

Analytik eines Kakaoerzeugnisses (2017)

**Wasser, Rohprotein, Fett,
Saccharose, Lactose,
Halbmikrobuttersäurezahl,
Buttersäure,
Buttersäuremethylester,
Milchfettgehalt, berechnet,
Gesamtalkaloide,
Theobromin, Coffein**



Inhaltsverzeichnis		Seite
1	Einleitung	5
2	Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung	5
2.1	Untersuchungsmaterial und Untersuchungsumfang	5
2.2	Ergebnisübermittlung	5
3	Auswertungsgrundlagen	6
3.1	Median - wahrer Wert	6
3.2	Standardabweichung	6
3.3	Robuste Standardabweichung (Algorithmus A)	7
3.4	Standardfehler - Vertrauensbereich	7
3.5	Wiederholpräzision - Wiederholstandardabweichung – Wiederholbarkeit -	8
3.6	Zielstandardabweichung – Leistungskriterium	9
3.6.1	Zielstandardabweichung nach Horwitz	9
3.6.2	Zielstandardabweichung aus der Vergleichsstandardabweichung von Methoden	10
3.6.3	Zielstandardabweichung aus der robusten Standardabweichung	10
3.7	Z-Score	10
3.8	Hinweise zur Bewertung der Ergebnisse mittels Z-Score – Horrat-Wert	11
3.9	Tabellen der verwandten Methoden	12
3.10	Erläuterungen zu den Ergebnistabellen	12
3.10.1	Datenbereich	12
3.10.2	Ergebnisbereich	12
3.11	Näheres zu einzelnen Parametern	13
3.11.1	Milchfett - Butterfett	13
4	Erläuterungen zu den Graphiken	13
5	Ergebnisse	14
5.1	Wasser [g/100 g]	14
5.2	Saccharose, wasserfrei [g/100 g]	16
5.3	Lactose, wasserfrei [g/100 g]	18
5.4	Fett [g/100 g]	20
5.5	Halbmikrobuttersäurezahl (HBSZ) – Berechnungen nur zur Information	22
5.6	GC: freie Buttersäure [g/100 g Fett] – Berechnungen nur zur Information	22
5.7	GC: Buttersäuremethylester [g/100 g Fett]	23
5.8	Milchfett - Butterfett	24
5.8.1	Milchfett, berechnet über die Halbmikrobuttersäurezahl [g/100 g]	24
5.8.2	Butterfett, berechnet über freie Buttersäure [g/100 g]	24
5.8.3	Milchfett, berechnet über Buttersäuremethylester [g/100 g]	25
5.8.4	Milchfett, zusammenfassende Übersicht [g/100 g]	26
5.9	Gesamtalkaloide (photometrisch, als Theobromin) [mg/100 g]	28
5.10	Theobromin [mg/100 g]	29
5.11	Coffein [mg/100 g]	31
5.12	Rohprotein (N* 6,25) [g/100 g]	33

6	Verzeichnis der verwendeten Verfahren	35
6.1	Wasser	35
6.2	Saccharose, wasserfrei	35
6.3	Lactose, wasserfrei	35
6.4	Fett	35
6.5	Buttersäuremethylester	36
6.6	Theobromin	36
6.7	Coffein	36
6.8	Rohprotein	36
7	Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer	37

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 „Analytik eines Kakaoerzeugnisses (2017)¹“ konnte auf folgende Parameter untersucht werden:

Fett	Butterfett	Buttersäure	Halbmikrobuttersäurezahl
Buttersäuremethylester	Gesamtalkaloide (photometrisch)	Coffein	Theobromin
Wasser	Saccharose	Lactose	Rohprotein

Der vorliegende Bericht beschreibt die Durchführung und die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung „Kakaoerzeugnisse“, die zwischen dem 12. Oktober 2017 und dem 26. November 2017 durchgeführt worden war. Alle 29 angemeldeten Laboratorien teilten ihre Untersuchungsergebnisse mit.

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Die Durchführung und die Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung „Kakaoerzeugnisse“ 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 war eine Milkschokolade aus einer Herstellungsladung verwendet worden. Nach Abschluss der Homogenitätsprüfungen wurden jeweils 3 Tafeln an die Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung „Kakaoerzeugnisse“ versandt. Die Proben konnten von allen Teilnehmern auf die oben aufgeführten Parameter untersucht werden. Es waren zwei vollständige, getrennte Analysengänge mit Probenmaterial von verschiedenen Tafeln durchzuführen.

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

¹ künftig kurz „Kakaoerzeugnisse“

hinterlegt, um einheitlichere Methodenbeschreibungen zu erhalten. Als Arbeitshilfe im Labor und zur Übermittlung der Analysenergebnisse 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 Spannweite 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 Auswertungsgrundlagen

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 Analysenergebnisse 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.

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_{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. Dann ist 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 Wiederholpräzision - Wiederholstandardabweichung – Wiederholbarkeit -

Die Wiederholpräzision r entspricht dem Ausmaß der Übereinstimmung zwischen Ergebnissen unabhängiger Messungen desselben Analyten, die unter Wiederholbedingungen durchgeführt werden. Wiederholbedingungen liegen in der Regel dann vor, wenn eine Probe mehrmals kurz hintereinander mit dem gleichen Zubehör untersucht wird. Dies ist bei der Beteiligung an einer Labrvergleichsuntersuchung der Regelfall.

Die Wiederholpräzision wird berechnet durch Multiplikation der Standardabweichung der Einzelergebnisse mit einem tabellierten Faktor. Für ein Konfidenzniveau von 95 % ist dies der Faktor 2,8.

Im optimalen Fall sollten hierfür mindestens acht Einzelmessungen durchgeführt werden. Bei der Durchführung dieser Laborvergleichsuntersuchung liegen zwar keine 8 Wiederholmessungen je Teilnehmer vor, allerdings kann die laborinterne Standardabweichung über die Quadratsumme der Abweichungen der beiden Bestimmungen in einer Näherung auch nach folgender Formel abgeschätzt werden:

$$S_w = \sqrt{\sum_{t=1}^n (w_t * w_t) / (2n)}$$

mit:

Variable	Bezeichnung
S_w	Laborinterne Standardabweichung
w_t	Differenz der t. Bestimmungen
n	Anzahl der Laboratorien

Erfahrungsgemäß liegt die laborinterne Standardabweichung im Bereich zwischen der Hälfte und zwei Dritteln der Vergleichsstandardabweichung (Entscheidung der Kommission 2002/657/EG). Daraus folgt, dass die Differenz der beiden mitgeteilten Werte den doppelten Betrag der Vergleichsstandardabweichung nicht überschreiten sollte.

3.6 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.

3.6.1 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:

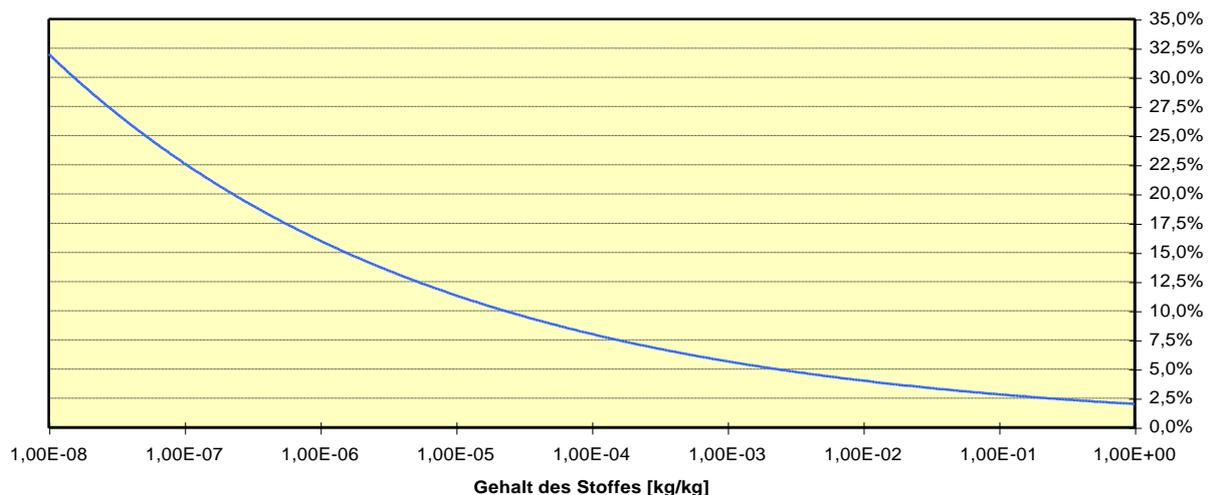
$$\%s_H = 2 \cdot (1 - 0,5 \log(M_r))$$

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.

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

Der Wert einer Zielstandardabweichung wird folgendermaßen berechnet:

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

mit:

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

3.6.2 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 Analyseergebnisse, 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 Analysemethoden 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.

3.6.3 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.

3.7 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:

$$z = (m - M) / s_{Ziel}$$

mit:

Variable	Bezeichnung
Z	Wert des Z-Scores
m	Labormittelwert
M	Median oder Gesamtmittelwert
S_{Ziel}	<ol style="list-style-type: none"> 1. Zielstandardabweichung nach Horwitz (sH) 2. Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen (sR) 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 Analyseergebnisse herangezogen werden:

Bereich	Bewertung
0 bis ≤ 2	Die Analytik entspricht den Anforderungen
> 2 bis < 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.

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

Die Bewertung der einzelnen Analyseergebnisse 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 eingesetz-

ten 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.

3.9 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.

3.10 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.

3.10.1 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
$Z\text{-Score}_{\text{Horwitz}}^2$	Z-Score nach Horwitz
$Z\text{-Score}_{\text{exp.}}^2$	Z-Score berechnet über die experimentell ermittelte Vergleichsstandardabweichung
$Z\text{-Score}_{\text{robust}}^2$	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

3.10.2 Ergebnisbereich

Gültige Werte:	Anzahl der Laboratorien, die diesen Parameter bearbeitet haben
Minimalwert:	kleinster mitgeteilter Analysenwert
Mittelwert:	Gesamtmittelwert
Median:	Median
VB (95 %):	Vertrauensbereich des Mittelwertes (95 %-Konfidenzintervall)
Maximalwert:	größter mitgeteilter Analysenwert
Stabw:	Standardabweichung aus allen Analysenwerten
S_{Horwitz} :	Zielstandardabweichung, berechnet nach Horwitz
S_{robust} :	Robuste Standardabweichung nach Algorithmus A
Horrat-Wert:	Horrat-Wert
Quotient (Stabw/s_R):	Quotient aus Standardabweichung und Vergleichsstandardabweichung des entsprechenden Verfahrens aus Ringversuchen mit vergleichbaren Materialien
Quotient ($\text{Stabw}/s_{\text{robust}}$):	Quotient aus Standardabweichung und robuster Standardabweichung

² Zur Information aufgeführte Bewertungen über z-Scores werden kursiv und mit heller Schrift aufgeführt.

3.11 Näheres zu einzelnen Parametern

Insgesamt liegen nur wenig auffällig abweichende Ergebnisse vor. Lediglich die 6 Ergebnisdatensätze zum Parameter „Gesamtalkaloide“ streuen stärker als nach den Erfahrungen aus den Vorjahren zu erwarten wäre. Der Parameter „Gesamtalkaloide“ wurde, insbesondere auch aufgrund der geringen Datenzahl, nur informativ ausgewertet.

Die Beurteilung der Parameter zur Bestimmung des Butterfettgehaltes und die daraus berechneten Butterfettgehalte wurde über die experimentellen Vergleichsstandardabweichungen der jeweiligen Verfahren aus der Amtlichen Sammlung nach § 64 LFGB durchgeführt. Dies war bei den über die Halbmikrobuttersäurezahl und freie Buttersäure zur Information der Teilnehmer nur deshalb möglich, weil die mitgeteilten Ergebnisse im gleichen Bereich wie die über Buttersäuremethylester berechneten Daten lagen.

Die Beurteilung der Laborergebnisse der übrigen Parameter, einschließlich des über alle Daten berechneten Parameters „Milchfett, zusammenfassende Übersicht“, erfolgte bei dieser Laborvergleichsuntersuchung einheitlich über die robuste Standardabweichung nach Algorithmus A.

Bei dem Vergleich der übermittelten Ergebnisse konnte wiederum festgestellt werden, dass die Parameter von den Teilnehmern überwiegend beherrscht werden.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieser Laborvergleichsuntersuchung, dass über die Jahre die Qualität der Ergebnisse zugenommen hat. Durch das regelmäßige Angebot an Laborvergleichsuntersuchungen „Kakaoerzeugnisse“ hatten die Teilnehmer die Möglichkeit, Schwachpunkte in der Analytik zu erkennen und Korrekturmaßnahmen durchzuführen.

3.11.1 Milchfett - Butterfett

Zur Berechnung der Zielstandardabweichung nach Horwitz wurden die Gehalte der tatsächlich bestimmten Analyten berücksichtigt. Vereinfachend wurde dabei angenommen, dass der Milchfettgehalt der Probe bei den Ergebnisblöcken „alle Daten“, „HBSZ“ und „Buttersäuremethylester“ über Buttersäuremethylester berechnet wurde und dass Buttersäuremethylester zu 3,7 % im Milchfett enthalten ist. Beim Ergebnisblock „Buttersäure“ wurde ein mittlerer Buttersäuregehalt von 3,2 % im Milchfett zu Grunde gelegt. Dies bedeutet, dass die Zielstandardabweichungen nach Horwitz um etwa 70 % größer sind, als wenn der Milchfettgehalt zu Grunde gelegt werden würde.

Die im Verfahren Nr. L 18.00-9 (18.00-15) der Amtlichen Sammlung nach § 64 LFGB aufgeführten Vergleichsdaten beziehen sich auf die Bestimmung des Buttersäuremethylesters (der Buttersäure). Bei der Auswertung des Milchfettgehaltes wurde deshalb die für die Beurteilung verwandte Beurteilungsgröße über den Variationskoeffizienten aus aufgeführter Vergleichsstandardabweichung und Mittelwert des Verfahrens 18.00-9 (18.00-15) durch Multiplikation mit dem Median des Milchfettgehaltes der Probe berechnet.

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 jeweils gültige Vergleichsstandardabweichung berechneten Z-Scores der Laboratorien dargestellt. Der Wert „-1“ bedeutet, dass das Labor ein Ergebnis gemeldet hat, welches um die zur Beurteilung verwendete Zielstandardabweichung niedriger ist als der Median.

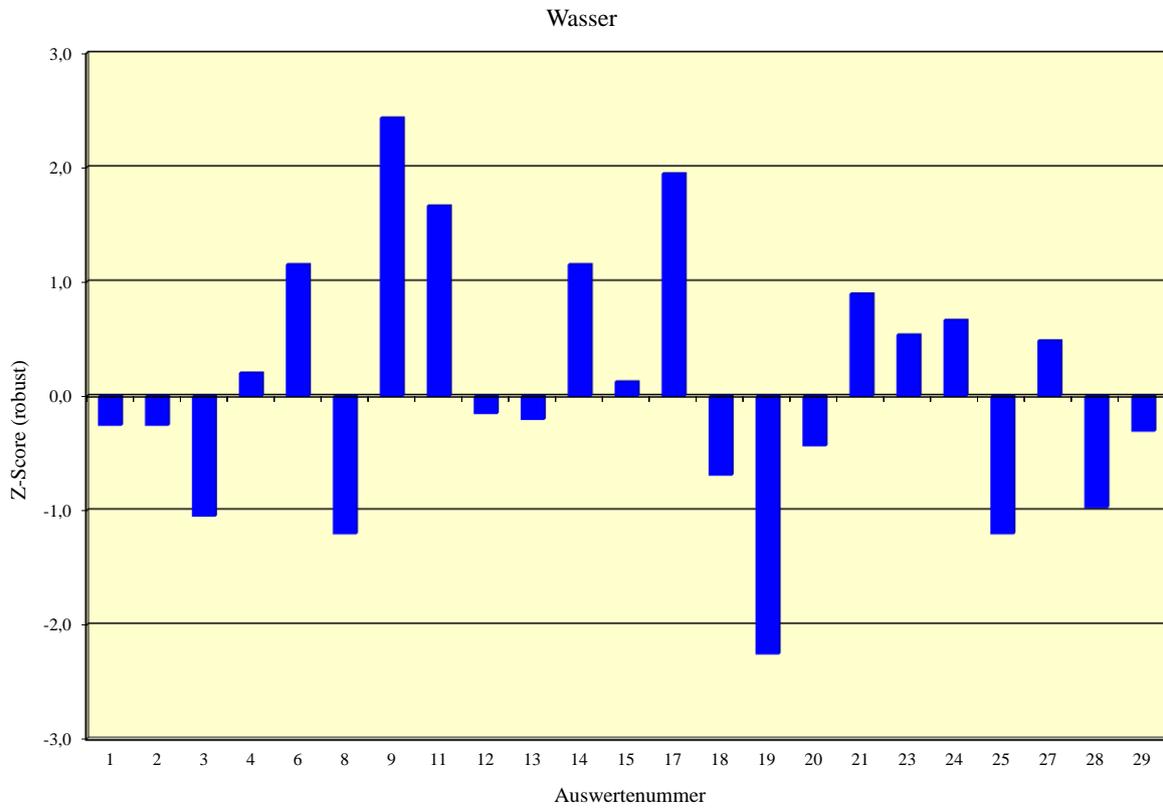
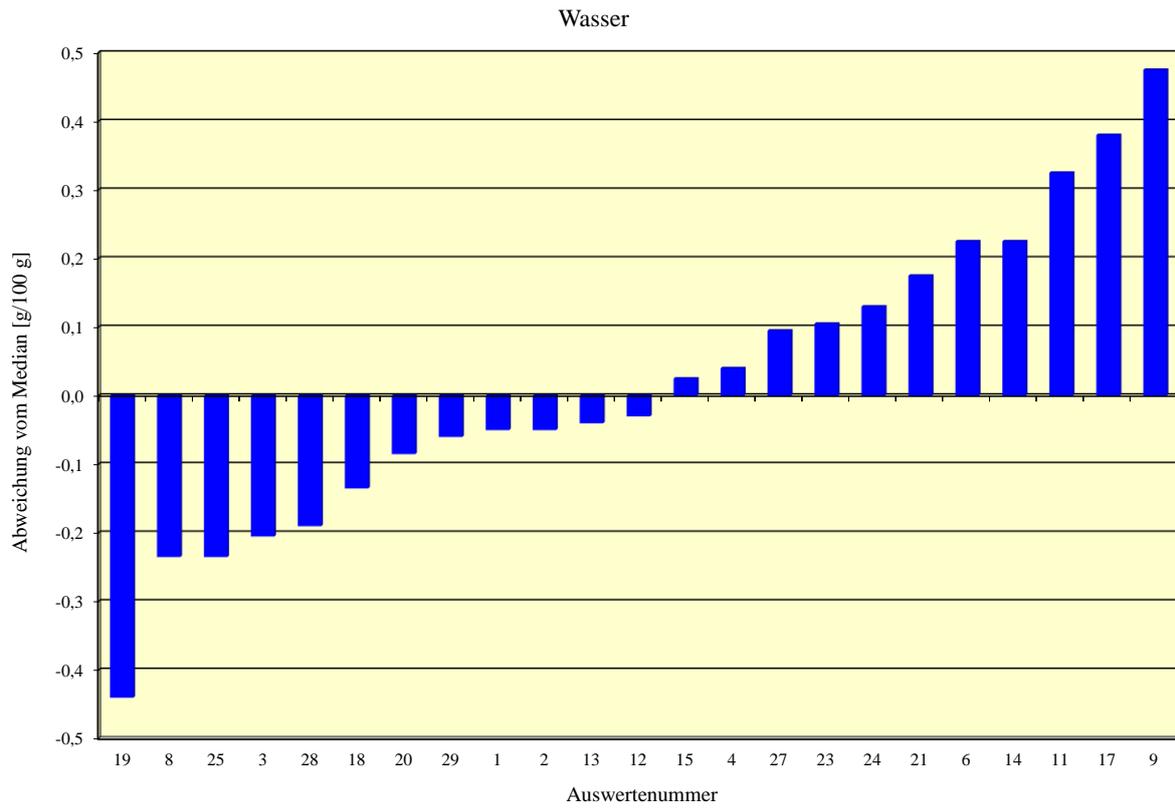
5 Ergebnisse

5.1 Wasser [g/100 g]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	<i>Z-Score_{Horwitz}</i>	<i>Z-Score_{exp.}</i>	<i>Z-Score_{robust}</i>	Verfahren	Hinweis
1	0,99	0,86	0,93	-0,05	<i>-1,3</i>	<i>-1,0</i>	-0,3	3	
2	0,94	0,91	0,93	-0,05	<i>-1,3</i>	<i>-1,0</i>	-0,3	6	
3	0,85	0,69	0,77	-0,21	<i>-5,2</i>	<i>-4,0</i>	-1,1	3	
4	1,00	1,03	1,02	0,04	<i>1,0</i>	<i>0,8</i>	0,2	5	
5									
6	1,20	1,20	1,20	0,23	<i>5,7</i>	<i>4,4</i>	1,2	1	
7									
8	0,79	0,69	0,74	-0,24	<i>-6,0</i>	<i>-4,6</i>	-1,2	3	
9	1,40	1,50	1,45	0,48	<i>12,1</i>	<i>9,3</i>	2,4	5	(*)
10									
11	1,30	1,30	1,30	0,33	<i>8,3</i>	<i>6,4</i>	1,7	3	
12	0,95	0,94	0,95	-0,03	<i>-0,8</i>	<i>-0,6</i>	-0,2	1	
13	0,91	0,96	0,94	-0,04	<i>-1,0</i>	<i>-0,8</i>	-0,2	3	
14	1,20	1,20	1,20	0,23	<i>5,7</i>	<i>4,4</i>	1,2	4	
15	1,00	1,00	1,00	0,03	<i>0,6</i>	<i>0,5</i>	0,1	1	
16									
17	1,34	1,37	1,36	0,38	<i>9,7</i>	<i>7,5</i>	1,9	3	
18	0,78	0,90	0,84	-0,14	<i>-3,4</i>	<i>-2,6</i>	-0,7	3	
19	0,57	0,50	0,54	-0,44	<i>-11,2</i>	<i>-8,6</i>	-2,3	5	(*)
20	0,85	0,93	0,89	-0,09	<i>-2,2</i>	<i>-1,7</i>	-0,4	3	
21	1,10	1,20	1,15	0,18	<i>4,5</i>	<i>3,4</i>	0,9	7	
22									
23	1,08	1,08	1,08	0,11	<i>2,7</i>	<i>2,1</i>	0,5	3	
24	1,10	1,11	1,11	0,13	<i>3,3</i>	<i>2,5</i>	0,7	6	
25	0,74	0,74	0,74	-0,24	<i>-6,0</i>	<i>-4,6</i>	-1,2	3	
26									
27	1,04	1,10	1,07	0,10	<i>2,4</i>	<i>1,9</i>	0,5	18	
28	0,75	0,82	0,79	-0,19	<i>-4,9</i>	<i>-3,7</i>	-1,0	3	
29	0,89	0,94	0,92	-0,06	<i>-1,5</i>	<i>-1,2</i>	-0,3	16	

(*) Zweitberechnungen ohne diese Daten - zur Information berechnete Z-Scores sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

Ergebnisse	Alle Daten	Berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	23	21
Minimalwert:	0,50	0,69
Mittelwert:	0,994	0,995
Median:	0,975	0,975
VB _{95%}	0,095	0,082
Maximalwert:	1,50	1,37
Stabw (Standardabweichung):	0,220	0,180
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,039	0,039
s _R (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 Nr. L 44.00-3):	0,051	0,051
S _{robust} :	0,195	0,195
Horrat-Wert:	5,6	4,6
Quotient (Stabw/s _R):	4,3	3,5
Quotient (Stabw/s _{robust}):	1,1	0,92

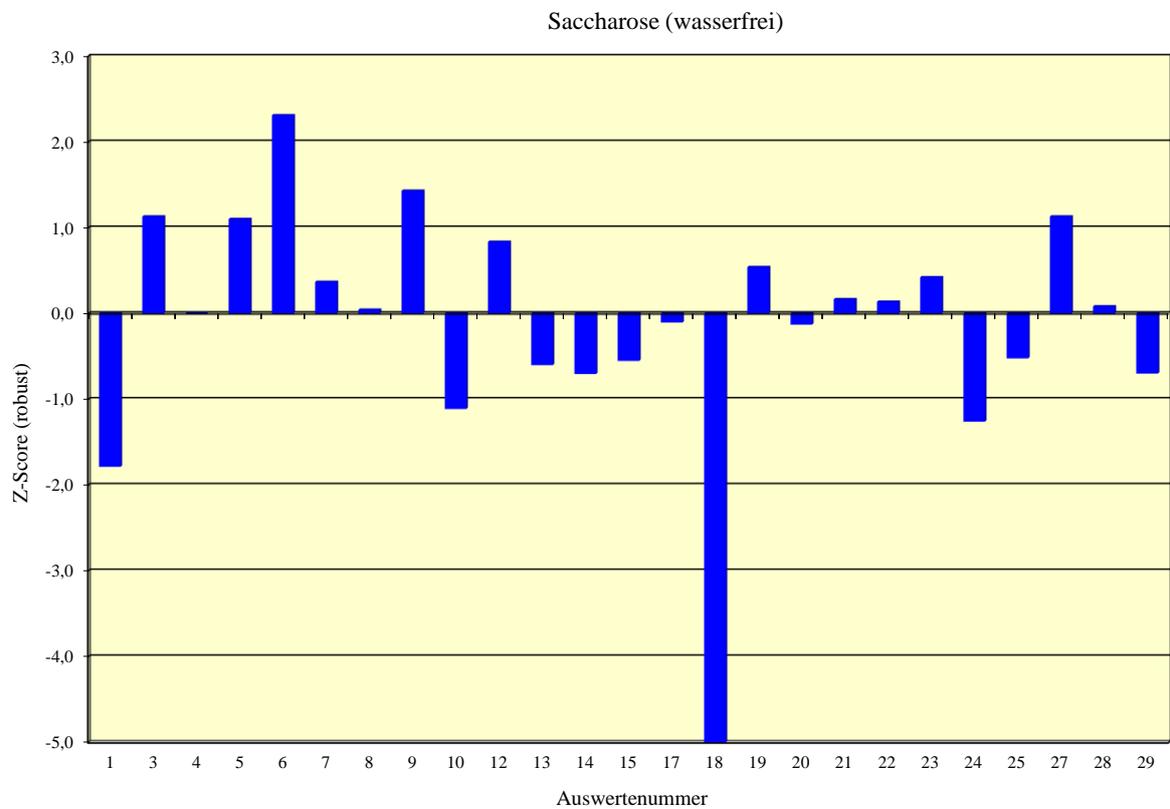
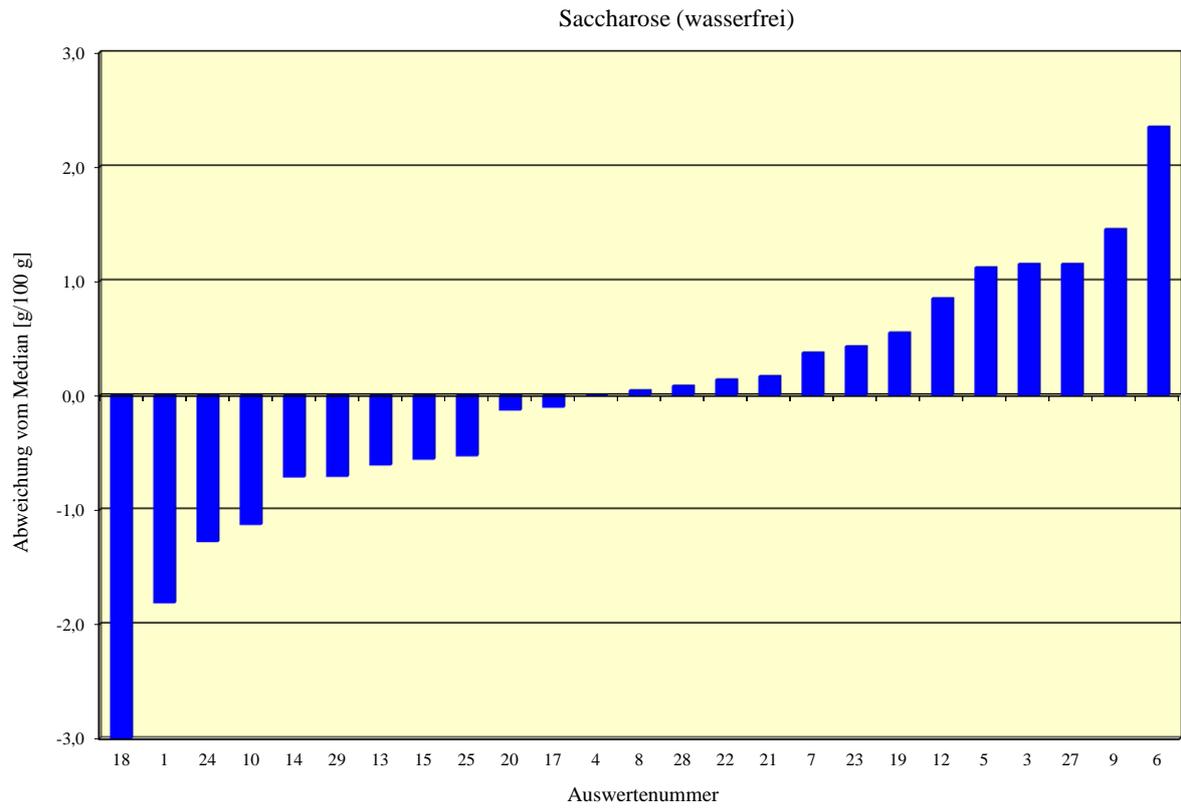


5.2 Saccharose, wasserfrei [g/100 g]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	<i>Z-Score_{Horwitz}</i>	<i>Z-Score_{robust}</i>	Verfahren	Hinweis
1	40,25	40,42	40,34	-1,82	<i>-1,9</i>	<i>-1,8</i>	5	
2								
3	43,10	43,50	43,30	1,15	<i>1,2</i>	<i>1,1</i>	5	
4	42,16	42,14	42,15	0,00	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>	5	
5	43,36	43,18	43,27	1,12	<i>1,2</i>	<i>1,1</i>	5	
6	44,50	44,50	44,50	2,35	<i>2,4</i>	<i>2,3</i>	1	
7	42,69	42,36	42,53	0,38	<i>0,4</i>	<i>0,4</i>	5	
8	42,45	41,94	42,20	0,05	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>	11	
9	43,58	43,63	43,61	1,46	<i>1,5</i>	<i>1,4</i>	1	
10	40,83	41,21	41,02	-1,13	<i>-1,2</i>	<i>-1,1</i>	3	
11								
12	43,00	43,00	43,00	0,85	<i>0,9</i>	<i>0,8</i>	7	
13	41,57	41,51	41,54	-0,61	<i>-0,6</i>	<i>-0,6</i>	1	
14	41,18	41,69	41,44	-0,71	<i>-0,7</i>	<i>-0,7</i>	1	
15	41,53	41,65	41,59	-0,56	<i>-0,6</i>	<i>-0,6</i>	5	
16								
17	41,98	42,11	42,05	-0,10	<i>-0,1</i>	<i>-0,1</i>	1	
18	36,53	36,48	36,51	-5,65	<i>-5,9</i>	<i>-5,6</i>	3	(*)
19	42,70	42,70	42,70	0,55	<i>0,6</i>	<i>0,5</i>	5	
20	41,45	42,59	42,02	-0,13	<i>-0,1</i>	<i>-0,1</i>	1	
21	41,87	42,77	42,32	0,17	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	16	
22	42,57	42,01	42,29	0,14	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	5	
23	42,58	42,58	42,58	0,43	<i>0,4</i>	<i>0,4</i>	1	
24	40,77	40,97	40,87	-1,28	<i>-1,3</i>	<i>-1,3</i>	5	
25	41,76	41,48	41,62	-0,53	<i>-0,6</i>	<i>-0,5</i>	5	
26								
27	43,10	43,50	43,30	1,15	<i>1,2</i>	<i>1,1</i>	16	
28	42,92	41,55	42,24	0,09	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	1	
29	41,53	41,35	41,44	-0,71	<i>-0,7</i>	<i>-0,7</i>	5	

(*) Zweitberechnungen ohne diese Daten - zur Information berechnete Z-Scores sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

Ergebnisse	Alle Daten	Berücksichtigte Daten
Gültige Werte:	25	24
Minimalwert:	36,48	40,25
Mittelwert:	42,02	42,25
Median:	42,13	42,15
VB _{95%} :	0,61	0,41
Maximalwert:	44,50	44,50
Stabw (Standardabweichung):	1,48	0,975
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,960	0,960
s _{robust} (robuste Standardabweichung):	1,02	1,02
Horrat-Wert::	1,5	1,0
Quotient (stabw/ s _{robust})	1,5	0,96



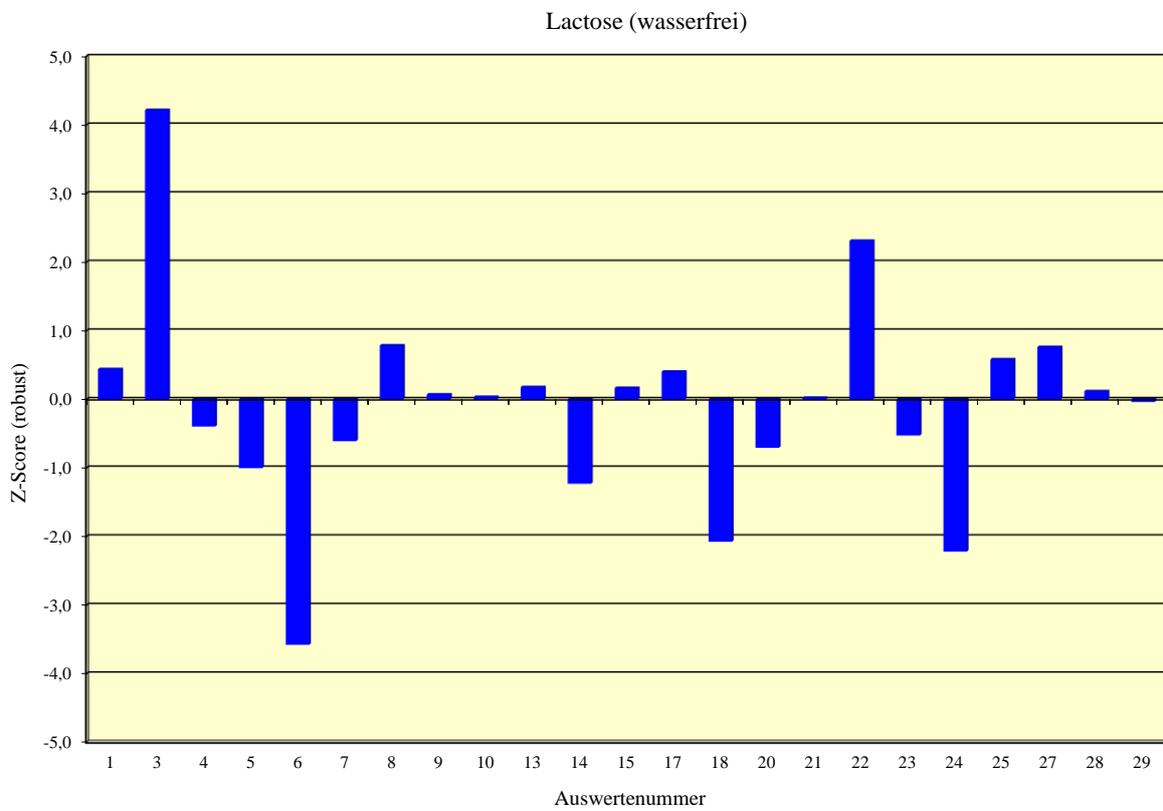
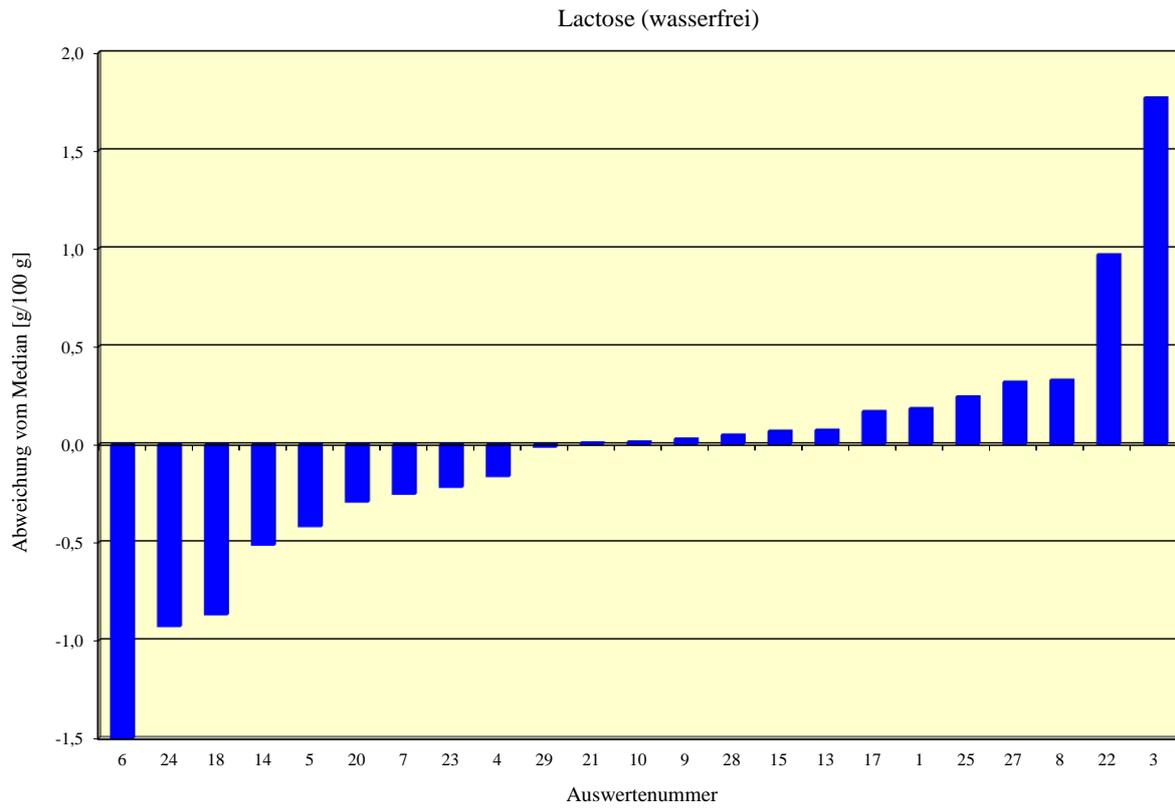
5.3 Lactose, wasserfrei [g/100 g]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	<i>Z-Score_{Horwitz}</i>	<i>Z-Score_{robust}</i>	Verfahren	Hinweis
1	12,47	12,56	12,52	0,19	<i>0,5</i>	0,4	6	
2								
3	14,00	14,20	14,10	1,77	<i>5,2</i>	4,2	6	
4	12,17	12,16	12,17	-0,17	<i>-0,5</i>	-0,4	3	
5	11,52	12,30	11,91	-0,42	<i>-1,2</i>	-1,0	6	
6	10,83	10,83	10,83	-1,50	<i>-4,4</i>	-3,6	3	
7	12,15	12,00	12,08	-0,26	<i>-0,8</i>	-0,6	6	
8	12,60	12,72	12,66	0,33	<i>1,0</i>	0,8	11	
9	12,50	12,22	12,36	0,03	<i>0,1</i>	0,1	3	
10	12,35	12,34	12,35	0,01	<i>0,0</i>	0,0	3	
11								
12								
13	12,49	12,32	12,41	0,08	<i>0,2</i>	0,2	18	
14	11,79	11,84	11,82	-0,52	<i>-1,5</i>	-1,2	3	
15	12,40	12,40	12,40	0,07	<i>0,2</i>	0,2	6	
16								
17	12,51	12,49	12,50	0,17	<i>0,5</i>	0,4	4	
18	11,33	11,59	11,46	-0,87	<i>-2,6</i>	-2,1	3	
19								
20	11,89	12,18	12,04	-0,30	<i>-0,9</i>	-0,7	3	
21	12,13	12,55	12,34	0,01	<i>0,0</i>	0,0	1	
22	13,29	13,31	13,30	0,97	<i>2,9</i>	2,3	6	
23	12,11	12,11	12,11	-0,22	<i>-0,7</i>	-0,5	4	
24	11,67	11,13	11,40	-0,93	<i>-2,8</i>	-2,2	6	
25	13,10	12,05	12,58	0,24	<i>0,7</i>	0,6	6	
26								
27	12,70	12,60	12,65	0,32	<i>0,9</i>	0,8	16	
28	12,38	12,38	12,38	0,05	<i>0,1</i>	0,1	3	
29	12,52	12,11	12,32	-0,02	<i>0,0</i>	0,0	6	

Zur Information berechnete Z-Scores sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

Die erhöhte Abweichung der Ergebnisse von Labor 3 verursacht die Erhöhung des Quotienten (1,6) aus Standardabweichung und robuster Standardabweichung

Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	23
Minimalwert:	10,83
Mittelwert:	12,29
Median:	12,33
VB _{95%} :	0,28
Maximalwert:	14,20
Stabw (Standardabweichung):	0,653
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,338
s _{robust} (robuste Standardabweichung):	0,420
Horrat-Wert::	1,9
Quotient (stabw/ s _{robust})	1,6



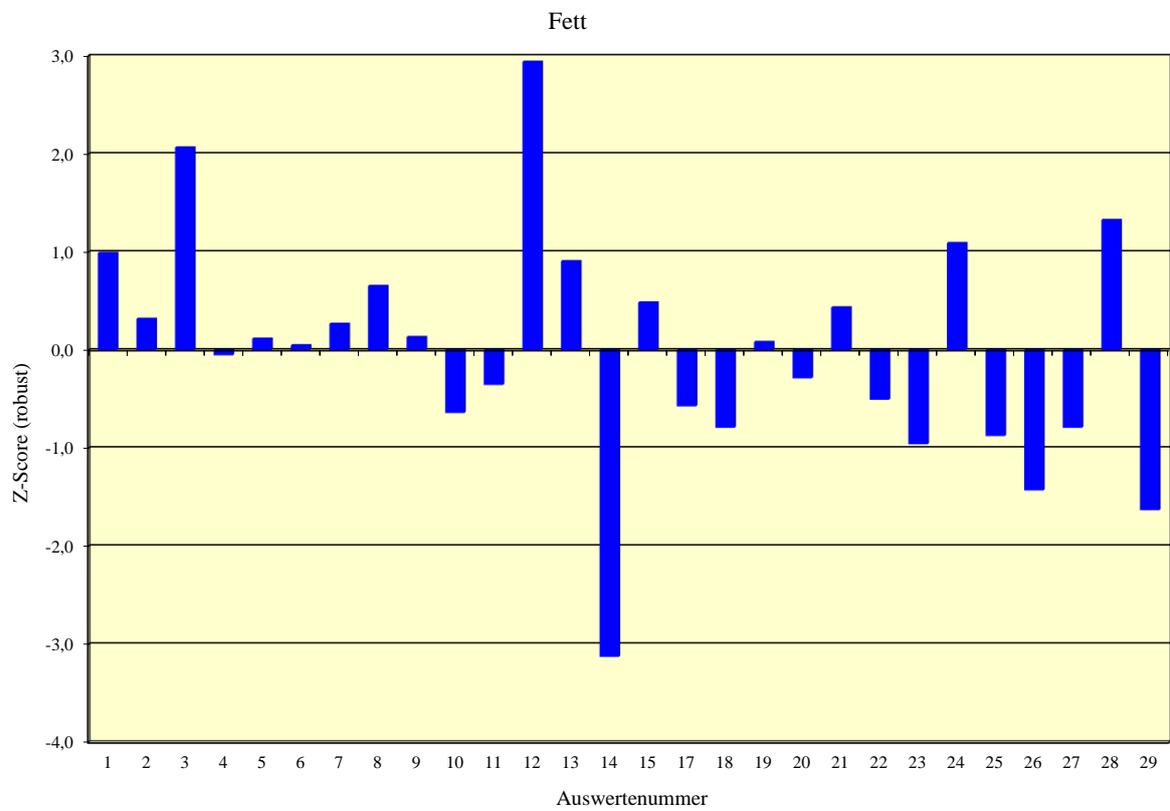
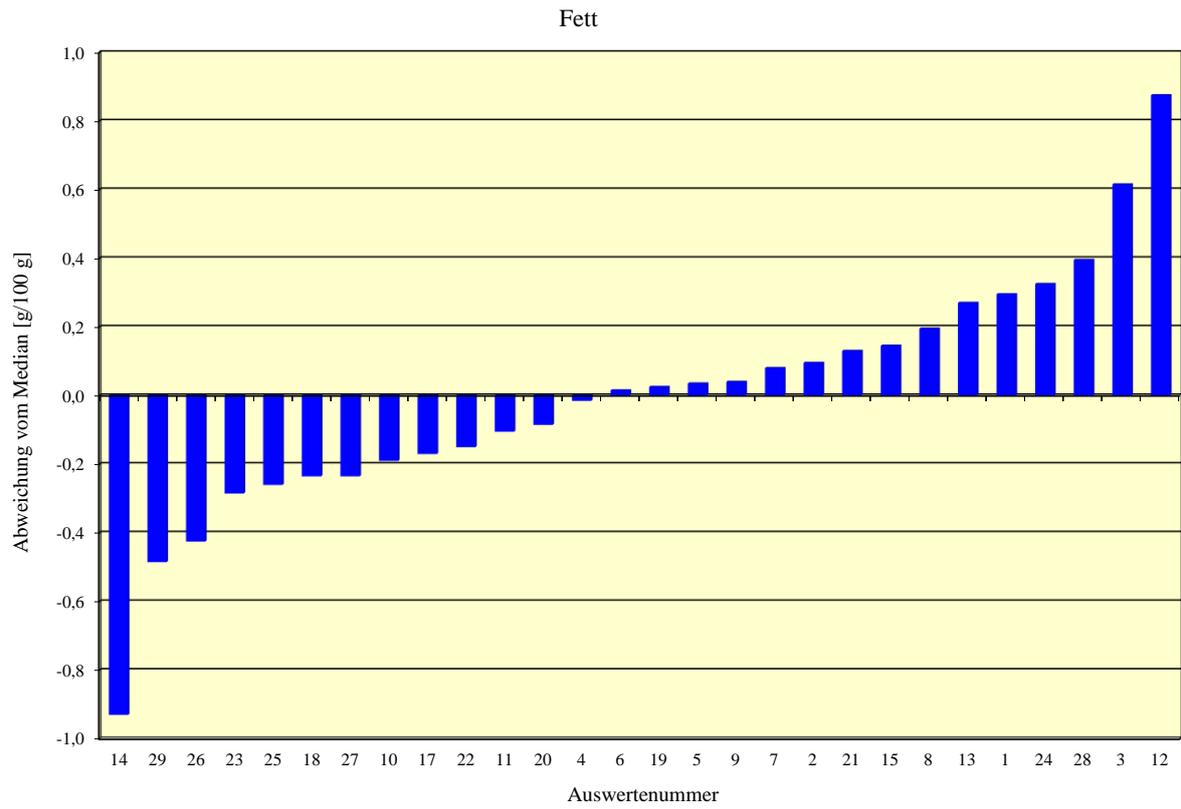
5.4 Fett [g/100 g]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	<i>Z-Score_{Horwitz}</i>	<i>Z-Score_{exp.}</i>	<i>Z-Score_{robust}</i>	Verfahren	Hinweis
1	31,18	31,28	31,23	0,29	<i>0,4</i>	<i>2,5</i>	1,0	1	
2	31,18	30,88	31,03	0,09	<i>0,1</i>	<i>0,8</i>	0,3	24	
3	31,80	31,30	31,55	0,61	<i>0,8</i>	<i>5,1</i>	2,1	1	
4	30,94	30,90	30,92	-0,02	<i>0,0</i>	<i>-0,1</i>	-0,1	3	
5	30,93	31,01	30,97	0,03	<i>0,0</i>	<i>0,3</i>	0,1	16	
6	30,95	30,95	30,95	0,01	<i>0,0</i>	<i>0,1</i>	0,1	1	
7	31,00	31,03	31,02	0,08	<i>0,1</i>	<i>0,7</i>	0,3	3	
8	31,13	31,13	31,13	0,19	<i>0,3</i>	<i>1,6</i>	0,7	1	
9	30,95	31,00	30,98	0,04	<i>0,1</i>	<i>0,3</i>	0,1	3	
10	30,77	30,72	30,75	-0,19	<i>-0,3</i>	<i>-1,6</i>	-0,6	7	
11	30,82	30,84	30,83	-0,11	<i>-0,1</i>	<i>-0,9</i>	-0,4	2	
12	31,79	31,83	31,81	0,87	<i>1,2</i>	<i>7,3</i>	2,9	3	
13	31,08	31,33	31,21	0,27	<i>0,4</i>	<i>2,2</i>	0,9	3	
14	29,87	30,14	30,01	-0,93	<i>-1,3</i>	<i>-7,8</i>	-3,1	21	
15	31,04	31,12	31,08	0,14	<i>0,2</i>	<i>1,2</i>	0,5	3	
16									
17	30,79	30,74	30,77	-0,17	<i>-0,2</i>	<i>-1,4</i>	-0,6	1	
18	30,73	30,67	30,70	-0,23	<i>-0,3</i>	<i>-2,0</i>	-0,8	1	
19	31,04	30,88	30,96	0,02	<i>0,0</i>	<i>0,2</i>	0,1	3	
20	30,91	30,79	30,85	-0,09	<i>-0,1</i>	<i>-0,7</i>	-0,3	2	
21	31,08	31,05	31,07	0,13	<i>0,2</i>	<i>1,1</i>	0,4	1	
22	30,80	30,77	30,79	-0,15	<i>-0,2</i>	<i>-1,3</i>	-0,5	2	
23	30,65	30,65	30,65	-0,29	<i>-0,4</i>	<i>-2,4</i>	-1,0	1	
24	31,25	31,27	31,26	0,32	<i>0,4</i>	<i>2,7</i>	1,1	3	
25	30,83	30,52	30,68	-0,26	<i>-0,4</i>	<i>-2,2</i>	-0,9	1	
26	30,59	30,43	30,51	-0,43	<i>-0,6</i>	<i>-3,5</i>	-1,4	21	(X)
27	30,60	30,80	30,70	-0,23	<i>-0,3</i>	<i>-2,0</i>	-0,8	1	
28	31,33	31,33	31,33	0,39	<i>0,5</i>	<i>3,3</i>	1,3	1	
29	30,45	30,45	30,45	-0,49	<i>-0,7</i>	<i>-4,0</i>	-1,6	1	

Zur Information berechnete Z-Scores sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

(x) Analysengang 1 mit Verfahren 3

Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	28
Minimalwert:	29,87
Mittelwert:	30,93
Median:	30,94
VB _{95%}	0,14
Maximalwert:	31,83
Stabw (Standardabweichung):	0,356
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,738
s _R (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. L 44.00-4):	0,120
s _{robust} (robuste Standardabweichung):	0,298
Horvat-Wert:	0,48
Quotient (Stabw/s _R):	3,0
Quotient (Stabw/s _{robust}):	1,2



5.5 Halbmikrobuttersäurezahl (HBSZ) – Berechnungen nur zur Information

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	$Z\text{-Score}_{\text{Horwitz}}$	$Z\text{-Score}_{\text{exp.}}$	Verfahren	Hinweis
10	3,37	3,45	3,41	0,03	0,3	0,2	1	
18	3,39	3,26	3,33	-0,05	-0,5	-0,4	1	

Zur Information berechnete Daten sind kursiv in heller Schrift dargestellt. Bei nur zwei Datensätzen ist eine statistische Auswertung eigentlich nicht möglich. Aufgrund aller Gesamtdaten zur Bestimmung des Milchfetts wird allerdings eine Halbmikrobuttersäurezahl in der berechneten Größenordnung erwartet.

Ergebnisse	Alle Daten
Anzahl Werte:	2
Minimalwert:	3,26
Mittelwert:	3,37
Median:	3,38
$VB_{95\%}$	0,71
Maximalwert:	3,45
Stabw (Standardabweichung):	0,08
<i>Zielstandardabweichung nach Horwitz:</i>	0,11
s_R (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. L 18.00-1):	0,15
<i>Horrat-Wert:</i>	0,70
Quotient (Stabw/ s_R):	0,54

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 17.00-8 (18.00-1)	2

5.6 GC: freie Buttersäure [g/100 g Fett] – Berechnungen nur zur Information

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	$Z\text{-Score}_{\text{Horwitz}}$	$Z\text{-Score}_{\text{exp.}}$	Verfahren	Hinweis
15	0,520	0,520	0,520	0,000	0,0	0,0	1	
21	0,543	0,552	0,548	0,028	1,2	1,0		
23	0,483	0,483	0,483	-0,037	-1,6	-1,3	1	

Zur Information berechnete Daten sind kursiv in heller Schrift dargestellt. Bei nur drei Datensätzen ist eine statistische Auswertung eigentlich nicht möglich. Aufgrund aller Gesamtdaten zur Bestimmung des Milchfetts wird allerdings frei Buttersäure in der berechneten Größenordnung erwartet.

Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	3
Minimalwert:	0,483
Mittelwert:	0,517
Median:	0,520
$VB_{95\%}$	0,072
Maximalwert:	0,552
Stabw (Standardabweichung):	0,029
<i>Zielstandardabweichung nach Horwitz:</i>	0,023
s_R (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. L 18.00-15):	0,029
<i>Horrat-Wert:</i>	1,3
Quotient (Stabw/ s_R):	1,0

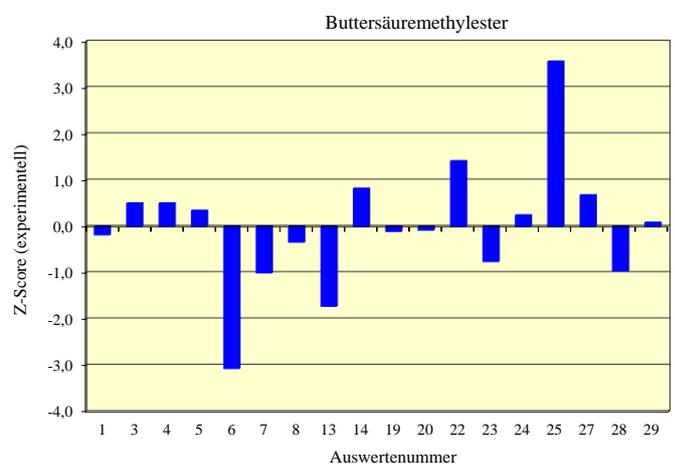
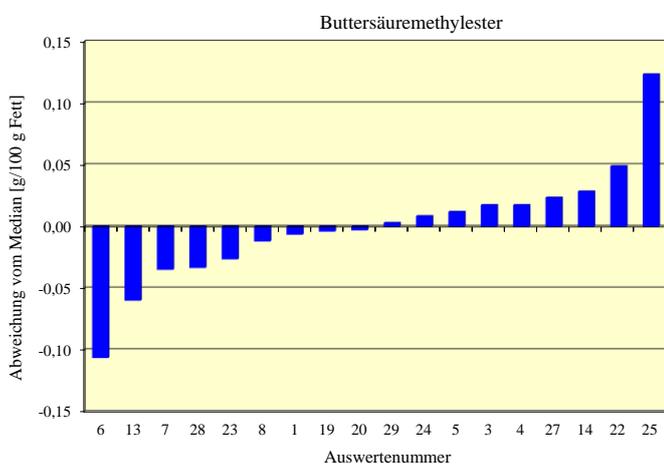
Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 17.00-13 (18.00-15)	2

5.7 GC: Buttersäuremethylester [g/100 g Fett]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	<i>Z-Score_{Horwitz}</i>	<i>Z-Score_{exp.}</i>	Verfahren	Hinweis
1	0,580	0,580	0,580	-0,007	<i>-0,3</i>	-0,2	1	
3	0,596	0,612	0,604	0,018	<i>0,7</i>	0,5	22	
4	0,602	0,606	0,604	0,018	<i>0,7</i>	0,5	8	
5	0,598	0,599	0,599	0,012	<i>0,5</i>	0,3	19	
6	0,480	0,480	0,480	-0,107	<i>-4,2</i>	-3,1	1	
7	0,563	0,540	0,552	-0,035	<i>-1,4</i>	-1,0	7	
8	0,573	0,576	0,575	-0,012	<i>-0,5</i>	-0,3	1	ursp. F=10
13	0,544	0,509	0,527	-0,060	<i>-2,4</i>	-1,7	20	
14	0,620	0,610	0,615	0,029	<i>1,1</i>	0,8	5	
19	0,582	0,583	0,583	-0,004	<i>-0,2</i>	-0,1	10	
20	0,585	0,582	0,584	-0,003	<i>-0,1</i>	-0,1	21	
22	0,633	0,638	0,636	0,049	<i>1,9</i>	1,4	1	
23	0,560	0,560	0,560	-0,027	<i>-1,0</i>	-0,8	1	
24	0,600	0,590	0,595	0,008	<i>0,3</i>	0,2	6	
25	0,700	0,720	0,710	0,124	<i>4,9</i>	3,6	10	
27	0,610	0,610	0,610	0,024	<i>0,9</i>	0,7	1	
28	0,539	0,567	0,553	-0,034	<i>-1,3</i>	-1,0	2	
29	0,588	0,591	0,590	0,003	<i>0,1</i>	0,1	1	

Zur Information berechnete Z-Scores sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	18
Minimalwert:	0,480
Mittelwert:	0,586
Median:	0,587
VB _{95%}	0,023
Maximalwert:	0,720
Stabw (Standardabweichung):	0,047
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,025
s _R (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. L 18.00-9):	0,035
Horrat-Wert:	1,9
Quotient (Stabw/s _R):	1,4



5.8 Milchfett - Butterfett

5.8.1 Milchfett, berechnet über die Halbmikrobuttersäurezahl [g/100 g] Berechnungen nur zur Information

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Prinzip	Faktor	Hinweis
10	5,19	5,30	5,25	0,04	0,2	0,2	A		
18	5,21	5,00	5,11	-0,09	-0,4	-0,4	A	20	

Zur Information berechnete Daten sind kursiv in heller Schrift dargestellt. Bei nur zwei Datensätzen ist eine statistische Auswertung eigentlich nicht möglich. Die Gesamtdaten zur Bestimmung des Milchfetts zeigen auf, dass die oben mitgeteilten Ergebnisse im gleichen Bereich liegen.

Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	2
Minimalwert:	5,00
Mittelwert:	5,18
Median:	5,20
VB _{95%}	1,13
Maximalwert:	5,30
Stabw (Standardabweichung):	0,13
Zielstandardabweichung nach Horwitz ^(x) :	0,27
s _R (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. L 18.00-1):	0,23
Horrat-Wert:	0,47
Quotient (Stabw/s _R):	0,56

5.8.2 Butterfett, berechnet über freie Buttersäure [g/100 g] - Berechnungen nur zur Information

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{exp.}	Prinzip	Faktor	Hinweis
15	4,64	4,69	4,67	-0,20	-0,8	-0,7	B	3,45	
21	5,03	5,11	5,07	0,21	0,8	0,8	B		

Zur Information berechnete Daten sind kursiv in heller Schrift dargestellt. Bei nur zwei Datensätzen ist eine statistische Auswertung eigentlich nicht möglich. Die Gesamtdaten zur Bestimmung des Milchfetts zeigen auf, dass die oben mitgeteilten Ergebnisse im gleichen Bereich liegen.

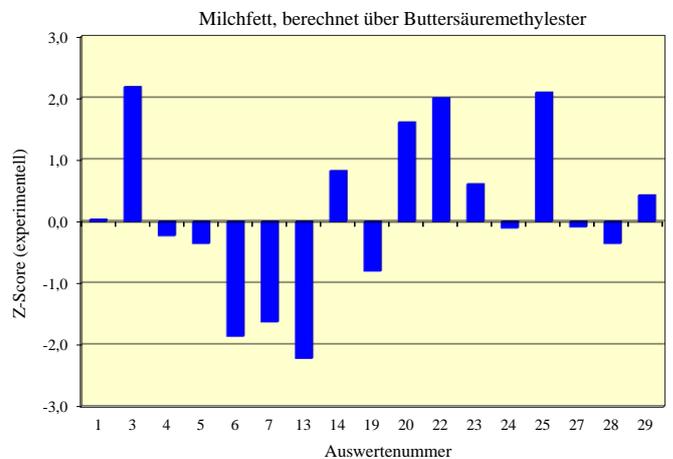
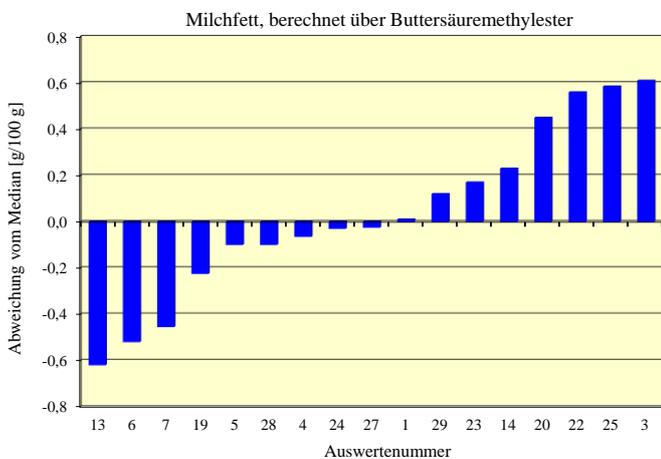
Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	2
Minimalwert:	4,64
Mittelwert:	4,87
Median:	4,86
VB _{95%}	2,13
Maximalwert:	5,11
Stabw (Standardabweichung):	0,24
Zielstandardabweichung nach Horwitz	0,25
s _R (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. L 18.00-15) ^(x) :	0,27
Horrat-Wert:	0,94
Quotient (Stabw/s _R):	0,88

5.8.3 Milchfett, berechnet über Buttersäuremethylester [g/100 g]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	<i>Z-Score_{Horwitz}</i>	Z-Score _{exp.}	Prinzip	Faktor	Hinweis
1	4,52	4,96	4,74	0,01	<i>0,0</i>	0,0	C	4,00	
3	5,27	5,41	5,34	0,61	<i>2,5</i>	2,2	C	3,57	
4	4,65	4,68	4,67	-0,07	<i>-0,3</i>	-0,2	C	4,00	
5	4,62	4,64	4,63	-0,10	<i>-0,4</i>	-0,4	C	4,00	
6	4,21	4,21	4,21	-0,52	<i>-2,1</i>	-1,9	C	3,5	
7	4,36	4,19	4,28	-0,46	<i>-1,8</i>	-1,6	C	4,00	
13	4,11	4,11	4,11	-0,62	<i>-2,5</i>	-2,2	C	4,00	
14	4,98	4,94	4,96	0,23	<i>0,9</i>	0,8	C	3,2	
19	4,51	4,50	4,51	-0,23	<i>-0,9</i>	-0,8	C	4,00	
20	5,24	5,12	5,18	0,45	<i>1,8</i>	1,6	C	3,5	
22	5,27	5,31	5,29	0,56	<i>2,3</i>	2,0	C	3,7	
23	4,90	4,90	4,90	0,17	<i>0,7</i>	0,6	C	3,5	
24	4,74	4,66	4,70	-0,03	<i>-0,1</i>	-0,1	C	4,00	
25	5,28	5,35	5,32	0,58	<i>2,4</i>	2,1	C	4,07	
27	4,72	4,69	4,71	-0,03	<i>-0,1</i>	-0,1	C	3,98	
28	4,51	4,75	4,63	-0,10	<i>-0,4</i>	-0,4	C	3,74	
29	4,84	4,86	4,85	0,12	<i>0,5</i>	0,4	C	3,7	

Zur Information berechnete Daten sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	17
Minimalwert:	4,11
Mittelwert:	4,77
Median:	4,73
VB _{95%}	0,19
Maximalwert:	5,41
Stabw (Standardabweichung):	0,38
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,25
s _R (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. L 18.00-9):	0,28
Horrat-Wert:	1,5
Quotient (Stabw/s _R):	1,3

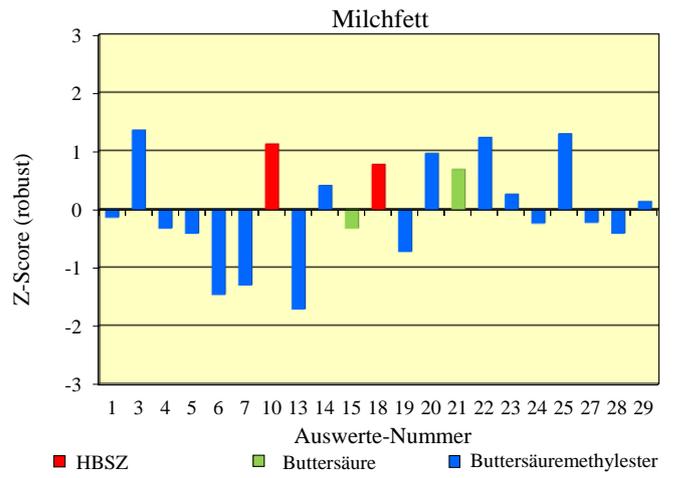
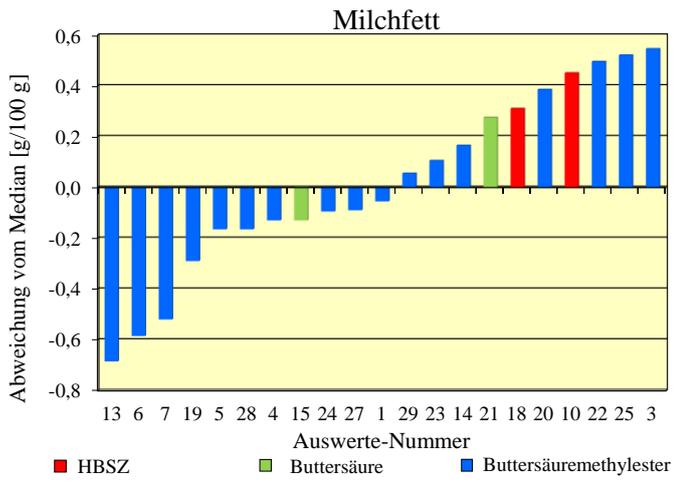


5.8.4 Milchfett, zusammenfassende Übersicht [g/100 g]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abw. _{alle}	Z-Score _{robust.a}	Abw. _{verf.}	Z-Score _{verf.}	Prinzip	Faktor	Hinweis
1	4,52	4,96	4,74	-0,05	-0,1	0,01	0,0	C	4,00	
3	5,27	5,41	5,34	0,55	1,4	0,61	2,2	C	3,57	
4	4,65	4,68	4,67	-0,13	-0,3	-0,07	-0,2	C	4,00	
5	4,62	4,64	4,63	-0,17	-0,4	-0,10	-0,4	C	4,00	
6	4,21	4,21	4,21	-0,59	-1,5	-0,52	-1,9	C	3,50	
7	4,36	4,19	4,28	-0,52	-1,3	-0,46	-1,6	C	4,00	
10	5,19	5,30	5,25	0,45	1,1	0,04	0,2	A		
13	4,11	4,11	4,11	-0,69	-1,7	-0,62	-2,2	C	4,00	
14	4,98	4,94	4,96	0,17	0,4	0,23	0,8	C	3,20	
15	4,64	4,69	4,67	-0,13	-0,3	-0,20	-0,7	B	3,45	
18	5,21	5,00	5,11	0,31	0,8	-0,09	-0,4	A	20	
19	4,51	4,50	4,51	-0,29	-0,7	-0,23	-0,8	C	4,00	
20	5,24	5,12	5,18	0,39	1,0	0,45	1,6	C	3,50	
21	5,03	5,11	5,07	0,28	0,7	0,21	0,8	B		
22	5,27	5,31	5,29	0,49	1,2	0,56	2,0	C	3,7	
23	4,90	4,90	4,90	0,11	0,3	0,17	0,6	C	3,50	
24	4,74	4,66	4,70	-0,09	-0,2	-0,03	-0,1	C	4,00	
25	5,28	5,35	5,32	0,52	1,3	0,58	2,1	C	4,07	
27	4,72	4,69	4,71	-0,09	-0,2	-0,03	-0,1	C	3,98	
28	4,51	4,75	4,63	-0,17	-0,4	-0,10	-0,4	C	3,74	
29	4,84	4,86	4,85	0,05	0,1	0,12	0,4	C	3,7	

Zur Information berechnete Daten sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

Ergebnisse	Alle Daten	Halbmikrobuttersäurezahl	Buttersäure	Buttersäuremethylester
	Alle -	Alle	Alle	Alle
Gültige Werte:	21	2	2	17
Minimalwert:	4,11	5,00	4,64	4,11
Mittelwert:	4,81	5,18	4,87	4,77
Median:	4,80	5,20	4,86	4,73
Vertrauensbereich des Mittelwertes	0,166	1,13	<i>2,13</i>	0,19
Maximalwert:	5,41	5,30	5,11	5,41
Stabw (Standardabweichung):	0,366	0,13	0,24	0,38
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,249	0,27	0,25	0,25
aus s_R (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. 18.00-1):		0,23	0,27	0,28
aus s_R (Zielstandardabweichung, experimentell; § 64 LFGB Nr. 18.00-9/15):				
s_{robust} (robuste Standardabweichung):	0,400			
Horvat-Wert:	1,5	0,47	0,94	1,5
Quotient (Stabw/ s_R):		0,56	0,88	1,3
Quotient (Stabw/ s_{robust}):	0,91			



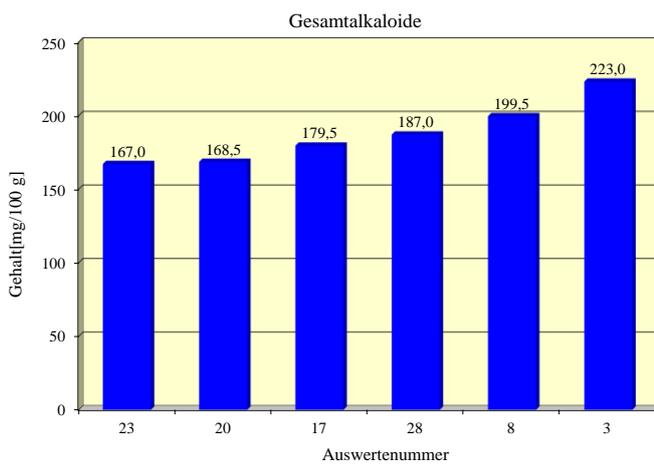
5.9 Gesamtkaloide (photometrisch, als Theobromin) [mg/100 g] – nur zur Information

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{robust}	Verfahren	Hinweis
3	222	224	223,0	40,0	4,2	1,7	7	
8	190	209	199,5	16,5	1,7	0,7	1	
17	180	179	179,5	-3,5	-0,4	-0,1	1	
20	166	171	168,5	-14,5	-1,5	-0,6	1	
23	167	167	167,0	-16,0	-1,7	-0,7	7	
28	188	186	187,0	4,0	0,4	0,2	7	

(*) Zweitberechnungen ohne diese Daten - zur Information berechnete Daten sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	6
Minimalwert:	166
Mittelwert:	187
Median:	183
VB _{95%}	22
Maximalwert:	224
Stabw (Standardabweichung):	20,7
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	9,45
Robuste Standardabweichung:	24,1
Horvat-Wert:	2,2
Stabw/s _{robust} :	0,86

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	UV-Spektrophotometrisch nach Schweizerisches Lebensmittelbuch Kapitel 36 C/17	3
7	Schweizerisches Lebensmittelbuch Kapitel, 5. Aufl., 2 Bd. III, Nr. 36, photometrisch	3

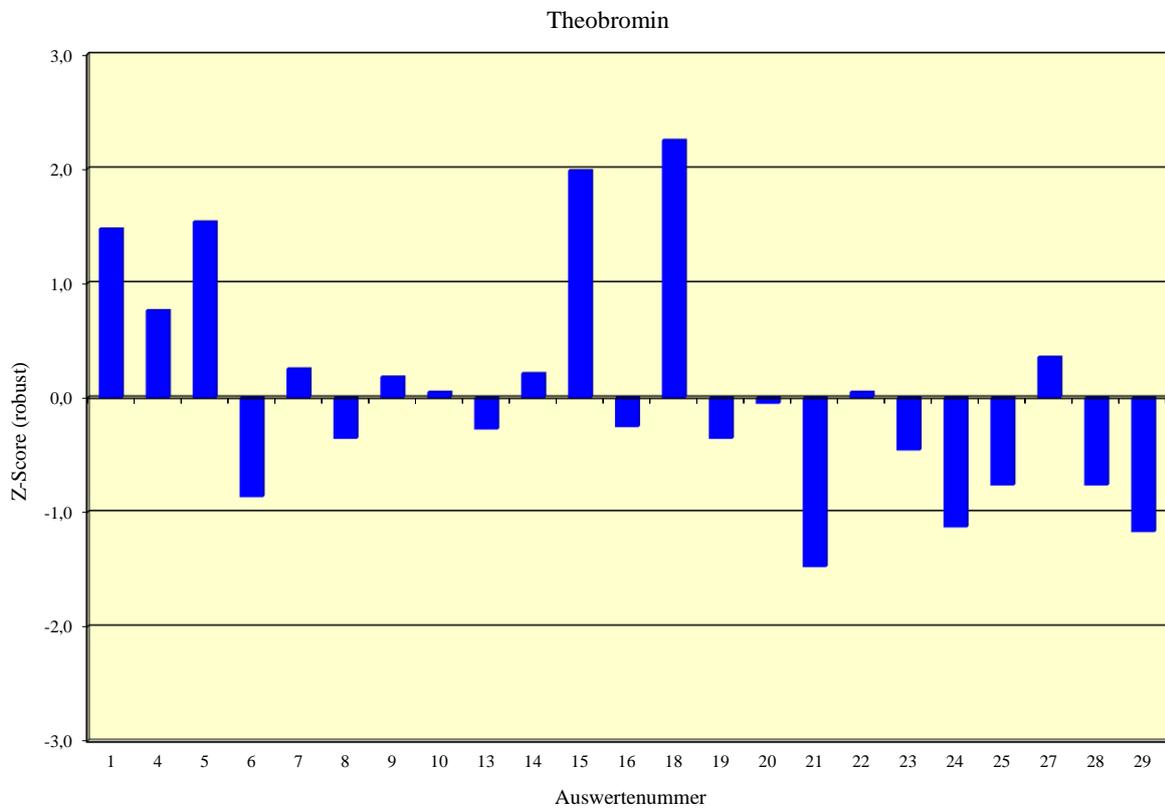
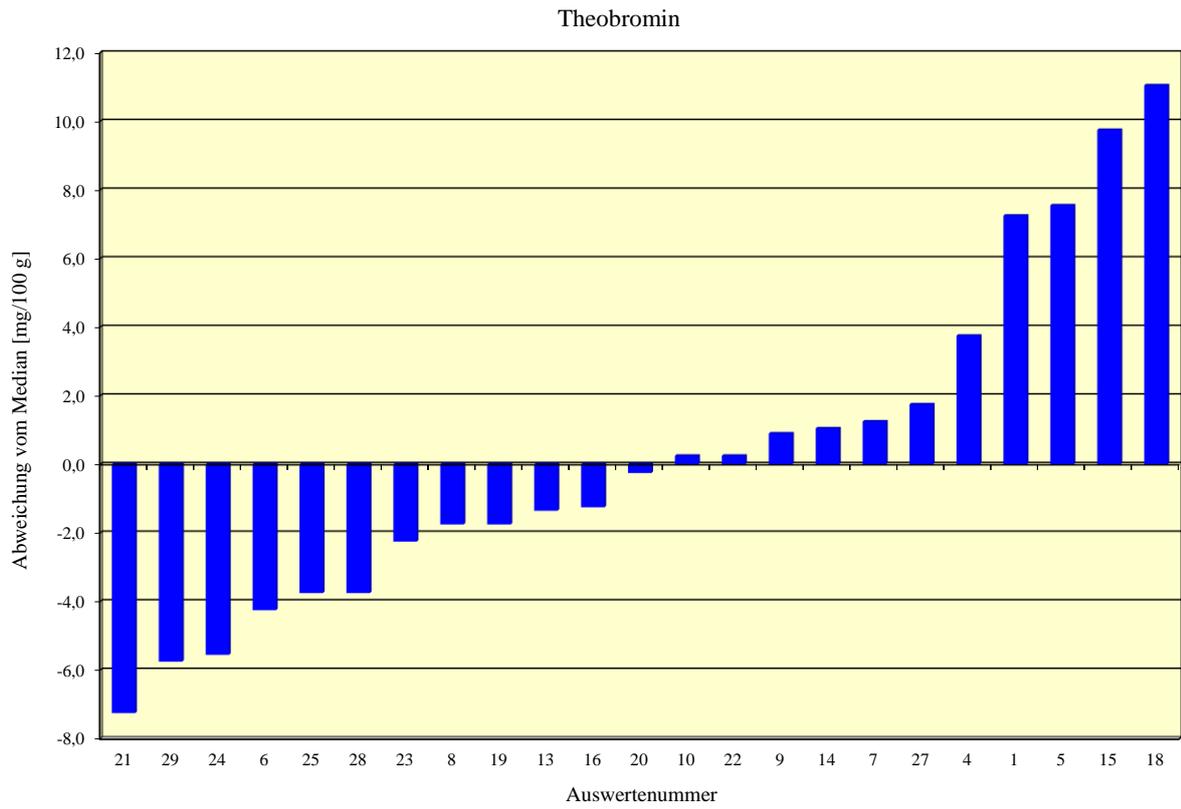


5.10 Theobromin [mg/100 g]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	<i>Z-Score_{Horwitz}</i>	<i>Z-Score_{robust}</i>	Verfahren	Hinweis
1	126	125	125,50	7,25	<i>1,1</i>	1,5	1	
2								
3								
4	122	122	122,00	3,75	<i>0,6</i>	0,8	3	
5	121,9	129,7	125,80	7,55	<i>1,2</i>	1,5	3	
6	114	114	114,00	-4,25	<i>-0,7</i>	-0,9	1	
7	120	119	119,50	1,25	<i>0,2</i>	0,3	3	
8	119	114	116,50	-1,75	<i>-0,3</i>	-0,4	1	
9	119,8	118,5	119,15	0,90	<i>0,1</i>	0,2	1	
10	118	119	118,50	0,25	<i>0,0</i>	0,1	12	
11								
12								
13	114,9	118,9	116,90	-1,35	<i>-0,2</i>	-0,3	1	
14	118,9	119,7	119,30	1,05	<i>0,2</i>	0,2	10	urspr. mg/kg
15	128	128	128,00	9,75	<i>1,5</i>	2,0	3	
16	117	117	117,00	-1,25	<i>-0,2</i>	-0,3	2	
17								
18	129,3	129,3	129,30	11,05	<i>1,7</i>	2,3	1	
19	118	115	116,50	-1,75	<i>-0,3</i>	-0,4	3	
20	117	119	118,00	-0,25	<i>0,0</i>	-0,1	1	
21	111	111	111,00	-7,25	<i>-1,1</i>	-1,5	1	
22	119	118	118,50	0,25	<i>0,0</i>	0,1	1	
23	116	116	116,00	-2,25	<i>-0,3</i>	-0,5	1	
24	113,3	112,1	112,70	-5,55	<i>-0,9</i>	-1,1	3	
25	114	115	114,50	-3,75	<i>-0,6</i>	-0,8	1	
26								
27	120	120	120,00	1,75	<i>0,3</i>	0,4	1	
28	114	115	114,50	-3,75	<i>-0,6</i>	-0,8	2	
29	113	112	112,50	-5,75	<i>-0,9</i>	-1,2	3	

Zur Information berechnete Z-Scores sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	23
Minimalwert:	111,0
Mittelwert:	118,5
Median:	118,3
VB _{95%}	2,15
Maximalwert:	129,7
Stabw (Standardabweichung):	4,96
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	6,52
Robuste Standardabweichung:	4,91
Horvat-Wert:	0,76
Stabw/s _{robust} :	1,0

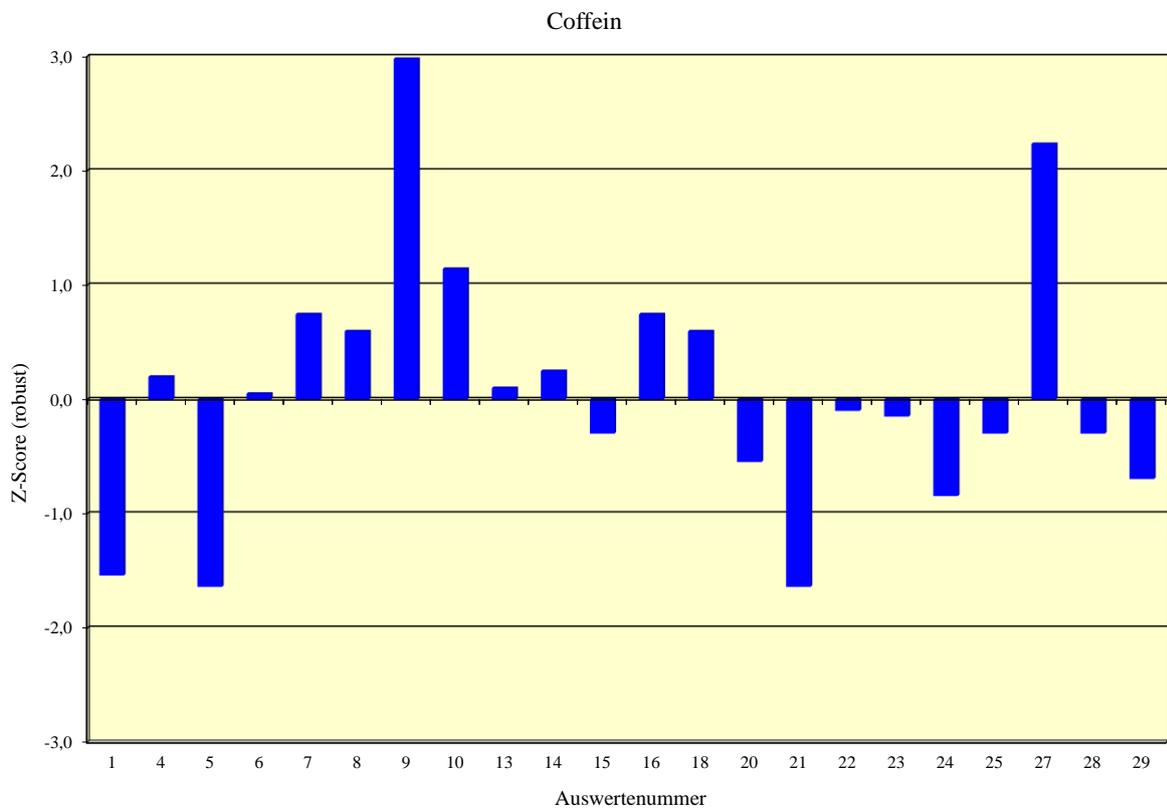
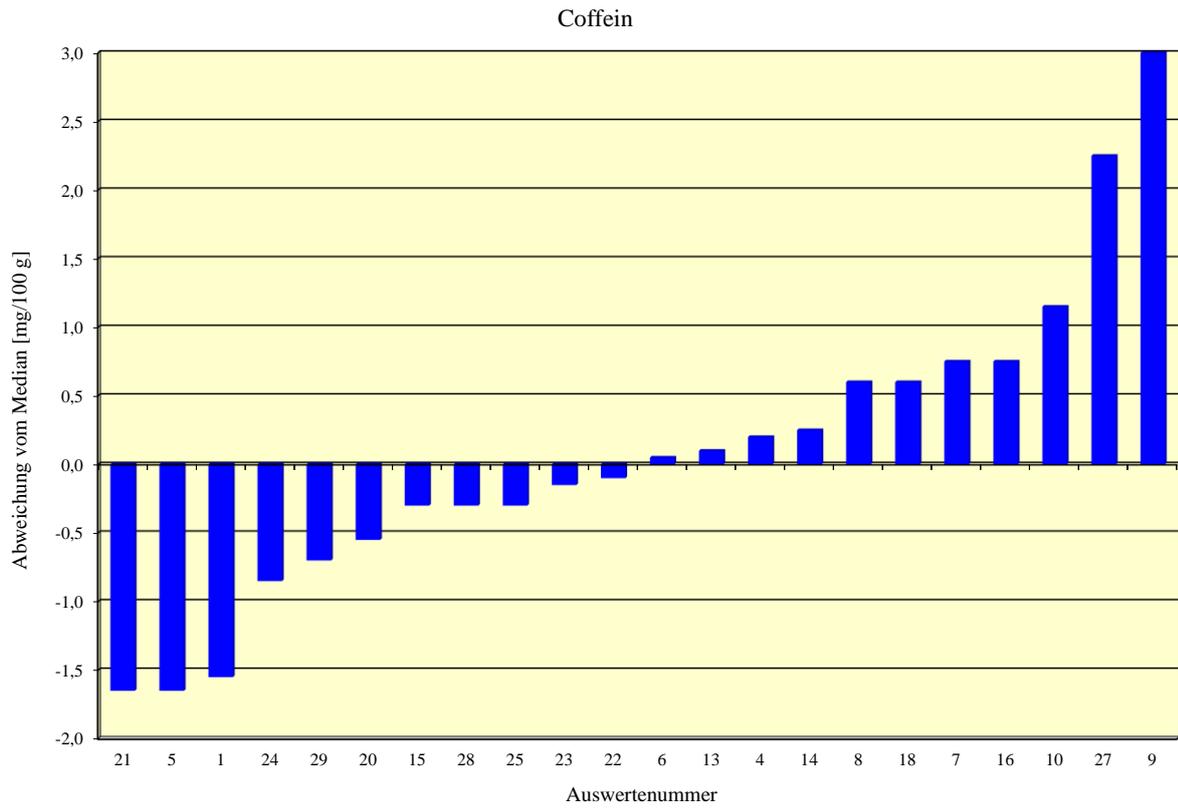


5.11 Coffein [mg/100 g]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	Z-Score _{Horwitz}	Z-Score _{robust}	Verfahren	Hinweis
1	15,8	15,7	15,70	-1,55	<i>-1,2</i>	<i>-1,5</i>	1	
2								
3								
4	17,4	17,5	17,45	0,20	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	3	
5	15,9	15,3	15,60	-1,65	<i>-1,3</i>	<i>-1,6</i>	3	
6	17,3	17,3	17,30	0,05	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>	1	
7	18,0	18,0	18,00	0,75	<i>0,6</i>	<i>0,7</i>	3	
8	17,9	17,8	17,85	0,60	<i>0,5</i>	<i>0,6</i>	1	
9	20,1	20,4	20,25	3,00	<i>2,4</i>	<i>3,0</i>	1	
10	18,7	18,1	18,40	1,15	<i>0,9</i>	<i>1,1</i>	12	
11								
12								
13	17,0	17,7	17,35	0,10	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	1	
14	17,7	17,3	17,50	0,25	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	15	
15	17,2	16,7	16,95	-0,30	<i>-0,2</i>	<i>-0,3</i>	3	
16	18,0	18,0	18,00	0,75	<i>0,6</i>	<i>0,7</i>	2	
17								
18	17,9	17,8	17,85	0,60	<i>0,5</i>	<i>0,6</i>	1	
19								
20	16,5	16,9	16,70	-0,55	<i>-0,4</i>	<i>-0,5</i>	1	
21	15,6	15,6	15,60	-1,65	<i>-1,3</i>	<i>-1,6</i>	1	
22	17,0	17,3	17,15	-0,10	<i>-0,1</i>	<i>-0,1</i>	1	
23	17,1	17,1	17,10	-0,15	<i>-0,1</i>	<i>-0,1</i>	1	
24	16,4	16,4	16,40	-0,85	<i>-0,7</i>	<i>-0,8</i>	3	
25	16,8	17,1	16,95	-0,30	<i>-0,2</i>	<i>-0,3</i>	1	
26								
27	19,0	20,0	19,50	2,25	<i>1,8</i>	<i>2,2</i>	1	
28	16,9	17,0	16,95	-0,30	<i>-0,2</i>	<i>-0,3</i>	2	
29	16,5	16,6	16,55	-0,70	<i>-0,6</i>	<i>-0,7</i>	3	

Zur Information berechnete Z-Scores sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	22
Minimalwert:	15,3
Mittelwert:	17,3
Median:	17,3
VB _{95%}	0,5
Maximalwert:	20,4
Stabw (Standardabweichung):	1,13
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	1,27
Robuste Standardabweichung:	1,01
Horrat-Wert:	0,89
Stabw/s _{robust} :	1,1

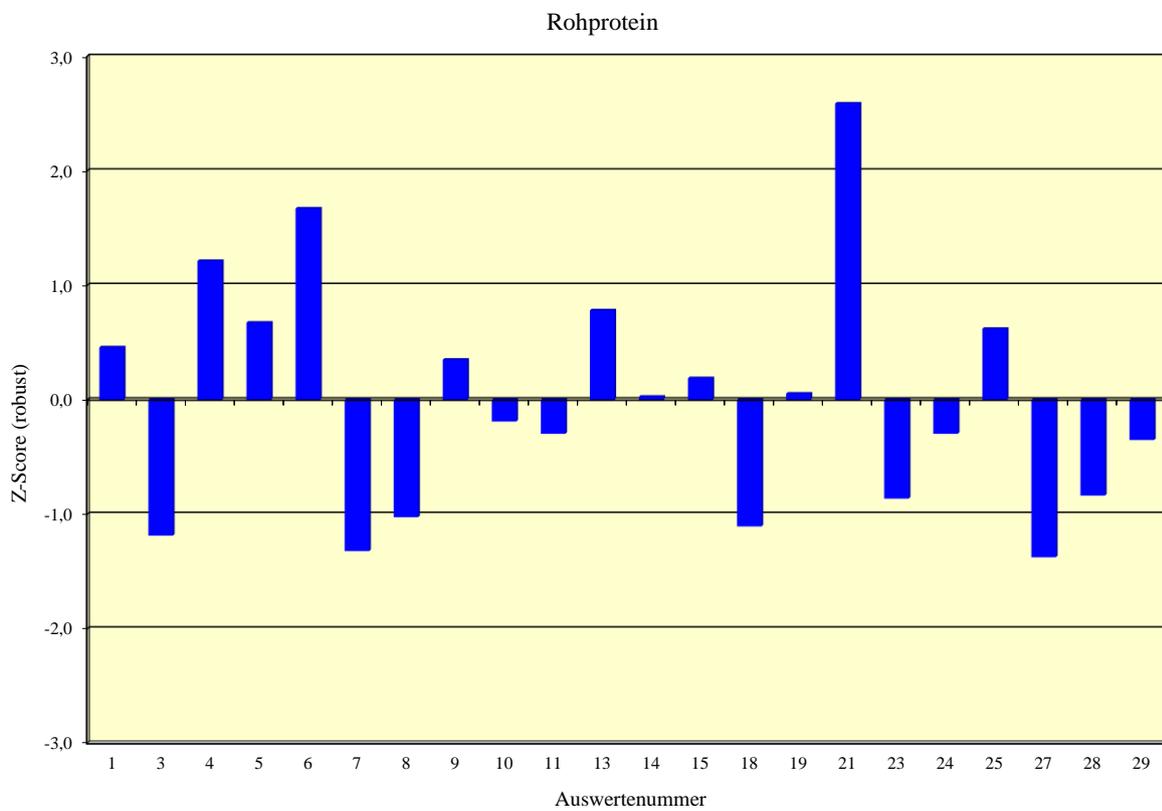
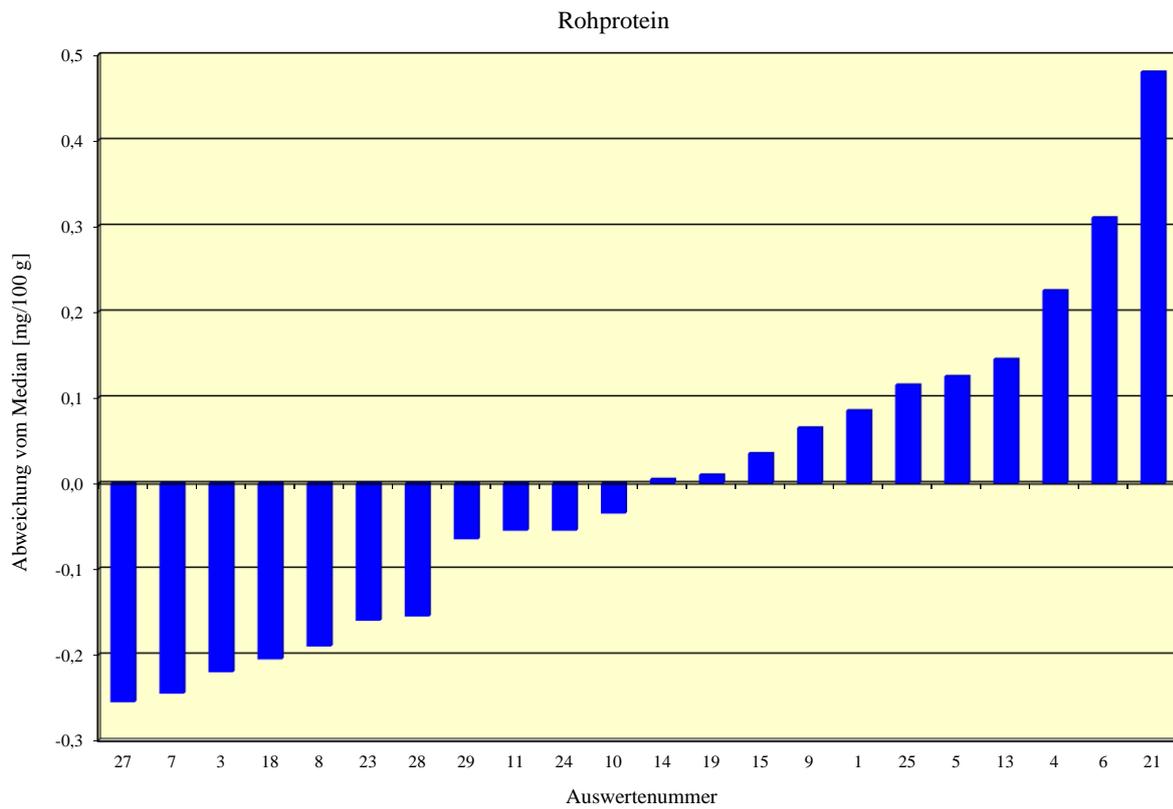


5.12 Rohprotein (N* 6,25) [g/100 g]

Labor	Messwert 1	Messwert 2	Mittelwert	Abweichung	<i>Z-Score_{Horwitz}</i>	<i>Z-Score_{robust}</i>	Verfahren	Hinweis
1	7,21	7,20	7,21	0,09	<i>0,4</i>	0,5	1	
2								
3	6,80	7,00	6,90	-0,22	<i>-1,0</i>	-1,2	1	
4	7,33	7,36	7,35	0,23	<i>1,1</i>	1,2	10	
5	7,22	7,27	7,25	0,12	<i>0,6</i>	0,7	10	
6	7,43	7,43	7,43	0,31	<i>1,5</i>	1,7	10	
7	6,81	6,94	6,88	-0,25	<i>-1,2</i>	-1,3	10	
8	6,93	6,93	6,93	-0,19	<i>-0,9</i>	-1,0	1	
9	7,17	7,20	7,19	0,07	<i>0,3</i>	0,4	10	
10	7,07	7,10	7,09	-0,04	<i>-0,2</i>	-0,2	2	
11	7,22	6,91	7,07	-0,06	<i>-0,3</i>	-0,3	10	
12								
13	7,25	7,28	7,27	0,15	<i>0,7</i>	0,8	7	
14	7,11	7,14	7,13	0,00	<i>0,0</i>	0,0	2	
15	7,14	7,17	7,16	0,03	<i>0,2</i>	0,2	10	
16								
17								
18	6,90	6,93	6,92	-0,21	<i>-1,0</i>	-1,1	10	
19	7,13	7,13	7,13	0,01	<i>0,0</i>	0,1	10	
20								
21	7,60	7,60	7,60	0,48	<i>2,3</i>	2,6	9	
22								
23	6,96	6,96	6,96	-0,16	<i>-0,8</i>	-0,9		
24	7,09	7,04	7,07	-0,06	<i>-0,3</i>	-0,3	10	
25	7,23	7,24	7,24	0,12	<i>0,5</i>	0,6	11	
26								
27	6,85	6,88	6,87	-0,26	<i>-1,2</i>	-1,4	1	
28	7,03	6,90	6,97	-0,16	<i>-0,7</i>	-0,8	2	
29	7,05	7,06	7,06	-0,07	<i>-0,3</i>	-0,4	9	

Zur Information berechnete Daten sind kursiv in heller Schrift dargestellt.

Ergebnisse	Alle Daten
Gültige Werte:	22
Minimalwert:	6,80
Mittelwert:	7,12
Median:	7,12
VB _{95%}	0,09
Maximalwert:	7,60
Stabw (Standardabweichung):	0,193
Zielstandardabweichung nach Horwitz:	0,212
Robuste Standardabweichung:	0,185
Horrat-Wert:	0,91
Stabw/S _{robust} :	1,0



6 Verzeichnis der verwendeten Verfahren

6.1 Wasser

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 03.00-9	3
3	§ 64 LFGB Nr. L 44.00-3	11
4	§ 64 LFGB Nr. L 44.00-3, modifiziert	1
5	Trocknung bei 103 °C ± 2 °C mit Seesand	3
6	Trocknung bei 103 °C ± 2 °C	2
7	§ 64 LFGB Nr. L 06.00-3	1
16	TGA 701	1
18	Karl-Fischer-Titration	1

6.2 Saccharose, wasserfrei

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	Enzymatisch nach r-biopharm / Roche Best.Nr. 10 716 260 035 (Saccharose, Glucose, Fructose)	8
3	Enzymatisch nach r-biopharm / Roche Best.Nr. 11 113 950 035 (Maltose, Saccharose, Glucose)	2
5	HPLC-Verfahren (diverse Detektoren)	11
7	Polarimetrisch, OICCC Methode 7b-D (1960)	1
11	Ionenchromatographie (diverse Detektoren)	1
16	§ 64 LFGB Nr. L 40.00-7	2

6.3 Lactose, wasserfrei

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 44.00-6	1
3	Enzymatisch nach r-biopharm / roche 10 176 303 035 (Lac/Galac)	8
4	Enzymatisch nach r-biopharm 10 986 119 035	2
6	HPLC (diverse Detektoren)	9
11	Ionenchromatographie (diverse Detektoren)	1
16	§ 64 LFGB Nr. L 40.00-7	1
18	§ 64 LFGB Nr. L 01.00-17	1

6.4 Fett

Methode	Bezeichnung des Analysenverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 44.00-4	12
2	§ 64 LFGB Nr. L 44.00-4, modifiziert	3
3	Weibull-Stoldt	8
7	§ 64 LFGB Nr. L 01.00 - 20	1
16	Schweizerisches Lebensmittelbuch Kapitel 22/5.1 (1999): Säureaufschluss und anschließende Extraktion mit Petrolether	1
21	Mikrowellen-Heißextraktion mit Cyclohexan nach Säureaufschluss	2
24	Refraktometrisch (Bromnaphthalin und Seesand verreiben, filtrieren, Brechungsindex bei 20°C, Berechnung in % mittels J.Kleinert Tabelle)	1

6.5 Buttersäuremethylester

Methode	Bezeichnung des Analyseverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 17.00-12 (18.00-9)	7
2	§ 64 LFGB Nr. L 17.00-12 (18.00-9), modifiziert	1
5	Schulte et al: Fat Sci Technol <u>91</u> 181 (1989)	1
6	Umesterung der Fette mittels Natriummethylat	1
7	Verfahren nach Precht, Verseifung mit methanolischer KOH, GC	1
8	GC der Methylester (methanolische KOH), ggf. mit ISTD	1
10	GC der Methylester (TMSH in Butyl-Methyl-Ether)	2
19	ISO 5508/5509	1
20	DGF C-VI 11d mod.	1
21	Umesterung der Fette mittels Kaliummethylat, GC-FID	1
22	ISO 12966 mod., GC/FID	1

6.6 Theobromin

Methode	Bezeichnung des Analyseverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 45.00-1 (18.00-16)	12
2	§ 64 LFGB Nr. L 45.00-1 (18.00-16), modifiziert	2
3	HPLC (UV oder DAD-Detektion)	7
10	Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie <u>34</u> 109-114 (1980)	1
12	HPLC-DAD nach Schweizerisches Lebensmittelbuch Kapitel 22/10.1	1

6.7 Coffein

Methode	Bezeichnung des Analyseverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 45.00-1 (18.00-16)	12
2	§ 64 LFGB Nr. L 45.00-1 (18.00-16), modifiziert	2
3	HPLC (UV oder DAD-Detektion)	6
12	HPLC-DAD nach Schweizerisches Lebensmittelbuch Kapitel 22/10.1	1
15	Modifiziert nach SLMB, 36 C, lfd. Nr. 5: Heißwasser-Extraktion; Carrez-Klärung und Filtration; HPLC-DAD	1

6.8 Rohprotein

Methode	Bezeichnung des Analyseverfahrens	Häufigkeit
1	§ 64 LFGB Nr. L 06.00-7 (08.00-7): 2007-04	4
2	§ 64 LFGB Nr. L 06.00-7 (08.00-7): 2007-04, modifiziert	3
7	§64 LFGB Nr. L 17.00-15	1
9	Nach Dumas	2
10	Nach Kjeldahl	10
11	Katalysator: Kjeltabs CX; Vapodest 50c (Fa. Gerhardt)	1

7 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

AGES GmbH Institut für Lebensmitteluntersuchungen; 4020 Linz (Österreich)
Amt für Verbraucherschutz Abt. Chemische u. Lebensmitteluntersuchungen; 40822 Mettmann (Deutschland)
ANALYTEC - Labor für Lebensmitteluntersuchung und Umweltanalytik ZT-GmbH; 5020 Salzburg (Österreich)
Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit; 85764 Oberschleißheim (Deutschland)
Bildungs- und Wissenschaftszentrum der Bundesfinanzverwaltung; 22523 Hamburg (Deutschland)
Bildungs- und Wissenschaftszentrum der Bundesfinanzverwaltung; 85570 Markt Schwaben (Deutschland)
Chemische Produkt-Beratung und Analyse GmbH; 66459 Kirkel-Limbach (Deutschland)
Chemisches Labor Dr. Wirts und Partner, Sachverständigen GmbH; 30559 Hannover (Deutschland)
Chemisches Laboratorium Dr. Stegemann; 49124 Georgsmarienhütte (Deutschland)
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart, Dienstsitz Fellbach; 70736 Fellbach (Deutschland)
Douane Laboratorium Amsterdam, Belastingdienst; 1043 GN Amsterdam (Niederlande)
Eurofins Analytik GmbH Wiertz - Eggert - Jörissen; 21079 Hamburg (Deutschland)
Eurofins Institut Dr. Appelt Leipzig GmbH; 04317 Leipzig (Deutschland)
Eurofins Institut Dr. Rothe GmbH; 44227 Dortmund (Deutschland)
Hosta - Werk für Schokolade-Spezialitäten gmbH & Co.KG; 74597 Stimpfach-Randenweiler (Deutschland)
Institut für Hygiene und Umwelt; 20539 Hamburg (Deutschland)
Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit; 6901 Bregenz (Österreich)
Institut Kirchoff Berlin GmbH; 13347 Berlin (Deutschland)
Intertek Food Services GmbH; 35440 Linden (Deutschland)
Laboratory of Customs & Excises; 3000 Leuven (Belgien)
Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei Mecklenburg-V; 18059 Rostock (Deutschland)
Landesamt für Verbraucherschutz Sachsen-Anhalt; 06112 Halle (Deutschland)
Landeslabor Berlin-Brandenburg, Laborstandort Berlin; 10557 Berlin (Deutschland)
Landesuntersuchungsamt für Chemie, Hygiene und Veterinärmedizin; 28217 Bremen (Deutschland)
Mondelez Deutschland Snacks Production GmbH & Co. KG; 79539 Lörrach (Deutschland)
Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit; 26133 Oldenburg (Deutschland)
Schwartauer Werke GmbH & Co.KGaa, Innovation & Qualität; 23611 Bad Schwartau (Deutschland)
SGS Germany GmbH, Laboratory Services Hamburg; 21035 Hamburg (Deutschland)
Thüringer Landesamt für Verbraucherschutz; 99947 Bad Langensalza (Deutschland)