relative ($2 \cdot VR$) Angabe.

Der Vertrauensbereich der ASR beträgt 95%, d. h. dass nur in 5 % der Fälle damit zu rechnen ist, dass ein Analysenwert um mehr als den ASR vom Mittelwert aller Befunde („richtiger“ Gehalt) abweicht.

Bei Anwendung des ASR auf einseitige Grenzregelungen (z.B. Höchstgehalte unerwünschter Stoffe) beträgt die statistische Sicherheit 97,5 %.



ASR sind methodenspezifisch, d.h. sie dürfen ungeprüft nur angewendet werden, wenn für die Analyse die gleiche Methode angewendet wurde, die auch in der Ringanalyse zur Anwendung kam, deren Daten zur Ableitung des ASR verwendet wurden.

Die Angabe des ASR als erweiterte Messunsicherheit eines Analyseergebnisses setzt den Nachweis der erfolgreichen Anwendung der betreffenden Methode (z.B. durch erfolgreiche Teilnahme an Ringanalysen) durch das analysierende Labor voraus.

Das Probenmaterial der Ringanalysen, die zur Ableitung von ASR verwendet werden, soll dem Zweck- und Anwendungsbereich der Methode entsprechen und einen Bereich abdecken, der die Mehrheit der Praxisproben repräsentiert. Es wird in unvermahlener Form bereitgestellt. Somit obliegt die Probenvorbereitung (Vermahlung und Teilung der Proben) den teilnehmenden Laboren. Dadurch fließen nicht nur die Streuungen des analytischen Verfahrens in die ASR ein, sondern auch die der Probenvorbereitung in den Laboren. Dies entspricht dem praxisüblichen Ablauf von Futtermitteluntersuchungen und den Anforderungen zur Ermittlung der Messunsicherheit, wie sie in der DIN EN ISO/IEC 17025-2018-03, Punkt 7.6.1 formuliert sind.

ASR werden zumeist konzentrationsabhängig gestaffelt. Um den gleitenden Übergang der ASR zwischen den Konzentrationsbereichen zu gewährleisten, werden sie abwechselnd als absolute Werte (Vielfaches der Vergleichsstandardabweichung [SR]) oder als relative Werte (Vielfaches des Variationskoeffizienten der Vergleichsstandardabweichung [VR]) angegeben.



Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

ASR sollen für den Bereich beschrieben werden, der durch Daten aus Ringanalysen abgedeckt ist.

Für andere (niedrigere/höhere) Konzentrationen können extrapolierte ASR (eASR) abgeleitet werden. ASR / eASR können jedoch nur ab der Bestimmungsgrenze der jeweiligen Methode festgelegt werden, denn nur im Bereich quantitativer Bestimmungen kann eine Vergleichbarkeit in Ringanalysen ermittelt werden.

In der Fachgruppen VI „Futtermitteluntersuchung“ des VDLUFA wird entschieden, ob ausreichend Daten aus Ringanalysen vorliegen, um ASR abzuleiten. Ist genügend Datenmaterial vorhanden, werden auf dieser Basis die ASR entwickelt und beschlossen.

Durch regelmäßig durchgeführte Ringanalysen (z.B. VDLUFA Futtermittel-Enquete) werden die ASR ständig kontrolliert, ggf. korrigiert und bei Entwicklung neuer Methoden für diese neu abgeleitet.

Die ASR wurden bis 2014 regelmäßig im Anhang des VDLUFA-Methodenbuch Band III „Die chemische Untersuchung von Futtermitteln“ veröffentlicht. Jeder dieser Publikationen wurde eine Versionsnummer zugeordnet, die bei weiteren Publikationen fortgeführt wird.

Ab der Version 9 (2014) werden die aktuell gültigen ASR ausschließlich auf der Homepage des VDLUFA (→ Fachgruppen → FG VI → VDLUFA-Analysenspielräume) veröffentlicht. Im Anhang des VDLUFA-Methodenbuchs Band III „Die chemische Untersuchung von Futtermitteln“ wird auf diese Quelle verwiesen. Mindestens alle 5 Jahre werden die ASR vollständig geprüft und neu publiziert.

Vorgehensweise zur Ableitung von ASR

Die Daten aller mit der betreffenden Methode durchgeführten Ringanalysen werden gelistet. Es werden folgende Daten erfasst und dokumentiert:

- Untersuchungsparameter,
- angewendete Methode,
- lfd. Nummer der Ringanalyse,
- Jahr der Ausrichtung,
- Ausrichter der Ringanalyse,
- untersuchte Matrix,
- Mittelwert,
- Wiederholstandardabweichung (S_r),
- relative Wiederholstandardabweichung (V_r),
- Vergleichsstandardabweichung (S_R),
- relative Vergleichsstandardabweichung (V_R),
- Horrat-R-Index (HorRat) bzw. S_R nach THOMPSON.

Dabei wird darauf geachtet, dass nur Daten aus Ringanalysen einfließen, die auf der Basis der publizierten Methode und nach einem anerkannten Verfahren erhoben wurden.



Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

Für die Ableitung der ASR werden nur Daten von Ringanalysen herangezogen, die einen HorRat-Index ≤ 2 aufweisen und innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Horwitz-Gleichung liegen, oder - für Bereiche außerhalb der Horwitz-Gleichung - deren absolute Standardabweichung (SR) kleiner als die zweifache nach THOMPSON berechnete SR ist.

Die zur Ableitung von ASR genutzten Daten sind Ausreißer bereinigt. Die Ermittlung von Ausreißern erfolgt nach DIN ISO 5725 bzw. DIN 38402 und ist in der Auswertung der Ringanalysen spezifiziert. Die statistische Auswertung von Ringanalysen zur Bestimmung von Parametern in Futtermitteln erfolgt entsprechend dem „Leitfaden zur statistischen Auswertung der Daten der VDLUFA Futtermittel-Enquete“.

Die Daten werden nach aufsteigendem Mittelwert sortiert.

Die Parameter $2 \cdot SR$ und $2 \cdot VR$ werden errechnet.

Für die Ableitung von ASR werden empirisch Konzentrationsbereiche gebildet, in denen vorzugsweise Bereiche mit etwa gleich großer relativer oder absoluter Vergleichsstandardabweichung (VR oder SR) zusammengefasst werden. Dabei sollten auch methodische Arbeitsabläufe (z.B. Verdünnungsschritte) und/oder Matrixabhängigkeiten berücksichtigt werden.

Die ASR zu den einzelnen Konzentrationsbereichen werden so abgeleitet, dass mindestens 80 % der Werte für $2 \cdot SR$ oder $2 \cdot VR$ in dem entsprechenden Konzentrationsbereich kleiner sind als der für den Konzentrationsbereich abgeleitete ASR.

Dabei soll sich immer ein ASR, der als absoluter Wert (Vielfaches der Vergleichsstandardabweichung [SR]) ausgedrückt ist, mit einem ASR, der als relativer Wert (Vielfaches des Variationskoeffizienten der Vergleichbarkeit [VR]) angegeben ist, abwechseln.

Sowohl die ASR- / eASR- als auch die zugehörigen Konzentrationsangaben werden, wo immer es möglich und sinnvoll ist, auf drei signifikante Stellen gerundet.

In begründeten Fällen sind Ausnahmen davon möglich, z.B. um überhaupt einen ASR / eASR angeben zu können der nach der Rundung größer als Null ist oder um einen möglichst gleitenden Übergang zwischen den ASR / eASR zu gewährleisten.

Durch die Rundung sind völlig gleitende Übergänge zwischen den Konzentrationsstufen jedoch nicht immer punktgenau gegeben.

Diese Vorgehensweise bedingt, dass auch die vom Anwender berechneten ASR / eASR vor ihrer Anwendung - wo immer möglich und sinnvoll - auf die **Angabengenaugigkeit des Analyseergebnisses, i.d.R. drei signifikante Stellen, aufzurunden sind (siehe Abb.1). Letztlich ist bei jeder Berechnung zu beachten, dass sich die, durch das originale Analyseergebnis vorgegebene Genauigkeit durch das Runden nicht verbessern kann.**



Analyt: Eisen

Attestiertes Ergebnis (drei signifikante Stellen):	3240 mg/kg
Attestierte TS:	90,0 %
Umrechnung auf 88% TS:	3168 mg/kg
Rundung der Anzahl signifikanter Stellen des attestierten Ergebnisses:	3170 mg/kg
ASR für diese Konzentration:	16 % relativ
Berechnung des ASR als absoluten Wert:	507,2 mg/kg
Rundung des absoluten ASR auf die Genauigkeit des attestierten Ergebnisses (hier: Zehnerstelle):	510 mg/kg

Abb.1: Beispiel zur Rundung von berechneten ASR/eASR auf Basis der Angabengenauigkeit des Analyseergebnisses.

Das Runden führt dazu, dass völlig gleitende Übergänge zwischen den Konzentrationsstufen nicht immer punktgenau gegeben sind.

Die Angaben des minimalen und maximalen Konzentrationsbereiches des ASR eines Parameters werden wie folgt ermittelt:

1. Der minimale gesicherte Wert MW(MIN) wird aus dem niedrigsten relevanten Mittelwert (MW) der relevanten Enquete und der zugehörigen Vergleichbarkeit (SR) nach folgender Formel berechnet:

$$MW(MIN) = MW - t \cdot SR / \sqrt{n}$$

mit $t = 2$ und $n = 16$ Teilnehmer ergibt sich folgende vereinfachte Berechnung:

$$MW(MIN) = MW - \frac{1}{2} SR$$

Damit lautet der gesicherte Bereich:

$$MW \text{ bis } MW(MIN) = MW \text{ bis } (MW - \frac{1}{2} SR)$$



Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

3. Der maximale gesicherte Wert MW(MAX) wird aus dem höchsten relevanten Mittelwert (MW) der relevanten Enquete und der zugehörigen Vergleichbarkeit (VR) nach folgender Formel berechnet:

$$MW(MAX) = MW + t \cdot SR / \sqrt{n}$$

mit $t = 2$ und $n = 16$ Teilnehmer ergibt sich folgende vereinfachte Berechnung:

$$MW(MAX) = MW + \frac{1}{2} SR$$

Damit lautet der gesicherte Bereich:

$$MW \text{ bis } MW(MAX) = MW \text{ bis } (MW + \frac{1}{2} SR)$$

4. Die Angabe der minimalen bzw. maximalen Konzentration eines ASR erfolgt als der auf drei signifikante Stellen gerundete Zahlenwert im gesicherten Bereich, der dem MW(MIN)- bzw. MW(MAX)-Wert am nächsten ist (Abb.2).

Beispiel

Zink

Konzentration		ASR
41,0	–	4900 mg/kg
		16 % rel

<p>MW der Ringanalyse mit der niedrigsten Konzentration (260c) 41,4 mg/kg</p> <p>SR dieser Ringanalyse 2,69 mg/kg</p> <p>Statistisch gesicherter Bereich dieser Ringanalyse ($MW \pm \frac{1}{2} SR$) 40,055 – 42,745 mg/kg</p> <p>Gesucht ist die kleinste Zahl mit den meisten endenden Nullen im Bereich 40,055 – 42,745 mg/kg (gerundet auf drei signifikante Stellen), die dem MW der Ringanalyse mit der niedrigsten Konzentration am nächsten ist:</p> <p>→ 41,0 mg/kg</p>	<p>MW der Ringanalyse mit der höchsten Konzentration (317Qa) 4810 mg/kg</p> <p>SR dieser Ringanalyse 279 mg/kg</p> <p>Statistisch gesicherter Bereich dieser Ringanalyse ($MW \pm \frac{1}{2} SR$) 4670,5 – 4949,5 mg/kg</p> <p>Gesucht ist die größte Zahl mit den meisten endenden Nullen im Bereich 4670,5 – 4949,5 mg/kg (gerundet auf drei signifikante Stellen), die dem MW der Ringanalyse mit der höchsten Konzentration am nächsten ist:</p> <p>→ 4900 mg/kg</p>
---	---

Abb.2 : Beispiel zur Herleitung der Angabe der minimalen bzw. maximalen Konzentrationsangabe zu einem ASR [Beispiel auf Basis der ASR – Version 7(2011)]



Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

3.) Extrapolierte Analysenspielräume

Grundprinzipien

Extrapolierte Analysenspielräume dienen dazu, auch für Konzentrationen für die, auf Grund fehlender Daten aus Ringanalysen, noch keine ASR festgelegt sind, eine laborübergreifend gültige Messunsicherheit abschätzen zu können.

Im Gegensatz zu den ASR werden eASR somit nicht direkt aus den Daten von VDLUFA-Ringanalysen abgeleitet.

Die eASR werden vielmehr mit einer vergleichenden Betrachtung der Ergebnisse von VDLUFA-Ringanalysen im Bereich Futtermittel mit statistischen Modellen zur Schätzung der Vergleichbarkeitsstandardabweichung von Ringanalysen (HORWITZ-Gleichung und deren Modifikationen nach THOMPSON) begründet.

Dabei werden die Restriktionen der Horwitz- und Thompson-Gleichungen beachtet und eASR **nicht für Konventionenmethoden und nur für Analyten mit massebezogenen Einheiten (oder Einheiten, die sich in eine solche Einheit umrechnen lassen) berechnet.**

Die Horwitz-Gleichung

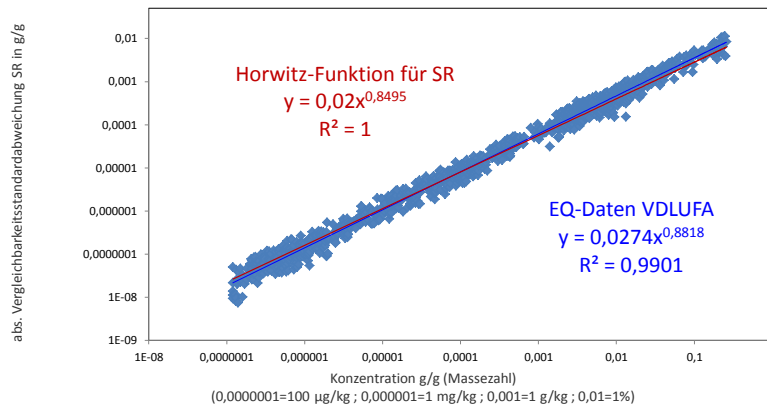
International ist anerkannt, dass die Horwitz-Gleichung den Zusammenhang zwischen der Konzentration eines Analyten und der erreichbaren Streuung bei mehrfachen Messungen, z.B. die von verschiedenen Laboren unter Vergleichbarkeitsbedingungen in Ringanalysen, treffend beschreibt.

Es muss beachtet werden, dass THOMPSON für niedrige Konzentrationen (< 120 µg/kg) und hohe Konzentrationen (> 138 g/kg) Modifikationen der Horwitz-Gleichung vorgeschlagen hat, die ebenfalls anerkannt sind.

Mit dem mathematischen Modell dieser Gleichungen lässt sich demnach prognostizieren, welche Streuungen zwischen den Laboren bei einer bestimmten Konzentration (unabhängig von der Matrix und dem Analyten) realistisch sind.

Der Erfolg einer Ringanalyse wird u.a. daran beurteilt, ob die erzielte Vergleichbarkeitsstandardabweichung im Bereich der nach der Horwitz-Gleichung geschätzten Vergleichbarkeitsstandardabweichung liegt. Zu diesem Zweck wird das Horwitz-Ratio (HorRat) berechnet.

Werden die Daten der Futtermittelenqueten des VDLUFA von 1992-2015 betrachtet, so zeigt sich, dass auch diese den mathematischen Gesetzmäßigkeiten der Horwitz-Gleichungen für VR und SR folgen (Abb. 3).



1

Abb.3: Daten der Futtermittelenqueten des VDLUFA 1992-2015 im Geltungsbereich der Horwitz-Gleichung (keine Konventionsmethoden; HorRat ≤ 2; Konzentration 120 µg/kg – 13,8 %; n = 1225) im Vergleich zur Horwitz-Funktion (logarithmische Darstellung).

Daher bieten sich diese allgemein anerkannten Gleichungen an, für Konzentrationen außerhalb der gültigen ASR laborübergreifende Streuungen abzuschätzen und als Berechnungsgrundlage der eASR das System der ASR zu ergänzen.

Durch die eASR wird beschrieben, welcher ASR zu erwarten wäre, wenn für definierte Konzentrationen außerhalb der Gültigkeit der ASR Ringanalysen durchgeführt werden würden.

Vorgehensweise zur Ableitung von eASR

Die Berechnung der eASR basiert auf den von HORWITZ bzw. THOMPSON beschriebenen Gleichungen zur Schätzung von Vergleichbarkeitsstreuungen von Ringanalysen.

Da in die Ableitung der ASR nur Ringanalysendaten eingehen, die einem HorRat ≤ 2 genügen und der ASR der 2-fachen Vergleichbarkeitsstandardabweichung der Ringanalysen entspricht, wird bei der Berechnung der eASR ein Faktor von 4 berücksichtigt.



Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

Folgende Gleichungen auf Basis der Konzentration c (als Massezahl) bilden die Grundlage zur Berechnung der eASR:

	Gleichungen zur Schätzung der absoluten Vergleichbarkeitsstreuungen SR	Anwendungskonzentration (als Massezahl = g/g)	Modifizierte Gleichungen zur Berechnung der absoluten eASR (c = Konzentration als Massezahl)
Gleichung n. Thompson	$0,22 \cdot c$	$c < 1,2 \times 10^{-7}$	$4 \times 0,22 \cdot c$
Gleichung n. Horwitz	$0,02 \cdot c^{0,8495}$	$1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138$	$4 \times 0,02 \cdot c^{0,8495}$
Gleichung n. Thompson	$0,01 \cdot c^{0,5}$	$c > 0,138$	$4 \times 0,01 \cdot c^{0,5}$

Tab. 1 : Modifizierte Gleichungen nach HORWITZ und THOMPSON zur Berechnung der eASR

Die Konzentration c in diesen Gleichungen wird als Massezahl angegeben. Da die in der Untersuchung ermittelte Konzentrationsangabe jedoch in einer Analyt-bezogenen Maßeinheit (z.B. %, mg/kg oder µg/kg) vorliegt, ist eine Umrechnung in die Massezahl erforderlich. Diese Umrechnung wird in einen Faktor eingepflegt (vgl. Informativer Anhang).

Dadurch kann der eASR in der Maßeinheit des Analyten (bzw. als eine relative Angabe davon) nach folgenden Formeln berechnet werden (Tab.2):

Bestimmung von	Ermittelter Gehalt (c)			eASR (±)	
Analyten, die in der Einheit "%" angegeben werden	<	0,000012	%	88	% R
	-	13,8	%	$0,16 \cdot c^{0,8495}$	E
	>	13,8	%	$0,4 \cdot c^{0,5}$	E

Bestimmung von	Ermittelter Gehalt (c)			eASR (±)	
Analyten, die in der Einheit "mg/kg" angegeben werden	<	0,12	mg/kg	88	% R
	-	138.000	mg/kg	$0,64 \cdot c^{0,8495}$	E
	>	138.000	mg/kg	$40 \cdot c^{0,5}$	E



Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

Bestimmung von	Ermittelter Gehalt (c)			eASR (±)	
Analyten, die in der Einheit " µg/kg " angegeben werden	<	120	µg/kg	88	% R
	-	138.000.000	µg/kg	$1,81 \cdot c^{0,8495}$	E
	>	138.000.000	µg/kg	$1265 \cdot c^{0,5}$	E

Bestimmung von	Ermittelter Gehalt (c)			eASR (±)	
Analyten, die in der Einheit " IE/kg " angegeben werden, jedoch in mg/kg umgerechnet werden können	Vitamin A				
	<	0,12	mg/kg	88	% R
	-	138.000	mg/kg	$2,1696 \cdot c^{0,8495}$	E
	>	138.000	mg/kg	$2309 \cdot c^{0,5}$	E
	Vitamin D3				
	<	0,12	mg/kg	88	% R
-	138.000	mg/kg	$3,1535 \cdot c^{0,8495}$	E	
>	138.000	mg/kg	$8000 \cdot c^{0,5}$	E	

Tab. 2 : Gleichungen zur Berechnung der eASR in der jeweiligen Maßeinheit des Analyten mittels der modifizierten Gleichungen nach HORWITZ und THOMPSON

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass der eASR vom absoluten Gehalt des Analyten in der Probe abhängig ist. Er steigt zu niedrigen Konzentrationen hin an und erreicht mit ein Maximum bei 88 %. Dies ergibt sich aus der zu niedrigen Gehalten hin steigenden Vergleichsstandardabweichung und ist konsistent mit den für die ASR gemachten Beobachtungen und der von SEIBOLD 1978 gemachten Feststellung: „Ganz allgemein lässt sich feststellen, dass die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit dem Gehalt abnimmt, d.h. mit sinkendem Gehalt wird die Vergleichbarkeitsstandardabweichung und damit auch der Analysenspielraum größer, bis schließlich die Grenze der Bestimmbarkeit erreicht wird.“ (SEIBOLD, 1978)

Die Grenze der Bestimmbarkeit ist dort erreicht, wo die erzielte Messunsicherheit nicht mehr einer Vorgabe für die Ergebnissicherheit genügt. Die DIN EN 32645 gibt für die Kalkulation der Bestimmungsgrenze eine Messunsicherheit von +/- 33 %, basierend auf laborinternen Streudaten, vor. Nach Boyer et al. [in Anal. Chem., 1985, 57, (2), pp 454–459] ist die laborinterne Streuung etwa 1/2 bis 2/3 so groß wie die zu erwartende Streuung unter Vergleichsbedingungen. Würde eine Ringanalyse zu einer Analytkonzentration an der Bestimmungsgrenze einer Methode durchgeführt,



Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

wäre demnach eine Vergleichsstandardabweichung von bis zu 50% zu erwarten. Eine solche Streuung würde zu einem ASR von 100% führen. Thompson zeigte jedoch, dass die Vergleichbarkeitsstreuung im niedrigen Konzentrationsbereich ab 120 µg/kg unabhängig von der Analysenmethode nicht mehr zunimmt und bei 22% konstant bleibt, was in diesem Bereich zu einem eASR von 88% führt. Ein eASR von 88 % spiegelt demzufolge die naturgemäß hohe Messunsicherheit im Grenzbereich der Bestimmbarkeit wieder und enthält zudem einen Sicherheitsfaktor für die Unsicherheit der Vorhersage für die Vergleichbarkeit, da die eASR nicht direkt aus Ringanalysedaten abgeleitet werden. Die methodenspezifische Bestimmungsgrenze begrenzt damit den Gültigkeitsbereich der eASR für niedrige Konzentrationen.

Um einen passenden Übergang zwischen den stetigen Gleichungen nach HORWITZ bzw. THOMPSON und dem stufigen Modell der ASR zu erreichen, werden die niedrigsten definierten ASR (als absolute Angabe) und höchsten definierten ASR (als relative Angabe) pragmatisch auch über die für sie definierten niedrigsten bzw. höchsten Konzentrationsangaben hinaus als eASR weiter angewendet, bis der mittels Horwitz- bzw. Thompson-Gleichung errechnete eASR erreicht ist (Abb. 4).

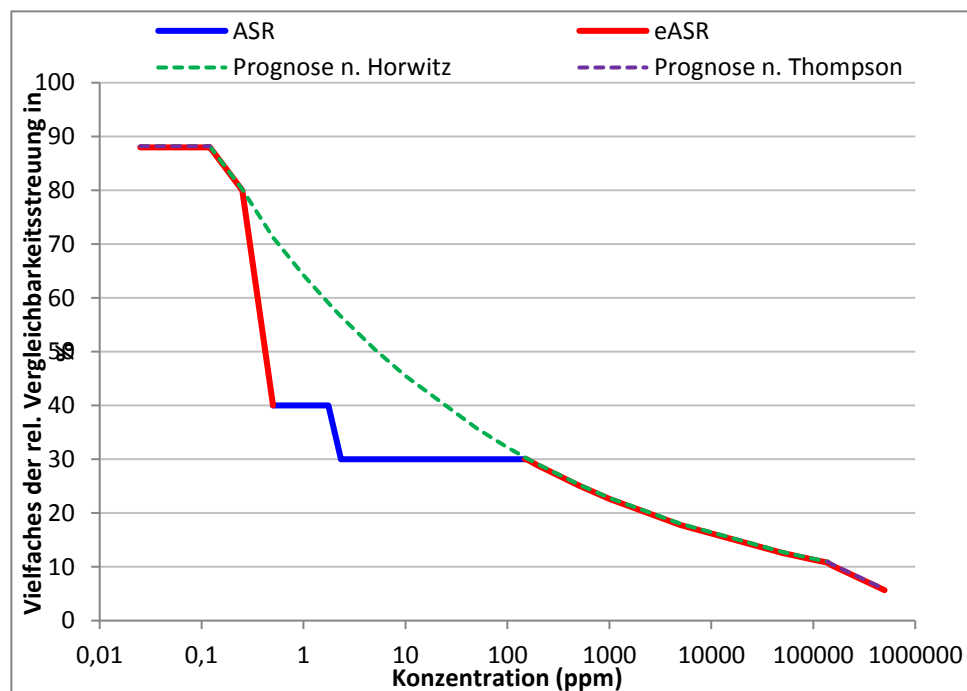


Abb. 4 : Grafische Darstellung der ASR und eASR in Relation zur Horwitz- und Thompson-Funktion am Beispiel von Blei

Da die Horwitz- und Thompson-Gleichungen methodenunabhängig sind, gelten die unter den ASR/eASR-Tabellen genannten Methoden nur für die ASR, nicht jedoch für die eASR. Letztere kommen methodenunabhängig zur Anwendung.



Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

Literatur

Seibold, R. und Bassler, R., 1972: Zweck und Anwendungsbereich des Analysenspielraums. *Krafftutter* 55, 370-373 und 418-420

Seibold, R., 1978: Bedeutung und Anwendung von Toleranzen bei der Futtermittelherstellung, Probenahme und Analytik - aus der Sicht der Futtermitteluntersuchung; MFI-Schriftenreihe des Fachverbandes der Futtermittelindustrie e. V., Bonn, 54-66

Bassler, R., Ranfft, K. und Seibold, R., 1978: Spielräume - Latitüden. *Krafftutter* 61, 230-236

Bassler, R., Ranfft, K. und Seibold, R., 1981: Spielräume - Toleranzen. *Krafftutter* 64, 288-294

Bassler, R., Ranfft, K. und Seibold, R., 1987: Analysenspielräume bei der Untersuchung von Futtermitteln. *Krafftutter* 70, 84-86

Buchholz, H., Kirmas, J. und von Lengerken, J., 1996: Analysenspielräume und Toleranzen. *Krafftutter* 78, 19-25

Schönherr, J.; Peterhänsel, M., 2008: Zur Untersuchung von Futtermitteln – Neue Ausgabe der Analysenspielräume des VDLUFA. *Krafftutter - Feed Magazine* 91 (7-8), 20-27

Schönherr, J.; Danier, J., 2011: Überarbeitung der Analysenspielräume fortgesetzt – nachvollziehbar und aktuell. *Krafftutter - Feed Magazine* 94 (3-4), 34-44

Schönherr, J.; Danier, J., Thalmann, A., 2012: Überarbeitung der Analysenspielräume. *Krafftutter - Feed Magazine* 95 (11-12), 12-19

Fachgruppe VI des VDLUFA: „Analysenspielräume zur Futtermitteluntersuchung“. Version 12 (2019). Verfügbar unter:

http://www.vdlufa.de/joomla/Dokumente/Fachgruppen/FG6/ASR_Stand_2014_September_Homepage.pdf (abgerufen am 1. September).

Position der Fachgruppen VI und VIII des VDLUFA zur Angabe der Messunsicherheit und Wiederfindungsrate gemäß RL 2005/6/EG vom 10.5.2012

https://www.vdlufa.de/Dokumente/Fachgruppen/FG6/VI-O-2_Positionspapier_Messunsicherheit_WFR_RL2005_6_EG_Version%202012_05_1_0.pdf (abgerufen am 23.5.2019)



Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

Anhang „Analysenspielräume“ im Methodenbuch III des VDLUFA „Die chemische Untersuchung von Futtermitteln“; 1.-8.Ergänzungslieferung; VDLUFA-Verlag Darmstadt

Leitfaden zur statistischen Auswertung der Daten der VDLUFA Futtermittel-Enquete
https://www.vdlufa.de/Dokumente/Fachgruppen/FG6/Leitfaden_statistischen_Auswertung_Futtermittel_Enquete_Stand2015.pdf (abgerufen am 23.5.2019)

W.Horwitz, R.Albert; The Horwitz Ratio (HorRat): A useful index of method performance with the respect to precision; Jour. AOAC Int., Vol.89, No.4, 2006, pp.1095-1109

M.Thompson; Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing; Analyst, vol. 125, 2000, pp. 385-386

K.W.Boyer, W.Horwitz, R.Albert; Interlaboratory variability in trace element analysis; Anal. Chem. , 1985, 57 (2), pp 454–459
Informativer Anhang

Ableitung der Faktoren in den modifizierten Gleichungen nach HORWITZ bzw. THOMPSON die zur Berechnung der eASR dienen:

A) Wenn $0,12 \text{ mg/kg} < c < 138.000 \text{ mg/kg}$ (Basis: HORWITZ-Gleichung)

$$SR[g/g] = 0,02 \times c[g/g]^{0,8495}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,02 \times c[g/g]^{0,8495} \times 1.000.000 \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,02 \times \left(\frac{c[mg/kg]}{1.000.000} \right)^{0,8495} \times 1.000.000 \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,02 \times \frac{c[mg/kg]^{0,8495}}{1.000.000^{0,8495}} \times 1.000.000 \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,02 \times \frac{1.000.000}{1.000.000^{0,8495}} \times c \left[\frac{mg}{kg} \right]^{0,8495} \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,02 \times 1.000.000^{0,1505} \times c \left[\frac{mg}{kg} \right]^{0,8495} \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,02 \times 8,00 \times c \left[\frac{mg}{kg} \right]^{0,8495} \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,16 \times c \left[\frac{mg}{kg} \right]^{0,8495} \frac{mg}{kg}$$



$$eASR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 4 \times SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,64 \times c \left[\frac{mg}{kg} \right]^{0,8495} \frac{mg}{kg}$$

Abweichend davon für Vitamin D3

(Umrechnung der Konzentration von IE/kg in mg/kg und Rückrechnung des auf dieser Basis mit der modifizierten HORWITZ-Gleichung $[0,64 \times c^{0,8495}$ in mg/kg] geschätzten eASR in IE/kg)

$$\begin{aligned} eASR [IE/kg] &= 0,64 \times 40000 \times (c[IE/kg] \times 0,000025)^{0,8495} \\ &= 0,64 \times 40000 \times c[IE/kg]^{0,8495} \times 0,000025^{0,8495} \\ &= (0,64 \times 40000 \times 0,000025^{0,8495}) \times c[IE/kg]^{0,8495} [IE/kg] \\ &= 3,1535 \times c[IE/kg]^{0,8495} [IE/kg] \end{aligned}$$

Abweichend davon für Vitamin A

(Umrechnung der Konzentration von IE/kg in mg/kg und Rückrechnung des auf dieser Basis mit der modifizierten HORWITZ-Formel $[0,64 \times c^{0,8495}$ in mg/kg] geschätzten eASR in IE/kg)

$$\begin{aligned} eASR [IE/kg] &= 0,64 \times 3333,33 \times (c[IE/kg] \times 0,0003)^{0,8495} \\ &= 0,64 \times 3333,33 \times c[IE/kg]^{0,8495} \times 0,0003^{0,8495} \\ &= (0,64 \times 3333,33 \times 0,0003^{0,8495}) \times c[IE/kg]^{0,8495} [IE/kg] \\ &= 2,1696 \times c[IE/kg]^{0,8495} [IE/kg] \end{aligned}$$

B) Wenn $120 \mu g/kg < c < 138.000.000 \mu g/kg$ (Basis: HORWITZ-Gleichung)

$$\begin{aligned} SR[g/g] &= 0,02 \times c[g/g]^{0,8495} \\ SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] &= 0,02 \times c[g/g]^{0,8495} \times 1.000.000.000 \frac{\mu g}{kg} \\ SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] &= 0,02 \times \left(\frac{c[\mu g/kg]}{1.000.000.000} \right)^{0,8495} \times 1.000.000.000 \frac{\mu g}{kg} \\ SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] &= 0,02 \times \frac{c[\mu g/kg]^{0,8495}}{1.000.000.000^{0,8495}} \times 1.000.000.000 \frac{\mu g}{kg} \end{aligned}$$



$$SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 0,02 \times \frac{1.000.000.000}{1.000.000.000^{0,8495}} \times c \left[\frac{\mu g}{kg} \right]^{0,8495} \frac{\mu g}{kg}$$

$$SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 0,02 \times 1.000.000.000^{0,1505} \times c \left[\frac{\mu g}{kg} \right]^{0,8495} \frac{\mu g}{kg}$$

$$SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 0,02 \times 22,62 \times c \left[\frac{\mu g}{kg} \right]^{0,8495} \frac{\mu g}{kg}$$

$$SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 0,4524 \times c \left[\frac{\mu g}{kg} \right]^{0,8495} \frac{\mu g}{kg}$$

$$eASR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 4 \times SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 1,81 \times c \left[\frac{\mu g}{kg} \right]^{0,8495} \frac{\mu g}{kg}$$

C) Wenn $0,000012 \% < c < 13,8 \%$ (Basis: HORWITZ-Gleichung)

$$SR[g/g] = 0,02 \times c[g/g]^{0,8495}$$

$$SR[\%] = 0,02 \times c[g/g]^{0,8495} \times 100\%$$

$$SR[\%] = 0,02 \times \left(\frac{c[\%]}{100} \right)^{0,8495} \times 100\%$$

$$SR[\%] = 0,02 \times \frac{c[\%]^{0,8495}}{100^{0,8495}} \times 100\%$$

$$SR[\%] = 0,02 \times \frac{100}{100^{0,8495}} \times c[\%]^{0,8495} \%$$

$$SR[\%] = 0,02 \times 100^{0,1505} \times c[\%]^{0,8495} \%$$

$$SR[\%] = 0,02 \times 2,00 \times c[\%]^{0,8495} \%$$

$$SR[\%] = 0,04 \times c[\%]^{0,8495} \%$$

$$eASR[\%] = 4 \times SR[\%] = 0,16 \times c[\%]^{0,8495} \%$$

D) Wenn $c > 13,8 \%$ (Basis: THOMPSON-Gleichung)

$$SR[g/g] = 0,01 \times c[g/g]^{0,5}$$

$$SR[\%] = 0,01 \times c \left[\frac{g}{g} \right]^{0,5} \times 100\%$$



$$SR[\%] = 0,01 \times \left(\frac{c[\%]}{100} \right)^{0,5} \times 100\%$$

$$SR[\%] = 0,01 \times \frac{100}{100^{0,5}} \times c[\%]^{0,5}\%$$

$$SR[\%] = 0,01 \times 100^{0,5} \times c[\%]^{0,5}\%$$

$$SR[\%] = 0,01 \times 10 \times c[\%]^{0,5}\%$$

$$SR[\%] = 0,1 \times c[\%]^{0,5}\%$$

$$eASR[\%] = 4 \times SR[\%] = 0,4 \times c[\%]^{0,5}\%$$

E) Wenn $c > 138.000 \text{ mg/kg}$ (Basis: THOMPSON-Gleichung)

$$SR[g/g] = 0,01 \times c[g/g]^{0,5}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,01 \times c[g/g]^{0,5} \times 1.000.000 \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,01 \times \left(\frac{c[mg/g]}{1.000.000} \right)^{0,5} \times 1.000.000 \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,01 \times \frac{c[mg/kg]^{0,5}}{1.000.000^{0,5}} \times 1.000.000 \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,01 \times \frac{1.000.000}{1.000.000^{0,5}} \times c \left[\frac{mg}{kg} \right]^{0,5} \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,01 \times 1.000.000^{0,5} \times c \left[\frac{mg}{kg} \right]^{0,5} \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 0,01 \times 1000 \times c \left[\frac{mg}{kg} \right]^{0,5} \frac{mg}{kg}$$

$$SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 10 \times c \left[\frac{mg}{kg} \right]^{0,5} \frac{mg}{kg}$$

$$eASR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 4 \times SR \left[\frac{mg}{kg} \right] = 40 \times c \left[\frac{mg}{kg} \right]^{0,5} \frac{mg}{kg}$$



Abweichend davon für Vitamin D3

(Umrechnung der Konzentration von IE/kg in mg/kg und Rückrechnung des auf dieser Basis mit der modifizierten THOMPSON-Gleichung $[40 \times c^{0,5}$ in mg/kg] geschätzten eASR in IE/kg)

$$\begin{aligned}
 eASR [IE/kg] &= 40 \times 40000 \times (c[IE/kg] \times 0,000025)^{0,5} \\
 &= 40 \times 40000 \times c[IE/kg]^{0,5} \times 0,000025^{0,5} \\
 &= (40 \times 40000 \times 0,000025^{0,5}) \times c[IE/kg]^{0,8495} [IE/kg] \\
 &= 8000 \times c[IE/kg]^{0,8495} [IE/kg]
 \end{aligned}$$

Abweichend davon für Vitamin A

(Umrechnung der Konzentration von IE/kg in mg/kg und Rückrechnung des auf dieser Basis mit der modifizierten THOMPSON -Formel $[40 \times c^{0,5}$ in mg/kg] geschätzten eASR in IE/kg)

$$\begin{aligned}
 eASR [IE/kg] &= 40 \times 3333,33 \times (c[IE/kg] \times 0,0003)^{0,5} \\
 &= 40 \times 3333,33 \times c[IE/kg]^{0,5} \times 0,0003^{0,5} \\
 &= (40 \times 3333,33 \times 0,0003^{0,5}) \times c[IE/kg]^{0,5} [IE/kg] \\
 &= 2309,4 \times c[IE/kg]^{0,8495} [IE/kg]
 \end{aligned}$$

F) Wenn $C > 138.000.000 \mu\text{g/kg}$ (Basis: THOMPSON-Gleichung)

$$\begin{aligned}
 SR[g/g] &= 0,01 \times c[g/g]^{0,5} \\
 SR \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \right] &= 0,01 \times c[g/g]^{0,5} \times 1.000.000.000 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \\
 SR \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \right] &= 0,01 \times \left(\frac{c[\mu\text{g/kg}]}{1.000.000.000} \right)^{0,5} \times 1.000.000.000 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \\
 SR \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \right] &= 0,01 \times \frac{c[\mu\text{g/kg}]^{0,5}}{1.000.000.000^{0,5}} \times 1.000.000.000 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \\
 SR \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \right] &= 0,01 \times \frac{1.000.000.000}{1.000.000.000^{0,5}} \times c \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \right]^{0,5} \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}
 \end{aligned}$$



$$SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 0,01 \times 1.000.000.000^{0,5} \times c \left[\frac{\mu g}{kg} \right]^{0,5} \frac{\mu g}{kg}$$

$$SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 0,01 \times 31.623 \times c \left[\frac{\mu g}{kg} \right]^{0,5} \frac{\mu g}{kg}$$

$$SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 316,23 \times c \left[\frac{\mu g}{kg} \right]^{0,5} \frac{\mu g}{kg}$$

$$eASR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 4 \times SR \left[\frac{\mu g}{kg} \right] = 1265 \times c \left[\frac{\mu g}{kg} \right]^{0,5} \frac{\mu g}{kg}$$

G) Wenn $C < 120 \mu g/kg$; $C < 0,12 mg/kg$; $C < 0,000012 \%$

(Basis: THOMPSON-Gleichung)

$$SR = 0,22 \times c$$

$$SR = 4 \times 0,22 \times c$$

$$SR = 0,88 \times c$$

$$eASR = 88 \% \text{ relativ}$$