

# **Analytik einer Spirituose (2016)**

**Relative Dichte 20 °C/ 20 °C,  
Alkohol, Ethylcarbamat,**

**Gärungsbegleitstoffe  
(Acetaldehyd, Butan-1-ol,  
Essigsäureethylester, Methanol,  
Isoamylalkohole, Isobutanol,  
Milchsäureethylester, Propan-1-ol)**

**Extrakt**



<b>Inhaltsverzeichnis</b>		Seite
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung</b>	<b>5</b>
2.1	Untersuchungsmaterial und Untersuchungsumfang	5
2.2	Ergebnisübermittlung	6
<b>3</b>	<b>Auswertung</b>	<b>6</b>
3.1	Median - wahrer Wert	6
3.2	Standardabweichung	7
3.3	Robuste Standardabweichung (Algorithmus A)	7
3.4	Standardfehler - Vertrauensbereich	8
3.5	Zielstandardabweichung – Leistungskriterium	8
3.5.1	Zielstandardabweichung nach Horwitz	8
3.5.2	Zielstandardabweichung aus der Vergleichsstandardabweichung von Methoden	10
3.5.3	Zielstandardabweichung aus der robusten Standardabweichung	11
3.6	Z-Score	11
3.7	Hinweise zur Bewertung der Ergebnisse mittels Z-Score – Horrat-Wert	12
3.8	Tabellen der verwandten Methoden	12
3.9	Erläuterungen zu den Ergebnistabellen	13
3.9.1	Datenbereich	13
3.9.2	Ergebnisbereich	13
3.10	Näheres zu einzelnen Parametern	13
<b>4</b>	<b>Erläuterungen zu den Graphiken</b>	<b>14</b>
<b>5</b>	<b>Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer</b>	<b>14</b>
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>15</b>
6.1	Relative Dichte 20 °C/20 °C	15
6.2	Alkohol [% vol]	17
6.3	Acetaldehyd [mg/100 ml reiner Alkohol]	19
6.4	Butan-1-ol [mg/100 ml reiner Alkohol]	21
6.5	Essigsäureethylester [mg/100 ml reiner Alkohol]	23
6.6	Isoamylalkohole (Summe aus 2- und 3- Methylbutan-1-ol) [mg/100 ml reiner Alkohol]	25
6.7	Isobutanol (2-Methylpropan-1-ol) [mg/100 ml reiner Alkohol]	27
6.8	Methanol [mg/100 ml reiner Alkohol]	29
6.9	Milchsäureethylester (Ethyllactat) [mg/100 ml reiner Alkohol]	31
6.10	Propan-1-ol [mg/100 ml reiner Alkohol]	33
6.11	Extrakt [g/L]	35
6.12	Ethylcarbammat [mg/L]	37

<b>7</b>	<b>Verzeichnis der verwendeten Verfahren</b>	<b>38</b>
7.1	Relative Dichte	38
7.2	Alkohol	38
7.3	Gärungsbegleitstoffe, Verfahren	38
7.4	Extrakt	39
7.5	Ethylcarbammat	39
7.5.1	Ethylcarbammat: Probenvorbereitung	39
7.5.2	Ethylcarbammat: Bestimmungsverfahren	39

## 1 Einleitung

Laborvergleichsuntersuchungen stellen einen wesentlichen Bestandteil von Maßnahmen zur Sicherung der Qualität von Analysenergebnissen dar. Laboratorien, die an Laborvergleichsuntersuchungen teilnehmen, sind in der Lage, die von ihnen erarbeiteten Analysendaten selbst zu überprüfen. Bei festgestellten Abweichungen der Laborwerte kann die angewandte Methode einer kritischen Überprüfung unterzogen werden. Gleichzeitig werden Schwachstellen bei der Übermittlung der Ergebnisdaten aufgezeigt.

Bei der Laborvergleichsuntersuchung "Spirituosen (2016)"<sup>1</sup> konnte auf folgende Parameter untersucht werden:

Relative Dichte 20 °C/20 °C	Alkohol	Ethylcarbamat	Extrakt
Acetaldehyd	Butan-1-ol	Methanol	Propan-1-ol
Essigsäureethylester (Ethylacetat)	Isoamylalkohole (Summe aus 2- und 3- Methylbutan-1-ol)	Isobutanol (2-Methylpropan-1-ol)	Milchsäureethylester (Ethyllactat)

Der vorliegende Bericht beschreibt die Durchführung und die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung "Spirituosen", die zwischen dem 29. Februar 2016 und dem 24. April 2016 durchgeführt worden war. Alle 27 angemeldeten Laboratorien teilten ihre Untersuchungsergebnisse mit.

## 2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Die Durchführung und die Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung „Spirituosen“ erfolgte nach „The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories: Pure & Applied Chemistry 78, 145-196 (2006)“ unter Berücksichtigung der wesentlichen Elemente von ISO 17043:2010 und ISO 13528:2015. Für die Durchführung dieser Laborvergleichsuntersuchung wurde kein zertifiziertes Material mit bekannten Inhaltsstoffgehalten verwendet, da dies nicht erforderlich ist. Es ist ausreichend, wenn gewährleistet ist, dass homogenes Probenmaterial eingesetzt wird. Vor Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung waren daher jeweils 6 Proben untersucht worden, um die Homogenität des Probenmaterials gewährleisten zu können.

Laborvergleichsuntersuchungen sollen den daran teilnehmenden Laboratorien Kenntnisse über die Qualität der eigenen Analytik geben. Daher waren alle Teilnehmer angehalten, die Untersuchung der Proben mit denjenigen Verfahren durchzuführen, die üblicherweise im eigenen Labor verwendet werden. Im Gegensatz zu einem methodenprüfenden Ringversuch wurden spezielle Analysenverfahren nicht vorgegeben. Es ist aber Aufgabe des Laboratoriums nach rechtlichen und fachlichen Gesichtspunkten zulässige bzw. geeignete Methoden auszuwählen und diese so präzise zu charakterisieren, dass sie eindeutig identifiziert und die Ergebnisse zutreffend bewertet werden können.

### 2.1 Untersuchungsmaterial und Untersuchungsumfang

Für die Durchführung dieser Laborvergleichsuntersuchung wurde mehrfach eine Mischung aus verschiedenen Obstbränden verwendet. Aufgrund der Zusammensetzung war ein Alkoholgehalt von ca. 41,3 %vol und ein Ethylcarbamat von 0,8 mg/L berechnet worden. Durch Zugabe von kristallwasserhaltiger Saccharose, Glucose und Fructose war ein Extraktgehalt von 17 g/L eingestellt worden. Der Ansatz wurde über mehrere Tage gemischt, damit der Zucker gelöst und in der Spirituose homogen verteilt wurde.

Danach wurde die Spirituose in Flaschen von 0,2 L Inhalt abgefüllt. Nach Abschluss der Homogenitätsprüfungen wurden jeweils 3 Flaschen an die Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung "Spirituosen" versandt. Die Proben konnten von allen Teilnehmern auf die oben aufgeführten Parameter untersucht werden. Es waren zwei vollständige, getrennte Analysengänge mit Probenmaterial aus verschiedenen Probeneinheiten durchzuführen.

<sup>1</sup> künftig kurz "Spirituosen"

## 2.2 Ergebnisübermittlung

Ergebnisse sollten grundsätzlich elektronisch mitgeteilt werden. Hierfür wurde eine vordefinierte Tabelle im Excelformat an die Ansprechpartner in den Laboratorien per E-Mail versandt und auf der LVU-Homepage bereitgestellt. In der elektronischen Tabelle waren gängige Analysenverfahren vordefiniert worden und zur Auswahl hinterlegt, um einheitlichere Methodenbeschreibungen zu erhalten. Als Arbeitshilfe im Labor und zur Übermittlung der Analyseergebnisse im Ausnahmefall waren allen Teilnehmern außerdem Formblätter zugesandt worden.

Um einheitliches Datenmaterial zu erhalten, waren sowohl die Maßeinheiten als auch Zahl der signifikanten (gültigen) Stellen vorgegeben. Ausgangspunkt dieser Vorgaben waren - soweit sinnvoll - die Hinweise in Methoden der Amtlichen Sammlung nach § 64 LFGB bzw. die Üblichkeit bei der Ergebnismitteilung. Soweit es aufgrund der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen aus vorherigen Laborvergleichsuntersuchungen zweckmäßig erschien, wurde die Anzahl signifikanten Stellen erhöht. Es wurde ausdrücklich darauf hingewiesen, dass nach ISO 13528 die Ergebnisse nicht stärker gerundet werden sollen, als dem halben Betrag der Wiederholstandardabweichung entspricht. Grundsätzlich sollten mindestens 3 gültige Ziffern übermittelt werden. Auf den Formularen wurden die vorgezeichneten Felder so gewählt, dass in den Grenzen der produkttypischen Spannbreite der Zusammensetzung ein Hinweis auf die Größenordnung des Ergebnisses möglichst vermieden wurde. Hierdurch sollten die Teilnehmer angehalten sein, bei der Eintragung der Ergebnisse unter Anwendung der laborüblichen Kontrollmaßnahmen sorgfältig zu verfahren.

## 3 Auswertung

Bei der Auswertung einer Laborvergleichsuntersuchung wird die Abweichung der Laborergebnisse vom „wahren Gehalt“ mit einem Leistungskriterium, der Zielstandardabweichung, verglichen. Das Ergebnis des Vergleichs wird als Z-Score dargestellt.

Ein „wahrer Gehalt“ der einzelnen Untersuchungsparameter mit vorgegebenem Vertrauensbereich war zum Zeitpunkt des Probenversands noch nicht bekannt. Der **„wahre Gehalt“** in den Proben wurde aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen ermittelt. Zur Schätzung des "wahren Gehaltes" wurde nicht der Mittelwert, sondern der **Median** aus den berücksichtigten Laborergebnissen verwendet.

### 3.1 Median - wahrer Wert

Der Median ist der mittlere Wert der nach der Größe geordneten Messwerte. Bei einer geraden Anzahl von Daten entspricht er dem arithmetischen Mittel der beiden in der Mitte liegenden Messwerte. Während einzelne, abweichende Ergebnisse in der Regel kaum Einfluss auf den Median haben, können im Gegensatz dazu der Mittelwert und insbesondere die Standardabweichung stark beeinflusst werden.

Der Median ist zur Schätzung des „wahren Gehaltes“ eines Parameters besser geeignet als der Mittelwert. Daher wurde als „wahrer Wert“ und damit als Bezugsgröße für die weiteren Berechnungen immer der Median verwendet.

Zunächst wurden alle eingesandten Ergebnisse ausgewertet. Anschließend wurden die Laborabweichungen überprüft und in allen Fällen Zweitberechnungen durchgeführt ohne die Daten von Laboratorien, deren Ergebnisse

- um mehr als fünf **Zielstandardabweichungen** vom Median abweichen oder
- um mehr als 50 % vom Median abweichen und gleichzeitig der Betrag des **Z-Score** größer als 3 ist.

Bei symmetrischen, eingipfligen Verteilungen wie der Normalverteilung stimmen nach Elimination von Ausreißern Median und Mittelwert nahezu überein.

### 3.2 Standardabweichung

Die Standardabweichung wurde zunächst immer unter Einbeziehung aller Analyseergebnisse berechnet. Da bei vielen Parametern die Ergebnisse einiger Laboratorien deutlich vom Median abweichen, ist die berechnete Standardabweichung meist deutlich größer als die Zielstandardabweichung nach Horwitz (siehe unten). Daher wurden Zweitberechnungen durchgeführt, bei denen die Daten von Laboratorien mit stark abweichenden Ergebnissen bei den Berechnungen ausgeklammert worden sind.

### 3.3 Robuste Standardabweichung (Algorithmus A)

Im "Harmonized Protocol" wird auf die Möglichkeit der Verwendung von Algorithmus A zur Berechnung robuster Werte für den Mittelwert und die Standardabweichung von Daten hingewiesen. Algorithmus A ist enthalten in der Norm DIN ISO 5725-5, in welcher alternative Methoden für die Ermittlung der Präzision eines vereinheitlichten Messverfahrens beschrieben werden. Bei diesem robusten statistischem Berechnungsverfahren werden extreme Werte zwar nicht ausgeschlossen aber deren Einfluss auf das Berechnungsergebnis wird erheblich vermindert.

Beim **Algorithmus A** handelt es sich um ein iteratives Verfahren mit folgender Vorgehensweise:

- Bezeichne die der Größe nach sortierten Daten mit:  $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ .
- Bezeichne den robusten Mittelwert und die robuste Standardabweichung dieser Daten mit  $x^*$  und  $s^*$ .

- Leite die Anfangsbedingungen  $x^*$  und  $s^*$  folgendermaßen ab:

$$x^* = \text{Median}(x_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

$$s^* = 1,483 * \text{Median}(|x_i - x^*|) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

- Aktualisiere die Werte für  $x^*$  und  $s^*$  folgendermaßen.

$$\text{Berechne } \delta = 1,5 * s^*$$

Berechne für alle  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ):

$$x_i^* = x^* - \delta \quad \text{falls } x_i < x^* - \delta$$

$$x_i^* = x^* + \delta \quad \text{falls } x_i > x^* + \delta$$

$$x_i^* = x^* \quad \text{in allen anderen Fällen}$$

- Berechne die neuen Werte für  $x^*$  und  $s^*$  nach folgenden Formeln:

$$x^* = \sum x_i^* / n$$

$$s^* = 1,134 * (\sum (x_i^* - x^*)^2 / (n - 1))^{1/2}$$

wobei die Aufsummierung über  $i$  erfolgt.

Die robusten Schätzungen von  $x^*$  und  $s^*$  werden über eine iterative Berechnung durchgeführt. Hierzu wird die Berechnung der Werte für  $x^*$  und  $s^*$  solange wiederholt, bis der Prozess konvergiert.

Bei den im Rahmen dieser Laborvergleichsuntersuchung durchgeführten Berechnungen wurde Konvergenz angenommen und die Iteration abgebrochen, wenn nach zwei aufeinanderfolgenden Iterationsschritten in der dritten signifikanten Ziffer der robusten Standardabweichung keine Unterschiede mehr vorhanden waren. Bedingt durch den Faktor 1,134 in der letzten Formel des Algorithmus ist die robuste Standardabweichung ( $s^*$  bzw.  $s_{\text{rob}}$ ) numerisch größer als die Standardabweichung ( $s_L$ ), wenn keine Anpassung der Werte  $x_i^*$  an  $x^* - \delta$  oder  $x^* + \delta$  erforderlich ist.

### 3.4 Standardfehler - Vertrauensbereich

Der Standardfehler liefert eine Aussage über die Zuverlässigkeit des Mittelwertes. Je mehr Einzelwerte vorliegen, desto robuster ist der Mittelwert und desto kleiner der Standardfehler. Gemäß der Norm ISO 13528 sind Auswertungen uneingeschränkt gültig, bei denen der Quotient aus Standardfehler und Zielstandardabweichung nicht über 0,3 liegt. Dadurch wird gewährleistet, dass die Unsicherheit des Bezugswertes die Beurteilung der Laborleistung nicht beeinträchtigt. Liegt der Quotient im Bereich zwischen 0,3 und 0,5, soll auf die eingeschränkte Sicherheit des Bezugswertes hingewiesen werden, während bei Werten des Quotienten über 0,5 die Unsicherheit des Bezugswertes für eine gültige Bewertung der Laborleistung zu groß ist.

Der Vertrauensbereich wird berechnet durch Multiplikation des Standardfehlers mit dem Student t-Faktor des entsprechenden Konfidenzintervalls (hier 95 %). Der Vertrauensbereich gibt den Bereich um den Mittelwert eines Parameters an, in dem mit 95%iger Wahrscheinlichkeit der „wahre Wert“ liegt. Der Vertrauensbereich beschreibt die Unsicherheit des Bezugswertes. Student t-Faktoren für das Konfidenzintervall 95 % liegen bei mehr als 18 vorliegenden Ergebnissen im Bereich zwischen 2 und 2,1. Aus der Norm ISO 13528 kann damit (für  $n > 18$ ) abgeleitet werden, dass der Vertrauensbereich nicht größer als zwei Drittel der zur Beurteilung verwendeten Zielstandardabweichung sein sollte, um eine gültige Auswertung zu erhalten.

$$VB_{95\%} = t * s / n^{1/2} \quad (= t * \text{Standardfehler})$$

mit:

Variable	Bezeichnung
$VB_{95\%}$	Vertrauensbereich (95%-Konfidenzintervall)
t	Student-Faktor aus Tabelle (95 % Wahrscheinlichkeit, zweiseitige Betrachtung)
s	Standardabweichung der Laborwerte
n	Anzahl der jeweils berücksichtigten Laboratorien

### 3.5 Zielstandardabweichung – Leistungskriterium

Die Bewertung der Laborergebnisse erfolgt mit Hilfe eines Leistungskriteriums, das die Form einer Standardabweichung hat. Hierfür ist jedoch die Standardabweichung der Laborergebnisse nicht geeignet, da diese stark von den jeweils vorliegenden Laborergebnissen abhängt. Sie ist aufgrund des Berechnungsverfahrens immer so groß, dass 68,3 % der Werte, auf denen die Berechnung beruht, im Bereich des Mittelwertes  $\pm$  einer Standardabweichung liegen. Daher werden von den vorliegenden Laborergebnissen möglichst unabhängige Zielstandardabweichungen verwendet.

#### 3.5.1 Zielstandardabweichung nach Horwitz

Horwitz hat auf der Grundlage zahlreicher methodenprüfender Ringversuche eine Funktion abgeleitet (Analytical Chemistry 54, 67A-76A (1982)), mit der in Abhängigkeit von der Konzentration des gesuchten Analyten eine relative Zielstandardabweichung berechnet werden kann:

$$\%s_H = 2 \cdot (1 - 0,5 \log(M_r))$$

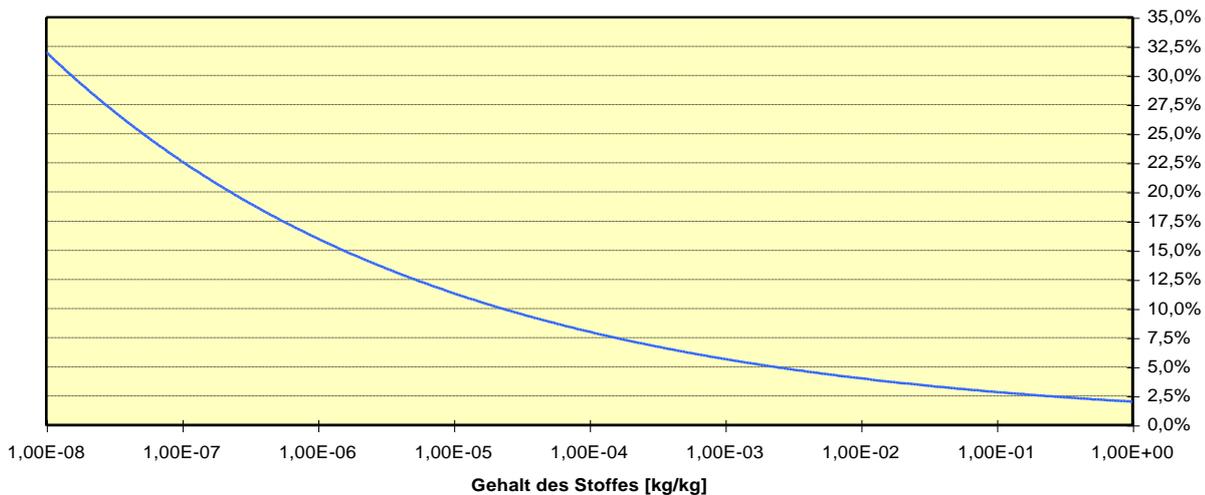
mit:



Variable	Bezeichnung
$\%s_H$	Relative Zielstandardabweichung nach Horwitz
$M_r$	Median oder Gesamtmittelwert, eingesetzt als relative Konzentration (z.B. 1 g/kg entsprechen einer relativen Konzentration von 0,001 kg/kg)

Die nachfolgende Graphik zeigt auf, dass bei kleineren Konzentrationen deutlich höhere Varianzen zu erwarten sind als im Bereich höherer Konzentrationen. Dies stimmt mit der Praxis überein, wo zunehmende analytische Schwierigkeiten bei abnehmender Stoffkonzentration alltäglich sind.

**Relative Zielstandardabweichung, berechnet nach Horwitz**



Thompson und Lowthian (Analyst 120, 271-272 (1995)) haben gezeigt, dass die Präzision in Laborvergleichsuntersuchungen ebenfalls einer Funktion dieses Typs folgt.

Bei dimensionslosen Parameter (z.B. pH-Wert) kann die Horwitzfunktion nicht angewendet werden.

Der Wert einer Zielstandardabweichung wird folgendermaßen berechnet:

$$s_H = \left( \%s_H / 100 \right) * M$$

mit:

Variable	Bezeichnung
$s_H$	Zielstandardabweichung nach Horwitz
$\%s_H$	Relative Zielstandardabweichung nach Horwitz
$M$	Median oder Gesamtmittelwert, eingesetzt in üblicher Konzentration

### 3.5.2 Zielstandardabweichung aus der Vergleichsstandardabweichung von Methoden

Die Vergleichbarkeit ist ein Parameter, mit der sich die Präzision einer gegebenen Methode beschreiben lässt. Der Wert der Vergleichbarkeit entspricht der maximalen absoluten Differenz zweier Analysenergebnisse, die man bei Anwendung der identischen Methode zur Untersuchung von identischem Material unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Mitarbeiter, Geräte, Laboratorien oder Aufarbeitungszeiten) bei vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Sofern bei Analysenverfahren nichts anderes vermerkt wird, beträgt diese Wahrscheinlichkeit 95 %.

Die Vergleichbarkeit R (die Vergleichsstandardabweichung  $s_R$ ) von in Ringversuchen getesteten Methoden werden normalerweise in der Methodenbeschreibung angegeben. Experimentell ermittelte Vergleichsstandardabweichungen können als Zielstandardabweichungen zur Berechnung verwendet werden, zumal sie nach praktischen Erfahrungen besonders bei höheren Konzentrationen und bei verbreiteten, gut trainierten Standardverfahren zutreffendere Bewertungen der Ergebnisse bewirken. Im Gegensatz zu Methoden prüfenden Ringversuchen wurde bei dieser Laborvergleichsuntersuchung nicht unter Vergleichsbedingungen gearbeitet, da Analysenmethoden nicht vorgeschrieben wurden. Die Berechnung von Z-Scores über die Daten der Amtlichen Methoden nach § 64 LFGB erscheint dennoch gerechtfertigt, wenn diese von einer nicht unerheblichen Anzahl von Laboratorien verwendet worden sind.

### 3.5.3 Zielstandardabweichung aus der robusten Standardabweichung

Obwohl sie von den Ergebnissen der jeweils vorliegenden Laborvergleichsuntersuchung nicht unabhängig ist, kann die robuste Standardabweichung der Laborergebnisse als Zielstandardabweichung angewendet werden, z.B. wenn eine Vergleichsstandardabweichung der vorgegebenen oder vorherrschenden Methode nicht bekannt und eine Zielstandardabweichung nach Horwitz nicht berechenbar ist. Sie kann zur vergleichenden Bewertung der Laborergebnisse in einer Laborvergleichsuntersuchung auch dann sinnvoll sein, wenn die Leistungsfähigkeit der Laboratorien durch die beiden anderen Möglichkeiten zur Wahl der Zielstandardabweichung nicht sinnvoll beschrieben werden kann. Die robuste Standardabweichung wird in der Regel unter Verwendung aller Laborergebnisse berechnet. Eine Zweitberechnung der robusten Standardabweichung nach Elimination von Ausreißern wird nicht durchgeführt.

### 3.6 Z-Score

Der Z-Score bewertet das Analyseergebnis des Laboratoriums. Er wird aus der Abweichung der Labormittelwerte vom Median und der Zielstandardabweichung ( $s_{Ziel}$ ) folgendermaßen berechnet:

$$Z = \frac{(m - M)}{s_{Ziel}}$$

mit:

Variable	Bezeichnung
Z	Wert des Z-Scores
m	Labormittelwert
M	Median oder Gesamtmittelwert
$s_{Ziel}$	1. Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ ) 2. Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen ( $s_R$ ) 3. Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A ( $s_{robust}$ )

Der Z-Score gibt somit wieder, um welches Vielfache der Zielstandardabweichung sich der Labormittelwert vom Median der berücksichtigten Ergebnisse unterscheidet.

Somit kann der Betrag des Z-Scores zur Beurteilung der Analysenergebnisse herangezogen werden:

Bereich	Bewertung
0 - 2	Die Analytik entspricht den Anforderungen
2 - 3	Die Analytik sollte überprüft werden
> 3	Die Analytik entspricht nicht den Anforderungen

Die Beurteilung über eine geeignete Vergleichsstandardabweichung einer im Ringversuch getesteten Methoden ist zu bevorzugen, da diese im Regelfall besser die Leistungsfähigkeit von Verfahren widerspiegelt als die Beurteilung über die allgemeinere, empirische Horwitzfunktion oder die robuste Standardabweichung nach Algorithmus A.

### 3.7 Hinweise zur Bewertung der Ergebnisse mittels Z-Score – Horrat-Wert

Die Bewertung der einzelnen Analysenergebnisse über den Z-Score bedarf, um als Basis sachlich korrekter Schlussfolgerungen dienen zu können, grundsätzlich der fachlich-kritischen Betrachtung. Hierbei ist insbesondere das Gesamtergebnis je Parameter über alle Laboratorien zu beachten.

Zur Objektivierung können Regeln herangezogen werden, die zunächst zur Bewertung methodenprüfender Ringversuche entwickelt wurden. So haben K. W. Boyer, W. Horwitz und R. Albert (*Analytical Chemistry* 57, 454-459 (1985)) im Rahmen ihrer Arbeiten über die Ergebnisse methodenprüfender Ringversuche neben der oben dargestellten Regel zur Berechnung der Vergleichsstreuung festgestellt, dass bei nur sehr wenigen akzeptierten Ringversuchsergebnissen der doppelte Betrag der nach der Horwitz-Formel berechneten Vergleichsstandardabweichung überschritten wurde. Aufgrund dieser Beobachtung wird der Quotient aus gefundener Vergleichsstandardabweichung und der nach Horwitz berechneten Standardabweichung als Horrat (Horwitz ratio)-Wert bezeichnet und zur Bewertung methodenprüfender Ringversuche herangezogen. Demzufolge wird ein Ringversuchsergebnis als zufriedenstellend bewertet, wenn nach Ausschluss von nicht mehr als 2/9 (entsprechend 22,2 %) der Laboratorien (W. Horwitz, *Pure & Applied Chemistry*, 67, 331-343 (1995)) ein Horrat-Wert von 2 nicht überschritten wird. Thompson und Lowthian (*Journal of AOAC International* 80, 676-679 (1997)) haben bei ihrer Überprüfung der Horwitz-Funktion festgestellt, dass in 95 % aller ausgewerteten Fälle der Horrat-Wert unter 1,5 zu erwarten ist. Auch Horwitz hat in einer jüngeren Publikation (W. Horwitz, P. Britton u. St. J. Chirtel, *J of AOAC International* 81, 1257-1265 (1998)) die Anwendung des HORRAT-Wertes von 1,5 für die Bewertung methodenprüfender Ringversuche empfohlen.

Für die Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung bedeutet dies, dass im allgemeinen die Eignung und Beherrschung der eingesetzten Untersuchungsmethoden angenommen werden darf, wenn nach Ausschluss von weniger als 22 % der Laborergebnisse der Quotient aus der Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung im Bereich zwischen 0,67 unter 1,5 bzw. ungünstigstenfalls im Bereich zwischen 0,5 und 2,0 liegt. Die Bewertung der erzielten Laborleistung durch die Z-Scores ist dann aussagekräftig.

In Übereinstimmung hiermit zeigt sich, dass die Horwitz-Funktion bzw. die Vergleichsstandardabweichung insbesondere im Bereich der Bestimmungsgrenzen von Methoden zu strenge Maßstäbe setzt, die in der Regel von den eingesetzten Methoden nicht erfüllt werden können. Im Bereich der Bestimmungsgrenze liegt die relative Standardabweichung je nach Ermittlungsverfahren im Bereich zwischen 10 und 20 %. Aus diesem Grund wird im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze die robuste Standardabweichung zur Bewertung der Laborergebnisse verwendet. Liegt diese unterhalb von 20 % des Medians, ist diese für die Beurteilung der Ergebnisdaten geeignet.

### 3.8 Tabellen der verwandten Methoden

Im Anschluss an die Ergebnistabellen werden die von den Teilnehmern eingesetzten Methoden aufgeführt, um allen einen Überblick über die in der Routine verwandten Methoden zu geben. Die Anzahl der Laboratorien, die die jeweilige Methode verwenden, ist in Spalte 3 aufgeführt. Bei der Auswertung wurden Angaben zur Modifikationen der angewandten geprüft. Die Modifikationen werden allerdings nur separat aufgeführt, wenn auf Grund der durchgeführten Modifikationen Abweichungen bei den Ergebnissen vermutet werden.

**Bitte beachten Sie, dass wir über diese Methoden nicht verfügen und somit keine Kopien an einzelne Teilnehmer weitergeben können. Aus Gründen der Anonymität geben wir auch nicht Adressen von Teilnehmern weiter, die die jeweilige Analysenmethode anwenden.**

### 3.9 Erläuterungen zu den Ergebnistabellen

Alle Ergebnistabellen sind gleich aufgebaut: Die Tabellen sind unterteilt in einen Datenbereich und einen Ergebnisbereich. Im Datenbereich sind alle Werte aufgeführt, die die einzelnen Laboratorien betreffen. Im Ergebnisbereich werden die aus allen Laborwerten berechneten statistischen Kennzahlen angegeben.

#### 3.9.1 Datenbereich

Labor:	Auswerte-Nummer des Laboratoriums
Messwert 1:	Messwert des 1. Analysenganges
Messwert 2:	Messwert des 2. Analysenganges
Mittelwert:	Mittelwert beider Analysengänge
Abweichung:	Abweichung des Labormittelwertes vom Median
Z-Score <sub>Horwitz</sub> <sup>2</sup> :	Z-Score nach Horwitz
Z-Score <sub>exp.</sub> <sup>2</sup> :	Z-Score berechnet über die experimentell ermittelte Vergleichsstandardabweichung
Z-Score <sub>robust.</sub> <sup>2</sup> :	Z-Score berechnet über die robuste Standardabweichung nach Algorithmus A
Verfahren:	Angewandte Analysenmethode - Hausmethoden werden mit "H" aufgeführt.
Hinweis:	Anmerkungen und/oder (*), falls das Labor bei Zweitberechnungen unberücksichtigt bleibt

#### 3.9.2 Ergebnisbereich

Gültige Werte:	Anzahl der Laboratorien, die diesen Parameter bearbeitet haben
Minimalwert:	kleinster mitgeteilter Analysenwert
Mittelwert:	Gesamtmittelwert
Median:	Median
VB (95 %):	VB <sub>95%</sub> : Vertrauensbereich des Mittelwertes (95 %-Konfidenzintervall)
Maximalwert:	größter mitgeteilter Analysenwert
Stabw:	Standardabweichung aus allen Analysenwerten
S <sub>Horwitz</sub> :	Zielstandardabweichung, berechnet nach Horwitz
s <sub>R</sub> :	Vergleichsstandardabweichung des Ringversuchs getesteten Verfahrens mit vergleichbarem Material
s <sub>robust.</sub> :	Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A
Horrat-Wert:	Horrat-Wert
Quotient	Quotient aus Standardabweichung und Vergleichsstandardabweichung des entsprechenden Verfahrens
(Stabw/s <sub>R</sub> ):	aus Ringversuchen mit vergleichbaren Materialien
Quotient	Quotient aus Standardabweichung und robuster Standardabweichung
(Stabw/s <sub>robust.</sub> ):	

### 3.10 Näheres zu einzelnen Parametern

Die in der Probe gezielt beeinflussten Parameter (Alkohol 38,3 %vol, Zuckerzusatz 17 g/L, Ethylcarbamatzusatz 0,8 mg/L) und die erzielten Ergebnisse stimmen gut überein.

Die Ergebnisse zeigen auf, dass die im Bearbeitungsumfang dieser Laborvergleichsuntersuchung enthaltenen Parameter mehrheitlich gut beherrscht werden. Vereinzelt gibt es aber auch Laboratorien mit auffällig abweichenden Ergebnissen.

Beim Alkohol weisen wiederum 4 Teilnehmer (20, 21, 23, 24) erhebliche Abweichungen auf. Die Ergebnisse zum Parameter „Relative Dichte 20 °C/20 °C sind allerdings nur bei Teilnehmer 21 unauffällig. Auch bei den flüchtigeren Gärungsbegleitstoffen sind die Ergebnisse der Teilnehmer 20 und 21 mehrfach stärker abweichend.

Unterbefunde könnten auf eventuelle Verluste (Undichtigkeiten?) bei einer durchgeführten Destillation hinweisen.

<sup>2</sup> Zusätzliche, zur Information durchgeführte z-Score-Berechnungen werden kursiv und mit heller Schrift dargestellt.

## 4 Erläuterungen zu den Graphiken

Alle abgedruckten Graphiken sind gleich aufgebaut. Zur Vermeidung von Lücken bei der Darstellung blieben Laboratorien, die keine Werte geliefert haben, bei der Erstellung der Graphiken generell unberücksichtigt.

Bei der ersten Graphik werden die Abweichungen der Laborwerte vom Median in aufsteigender Reihenfolge dargestellt. Der „0-Wert“ entspricht exakt dem Median. Bei gleichen Abweichungen wird das Labor mit der niederen Auswertenummer zuerst ausgegeben. Diese Graphik gibt einen Überblick zur Verteilung der Analysendaten. Hierzu wurde die Skalierung der Ordinate so gewählt, dass die Graphik übersichtlich bleibt. Dies bedeutet, dass starke Abweichungen nicht immer vollständig dargestellt sind.

Bei der zweiten Graphik wurden bei allen Parametern, die über die als geeignet angesehenen Zielstandardabweichungen berechneten Z-Scores der Laboratorien dargestellt. Der Wert „-1“ bedeutet, dass das Labor ein Ergebnis gemeldet hat, welches um den Wert der zur Beurteilung der Laborergebnisse verwendeten Zielstandardabweichung niedriger ist als der Median.

## 5 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

Alfred Schladerer GmbH; 79219 Staufen (Deutschland)  
 Amt für Verbraucherschutz, Chemische und Lebensmitteluntersuchung; 40468 Düsseldorf (Deutschland)  
 Bildungs- und Wissenschaftszentrum der Bundesfinanzverwaltung; 10409 Berlin (Deutschland)  
 Bildungs- und Wissenschaftszentrum der Bundesfinanzverwaltung; 22523 Hamburg (Deutschland)  
 Bildungs- und Wissenschaftszentrum der Bundesfinanzverwaltung; 50765 Köln (Deutschland)  
 Bildungs- und Wissenschaftszentrum der Bundesfinanzverwaltung; 85570 Markt Schwaben (Deutschland)  
 Bundesmonopolverwaltung für Branntwein; 63069 Offenbach/Main (Deutschland)  
 Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg; 79114 Freiburg (Deutschland)  
 Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe; 76187 Karlsruhe (Deutschland)  
 Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart, Dienstsitz Fellbach; 70736 Fellbach (Deutschland)  
 Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Westfalen; 58099 Hagen (Deutschland)  
 Eurofins Institut Dr. Rothe GmbH; 44227 Dortmund (Deutschland)  
 GfL Gesellschaft für Lebensmittel-Forschung mbH; 10787 Berlin (Deutschland)  
 Institut für Hygiene und Umwelt; 20539 Hamburg (Deutschland)  
 Landesamt für Verbraucherschutz Sachsen-Anhalt; 06112 Halle (Deutschland)  
 Landesamt für Verbraucherschutz; 66115 Saarbrücken (Deutschland)  
 Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Standort Wiesbaden; 65203 Wiesbaden (Deutschland)  
 Landeslabor Berlin-Brandenburg, Laborstandort Berlin; 10557 Berlin (Deutschland)  
 Landesuntersuchungsamt, Institut für Lebensmittelchemie u. Arzneimittelprüfung; 55129 Mainz (Deutschland)  
 Landesuntersuchungsamt für Chemie, Hygiene und Veterinärmedizin; 28217 Bremen (Deutschland)  
 Landesuntersuchungsanstalt für das Gesundheits- und Veterinärwesen Sachsen; 01099 Dresden (Deutschland)  
 Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH; 1220 Wien (Österreich)  
 Roner S.p.A. AG Brennereien; 39040 Tramin a.d.W. (Bozen) (Italien)  
 Santa Barbara Spirituosengesellschaft mbH; 02681 Wilthen (Deutschland)  
 SGS Institut Fresenius GmbH; 79108 Freiburg (Deutschland)  
 Thüringer Landesamt für Verbraucherschutz; 99947 Bad Langensalza (Deutschland)  
 Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin (VLB); 13353 Berlin (Deutschland)

## 6 Ergebnisse

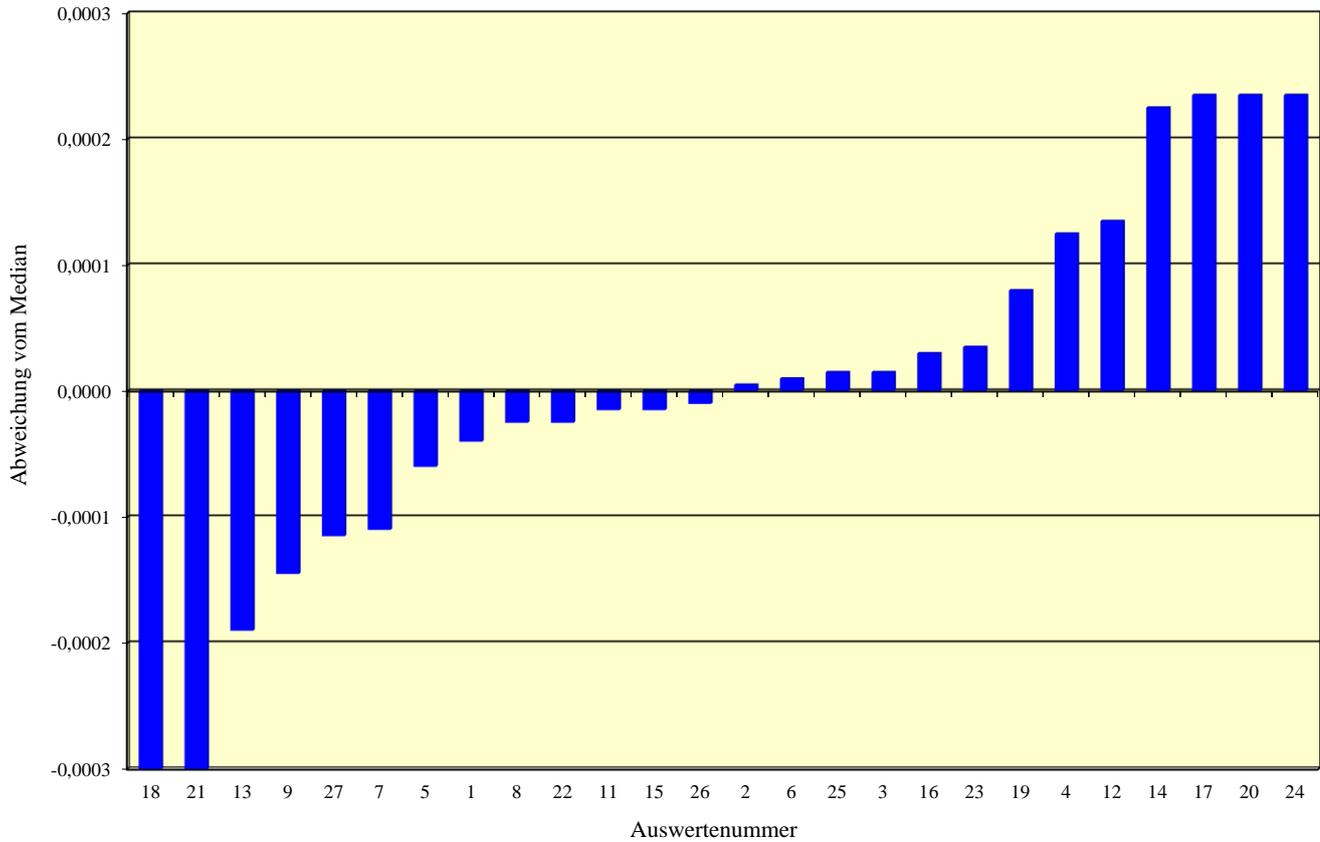
### 6.1 Relative Dichte 20 °C/20 °C

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score <sub>exp.</sub>	Verfahren	Hinweis
1	0,95383	0,95382	0,95383	-0,00004	-0,5	3	
2	0,95389	0,95385	0,95387	0,00001	0,1	4	
3	0,95389	0,95387	0,95388	0,00002	0,2	4	
4	0,95398	0,95400	0,95399	0,00013	1,5	6	
5	0,95380	0,95381	0,95381	-0,00006	-0,7	3	
6	0,95390	0,95385	0,95388	0,00001	0,1	3	
7	0,95377	0,95374	0,95376	-0,00011	-1,3	4	
8	0,95384	0,95384	0,95384	-0,00002	-0,3	3	
9	0,95372	0,95372	0,95372	-0,00014	-1,7	4	
10							
11	0,95390	0,95380	0,95385	-0,00001	-0,2	4	
12	0,95399	0,95401	0,95400	0,00013	1,6	4	
13	0,95367	0,95368	0,95368	-0,00019	-2,3	2	
14	0,95411	0,95407	0,95409	0,00023	2,7	3	
15	0,95385	0,95385	0,95385	-0,00001	-0,2	1	
16	0,95391	0,95388	0,95390	0,00003	0,4	10	
17	0,95400	0,95420	0,95410	0,00023	2,8	6	
18	0,94745	0,94745	0,94745	-0,00641	-76,1	3	(*)
19	0,95394	0,95395	0,95395	0,00008	0,9	10	
20	0,95420	0,95400	0,95410	0,00023	2,8	3	
21	0,95290	0,95280	0,95285	-0,00101	-12,0	4	(*)
22	0,95383	0,95385	0,95384	-0,00002	-0,3	10	
23	0,95400	0,95380	0,95390	0,00004	0,4	3	
24	0,95395	0,95425	0,95410	0,00023	2,8	1	
25	0,95388	0,95388	0,95388	0,00001	0,2	3	
26	0,95386	0,95385	0,95386	-0,00001	-0,1	12	
27	0,95370	0,95380	0,95375	-0,00011	-1,4	4	

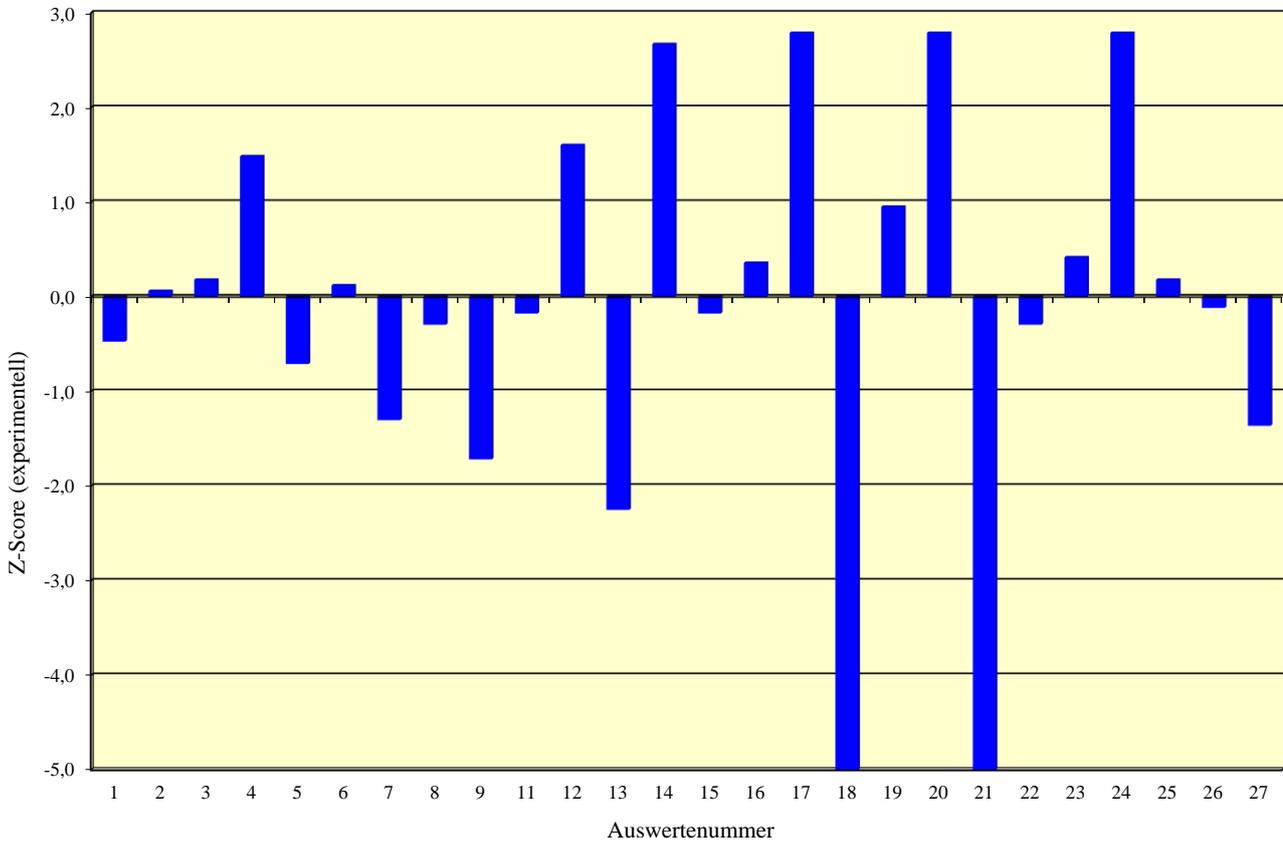
(\*) Zweitberechnungen ohne diese Daten – siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	26	24
Minimalwert:	0,94745	0,95367
Mittelwert:	0,95360	0,95389
Median:	0,95385	0,95387
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	0,000511	0,000055
Maximalwert:	0,95425	0,95425
Stabw (Standardabweichung):	0,001265	0,00013
$s_R$ (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. L 37.00-1):	0,000084	0,000084
Quotient (Stabw/ $s_R$ ):	15,0	1,5

Relative Dichte 20 °C/20 °C



Relative Dichte 20 °C/20 °C



## 6.2 Alkohol [% vol]

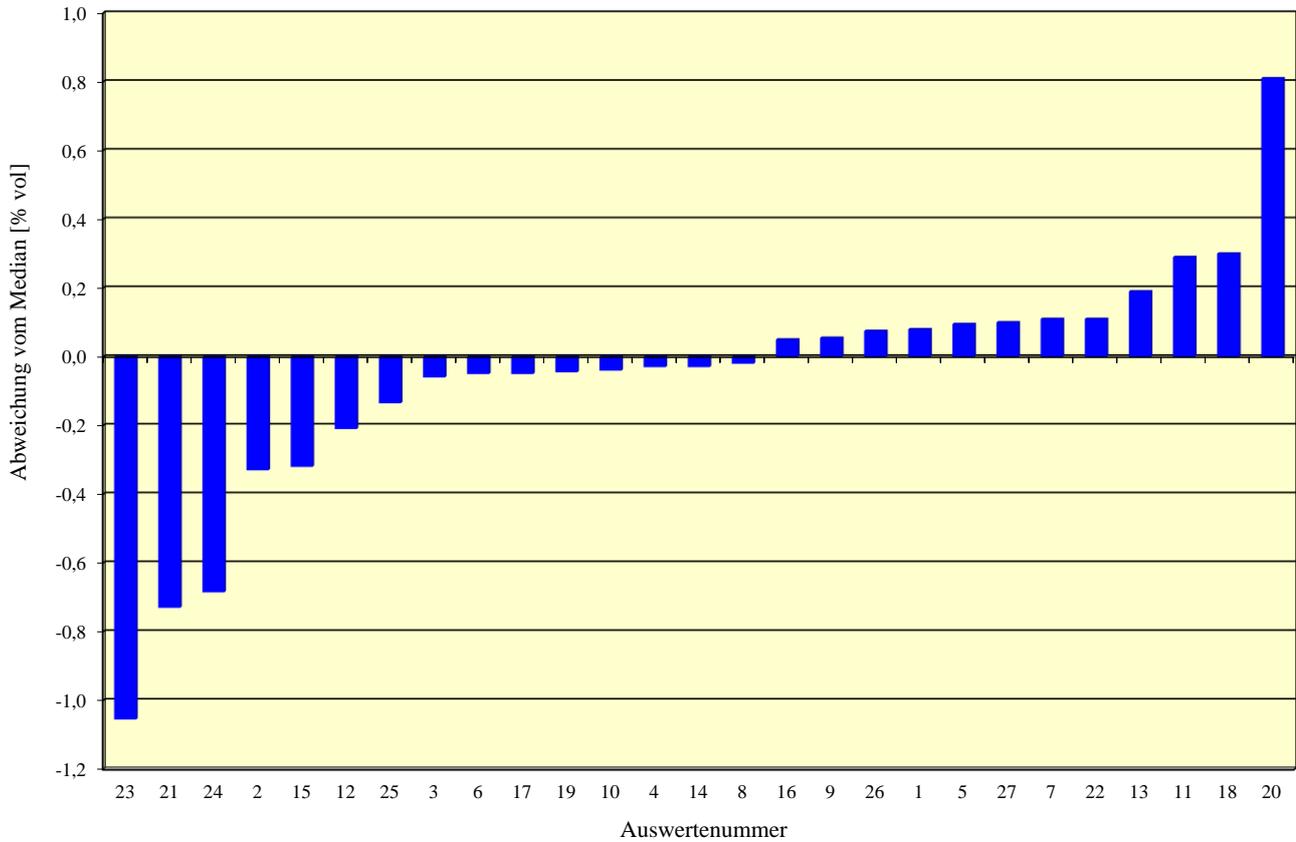
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score <sub>Gesetz</sub>	Z-Score <sub>exp.</sub>	Verfahren	Hinweis
1	41,21	41,15	41,18	0,08	0,8	0,7	9	
2	40,77	40,77	40,77	-0,33	-3,3	-2,9	4	
3	41,04	41,04	41,04	-0,06	-0,6	-0,5	14	
4	41,07	41,07	41,07	-0,03	-0,3	-0,3	2	
5	41,21	41,18	41,20	0,09	0,9	0,8	11	
6	41,00	41,10	41,05	-0,05	-0,5	-0,4	11	
7	41,23	41,19	41,21	0,11	1,1	1,0	10	
8	41,10	41,06	41,08	-0,02	-0,2	-0,2	5	
9	41,11	41,20	41,16	0,05	0,5	0,5	1	
10	41,08	41,04	41,06	-0,04	-0,4	-0,4	6	
11	41,39	41,39	41,39	0,29	2,9	2,6	2	
12	40,91	40,87	40,89	-0,21	-2,1	-1,9	19	
13	41,32	41,26	41,29	0,19	1,9	1,7	2	
14	41,06	41,08	41,07	-0,03	-0,3	-0,3	5	
15	40,76	40,80	40,78	-0,32	-3,2	-2,8	5	
16	41,20	41,10	41,15	0,05	0,5	0,4	5	
17	41,20	40,90	41,05	-0,05	-0,5	-0,4	2	
18	41,40	41,40	41,40	0,30	3,0	2,7	9	
19	41,06	41,05	41,06	-0,05	-0,5	-0,4	6	
20	41,88	41,94	41,91	0,81	8,1	7,2	15	(*)
21	40,34	40,40	40,37	-0,73	-7,3	-6,5	1	(*)
22	41,22	41,20	41,21	0,11	1,1	1,0	5	
23	39,98	40,11	40,05	-1,06	-10,6	-9,3	2	(*)
24	40,54	40,29	40,42	-0,69	-6,9	-6,1	1	(*)
25	40,92	41,01	40,97	-0,13	-1,3	-1,2	5	
26	41,21	41,14	41,18	0,07	0,7	0,7	20	
27	41,20	41,20	41,20	0,10	1,0	0,9	16	

(\*) Zweitberechnungen ohne diese Daten – siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13  
Zur Information aufgeführte Bewertungen sind kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

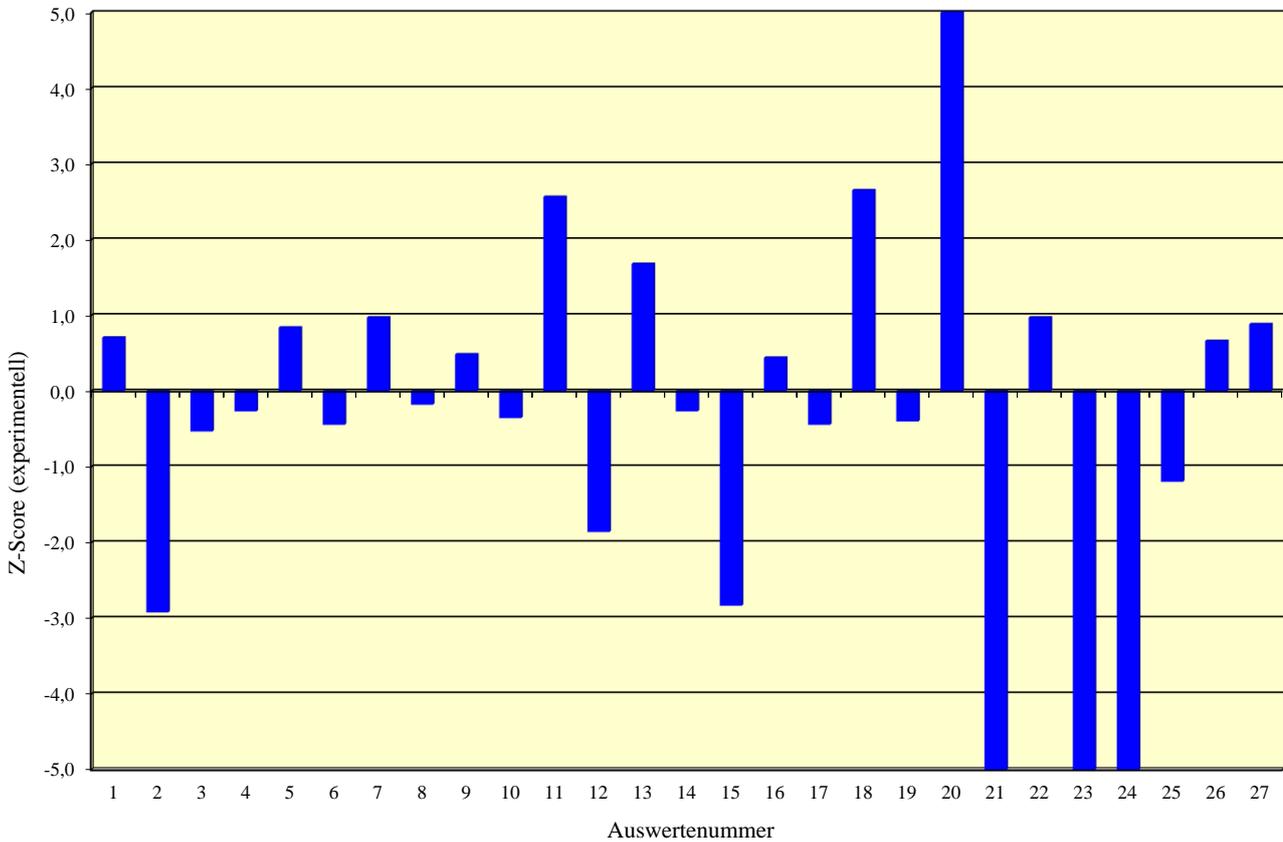
Z-Score<sub>Gesetz</sub>: Alkohol muss laut Gesetz auf  $\pm 0,3$  % vol genau angegeben werden. Daher wurde eine informative Beurteilung der Daten mit 0,1 % vol als Zielstandardabweichung durchgeführt. Ein Betrag des z-Score<sub>Gesetz</sub> über 3,0 entspricht die Analytik nicht den gesetzlichen Anforderungen.

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	27	23
Minimalwert:	39,98	40,76
Mittelwert:	41,04	41,11
Median:	41,09	41,10
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	0,14	0,07
Maximalwert:	41,94	41,40
Stabw (Standardabweichung):	0,353	0,163
Gesetzesvorgabe (Abweichung maximal 0,3 % vol):	0,100	0,100
s <sub>R</sub> (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. L 37.00-1):	0,113	0,113
Stabw/Gesetzesvorgabe:	3,5	1,6
Quotient (Stabw/s <sub>R</sub> ):	3,1	1,4

Alkohol



Alkohol



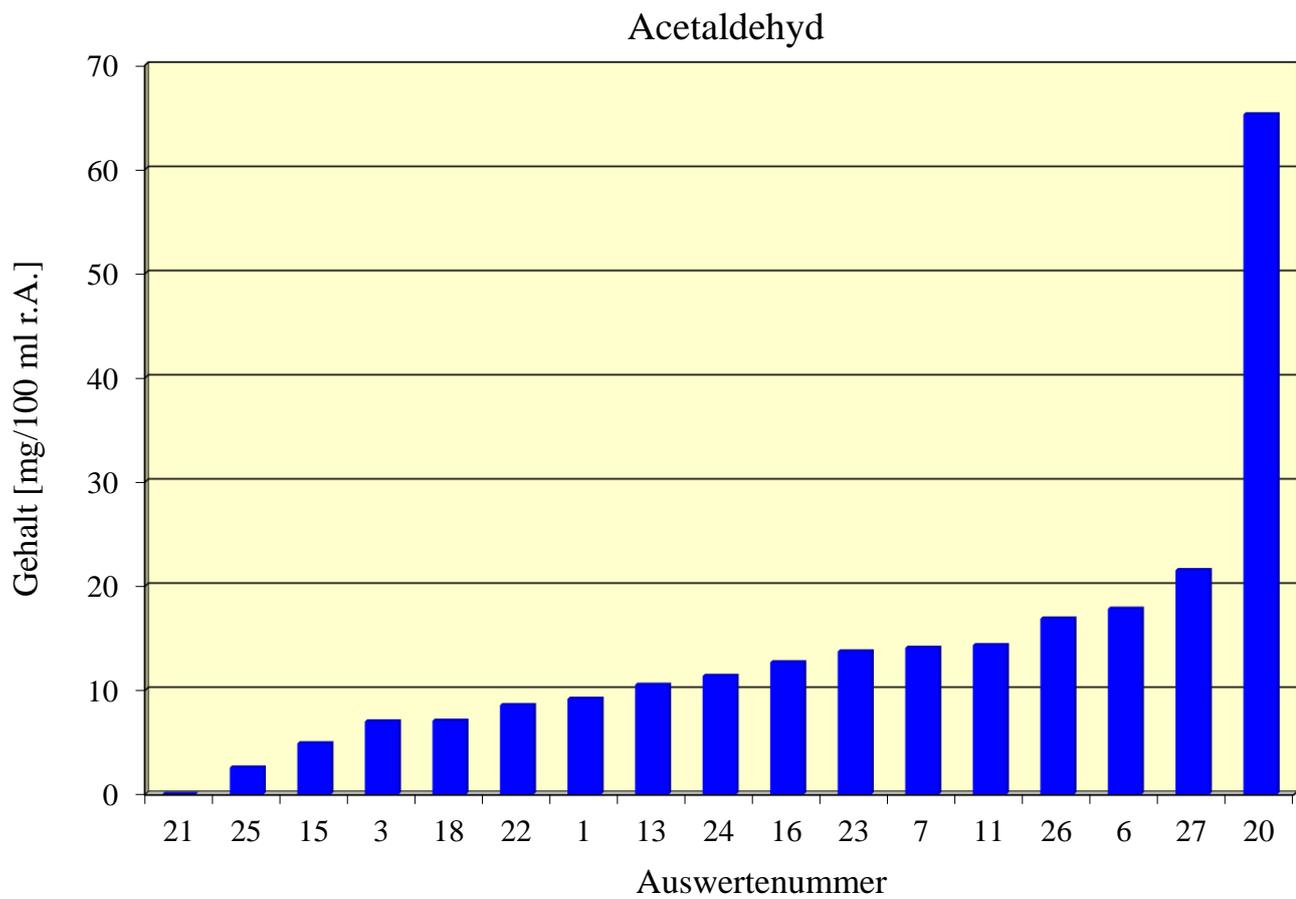
### 6.3 Acetaldehyd [mg/100 ml reiner Alkohol]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score <sub>Horwitz</sub>	Z-Score <sub>robust</sub>	Verfahren	Hinweis
1	10,60	7,70	9,15	-2,20	-2,5	-1,0	7	
2							5	
3	6,96	7,00	6,98	-4,37	-4,9	-1,9	13	
4							4	
5							4	
6	17,10	18,50	17,80	6,45	7,2	2,8	4	
7	14,50	13,60	14,05	2,70	3,0	1,2	4	
8								
9							1	
10							4	
11	14,50	14,10	14,30	2,95	3,3	1,3	4	
12								
13	10,10	10,90	10,50	-0,85	-1,0	-0,4	1	
14								
15	4,87	4,89	4,88	-6,47	-7,3	-2,9	3	
16	12,90	12,40	12,65	1,30	1,5	0,6	4	
17							4	
18	6,04	8,05	7,05	-4,31	-4,8	-1,9		
19							2	
20	66,50	64,00	65,25	53,90	60,5	23,7	8	(*)
21	0,00	0,00	0,00	-11,35	-12,7	-5,0	3	(*)
22	8,48	8,61	8,55	-2,81	-3,1	-1,2	1	
23	14,00	13,40	13,70	2,35	2,6	1,0	3	
24	11,40	11,30	11,35	0,00	0,0	0,0	1	
25	2,64	2,47	2,56	-8,80	-9,9	-3,9	1	(*)
26	17,40	16,30	16,85	5,50	6,2	2,4	5	
27	21,00	22,00	21,50	10,15	11,4	4,5	9	(*)

(\*) Zweitberechnungen ohne diese Daten – siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13  
Zur Information aufgeführte Bewertungen sind kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

Der Gehalt von Acetaldehyd im Probenmaterial liegt im unteren Arbeitsbereich der verwendeten Verfahren. Die Zielstandardabweichung nach Horwitz ist in diesem Bereich ungeeignet als Vergleichsstandardabweichung. Aus diesem Grund wurde die robuste Standardabweichung berechnet. Diese beträgt 4,49 (40 % des Medians) und ist somit viel zu groß. Eine Beurteilung der Laborergebnisse ist daher nicht möglich (siehe hierzu Kapitel 3.7 auf Seite 12).

Ergebnisse	alle Daten
Gültige Werte:	17
Minimalwert:	0,00
Mittelwert:	13,95
Median:	11,35
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	7,265
Maximalwert:	66,50
Stabw (Standardabweichung):	14,1
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,891
$s_{\text{robust}}$ (Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A)	4,49
Horrat-Wert:	15,9
Quotient ( $\text{Stabw}/s_{\text{robust}}$ )	3,1



#### 6.4 Butan-1-ol [mg/100 ml reiner Alkohol]

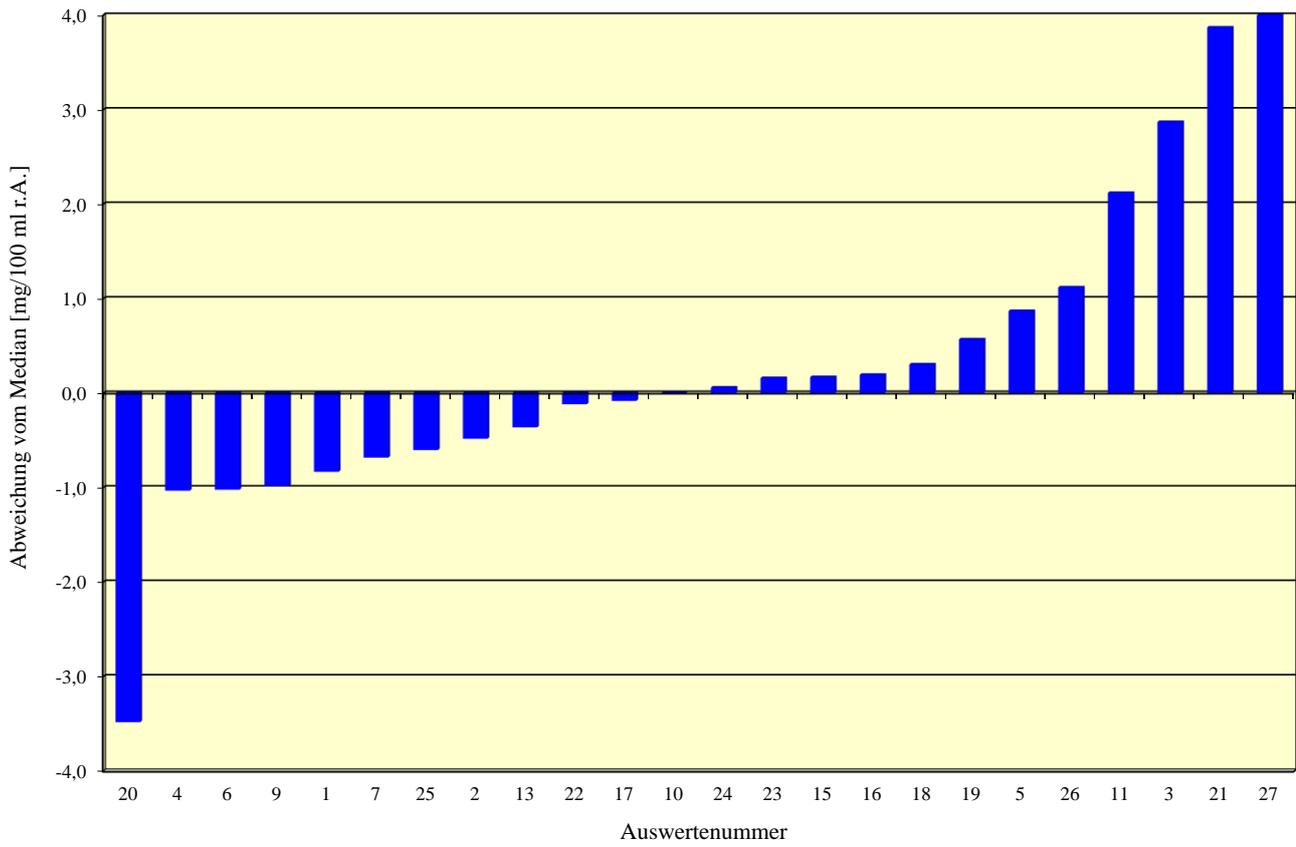
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	<i>Z-Score<sub>Horwitz</sub></i>	<i>Z-Score<sub>robust</sub></i>	Verfahren	Hinweis
1	7,3	7,3	7,30	-0,83	<i>-1,2</i>	<i>-0,9</i>	7	
2	7,8	7,5	7,65	-0,48	<i>-0,7</i>	<i>-0,5</i>	5	
3	10,2	11,8	11,00	2,87	<i>4,3</i>	<i>3,0</i>	13	
4	7,1	7,1	7,10	-1,03	<i>-1,5</i>	<i>-1,1</i>	4	
5	9,0	9,0	9,00	0,87	<i>1,3</i>	<i>0,9</i>	4	
6	7,0	7,2	7,11	-1,02	<i>-1,5</i>	<i>-1,1</i>	4	
7	7,5	7,4	7,45	-0,68	<i>-1,0</i>	<i>-0,7</i>	4	
8								
9	7,2	7,2	7,15	-0,98	<i>-1,5</i>	<i>-1,0</i>	1	
10	8,2	8,1	8,13	0,00	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>	4	
11	10,2	10,3	10,25	2,12	<i>3,2</i>	<i>2,2</i>	4	
12								
13	7,6	7,9	7,77	-0,36	<i>-0,5</i>	<i>-0,4</i>	1	
14								
15	8,3	8,3	8,30	0,17	<i>0,3</i>	<i>0,2</i>	3	
16	8,2	8,5	8,33	0,20	<i>0,3</i>	<i>0,2</i>	4	
17	8,0	8,1	8,05	-0,08	<i>-0,1</i>	<i>-0,1</i>	4	
18	8,4	8,5	8,44	0,31	<i>0,5</i>	<i>0,3</i>		
19	8,8	8,6	8,70	0,57	<i>0,8</i>	<i>0,6</i>	2	
20	4,4	4,9	4,65	-3,48	<i>-5,2</i>	<i>-3,6</i>	8	
21	12,0	12,0	12,00	3,87	<i>5,8</i>	<i>4,0</i>	3	
22	8,0	8,0	8,02	-0,11	<i>-0,2</i>	<i>-0,1</i>	1	
23	8,2	8,4	8,29	0,16	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	3	
24	8,2	8,2	8,19	0,06	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	1	
25	7,6	7,5	7,53	-0,60	<i>-0,9</i>	<i>-0,6</i>	1	
26	9,4	9,1	9,25	1,12	<i>1,7</i>	<i>1,2</i>	5	
27	19,0	20,0	19,50	11,37	<i>16,9</i>	<i>11,8</i>	9	(*)

(\*) Zweitberechnungen ohne diese Daten – siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13  
Zur Information aufgeführte Bewertungen sind kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

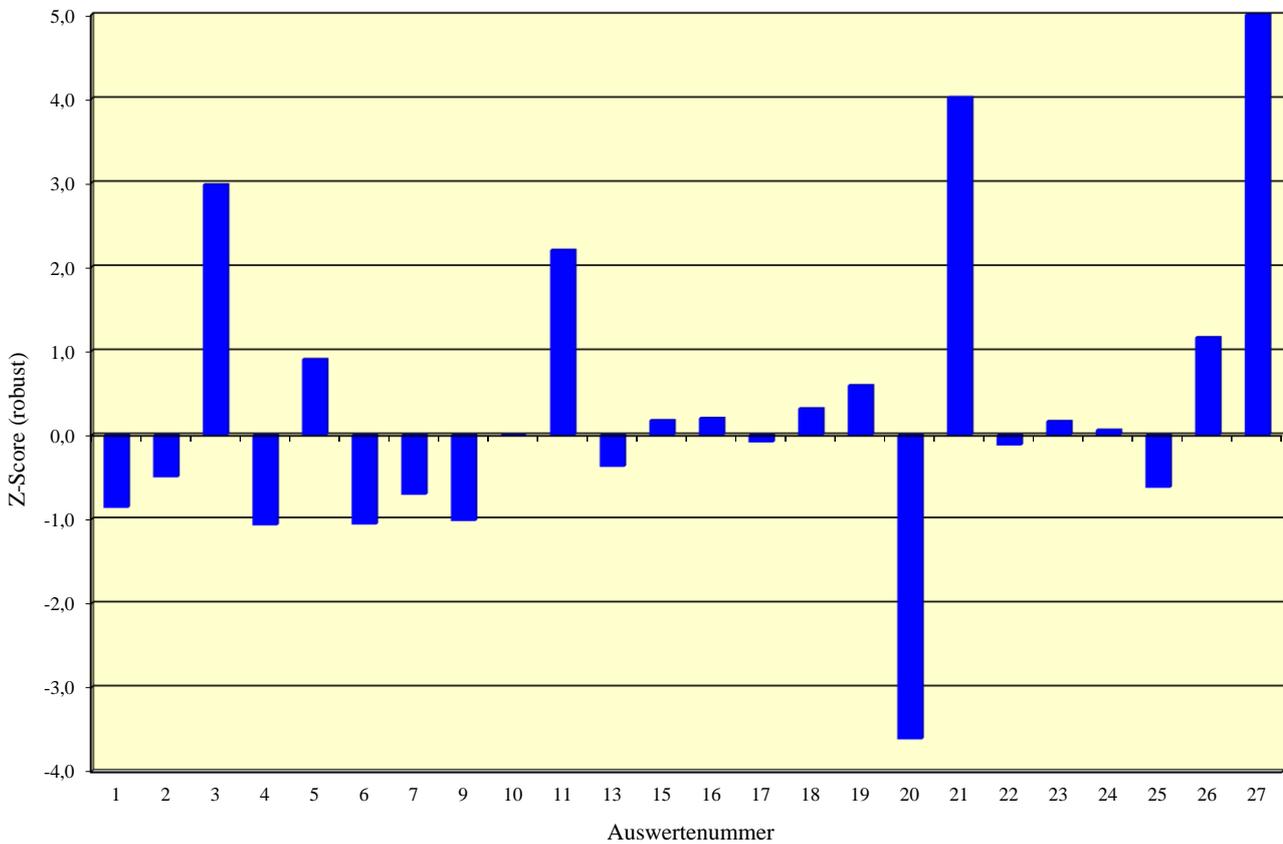
Der Gehalt von Butan-ol-1 im Probenmaterial liegt im unteren Arbeitsbereich der verwendeten Verfahren. Die Zielstandardabweichung nach Horwitz ist nicht geeignet als Vergleichsstandardabweichung. Daher wird die 50 % größere robuste Standardabweichung berechnet aus allen Ergebnisdaten zur Beurteilung verwendet.

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	24	23
Minimalwert:	4,40	4,40
Mittelwert:	8,71	8,25
Median:	8,16	8,13
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	1,13	0,63
Maximalwert:	20,0	12,0
Stabw (Standardabweichung):	2,69	1,46
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,673	0,671
$s_{\text{robust}}$ (Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A)	0,963	0,963
Horrat-Wert:	4,0	2,2
Quotient ( $\text{Stabw}/s_{\text{robust}}$ )	2,8	1,5

Butan-1-ol



Butan-1-ol



## 6.5 Essigsäureethylester [mg/100 ml reiner Alkohol]

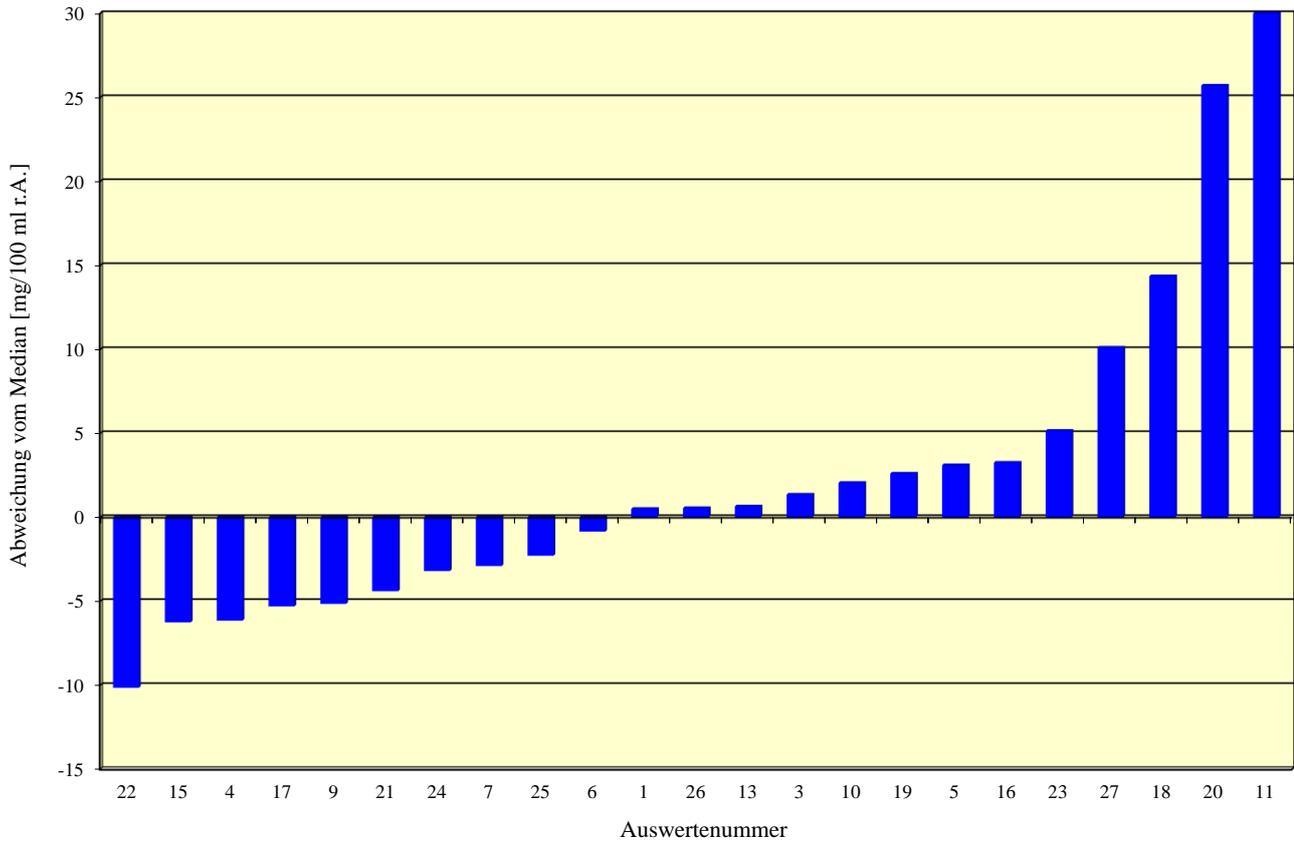
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score <sub>Horwitz</sub>	Z-Score <sub>robust</sub>	Verfahren	Hinweis
1	68,9	74,9	71,90	0,50	0,1	0,1	7	
2							5	
3	72,0	73,5	72,75	1,35	0,3	0,2	13	
4	70,3	60,2	65,25	-6,15	-1,4	-0,9	4	
5	75,0	74,0	74,50	3,10	0,7	0,5	4	
6	69,6	71,5	70,55	-0,85	-0,2	-0,1	4	
7	71,2	65,8	68,50	-2,90	-0,7	-0,4	4	
8								
9	66,2	66,3	66,25	-5,15	-1,2	-0,8	1	
10	73,6	73,3	73,45	2,05	0,5	0,3	4	
11	102,7	101,7	102,20	30,80	7,2	4,6	4	(*)
12								
13	71,3	72,8	72,05	0,65	0,2	0,1	1	
14								
15	65,4	64,9	65,15	-6,25	-1,5	-0,9	3	
16	75,0	74,3	74,65	3,25	0,8	0,5	4	
17	65,2	67,0	66,10	-5,30	-1,2	-0,8	4	
18	85,3	86,2	85,75	14,35	3,4	2,2		
19	74,0	74,0	74,00	2,60	0,6	0,4	2	
20	98,1	96,1	97,10	25,70	6,0	3,9	8	(*)
21	67,0	67,0	67,00	-4,40	-1,0	-0,7	3	
22	62,2	60,3	61,26	-10,15	-2,4	-1,5	1	
23	76,6	76,5	76,55	5,15	1,2	0,8	3	
24	67,9	68,5	68,20	-3,20	-0,8	-0,5	1	
25	69,0	69,2	69,12	-2,29	-0,5	-0,3	1	
26	71,7	72,2	71,95	0,55	0,1	0,1	5	
27	80,0	83,0	81,50	10,10	2,4	1,5	9	

(\*) Zweitberechnungen ohne diese Daten – siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13  
Zur Information aufgeführte Bewertungen sind kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

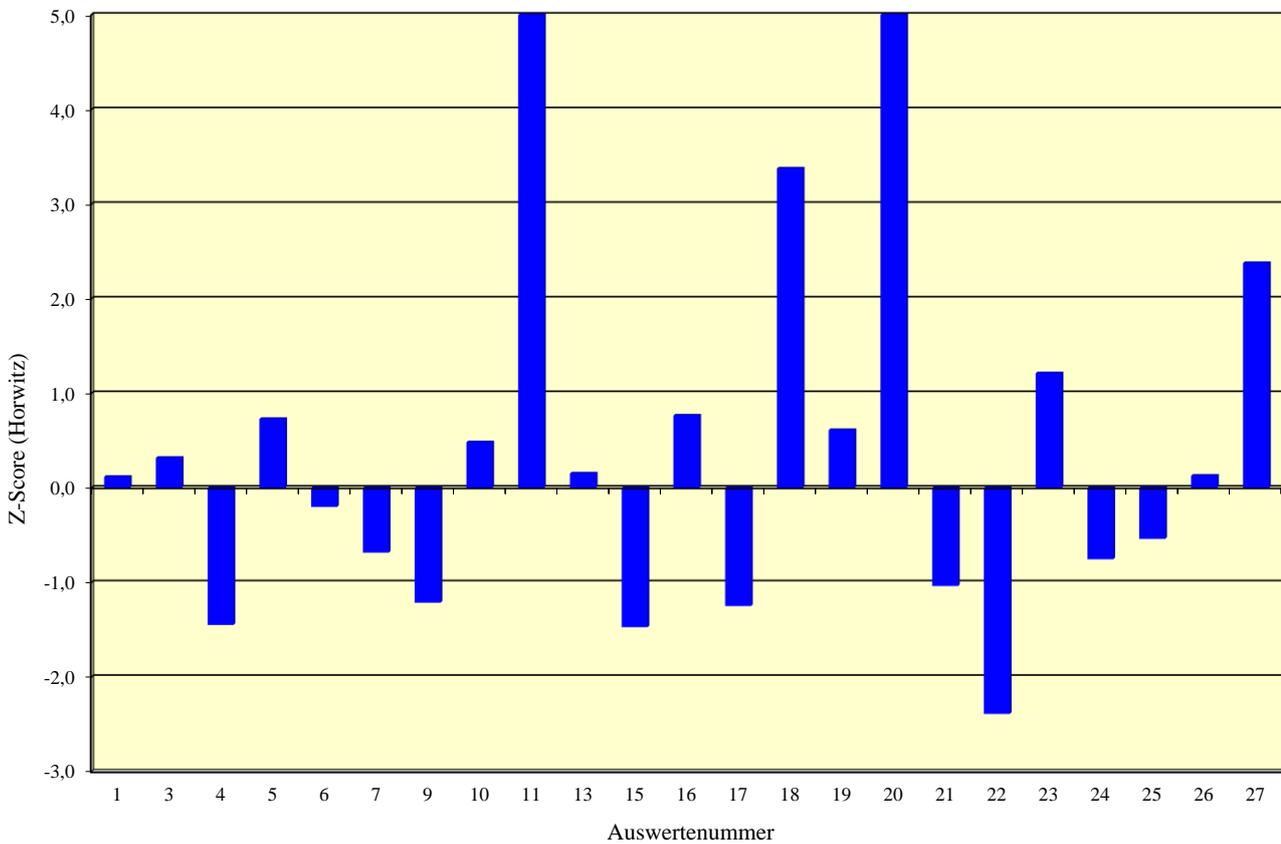
Bei Ethylacetat (und auch bei Milchsäureethylester) handelt es sich um einen leicht flüchtigen Parameter, bei welchem regelmäßig bei mit Spirituosen durchgeführten Laborvergleichsuntersuchungen erhöhte Streuungen zwischen den Laboratorien beobachtet werden. Eine mögliche Ursache hierfür könnten Verluste bei der Probenvorbereitung sein.

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	23	21
Minimalwert:	60,2	60,2
Mittelwert:	73,7	71,3
Median:	71,9	71,4
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	4,3	2,7
Maximalwert:	102,7	86,2
Stabw (Standardabweichung):	9,85	5,82
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	4,27	4,25
$s_{\text{robust}}$ (Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A)	6,63	
Horrat-Wert:	2,3	1,4
Quotient (Stabw/ $s_{\text{robust}}$ )	1,5	0,88

### Essigsäureethylester



### Essigsäureethylester



## 6.6 Isoamylalkohole (Summe aus 2- und 3- Methylbutan-1-ol) [mg/100 ml reiner Alkohol]

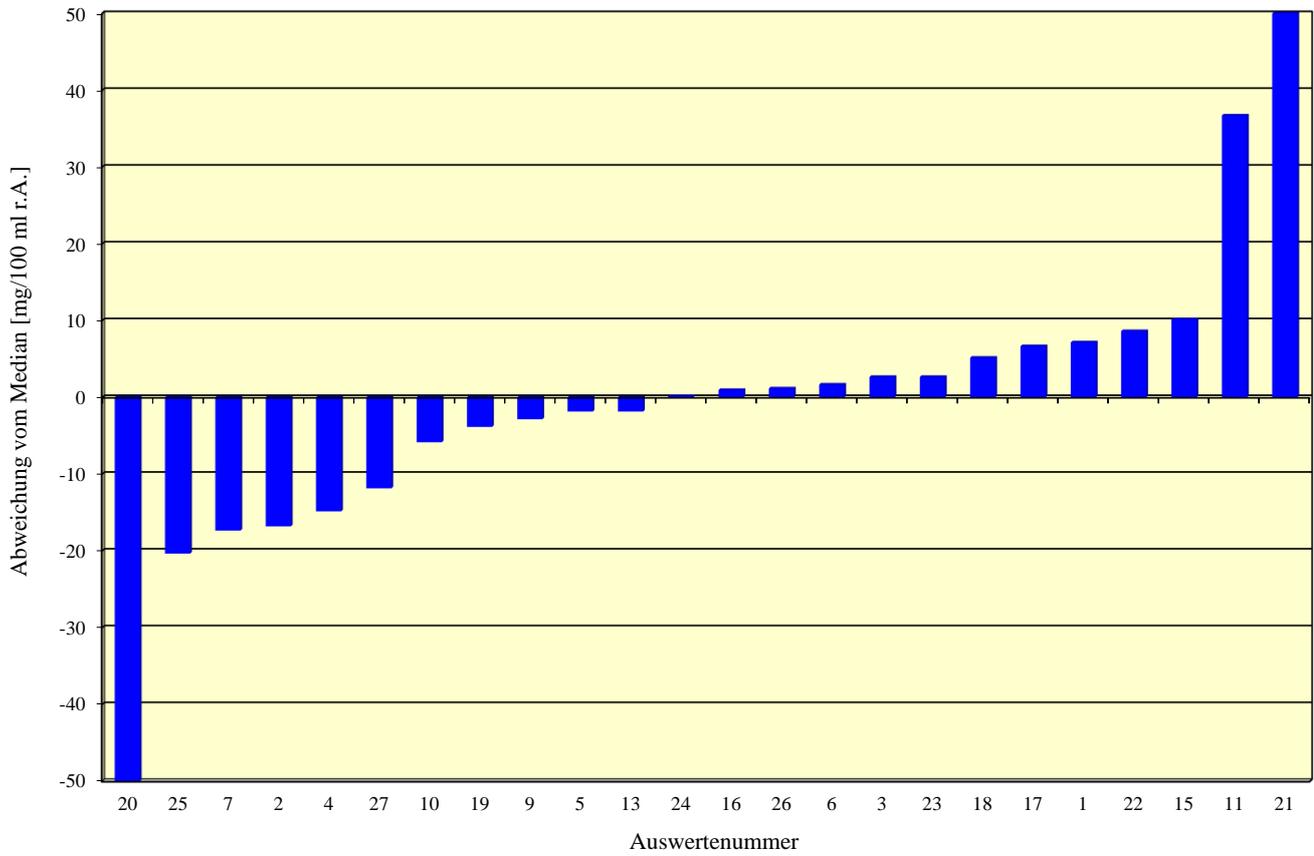
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score <sub>Horwitz</sub>	Z-Score <sub>robust</sub>	Verfahren	Hinweis
1	192	191	191,5	7,2	0,8	0,7	7	
2	167,6	167,5	167,6	-16,8	-1,8	-1,6	5	
3	187	187	187,0	2,7	0,3	0,3	13	
4	170	169	169,5	-14,9	-1,6	-1,4	4	
5	183	182	182,5	-1,8	-0,2	-0,2	4	
6	183	189	186,0	1,7	0,2	0,2	4	
7	170	164	167,0	-17,4	-1,8	-1,7	4	
8								
9	181	182	181,5	-2,8	-0,3	-0,3	1	
10	178	179	178,5	-5,8	-0,6	-0,6	4	
11	222,3	219,8	221,1	36,7	3,9	3,5	4	
12								
13	183	182	182,5	-1,8	-0,2	-0,2	1	
14								
15	195	194	194,5	10,2	1,1	1,0	3	
16	184,7	185,9	185,3	1,0	0,1	0,1	4	
17	190	192	191,0	6,7	0,7	0,6	4	
18	189	190	189,5	5,2	0,5	0,5		
19	180	181	180,5	-3,8	-0,4	-0,4	2	
20	97,6	103,0	100,3	-84,1	-8,8	-8,1	8	(*)
21	278	278	278,0	93,7	9,8	9,0	3	(*)
22	192,1	193,8	193,0	8,6	0,9	0,8	1	
23	189	185	187,0	2,7	0,3	0,3	3	
24	185	184	184,5	0,2	0,0	0,0	1	
25	164	164	164,0	-20,4	-2,1	-2,0	1	
26	186	185	185,5	1,2	0,1	0,1	5	
27	170	175	172,5	-11,9	-1,2	-1,1	9	

(\*) Zweitberechnungen ohne diese Daten – siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13  
Zur Information aufgeführte Bewertungen sind kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

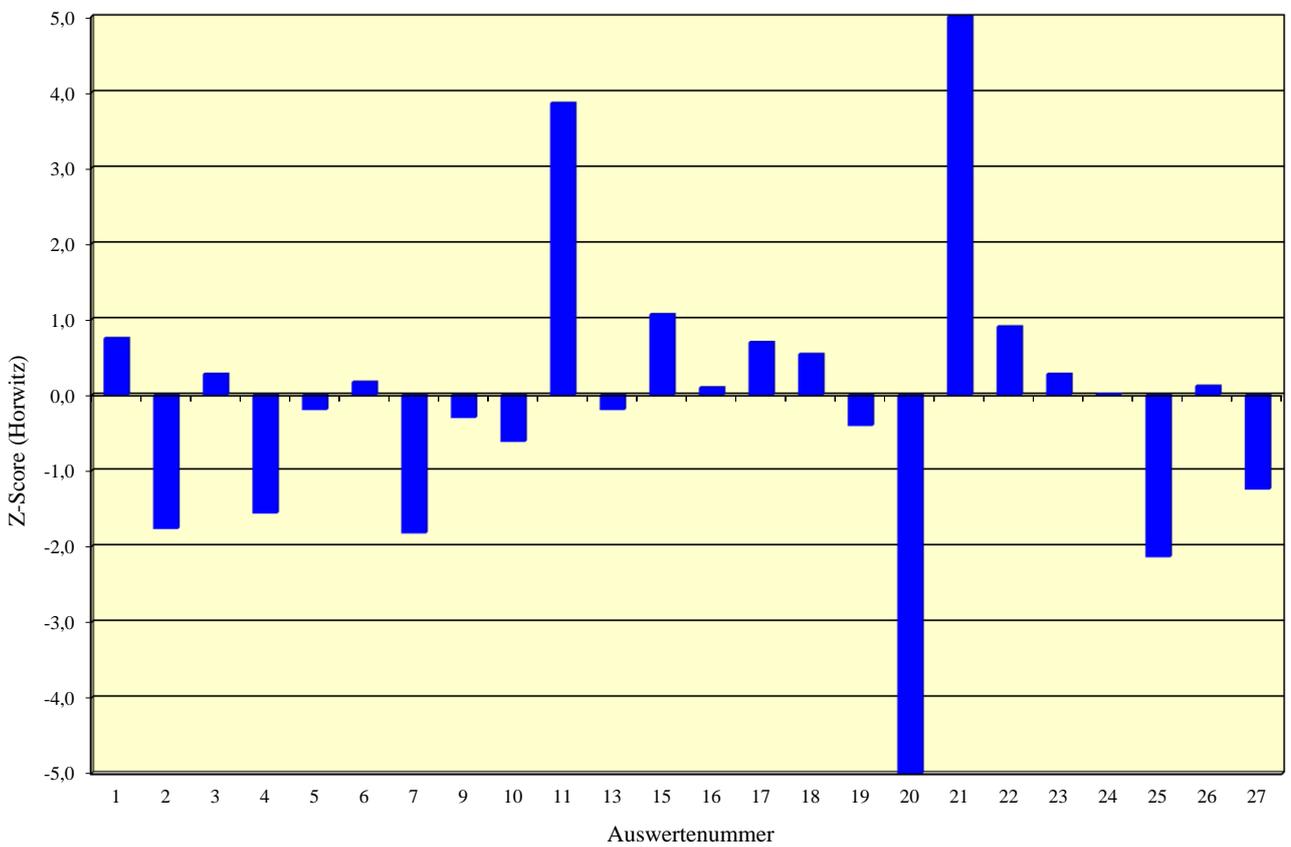
Die zur Kontrolle berechnete robuste Standardabweichung belegt, dass die Zielstandardabweichung nach Horwitz für die Beurteilung der Ergebnisse geeignet ist.

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	24	22
Minimalwert:	97,6	164
Mittelwert:	184,2	183,7
Median:	184,4	184,4
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	12,0	5,3
Maximalwert:	278	222
Stabw (Standardabweichung):	28,4	12,03
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	9,51	9,51
s <sub>robust</sub> (Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A)	10,37	
Horrat-Wert:	3,0	1,3
Quotient (Stabw/s <sub>robust</sub> )	2,7	1,2

Isoamylalkohole



Isoamylalkohole



## 6.7 Isobutanol (2-Methylpropan-1-ol) [mg/100 ml reiner Alkohol]

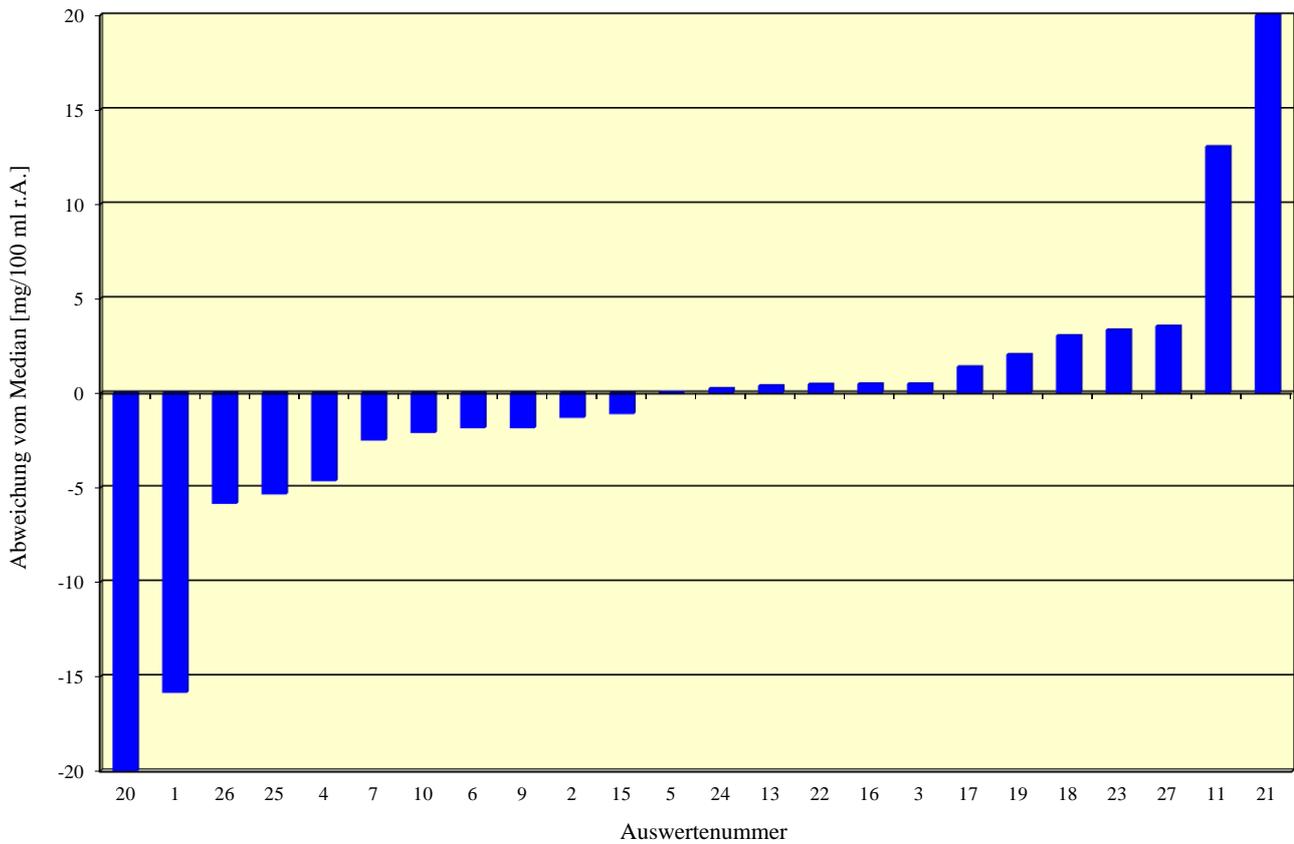
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score <sub>Horwitz</sub>	Z-Score <sub>robust</sub>	Verfahren	Hinweis
1	56,0	56,2	56,10	-15,85	-3,7	-4,7	7	
2	70,7	70,6	70,65	-1,30	-0,3	-0,4	5	
3	72,2	72,7	72,45	0,50	0,1	0,1	13	
4	67,6	67,0	67,30	-4,65	-1,1	-1,4	4	
5	72,0	72,0	72,00	0,05	0,0	0,0	4	
6	69,0	71,2	70,10	-1,85	-0,4	-0,5	4	
7	69,1	69,8	69,45	-2,50	-0,6	-0,7	4	
8								
9	70,0	70,2	70,10	-1,85	-0,4	-0,5	1	
10	69,7	70,0	69,85	-2,10	-0,5	-0,6	4	
11	85,6	84,4	85,00	13,05	3,1	3,8	4	
12								
13	72,7	72,0	72,35	0,40	0,1	0,1	1	
14								
15	70,9	70,8	70,85	-1,10	-0,3	-0,3	3	
16	72,1	72,8	72,45	0,50	0,1	0,1	4	
17	73,1	73,6	73,35	1,40	0,3	0,4	4	
18	74,8	75,2	75,00	3,05	0,7	0,9		
19	74,0	74,0	74,00	2,05	0,5	0,6	2	
20	33,7	36,0	34,85	-37,10	-8,7	-10,9	8	(*)
21	106	106	106,0	34,05	8,0	10,0	3	(*)
22	71,7	73,2	72,43	0,48	0,1	0,1	1	
23	76,0	74,6	75,30	3,35	0,8	1,0	3	
24	71,9	72,5	72,20	0,25	0,1	0,1	1	
25	66,6	66,6	66,60	-5,35	-1,3	-1,6	1	
26	66,1	66,1	66,10	-5,85	-1,4	-1,7	5	
27	75,0	76,0	75,50	3,55	0,8	1,0	9	

(\*) Zweitberechnungen ohne diese Daten – siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13  
Zur Information aufgeführte Bewertungen sind kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

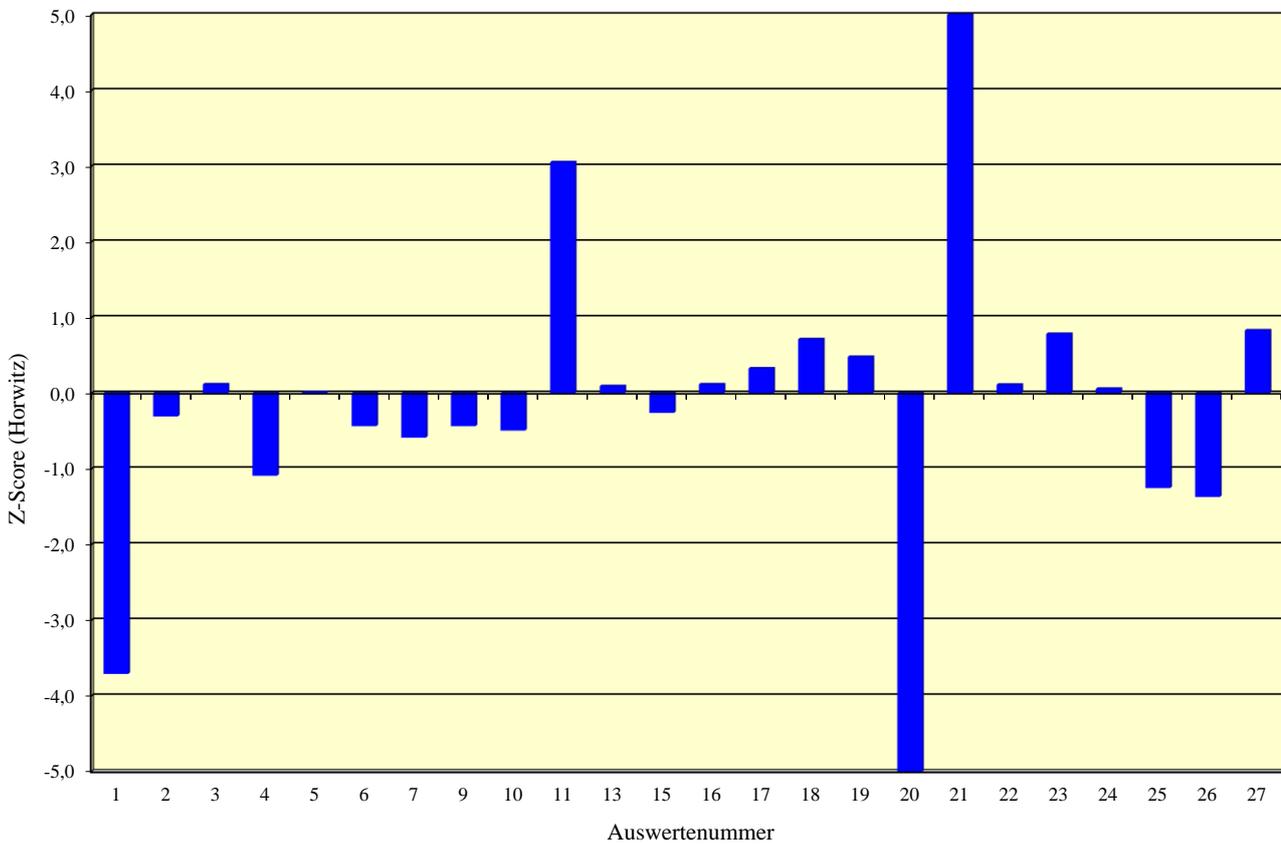
Die zur Kontrolle berechnete robuste Standardabweichung belegt, dass die Zielstandardabweichung nach Horwitz für die Beurteilung der Ergebnisse geeignet ist.

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	24	22
Minimalwert:	33,7	56,0
Mittelwert:	71,2	71,3
Median:	72,0	72,0
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	4,8	2,27
Maximalwert:	106	85,6
Stabw (Standardabweichung):	11,48	5,11
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	4,28	4,28
$s_{\text{robust}}$ (Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A)	3,40	
Horrat-Wert:	2,7	1,2
Quotient (Stabw/ $s_{\text{robust}}$ )	3,4	1,5

Isobutanol



Isobutanol



## 6.8 Methanol [mg/100 ml reiner Alkohol]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score <sub>Horwitz</sub>	Z-Score <sub>robust</sub>	Verfahren	Hinweis
1	872	863	867,5	90,3	2,8	1,2	7	
2	768,4	816,0	792,2	15,0	0,5	0,2	5	
3	808	797	802,5	25,3	0,8	0,3	13	
4	717	687	702,0	-75,2	-2,3	-1,0	4	
5	786	782	784,0	6,8	0,2	0,1	4	
6	602	622	612,0	-165,2	-5,1	-2,2	4	(*)
7	796	783	789,5	12,3	0,4	0,2	4	
8								
9	735	737	736,0	-41,2	-1,3	-0,5	1	
10	742	759	750,5	-26,7	-0,8	-0,4	4	
11	942,1	940,0	941,1	163,9	5,1	2,2	4	(*)
12								
13	817	818	817,5	40,3	1,2	0,5	1	
14								
15	822	821	821,5	44,3	1,4	0,6	3	
16	776,4	786,9	781,7	4,4	0,1	0,1	4	
17	771	769	770,0	-7,2	-0,2	-0,1	4	
18	840	846	843,0	65,8	2,0	0,9		
19	822	845	833,5	56,3	1,7	0,7	2	
20	655	666	660,5	-116,7	-3,6	-1,6	8	
21	553	553	553,0	-224,2	-6,9	-3,0	3	(*)
22	764,2	746,4	755,3	-21,9	-0,7	-0,3	1	
23	818	829	823,5	46,3	1,4	0,6	3	
24	754	761	757,5	-19,7	-0,6	-0,3	1	
25	726	725	725,5	-51,7	-1,6	-0,7	1	
26	778	760	769,0	-8,2	-0,3	-0,1	5	
27	650	660	655,0	-122,2	-3,8	-1,6	9	

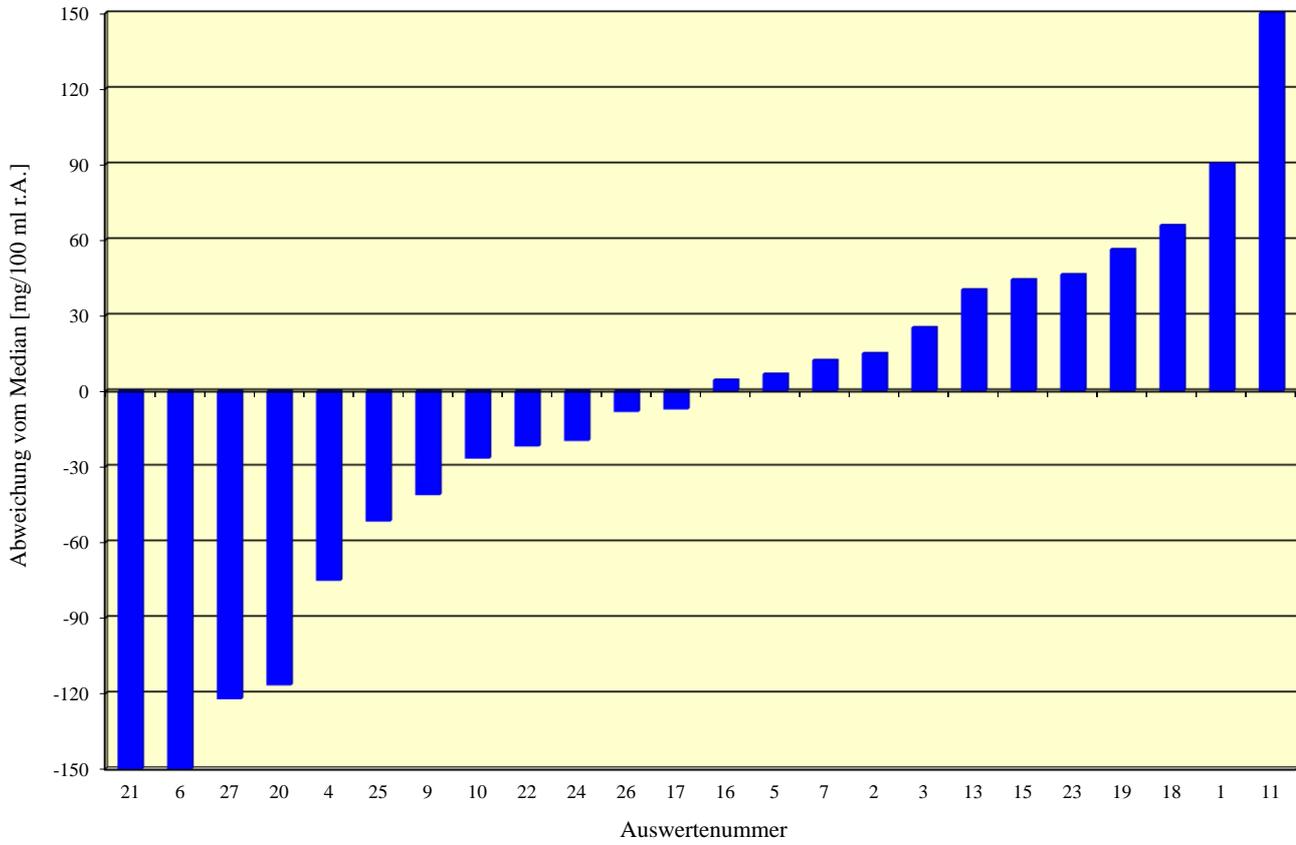
(\*) Zweitberechnungen ohne diese Daten – siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13  
Zur Information aufgeführte Bewertungen sind kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

Die endgültige Bewertung der Laborergebnisse wurde über die Zielstandardabweichung nach Horwitz durchgeführt. Die zur Kontrolle berechnete robuste Standardabweichung ist mehr als doppelt so groß als die die Zielstandardabweichung nach Horwitz und würde zu unrealistisch guten Bewertungen führen.

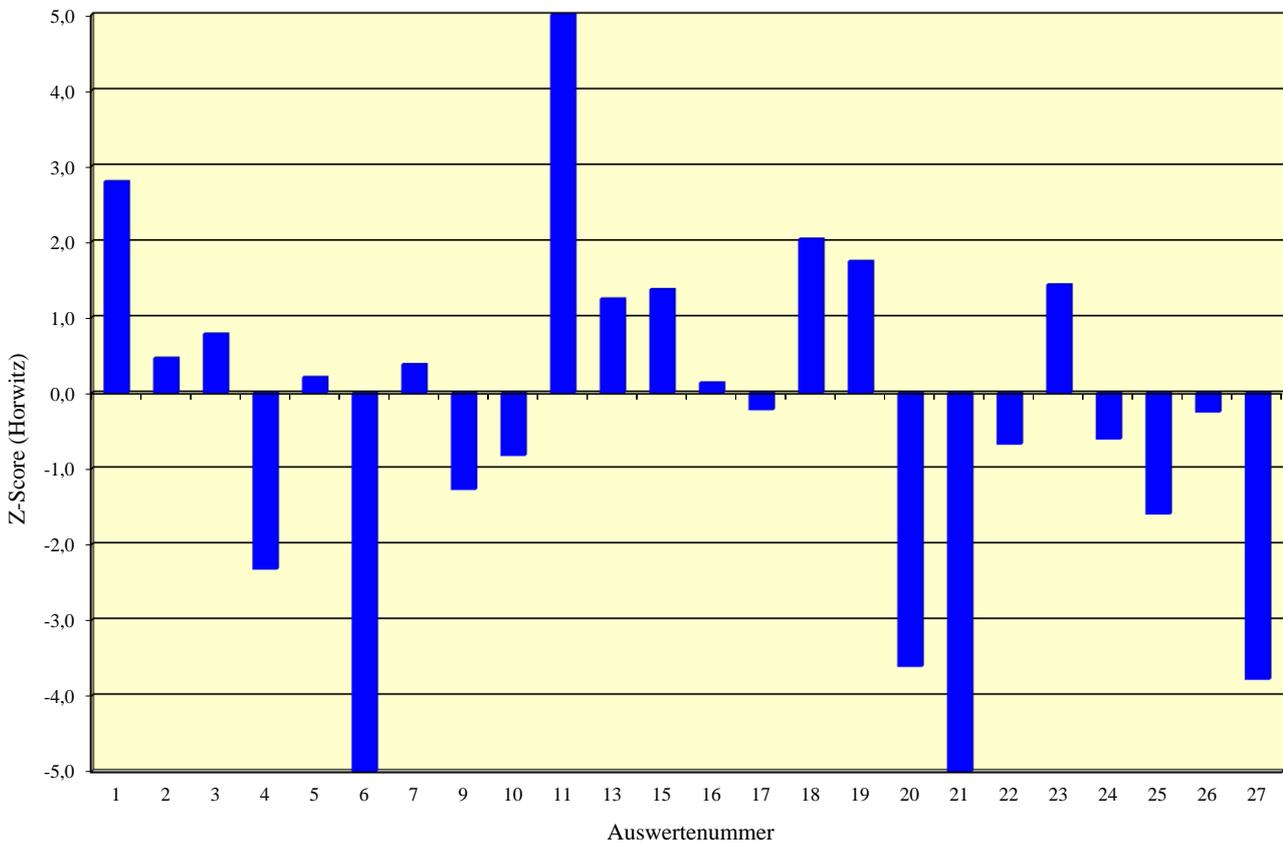
Bedingt durch die stärkeren Abweichungen der Laboratorien 20 und 27 ist die Unsicherheit des Bezugswerte leicht erhöht (37 % der Zielstandardabweichung nach Horwitz) und der Horrat-Wert der Zweitberechnung ist mit 1,7 ebenfalls etwas erhöht. Daher dürfen geringfügig Abweichung von 0,1 z-Score nicht den Laboratorien angelastet werden (siehe hierzu Kapitel 3.4 auf Seite 8)

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	24	21
Minimalwert:	553	650
Mittelwert:	764	773
Median:	774	777
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	35	25
Maximalwert:	942,1	872
Stabw (Standardabweichung):	83,71	56
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	32,17	32,29
$s_{\text{robust}}$ (Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A)	75,22	
Horrat-Wert:	2,6	1,7
Quotient (Stabw/ $s_{\text{robust}}$ )	1,1	0,74

Methanol



Methanol



## 6.9 Milchsäureethylester (Ethyllactat) [mg/100 ml reiner Alkohol]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score <sub>Horwitz</sub>	Z-Score <sub>robust</sub>	Verfahren	Hinweis
1	27,3	27,4	27,35	-4,45	-2,1	-0,7	7	
2							5	
3	39,0	40,2	39,60	7,80	3,6	1,3	13	
4	28,9	28,6	28,75	-3,05	-1,4	-0,5	4	
5	34,0	34,0	34,00	2,20	1,0	0,4	4	
6	32,1	35,0	33,55	1,75	0,8	0,3	4	
7	27,3	27,3	27,30	-4,50	-2,1	-0,7	4	
8								
9	30,4	29,0	29,70	-2,10	-1,0	-0,3	1	
10							4	
11	31,9	31,7	31,80	0,00	0,0	0,0	4	
12								
13	31,3	32,3	31,80	0,00	0,0	0,0	1	
14								
15	34,7	34,5	34,60	2,80	1,3	0,5	3	
16	39,7	39,6	39,65	7,85	3,7	1,3	4	
17							4	
18	36,9	37,5	37,20	5,40	2,5	0,9		
19	39,0	39,1	39,05	7,25	3,4	1,2	2	
20	21,7	23,6	22,65	-9,15	-4,3	-1,5	8	
21	23,0	23,0	23,00	-8,80	-4,1	-1,4	3	
22	38,3	35,4	36,85	5,05	2,4	0,8	1	
23	38,8	40,3	39,55	7,75	3,6	1,3	3	
24	27,7	26,8	27,25	-4,55	-2,1	-0,7	1	
25	30,2	30,6	30,40	-1,40	-0,7	-0,2	1	
26							5	
27	27,0	28,0	27,50	-4,30	-2,0	-0,7	9	

siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13

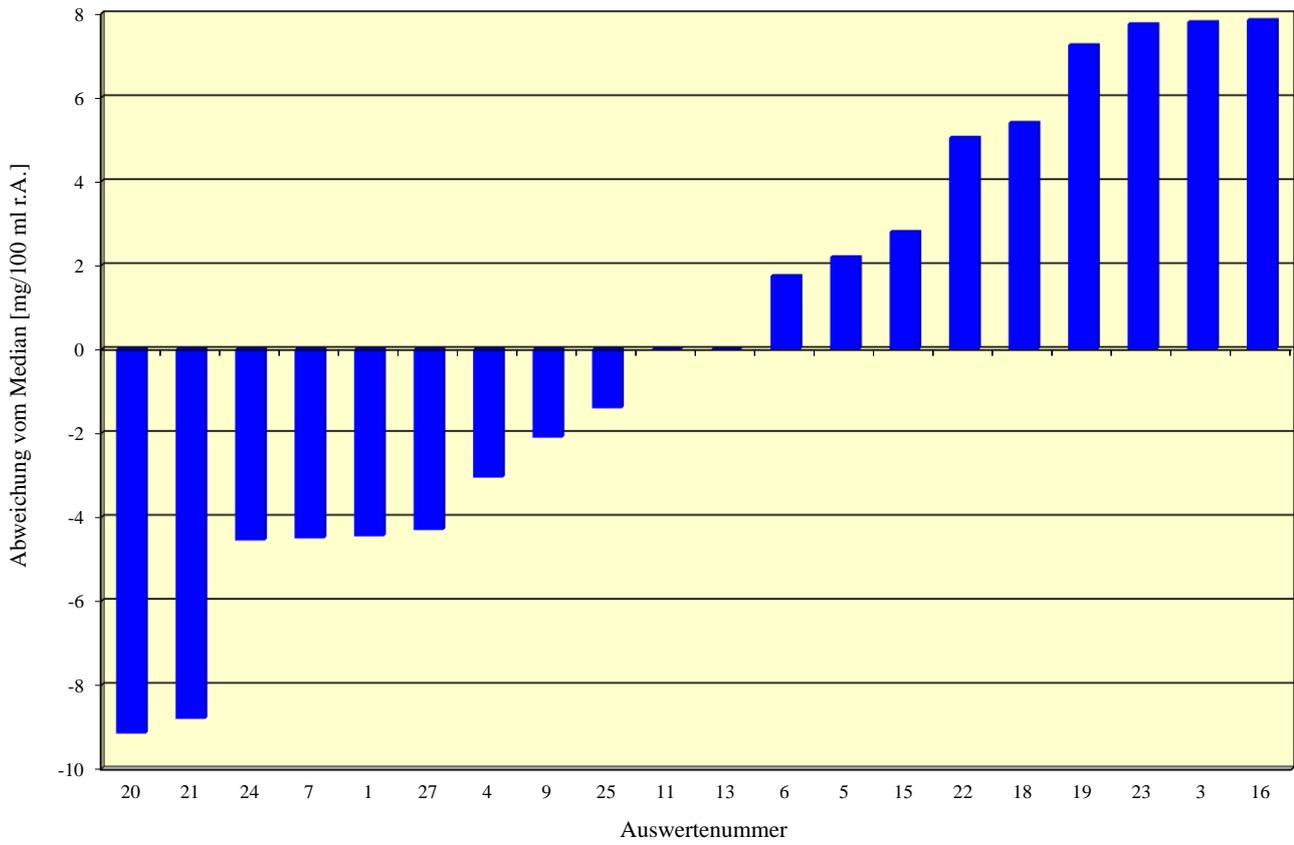
Zur Information aufgeführte Bewertungen sind kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

Bei Milchsäureethylester (und auch bei Essigsäureethylester) handelt es sich um einen leicht flüchtigen Parameter, bei welchem regelmäßig bei mit Spirituosen durchgeführten Laborvergleichsuntersuchungen deutlich erhöhte Streuungen zwischen den Laboratorien beobachtet werden. Eine möglich Ursache hierfür könnten Verluste bei der Probenvorbereitung sein.

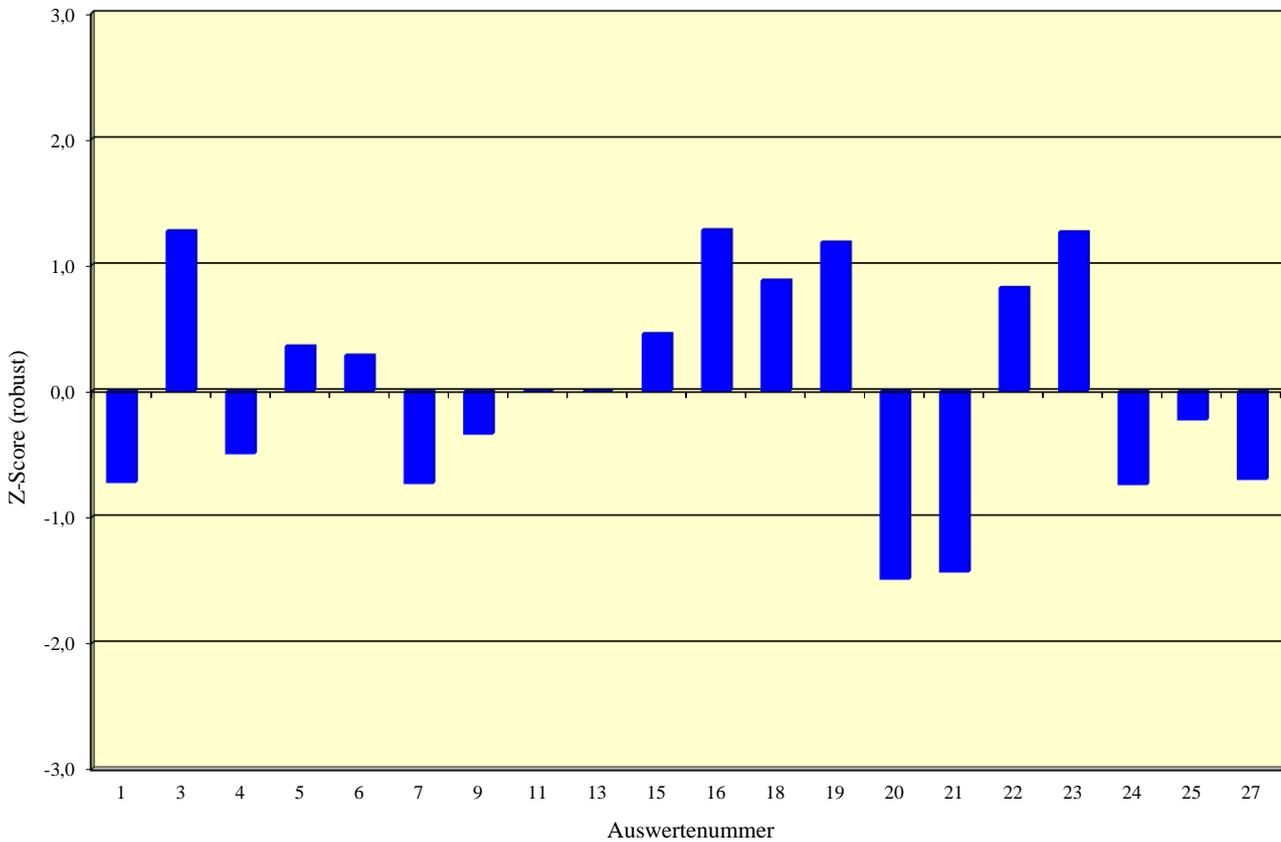
Beim Parameter Milchsäureethylester liegt der Horrat-Wert mit 2,5 über der obersten Schranke 2,0 für die Gültigkeit von Auswertungen (siehe hierzu Kapitel 3.7 auf Seite 12) und die Sicherheit des Bezugswertes ist nicht gegeben. Aus diesem Grund wurde die robuste Standardabweichung zur Beurteilung der Laborergebnisse verwendet.

Ergebnisse	alle Daten
Gültige Werte:	20
Minimalwert:	21,7
Mittelwert:	32,1
Median:	31,8
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	2,5
Maximalwert:	40,3
Stabw (Standardabweichung):	5,39
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	2,14
$s_{\text{robust}}$ (Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A):	6,13
Horrat-Wert:	2,5
Quotient (Stabw/ $s_{\text{robust}}$ )	0,88

Milchsäureethylester



Milchsäureethylester



## 6.10 Propan-1-ol [mg/100 ml reiner Alkohol]

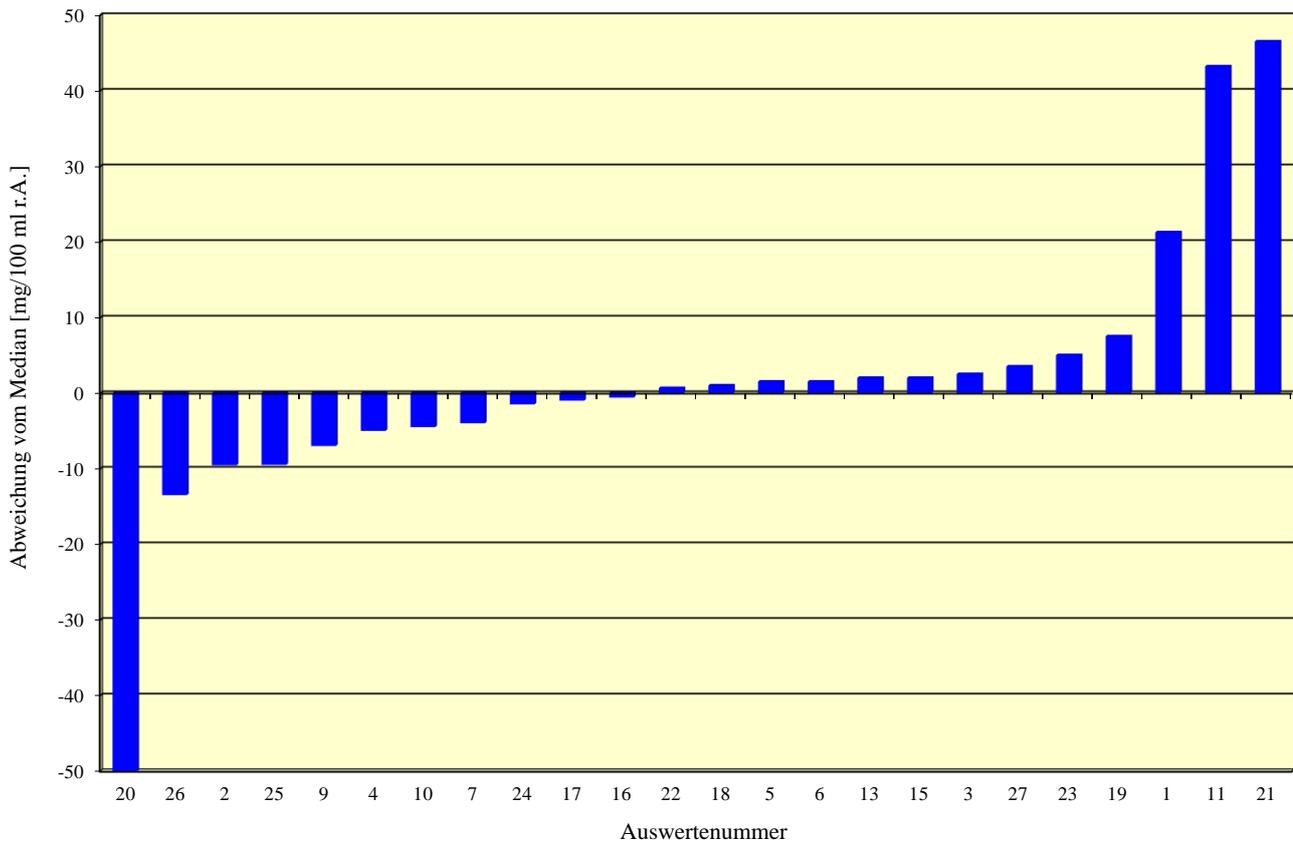
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score <sub>Horwitz</sub>	Z-Score <sub>robust</sub>	Verfahren	Hinweis
1	202,5	203,0	202,75	21,29	2,3	3,0	7	
2	172,7	171,2	171,95	-9,51	-1,0	-1,3	5	
3	184	184	184,0	2,54	0,3	0,4	13	
4	179	174	176,5	-4,96	-0,5	-0,7	4	
5	183	183	183,0	1,54	0,2	0,2	4	
6	180	186	183,0	1,54	0,2	0,2	4	
7	181	174	177,5	-3,96	-0,4	-0,6	4	
8								
9	175	174	174,5	-6,96	-0,7	-1,0	1	
10	176	178	177,0	-4,46	-0,5	-0,6	4	
11	226,3	223,1	224,7	43,24	4,6	6,0	4	
12								
13	183	184	183,5	2,04	0,2	0,3	1	
14								
15	184	183	183,5	2,04	0,2	0,3	3	
16	181	181	180,9	-0,56	-0,1	-0,1	4	
17	180	181	180,5	-0,96	-0,1	-0,1	4	
18	182	183	182,5	1,04	0,1	0,1		
19	189	189	189,0	7,54	0,8	1,0	2	
20	95,6	93,5	94,55	-86,92	-9,3	-12,1	8	(*)
21	228	228	228,0	46,54	5,0	6,5	3	(*)
22	181,7	182,6	182,15	0,68	0,1	0,1	1	
23	187	186	186,5	5,04	0,5	0,7	3	
24	179	181	180,0	-1,46	-0,2	-0,2	1	
25	172	172	172,0	-9,46	-1,0	-1,3	1	
26	169	167	168,0	-13,47	-1,4	-1,9	5	
27	180	190	185,0	3,54	0,4	0,5	9	

(\*) Zweitberechnungen ohne diese Daten – siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13  
Zur Information aufgeführte Bewertungen sind kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

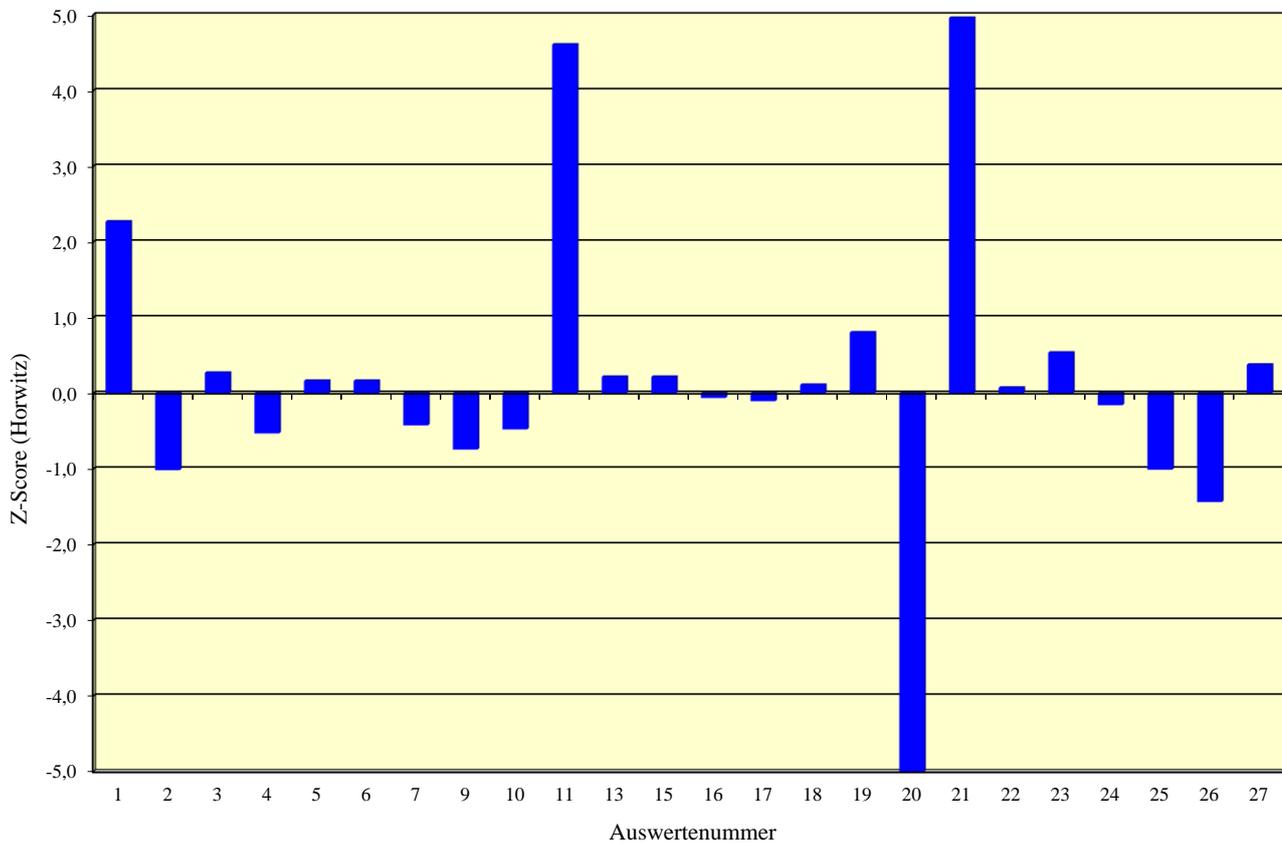
Die zur Kontrolle berechnete robuste Standardabweichung belegt, dass die Zielstandardabweichung nach Horwitz für die Beurteilung der Ergebnisse geeignet ist.

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	24	22
Minimalwert:	93,5	167,0
Mittelwert:	181,3	183,1
Median:	181,5	181,5
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	9,8	5,2
Maximalwert:	228	226
Stabw (Standardabweichung):	23,2	11,6
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	9,38	9,38
$s_{robust}$ (Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A)	7,20	
Horrat-Wert:	2,5	1,2
Quotient (Stabw/ $s_{robust}$ )	3,2	1,6

## Propanol



## Propanol



## 6.11 Extrakt [g/L]

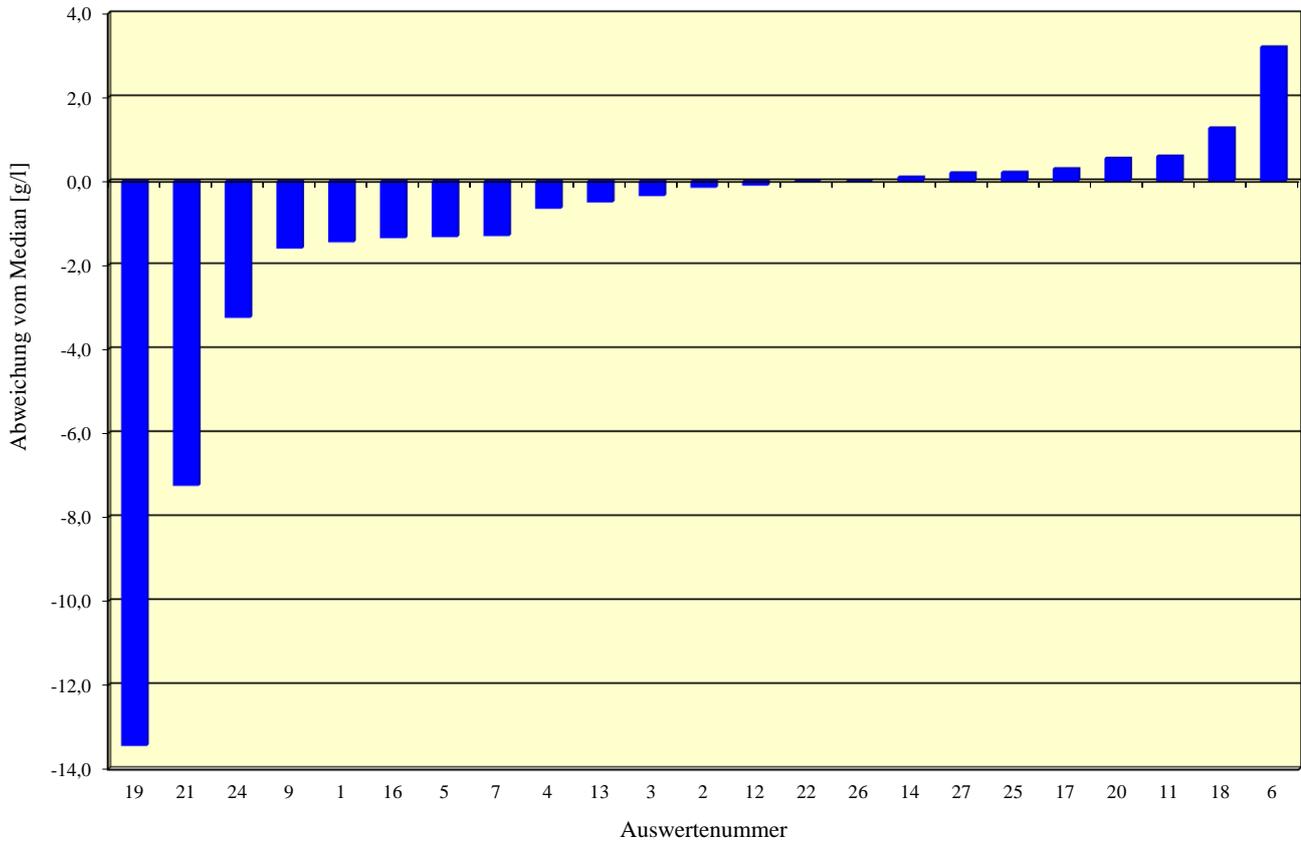
Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	<i>Z-Score<sub>Horwitz</sub></i>	<i>Z-Score<sub>robust</sub></i>	Verfahren	Hinweis
1	15,5	15,2	15,35	-1,45	-2,3	-1,4	6	
2	16,8	16,5	16,65	-0,15	-0,2	-0,1	7	
3	16,4	16,5	16,45	-0,35	-0,6	-0,3	8	
4	16,3	16,0	16,15	-0,65	-1,0	-0,6	12	
5	15,54	15,41	15,48	-1,33	-2,1	-1,3	6	
6	20,0	20,0	20,00	3,20	5,1	3,1	13	
7	15,6	15,4	15,50	-1,30	-2,1	-1,3	3	
8								
9	15,0	15,4	15,20	-1,60	-2,6	-1,6	6	
10								
11	17,5	17,3	17,40	0,60	1,0	0,6	7	
12	16,55	16,85	16,70	-0,10	-0,2	-0,1	3	
13	16,3	16,3	16,30	-0,50	-0,8	-0,5	7	
14	16,9		16,90	0,10	0,2	0,1	6	
15								
16	15,7	15,2	15,45	-1,35	-2,2	-1,3	3	
17	17,0	17,2	17,10	0,30	0,5	0,3	10	
18	17,51	18,63	18,07	1,27	2,0	1,2	14	
19	3,35	3,36	3,36	-13,45	-21,6	-13,2	5	(*)
20	17,2	17,5	17,35	0,55	0,9	0,5	15	
21	9,8	9,3	9,55	-7,25	-11,7	-7,1	6	(*)
22	16,8	16,8	16,80	0,00	0,0	0,0	4	
23							6	
24	13,9	13,2	13,55	-3,25	-5,2	-3,2	3	
25	17,10	16,93	17,02	0,22	0,3	0,2	11	
26	16,8	16,8	16,80	0,00	0,0	0,0	7	
27	17,0	17,0	17,00	0,20	0,3	0,2	3	

(\*) Zweitberechnungen ohne diese Daten – siehe hierzu auch Kapitel 3.10 auf Seite 13  
Zur Information aufgeführte Bewertungen sind kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

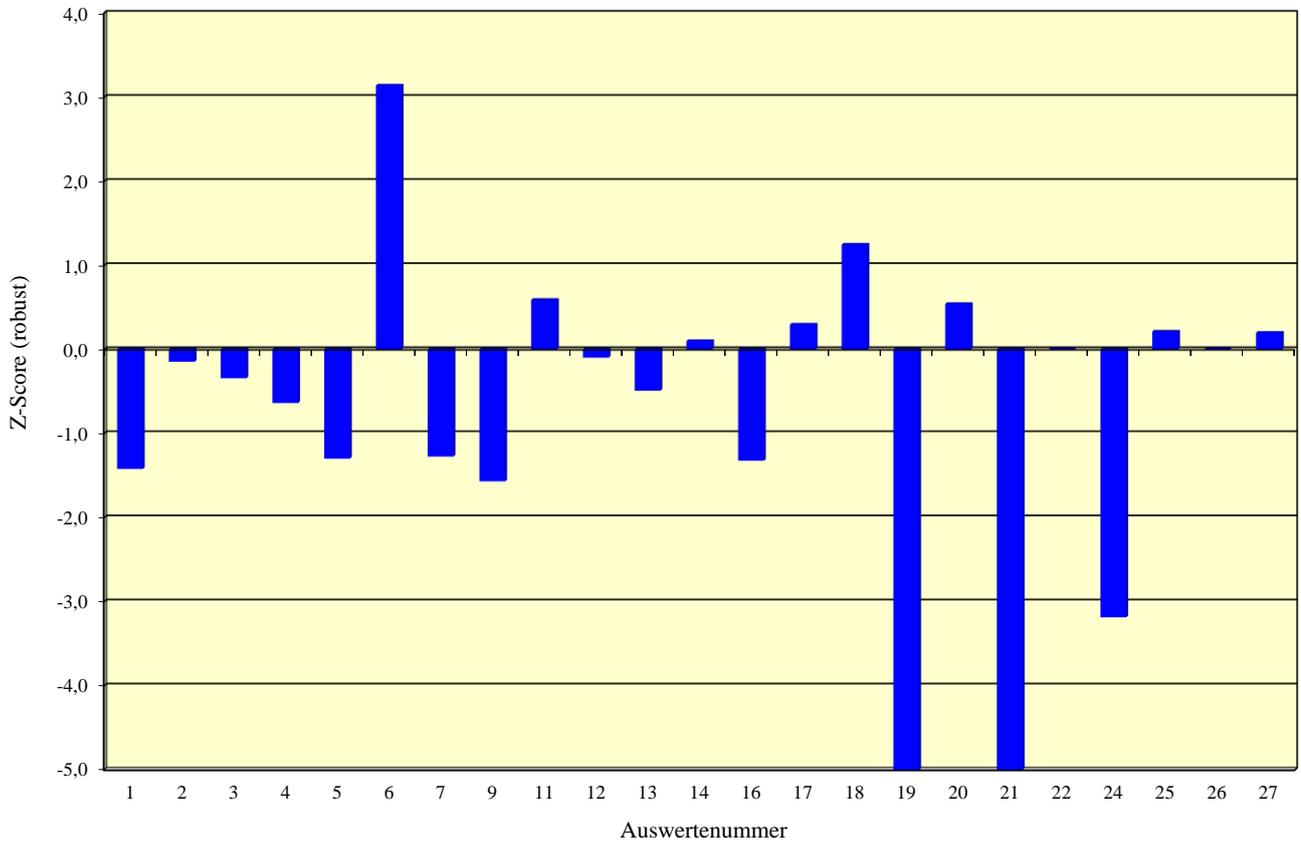
Wie bei den zuvor mit extrakthaltigen Spirituosen durchgeführten Laborvergleichsuntersuchung zeigt sich, dass die Unterschiede zwischen den Laboratorien größer sind, als es nach Horwitz zu erwarten wäre. Aus diesem Grund wurde wiederum die robuste Standardabweichung zur Beurteilung der Laborergebnisse verwendet. Dadurch ist die Auswertung uneingeschränkt gültig.

Ergebnisse	alle Daten	berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	23	21
Minimalwert:	3,35	13,20
Mittelwert:	15,63	16,52
Median:	16,50	16,80
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	1,420	0,472
Maximalwert:	20,00	20,00
Stabw (Standardabweichung):	3,284	1,04
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,612	0,622
$s_{\text{robust}}$ (Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A)	1,020	
Horrat-Wert:	5,4	1,7
Quotient (Stabw/ $s_{\text{robust}}$ )	3,2	1,0

Extrakt



Extrakt



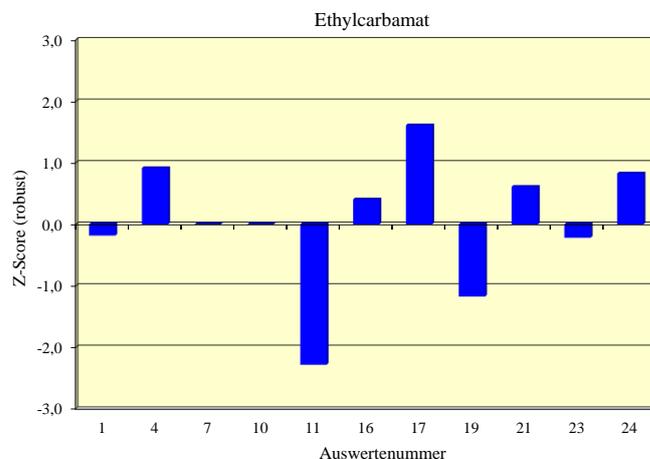
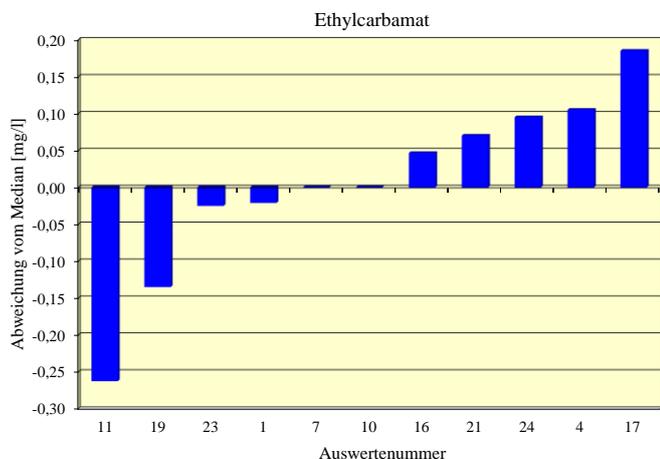
## 6.12 Ethylcarbamat [mg/L]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score <sub>Horwitz</sub>	Z-Score <sub>robust</sub>	Hinweis	Probenvorbereitung	Messverfahren	Belichtung
1	0,80	0,81	0,81	-0,02	-0,2	-0,2		15	1	ja
4	0,93	0,94	0,94	0,11	0,8	0,9		4	1	nein
7	0,83	0,83	0,83	0,00	0,0	0,0		4	1	nein
10	0,83	0,83	0,83	0,00	0,0	0,0		9	1	nein
11	0,58	0,55	0,57	-0,26	-1,9	-2,3		8	3	ja
16	0,88	0,87	0,88	0,05	0,3	0,4		14	1	nein
17	1,00	1,03	1,02	0,19	1,4	1,6		4	1	nein
19	0,70	0,69	0,70	-0,14	-1,0	-1,2		7	1	nein
21	0,90	0,90	0,90	0,07	0,5	0,6		2	1	nein
23	0,79	0,82	0,81	-0,03	-0,2	-0,2		4	1	nein
24	0,93	0,92	0,93	0,10	0,7	0,8		4	1	nein

Das in der Probe enthaltene Ethylcarbamat war als Reinsubstanz zugefügt worden. Daher unterscheiden sich die Gehalte vor und nach einer Belichtung nicht.

Bereits bei zuvor durchgeführten Laborvergleichsuntersuchung zeigte sich, dass zur Beurteilung der Laborergebnisse die robuste Standardabweichung besser geeignet ist als die nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung. Aus diesem Grund wurde hierfür wiederum die robuste Standardabweichung verwendet.

Ergebnisse	alle Daten
Gültige Werte:	11
Minimalwert:	0,55
Mittelwert:	0,84
Median:	0,83
Vertrauensbereich (95 %) des Mittelwertes:	0,08
Maximalwert:	1,03
Stabw (Standardabweichung):	0,120
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,137
$s_{\text{robust}}$ (robuste Standardabweichung nach Algorithmus A)	0,115
Horvat-Wert:	0,88
Quotient ( $\text{Stabw}/s_{\text{robust}}$ )	1,0



## 7 Verzeichnis der verwendeten Verfahren

### 7.1 Relative Dichte

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 37.00-1	2
2	§ 64 LFGB Nr. L 37.00-1, modifiziert	1
3	Biegeschwinger	9
4	Pyknometer	8
6	§ 64 LFGB Nr. L 36.00-3, modifiziert	2
10	Elektronische Dichtemessung nach VO (EG) Nr. 2870/2000 Nr. I Anlage II B (vor der Destillation, auch modifiziert)	3
12	PAAR 4500	1

### 7.2 Alkohol

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 37.00-1	3
2	§ 64 LFGB Nr. L 37.00-1, modifiziert	5
4	VO (EG) Nr. 2870/2000 Nr. 1 Anlage II Methode A (Pyknometrie), modifiziert	1
5	VO (EG) Nr. 2870/2000 Nr. 1 Anlage II Methode B (Biegeschwinger)	6
6	VO (EG) Nr. 2870/2000 Nr. 1 Anlage II Methode B (Biegeschwinger), modifiziert	2
9	Biegeschwinger	2
10	Pyknometer (Berechnung aus der Dichte)	1
11	Destillation 100/100, Dichtebestimmung des Destillats (Alkoholtabelle nach Gidaly)	2
14	Pyknometrisch nach Destillation 50/50	1
15	Schweizerisches Lebensmittelbuch Kapitel 32/3	1
16	Amtlich geeichte Alkoholspindel	1
19	Chemisch-Technische Bestimmungen (CTB) M 3.2.1 (pyknometrisch)	1
20	Chemisch-technische Bestimmung (Biegeschwinger)	1

### 7.3 Gärungsbegleitstoffe, Verfahren

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	VO (EG) Nr. 2870/2000 Anhang Nr. 3	5
2	VO (EG) Nr. 2870/2000 Anhang Nr. 3, modifiziert	1
3	GC ohne Destillation (FID oder MS-Detektion)	3
4	GC nach Destillation (FID- oder MS-Detektion)	8
5	GC-Headspace ohne Destillation (FID oder MS-Detektion)	2
7	Brennereianalytik Band 2, 2.1.1	1
8	Schweizerisches Lebensmittelbuch Kapitel 32.6	1
9	GC nach Destillation (FID- oder MS-Detektion) in Anlehnung an Postel, Adam: Die Branntwirtschaft 119 404 (1979)	1
13	Probe mit Internem Standard versetzt, verdünnt; GC-FID	1

## 7.4 Extrakt

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
3	Berechnet aus der Relativen Dichte 20 °C/20 °C vor und nach Destillation	5
4	Destillation, Biegeschwinger	1
5	Bestimmung aus der Dichte und des Brechungsindex	1
6	Berechnet nach Tabarié	6
7	Pyknometrie des Destillationsrückstandes, Bestimmung aus Tauchgewichtsverhältnis bei 20°C unter Benutzung der Tabelle nach RAUSCHER, VEB Fachbuchverlag Leipzig (1986), 2. Auflage, Tabelle 53	4
8	Auffüllen des Destillationsrückstandes, Berechnung der Dichte, Ablesen der Massenkonzentration des alkoholfreien Extraktes aus Tafel 7 der Amtlichen Alkoholtafeln	1
10	FTIR	1
11	Trockenrückstand	1
12	Pyknometrie des Destillationsrückstands; die relative Dichte $d_{20/20}$ wird pyknometrisch bestimmt und der der relativen Dichte entsprechende Extraktgehalt der Tabelle nach Schurig entnommen	1
13	mittels Saccharometer im Destillationsrückstand	1
14	Photometer	1
15	Schweizerisches Lebensmittelbuch Kapitel 32/4	1

## 7.5 Ethylcarbamat

### 7.5.1 Ethylcarbamat: Probenvorbereitung

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
2	Schweizerisches Lebensmittelbuch Kapitel 32 / 10.1	1
4	Aufarbeitung über Extrelut-Säule	5
7	Einstellung der Originalprobe mit absolutem Ethanol auf einen Alkoholgehalt von 70% vol	1
8	keine (außer einer gegebenenfalls durchgeführten Bestrahlung)	1
9	Extraktion mit Chloroform und Aussalzen mit Kaliumcarbonat	1
14	Direkter Einsatz der Probe	1
15	Methoden-Entwurf DIN EN 16852	1

### 7.5.2 Ethylcarbamat: Bestimmungsverfahren

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	GC-MS(/MS) unter Verwendung eines Internen Standards	10
3	LC-MS(/MS) unter Verwendung eines Internen Standards	1