



DEUTSCHE WEINANALYTIKER E.V.

VERBAND DER AMTLICH ZUGELASSENEN WEINLABORATORIEN

Laborvergleichsuntersuchung 2014

Relative Dichte 20 °C/20 °C, Gesamtalkohol, Vorhandener Alkohol, Gesamtextrakt, Zuckerfreier Extrakt, Vergärbare Zucker, Gesamtsäure, Reduktone, Freie Schweflige Säure und Gesamte Schweflige Säure, Glucose, Fructose, Glycerin, pH-Wert, Weinsäure, Äpfelsäure (gesamt), L-Äpfelsäure, Milchsäure (gesamt), L-Milchsäure, Citronensäure, Flüchtige Säure, Acetat, Kohlendioxid und Überdruck

Berichtersteller: Dr. Reinhard Ristow
Albert-Schweitzer-Str. 6a
67346 Speyer

Stand: 30.01.2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung	7
2.1	Untersuchungsmaterial	7
2.1.1	Herstellung des Untersuchungsgutes	7
2.1.2	Ergebnisse der Homogenitätsprüfung	7
2.1.3	Verteilung des Untersuchungsgutes	11
2.2	Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang	11
2.3	Ergebnisübermittlung und Behandlung	12
3	Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung	13
4	Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden	17
4.1	Vorhandener Alkohol	17
4.2	Vergärbare Zucker	18
4.3	Gesamtsäure	18
4.4	Schweflige Säure und Reduktone	18
4.4.1	Reduktone	19
4.4.2	Freie Schweflige Säure	20
4.4.3	Gesamte Schweflige Säure	20
4.5	pH-Wert	21
4.6	Weinsäure	21
4.7	Gesamte und L-Äpfelsäure	22
4.8	Gesamte und L-Milchsäure	23
4.9	Acetat und Flüchtige Säure	24
4.9.1	Acetat	24
4.9.2	Flüchtige Säure	25
4.10	Kohlendioxid und Überdruck	26
4.11	Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27
5	Ergebnisse zu den einzelnen Parametern	31
5.1	Darstellung der analytischen Ergebnisse	31
5.1.1	Aufbau der Laborergebnistabelle	31
5.1.2	Aufbau der Tabellen der deskriptiven Ergebnisse	31
5.1.3	Aufbau der Tabelle der Angaben zu den Analyseverfahren	32
5.1.4	Aufbau der Graphiken	32
5.2	Relative Dichte 20 °C/20 °C	33
5.2.1	Laborergebnisse	33
5.2.2	Deskriptive Ergebnisse	34
5.2.3	Methodenübersicht	35
5.3	Gesamter Alkohol [g/L]	36
5.3.1	Laborergebnisse	36
5.3.2	Deskriptive Ergebnisse	37
5.3.3	Methodenübersicht	37
5.4	Vorhandener Alkohol [g/L]	39
5.4.1	Laborergebnisse (Bewertungsbasis: Destillationsverfahren)	39
5.4.2	Deskriptive Ergebnisse	40
5.4.3	Methodenübersicht	41

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2014

5.5	Gesamtextrakt [g/L]	42
5.5.1	Laborergebnisse	42
5.5.2	Deskriptive Ergebnisse	43
5.5.3	Methodenübersicht	43
5.6	Zuckerfreier Extrakt [g/L]	45
5.6.1	Laborergebnisse	45
5.6.2	Deskriptive Ergebnisse	46
5.6.3	Methodenübersicht	46
5.7	Vergärbare Zucker [g/L]	48
5.7.1	Laborergebnisse (Bewertungsbasis: enzymatische und HPLC-Werte)	48
5.7.2	Deskriptive Ergebnisse	49
5.7.3	Methodenübersicht	50
5.8	Gesamtsäure [g/L]	51
5.8.1	Laborergebnisse	51
5.8.2	Deskriptive Ergebnisse	52
5.8.3	Methodenübersicht	53
5.9	Reduktone [mg/L]	54
5.9.1	Laborergebnisse	54
5.9.2	Deskriptive Ergebnisse	55
5.9.3	Methodenübersicht	55
5.10	Freie Schweflige Säure [mg/L]	57
5.10.1	Laborergebnisse (Destillation + Photometrie; FTIR)	57
5.10.2	Laborergebnisse (jodometrisch inklusive Reduktone)	57
5.10.3	Laborergebnisse (jodometrisch exclusive Reduktone)	58
5.10.4	Deskriptive Ergebnisse	59
5.10.5	Methodenübersicht	60
5.11	Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	63
5.11.1	Laborergebnisse mit Destillations- und photometrischen Verfahren, FTIR Bewertungsbasis: Destillationsverfahren	63
5.11.2	Laborergebnisse mit jodometrischen Verfahren Bewertungsbasis einschließlich Reduktone	63
5.11.3	Laborergebnisse mit jodometrischen Verfahren Bewertungsbasis ausschließlich Reduktone	64
5.11.4	Methodenübersicht	65
5.11.5	Deskriptive Ergebnisse	66
5.12	Glucose [g/L]	69
5.12.1	Laborergebnisse	69
5.12.2	Deskriptive Ergebnisse	70
5.12.3	Methodenübersicht	70
5.13	Fructose [g/L]	72
5.13.1	Laborergebnisse	72
5.13.2	Deskriptive Ergebnisse	73
5.13.3	Methodenübersicht	73
5.14	Glycerin [g/L]	75
5.14.1	Laborergebnisse	75
5.14.2	Methodenübersicht	75
5.14.3	Deskriptive Ergebnisse	76
5.15	pH-Wert	77
5.15.1	Laborergebnisse	77
5.15.2	Deskriptive Ergebnisse	78
5.15.3	Methodenübersicht	78

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2014

5.16	Weinsäure [g/L]	80
5.16.1	Laborergebnisse	80
5.16.2	Deskriptive Ergebnisse	81
5.16.3	Methodenübersicht	81
5.17	Gesamte Äpfelsäure [g/L]	83
5.17.1	Laborergebnisse	83
5.17.2	Methodenübersicht	83
5.17.3	Deskriptive Ergebnisse	84
5.18	L-Äpfelsäure [g/L]	85
5.18.1	Laborergebnisse	85
5.18.2	Deskriptive Ergebnisse	85
5.18.3	Methodenübersicht	85
5.19	Gesamte Milchsäure [g/L]	87
5.19.1	Laborergebnisse	87
5.19.2	Methodenübersicht	87
5.19.3	Deskriptive Ergebnisse	88
5.20	L-Milchsäure [g/L]	89
5.20.1	Laborergebnisse	89
5.20.2	Deskriptive Ergebnisse	89
5.20.3	Methodenübersicht	89
5.21	Citronensäure [mg/L]	91
5.21.1	Laborergebnisse	91
5.21.2	Deskriptive Ergebnisse	91
5.21.3	Methodenschlüssel	91
5.22	Acetat (als Essigsäure) [g/L]	93
5.22.1	Laborergebnisse (Bewertungsbasis: enzymatisch bestimmte Werte)	93
5.22.2	Deskriptive Ergebnisse	93
5.22.3	Methodenschlüssel	93
5.23	Flüchtige Säure [g/L]	95
5.23.1	Laborergebnisse (Bewertungsbasis: Destillationsverfahren mit SO ₂ -Korrektur)	95
5.23.2	Zusätzliche Angaben zur Untersuchung mit herkömmlichen Verfahren	96
5.23.3	Deskriptive Ergebnisse	97
5.23.4	Methodenübersicht	97
5.24	Kohlendioxid (Kohlensäure) in g/L	99
5.24.1	Laborergebnisse	99
5.24.2	Deskriptive Ergebnisse	99
5.24.3	Methodenschlüssel	99
5.25	Überdruck bei 20 °C [bar]	101
5.25.1	Laborergebnisse	101
5.25.2	Methodenübersicht	101
5.25.3	Deskriptive Ergebnisse	102
6	Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer	103

1 Einleitung

Zur Sicherung der Qualität der Analysenergebnisse seiner Mitglieder veranstaltet der Verband der Deutschen Weinanalytiker jährlich eine Laborvergleichsuntersuchung, in der alle Parameter angeboten werden, die in den Mitgliedslaboratorien bestimmt werden. An der Laborvergleichsuntersuchung können auch Nichtmitglieder des Verbandes teilnehmen. Die Laborvergleichsuntersuchung ermöglicht den Mitgliedslaboratorien und den externen Teilnehmern aus eigener Initiative ihre Analysendaten mit den Ergebnissen einer großen Zahl anderer Laboratorien zu vergleichen, die dasselbe Probenmaterial untersucht haben. Im Falle wesentlicher Abweichungen der eigenen Laborwerte von dem aus den Ergebnissen aller Laboratorien erhaltenen Bezugswert können sie die angewandte Arbeitsweise selbst kritisch überprüfen. Gleichzeitig werden Schwachstellen bei der Übermittlung der Ergebnisdaten aufgezeigt.

Der vorliegende Bericht beschreibt die Durchführung und die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker, die für den Zeitraum zwischen dem 01. September und dem 30. September 2014 ausgeschrieben wurde. Dieser Termin konnte einen Monat früher als im Vorjahr angesetzt werden, weil die Laborvergleichsuntersuchung der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz in diesem Jahr bereits im März stattfand. Zu dieser soll gemäß der Empfehlung des Beirates des Verbandes ein optimaler zeitlicher Abstand von etwa sechs Monaten eingehalten werden. Zugleich soll diese Terminierung den Teilnehmern die Möglichkeit geben, kurz vor der größten Nachfrage den aktuellen Stand ihrer Analytik zu überprüfen.

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Die Laborvergleichsuntersuchung 2014 wurde gemäß den "Allgemeinen Regeln zur Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker" veranstaltet. Im Folgenden wird über die Ergebnisse berichtet.

2.1 Untersuchungsmaterial

2.1.1 Herstellung des Untersuchungsgutes

Für die Untersuchungen wurde ein weißer Deutscher Perlwein mit zugesetzter Kohlensäure eingesetzt, der gewerblich unter Verwendung von 2013er Weinen, 70 % Müller-Thurgau aus Rheinhessen und 30 % Sauvignon blanc aus der Pfalz, hergestellt und daher nicht auf Zielwerte für die Laborvergleichsuntersuchung eingestellt wurde. Als Teilmenge einer Produktion wurde eine Gesamtmenge von 270 0,75 L-Flaschen bezogen.

2.1.2 Ergebnisse der Homogenitätsprüfung

Aus der Gesamtmenge des Probenmaterials wurden beim Umpacken aus einer Gitterboxpalette in übliche Weinsteigen insgesamt 18 Proben zur Homogenitätsprüfung gezo-

gen, indem jeweils zu Beginn des Befüllens einer Steige eine Flasche sowie die letzte Flasche aus der Gitterbox entnommen und fortlaufend nummeriert wurden. Mit Hilfe eines Zufallsgenerators wurden 12 Flaschen für die Untersuchungen ausgewählt.

Die Untersuchungen zur Prüfung der Homogenität wurden am 05.08.2014 durchgeführt. Die Reihenfolge entsprach bei der Bestimmung des Kohlendioxids mit dem Gerät Carbo QC der Fa. Paar der Reihenfolge ihrer Ziehung durch den Zufallsgenerator. Da mit diesem Gerät die Messprobe unter Druck in einem geschlossenen System von der Probeflasche in das Messgefäß transportiert wird, ist eine Wiederholung der Messung an dem Gebinde möglich. Diese Wiederholungen müssen aber ohne eine Entnahme der Probeflasche aus dem Gerät unmittelbar nacheinander erfolgen. Die Ausgabe der Messergebnisse wurde als Kohlensäure in g/L und als Überdruck bei 20 °C in bar protokolliert. Dieser wurde mit der Gerätefirmware auf der Basis eines Löslichkeitskoeffizienten von 1,51 g/(L*bar) für Kohlendioxid ermittelt. Anschließend wurden unter Entfernen des gelösten Kohlendioxids durch Filtration über Bentonit zwei Serien von Messproben erstellt. Dabei wurden die Wiederholungen in einer eigenen Zufallsfolge angeordnet. Diese Proben wurden mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie mit einem Gerät untersucht, welches zusätzlich zu den hiermit üblicherweise ermittelten Parametern zugleich die Bestimmung der Freien und der Gesamten Schwefligen Säure ohne Störung durch einen Ascorbinsäurezusatz ermöglicht (FOSS WineScan FT2 SO2). Die weitgehend automatisierten Untersuchungsabläufe begünstigen eine geringe Wiederholstreuung. Die erhaltenen Daten sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Die Messergebnisse wurden graphisch auf Auffälligkeiten bei einzelnen Messungen oder Proben und in einem Korrelationstest auf eine Abhängigkeit von der Messreihenfolge (Lfd.-Nr.) sowie von der (umgekehrten) Füllreihenfolge (Probe-Nr.) geprüft. In den graphischen Darstellungen der Messergebnisse zeigten sich einzelne abweichende Messwerte. Da in der Regel der jeweils andere Messwert der jeweiligen Probe im Bereich der übrigen Messwerte lag, ist dies kein Hinweis auf Inhomogenität sondern eher auf durch die notwendige Entfernung des Kohlendioxids bedingte Schwierigkeiten bei der Herstellung der Teilproben. Vereinzelt, wie z.B. bei dem Parameter Gesamtsäure wurden mäßige, signifikante Abhängigkeiten der Messwerte von der Messreihenfolge oder der Füllfolge beobachtet. Da erstere bei der anschließenden Varianzanalyse nicht zu überhöhten Wiederholstandardabweichungen führten, wurden keine Korrekturen durchgeführt.

Abschließend wurde die Streuung der Messwerte varianzanalytisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Varianzanalyse zeigt für die meisten Parameter keinen signifikanten Effekt. Ausnahmen bilden die Parameter Relative Dichte, Kohlendioxid und Überdruck, d.h. bei diesen Parametern ist die Streuung zwischen den Proben gesichert größer als die Wiederholstandardabweichung (Spalte: Standardabweichung Wiederholg. s_r).

Tabelle 1: Messergebnisse zur Homogenitätsprüfung

Lfd. Nr.	Probe-Nr.	Relative Dichte	Vorhand. Alkohol	Gesamt-extrakt	Vergärbare Zucker	Glucose	Fructose	Gesamt-Säure	pH-Wert	Wein-säure	Äpfel-säure	Milch-säure	Flüchtige Säure	Freie SO2	Ges. SO2	CO2	Druck
1	18	0,99973	84,06	37,43	13,92	4,46	9,27	7,03	3,41	1,58	4,43	0,16	0,382	40,0	139,7	5,15	2,50
2	4	0,99968	84,31	37,37	13,91	4,58	9,28	7,08	3,41	1,59	4,44	0,13	0,378	39,3	148,6	5,22	2,44
3	9	0,99975	83,90	37,47	13,98	4,56	9,33	7,07	3,41	1,59	4,40	0,11	0,377	37,1	148,0	5,27	2,56
4	2	0,99978	83,80	37,52	14,06	4,55	9,34	7,06	3,41	1,59	4,42	0,16	0,379	42,3	152,7	5,18	2,41
5	7	0,99971	83,64	37,28	13,95	4,50	9,28	7,06	3,41	1,59	4,42	0,19	0,370	41,1	154,2	5,25	2,47
6	16	0,99966	83,95	37,22	13,95	4,56	9,23	7,05	3,40	1,61	4,38	0,12	0,374	41,6	156,2	5,17	2,46
7	10	0,99966	83,84	37,26	13,97	4,58	9,32	7,04	3,41	1,62	4,41	0,11	0,374	37,7	144,6	5,15	2,43
8	3	0,99968	83,96	37,21	13,97	4,54	9,33	7,06	3,40	1,63	4,37	0,11	0,374	41,7	154,9	5,20	2,49
9	12	0,99982	82,79	37,33	13,96	4,46	9,38	7,06	3,41	1,62	4,43	0,15	0,370	41,0	159,3	5,17	2,45
10	5	0,99974	83,13	37,28	13,96	4,51	9,35	7,05	3,41	1,64	4,39	0,14	0,376	40,0	154,6	5,26	2,53
11	11	0,99960	84,02	37,11	13,93	4,48	9,31	7,03	3,40	1,65	4,38	0,13	0,383	41,9	159,3	5,15	2,44
12	14	0,99961	83,74	37,16	13,97	4,57	9,32	7,03	3,41	1,63	4,37	0,14	0,373	43,0	160,6	5,16	2,41
13	12	0,99976	83,87	37,45	14,00	4,55	9,33	7,04	3,41	1,57	4,42	0,16	0,377	40,9	150,5	5,17	2,46
14	10	0,99956	84,55	37,29	13,89	4,55	9,31	7,02	3,42	1,59	4,39	0,13	0,378	41,9	156,8	5,15	2,43
15	18	0,99958	84,25	37,23	13,82	4,49	9,25	7,01	3,41	1,60	4,38	0,15	0,377	40,6	156,4	5,17	2,49
16	11	0,99959	84,38	37,26	13,93	4,64	9,31	7,02	3,41	1,58	4,42	0,14	0,375	43,8	156,2	5,15	2,44
17	2	0,99972	83,69	37,37	13,93	4,51	9,42	7,05	3,41	1,62	4,43	0,17	0,376	42,8	161,0	5,18	2,41
18	9	0,99974	83,57	37,43	13,94	4,54	9,36	7,06	3,41	1,59	4,42	0,15	0,381	42,2	157,4	5,27	2,55
19	4	0,99963	84,53	37,38	13,84	4,46	9,35	7,04	3,41	1,59	4,43	0,15	0,380	44,6	147,6	5,22	2,44
20	5	0,99966	84,50	37,46	13,96	4,52	9,37	7,02	3,41	1,57	4,44	0,15	0,378	44,9	156,4	5,26	2,52
21	14	0,99959	84,62	37,35	13,90	4,59	9,25	7,03	3,41	1,58	4,42	0,15	0,377	43,7	160,7	5,15	2,40
22	7	0,99970	84,08	37,39	13,89	4,48	9,34	7,03	3,41	1,59	4,42	0,15	0,378	44,6	160,0	5,25	2,47
23	3	0,99967	84,27	37,35	13,88	4,56	9,31	7,04	3,40	1,59	4,42	0,16	0,380	44,1	176,1	5,20	2,48
24	16	0,99967	84,09	37,31	13,97	4,61	9,34	7,04	3,41	1,61	4,42	0,13	0,371	43,3	156,5	5,17	2,45

Tabelle 2: Ergebnisse der Varianzanalyse

Parameter	Mittelwert	N	F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für s_{Pr}
					Wiederholg. (s_r)	Proben (s_{Pr})	Ziel (s_z)	s_r/s_z	s_{Pr}/s_z	
Rel. Dichte 20°C/20°C	0,999679	24	3,725	0,0163	0,000045	0,000053	0,000132	0,344	0,402	0,000068
Vorhandener Alkohol	83,981	24	0,842	0,6088	0,455		0,535	0,850		0,4730
Gesamtextrakt	37,330	24	1,479	0,2556	0,0936	0,0458	0,594	0,158	0,077	0,2536
Vergärbare Zucker	13,937	24	1,171	0,3936	0,0493	0,0144	0,419	0,118	0,034	0,1743
Glucose	4,535	24	1,071	0,4512	0,0482	0,0091	0,165	0,291	0,055	0,0800
Fructose	9,320	24	1,592	0,2182	0,0391	0,0212	0,295	0,133	0,072	0,1236
Gesamtsäure	7,042	24	1,838	0,1551	0,0150	0,0097	0,107	0,140	0,091	0,0451
pH-Wert	3,409	24	2,273	0,0870	0,0035	0,0028	0,0476	0,074	0,059	0,0194
Weinsäure	1,601	24	0,221	0,9911	0,0278		0,0844	0,330		0,0426
Äpfelsäure	4,410	24	0,602	0,7954	0,0244		0,130	0,188		0,0568
Milchsäure	0,143	24	1,616	0,2109	0,0173	0,0096	0,0109	1,595	0,885	0,0166
Flüchtige Säure	0,377	24	0,880	0,5805	0,0036		0,0286	0,126		0,0119
Freie SO2	41,838	24	0,677	0,7371	2,249		3,816	0,589		2,5858
Gesamte SO2	155,346	24	1,046	0,4669	6,951	1,0531	5,357	1,297	0,197	6,7899
Kohlendioxid (CO2)	5,195	24	190,891	0,0000	0,0046	0,0445	0,215	0,021	0,207	0,0864
Überdruck bei 20 °C	2,464	24	139,052	0,0000	0,0054	0,0449	0,305	0,018	0,147	0,1225

Soweit die varianzanalytischen Berechnungen bei Einhalten eines Wertes $s_r/s_z < 0,5$ keine Signifikanz ergaben, ist für die entsprechenden Parameter eine ausreichende Homogenität für die Laborvergleichsuntersuchung nachgewiesen. Diese Bedingung ist bei den Parametern Vorhandener Alkohol, Milchsäure, Freie und Gesamte Schweflige Säure nicht erfüllt. Mit Ausnahme des Parameters Milchsäure, dessen Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze des FTIR-Verfahrens liegt, handelt es sich um leichtflüchtige Bestandteile, deren Konzentration sich bei der notwendigen intensiven Probenvorbereitung leicht verändern kann. Die Ergebnisse für diese Parameter tragen daher zu der Entscheidung über eine ausreichende Homogenität nicht bei ohne ihr zu widersprechen.

Bei den Parametern Relative Dichte, Kohlendioxid und Überdruck ist prüfen, ob der Quotient (s_{Pr}/s_Z) aus der Standardabweichung zwischen den Proben (s_{Pr}), unter dem zulässigen Höchstwert von 0,3 bzw. ob der Wert s_{Pr} unter dem nach der Regel von Fearn und Thompson (Analyst 126 (2001), 1414-1417) berechneten, letztlich entscheidenden höchstens zu tolerierenden Wert der Standardabweichung zwischen den Proben (Spalte: "Maximal tolerierter Wert für s_{Pr} ") liegt. Für Kohlendioxid und Überdruck sind beide Bedingungen erfüllt, während bei dem Parameter Dichte nur die letztentscheidende Bedingung erfüllt wird.

Zusammenfassend wird aus den Ergebnissen der Homogenitätsprüfung geschlossen, dass das Material hinsichtlich der geprüften und aussagekräftigen Parameter ausreichend homogen und damit für die Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung 2014 geeignet ist.

2.1.3 Verteilung des Untersuchungsgutes

Nach der erfolgreichen Homogenitätsprüfung erhielt jeder Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung je 2 Flaschen a 0,75 L des Untersuchungsmaterials. Der Versand geschah in der Regel auf dem Postweg. 11 Teilnehmer erhielten das Material durch Kurier. Insgesamt wurde 81 Laboratorien, einschließlich 6 externer Teilnehmer, Untersuchungsgut zugestellt. Alle Sendungen erreichten den Empfänger.

2.2 Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang

Die Laboratorien erhielten mit den Proben ein Begleitschreiben, mit dem sie vor allem auf besondere, von der Alltagspraxis unter Umständen abweichende Punkte aufmerksam gemacht wurden und weitere Hinweise für eine erfolgreiche Durchführung der Untersuchungen erhielten. Dies betraf sowohl formale Gesichtspunkte wie die Anzahl gültiger Ziffern oder die Vollständigkeit von erbetenen Zusatzangaben als auch fachliche Hinweise wie den maßgeblichen Zuckerbegriff oder die zweckmäßige Vorgehensweise bei der Untersuchung auf schwierige Parameter wie Flüchtige Säure oder die Empfehlung Reduktone bei jodometrischer Bestimmung der Schwefligen Säure ebenfalls zu bestimmen.

Die sinnvoll zu bestimmenden Parameter ergaben sich aus dem Formblatt zur Ergebnismitteilung, das dem Informationsschreiben beigelegt war. Zusätzlich wurden Formblätter und eine Excelmappe zur Mitteilung der Ergebnisse auf der Internetseite des Verbandes zum Herunterladen bereitgestellt. Durch die Gestaltung der Excelmappe, insbesondere die Nennung des Bestimmungsprinzips nach Auswahl einer Kurzbezeichnung, eine Aufforderung zur Methodenangabe nach der Eingabe eines Ergebnisses und die Abfrage ergänzender Informationen, werden korrekte Angaben zur Untersuchungsmethode unterstützt. Zugleich vermeidet ihre Verwendung Fehler bei der Übernahme der Ergebnisse in die Auswertung. Die Formulare enthielten zu den Parametern Vergärbare Zucker, Reduktone, Citronensäure, Flüchtige Säure und zu den in der Regel mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie oder Photometerautomaten bestimmten Parametern zusätzliche Abfragen zur Methodik vor allem im Hinblick auf die zur Kalibrierung verwendeten Standards. Dies ermöglicht im Bedarfsfall eine Prüfung, ob die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung durch die Auswahl der Kalibrierstandards beeinflusst sein können.

Grundsätzlich sollen nur Ergebnisse aus dem eigenen Labor mitgeteilt werden. Es wurde aber angeboten, Ergebnisse, die in einem anderen als dem einsendenden Labor ermittelt wurden, bei Nennung des Unterauftragnehmers zu bewerten. Diese Nennung ist wichtig, um eine Beeinträchtigung der Auswertung durch mehrfache Berücksichtigung einer eventuellen systematischen Abweichung zu vermeiden. In keinem Fall wurde die Beteiligung eines Unterauftragnehmers mitgeteilt.

Teilnehmer, die ein Infrarotmessgerät (z.B. WineScan) zur Weinanalyse einsetzen, wurden um eine zusätzliche Untersuchung mit diesem Verfahren gebeten und erhielten hierzu ergänzende Hinweise. Einzelne Teilnehmer verwendeten ausschließlich dieses Verfahren. Die mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) erhaltenen Ergebnisse wurden unter Bezugnahme auf den Median der Ergebnisse der anderen Analyseverfahren ausgewertet. Auf Einzelheiten wird im Abschnitt 4.10 eingegangen.

2.3 Ergebnisübermittlung und Behandlung

Als Abgabetermin wurde im Informationsschreiben der 30.09.2014 und als Ausschlusstermin der 05.10.2014 genannt. Die Übermittlung der Ergebnisse erfolgte nur eingeschränkt termingerecht. Bis zum regulären Abgabedatum, dem 30.09.2014, trafen nur 33, bis zum Ausschlusstermin 05.10.2014 weitere 18 Ergebnismitteilungen ein. In Anbetracht der außergewöhnlich frühen Lese und der zugleich in dieser Zeit ungewöhnlichen Inanspruchnahme der Laboratorien durch Bestimmungen der Flüchtigen Säure wurden Teilnehmer, die bis zum Ausschlusstermin kein Ergebnis eingesandt hatten, telefonisch über eine generelle Nachfrist bis zum 15.10.2014 informiert. Insgesamt sind bis zum 23.10.2014 72 Ergebnisreihen eingegangen.

Drei Teilnehmer entschuldigten sich wegen anderweitiger Inanspruchnahme und ein weiterer Teilnehmer schied aus anderem Grund aus. 20 Laboratorien nahmen die angebotene zusätzliche Nachfrist in Anspruch. Fünf Teilnehmer sandten trotz Gewährung einer Nachfrist kein Ergebnis ein. Während im vorigen Jahr häufig der späte Lesezeitraum als Verzögerungsursache genannt wurde, war es in diesem Jahr umgekehrt. Trotz des zögerlichen Ergebniseingangs konnte den Laboratorien ihr Auswertungsergebnis mit Versandtermin vom 10.11.2014 kurzfristig mitgeteilt werden.

22 Laboratorien teilten zusätzlich vollständige Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung mit, während 3, davon 2 ausländische Laboratorien ausschließlich oder überwiegend FTIR-Untersuchungsergebnisse als normale Ergebnisse abgaben. Weitere Laboratorien teilten FTIR-Untersuchungsergebnisse gemischt mit den Ergebnissen der herkömmlichen Methoden ohne zu differenzieren und teilweise doppelt, d.h. sowohl als Bestandteil der normalen Ergebnisreihe als auch der FTIR-Untersuchungsergebnisse mit. Dies ist nachteilig, weil Ergebnisse dann doppelt in die Auswertung eingehen können und nicht bzw. nur mit erheblichem Mehraufwand mit den zutreffenden Zielstandardabweichungen bewertet werden können. Zur Mitteilung der Ergebnisse machte mit 54 die überwiegende Zahl der Teilnehmer von der für die eigene Ergebniseingabe und die weitere Bearbeitung vorteilhaften Excelmappe Gebrauch. Die zur Verfügung gestellten Formulare oder deren im Internet bereitgestellte Variante, die von 18 Teilnehmern verwendet wurden, verursachen einen wesentlich höheren Auswertungsaufwand. Insgesamt waren die Methodenangaben einschließlich der Kodierungen für die Parameter der Qualitätsweinprüfung fast vollständig, so dass nur wenige Rückfragen notwendig wurden.

3 Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung

Das Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung belegt die Zusammenstellung der deskriptiv-statistischen Daten in der folgenden Tabelle 3. Diese beruht auf den Ergebnissen der herkömmlichen, chemisch-physikalischen Bestimmungsverfahren, die für den Gesamterfolg der Laborvergleichsuntersuchung maßgeblich sind. Laborergebnisse, die in fehlerhaften Einheiten angegeben wurden oder um mehr als 50 % vom Median abweichen, werden zwar mit Z-Score bewertet aber bei den statistischen Auswertungen nicht berücksichtigt. Sofern derartige Werte in der jeweils betrachteten Datengruppe auftraten ist ihre Anzahl in der Spalte "alle Werte" der Tabelle 3 in Klammern angegeben. Erkennbar in fehlerhaften Einheiten wurden keine Ergebnisse abgegeben, während um mehr als 50 % vom Median abweichende Ergebnisse bei den Parametern Reduktone, Fructose, Weinsäure, Milchsäure, L-Milchsäure, Flüchtige Säure, Kohlendioxid und Überdruck beobachtet wurden. Hierbei dürfte es sich sowohl um fehlerhafte Eintragungen als auch um Fehlbestimmungen handeln.

Ein Einfluss der Ergebnisse mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) wurde ausgeschlossen, da der wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung für die amtliche Weinanalytik empfohlen hat, die mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse vorrangig im Vergleich zu den Ergebnissen der herkömmlichen Untersuchungsmethoden und unter Verwendung Matrixeffekte berücksichtigender Zielstandardabweichungen zu bewerten. Außerdem wird diese Methode, abgesehen von den für die amtliche Qualitätsweinanalyse zugelassenen Parametern, von vielen Teilnehmern nur zu orientierenden Untersuchungen benutzt und liefert für einige Parameter nur orientierende Ergebnisse. Die Laborergebnisse der FTIR-Untersuchungen wurden daher entsprechend diesen Empfehlungen bewertet. Das Gesamtbild wird im Abschnitt 4.10 gesondert besprochen.

Bei den Parametern Freie und Gesamte Schweflige Säure sowie Acetat sind jeweils die Ergebnisse mehrerer Auswertungsvarianten dargestellt. Die Gründe werden nachstehend diskutiert. Nur ein Teil der mit herkömmlichen Verfahren erhaltenen Ergebnisse, z.B. bei dem Parameter Vorhandener Alkohol nur die Ergebnisse mit Destillationsverfahren wird der Auswertung zugrunde gelegt, wenn eine differenzierte Betrachtung für die Bewertung des Gesamtergebnisses bzw. eine zutreffende Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Laboratorien sinnvoll ist, z.B. bei Vorliegen systematischer Unterschiede der Ergebnisse verschiedener Analysenmethoden oder zum Aufzeigen von Verbesserungspotential.

Für die Bewertung des Gesamtergebnisses der Laborvergleichsuntersuchung anhand der Daten der Tabelle 3 ist, ggf. in der für die Bewertung maßgeblichen Auswertungsvariante, zunächst auf den Anteil der Ergebnisse zu achten, die extrem, d.h. um mehr als den fünffachen Absolutbetrag der Zielstandardabweichung vom Bezugswert Median abweichen ($|z| > 5$) und daher von den weiteren Auswertungen ausgeschlossen werden. In der Tabelle unterscheiden sich bei Auftreten solcher Laborergebnisse die Werte in den Spalten „Alle Werte“ und „Gültige Werte“. Die für die Bewertung des Gesamterfolges der Laborvergleichsuntersuchung maßgebliche Auswertungsalternative ist dies in der Regel auch für die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien. Auf der Basis der jeweils maßgeblichen Auswertungsalternative wichen bei allen 24 ausgewerteten Parametern nicht mehr als drei bzw. nicht mehr als rund 10 % der Laborergebnisse um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median ab, wobei die von vornherein von den statistischen Berechnungen ausgeschlossenen Ergebnisse unberücksichtigt bleiben. Die höchstzulässige Ausschlussquote von 22,2 % wurde somit nicht erreicht.

Tabelle 3: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung 2014

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimal-Wert	Mittel-Wert	Median-Wert	Maximal-Wert	Labor-Stdbw. s_L	Labor-Stdfehler	Zielstdabw n. Horwitz s_H	Zielstdabw experim. s_{exp}	Quotient s_L/s_H	Quotient s_L/s_{exp}	Zuv. H.	Zuv. exp
Relative Dichte 20 °C/20 °C	67	67	1,0000	1,00026	1,00025	1,0007	0,000128	0,000016		0,000132		0,97		0,12
Gesamtalkohol (g/L)	65	65	88,10	91,964	92,000	94,00	1,045	0,130	2,635	1,063	0,40	0,98	0,05	0,12
Vorhandener Alkohol (g/L), Destillationsverf.	21	21	83,40	85,290	85,400	87,45	0,826	0,180	2,474	0,535	0,33	1,54	0,07	0,34
Gesamtextrakt (g/L)	65	65	36,7	37,871	37,900	38,6	0,399	0,049	1,241	0,594	0,32	0,67	0,04	0,08
Zuckerfreier Extrakt (g/L)	65	65	21,3	23,112	23,100	24,6	0,595	0,074	0,815	1,048	0,73	0,57	0,09	0,07
Vergärbare Zucker (g/L)	45	45	14,17	14,775	14,700	15,72	0,372	0,055	0,555	0,440	0,67	0,85	0,10	0,13
Gesamtsäure (g/L)	67	63	6,58	7,074	7,050	7,60	0,200	0,025	0,297	0,107	0,67	1,87	0,08	0,24
Reduktone (mg/L)	59(5)	59	5,0	10,71	11,00	16,0	2,748	0,358	1,227		2,24		0,29	
Freie Schweflige Säure (mg/L), alle Verfahren	74	74	24,6	40,85	41,00	50,0	5,169	0,601	3,751		1,38		0,16	
Freie Schweflige Säure (mg/L), Dest. + phot.	8	8	24,6	32,54	32,00	38,0	3,984	1,409	3,039		1,31		0,46	
Freie Schweflige Säure (mg/L), jodometrisch - inklusive Reduktone	65	65	28,60	41,890	42,000	50,00	4,356	0,540	3,829		1,14		0,14	
- exclusive Reduktone	61	61	13,7	30,76	30,70	40,8	4,576	0,586	2,934	3,751	1,56	1,22	0,20	0,16
Gesamte Schweflige Säure (mg/L), Dest.	20	20	119,0	127,10	127,50	134,0	4,739	1,060	9,834	5,357	0,48	0,88	0,11	0,20
Gesamte Schweflige Säure (mg/L), jodometr. - inklusive Reduktone	46	46	121,0	137,34	137,10	155,8	7,931	1,169	10,459	5,357	0,76	1,48	0,11	0,22
- exclusive Reduktone	43	43	107,4	125,37	125,00	145,8	7,886	1,203	9,670	5,357	0,82	1,47	0,12	0,22
Glucose (g/L)	43	43	3,55	4,099	4,100	4,55	0,202	0,031	0,188	0,154	1,08	1,32	0,16	0,20
Fructose (g/L)	42(1)	42	10,06	10,665	10,600	12,00	0,310	0,048	0,420	0,329	0,74	0,94	0,11	0,15
Glycerin (g/L)	21	21	6,20	6,518	6,460	7,59	0,304	0,066	0,276		1,10		0,24	
pH-Wert	56	56	3,25	3,440	3,445	3,66	0,0847	0,0113		0,048		1,78		0,24
Weinsäure (g/L)	34(1)	31	1,29	1,639	1,650	2,00	0,177	0,032	0,087		2,04		0,37	
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	13	12	3,80	4,386	4,310	4,94	0,343	0,099	0,196	0,127	1,75	2,69	0,51	0,78
L-Äpfelsäure (g/L)	25	22	4,03	4,330	4,310	4,82	0,181	0,039	0,196	0,127	0,93	1,42	0,20	0,30
Gesamte Milchsäure (g/L)	11(4)	11	0,100	0,1495	0,1500	0,200	0,0263	0,0079	0,0113		2,33		0,70	
L-Milchsäure (g/L)	19(2)	19	0,000	0,0165	0,0170	0,040	0,0097	0,0022	0,0018	0,0184	5,47	0,53	1,26	0,12
Citronensäure (mg/L)	17	15	420,0	473,93	470,00	544,0	29,7	7,66	29,8	23,2	1,00	1,28	0,26	0,33
Acetat als Essigsäure (g/L), alle Verfahren	21	21	0,26	0,376	0,378	0,48	0,060	0,013	0,025		2,43		0,53	
Acetat als Essigsäure (g/L), enzymatisch	15	15	0,30	0,385	0,378	0,48	0,044	0,011	0,025		1,77		0,46	
Flüchtige Säure (g/L), SO ₂ -korrigiert	27(1)	24	0,320	0,4072	0,4095	0,527	0,0506	0,0103	0,0265	0,0286	1,91	1,77	0,39	0,36
Kohlendioxid(CO ₂) (g/L)	11(2)	11	4,71	5,155	5,180	5,51	0,210	0,063	0,229	0,305	0,92	0,69	0,28	0,21
Überdruck (bar)	49(1)	48	1,90	2,495	2,500	2,95	0,201	0,029		0,215		0,94		0,14

Erläuterungen zur Tabelle 3:Labor-Stdbw. (s_L) = Standardabweichung der Werte zwischen den Laboratorien

Labor-Stdfehler = Standardfehler des Mittelwertes der Laborergebnisse

Zielstdabw. n. Horwitz (s_H) = Zielstandardabweichung berechnet nach HorwitzZielstdabw. experim. (s_{exp}) = Zielstandardabweichung aus experimentellen Daten (z.B. OIV-Methoden)Quotient s_L/s_H = Quotient aus Labor-Stdbw. (s_L) und der Zielstandardabweichung n. HorwitzQuotient s_L/s_{exp} = Quotient aus Labor-Stdbw. (s_L) und der Zielstdabw. experim. (s_{exp})Zuv. H = Quotient aus dem Standardfehler des Mittelwertes und der Zielstdabw. n. Horwitz (s_H)Zuv. exp. = Quotient aus dem Standardfehler des Mittelwertes und der Zielstdabw. experim. (s_{exp})**Alle Werte:** Gesamtzahl der betrachteten Werte; in Klammern zusätzlich die Anzahl der Werte, die um mehr als 50 % vom Median abweichen.**Blaue** Markierungen kennzeichnen auffällige Befunde, die im Text diskutiert werden.**Rote** Markierungen kennzeichnen die Überschreitung von Grenzwerten für eine gültige Z-Score-Bewertung.

Als weiteres Kriterium für eine gültige Bewertung der Laborleistung durch die Z-Score sind die Quotienten aus der Standardabweichung zwischen den Laboratorien (s_L) geteilt durch die Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H) bzw. geteilt durch die experimentelle Zielstandardabweichung (s_{exp}) von besonderer Bedeutung. Sie sollen in der Regel unter dem Wert 1,5 liegen und den Wert 2,0 nicht überschreiten, wenn die angewendeten Analysenverfahren beherrscht werden und im gegebenen Konzentrationsbereich für die Bestimmung der Parameter geeignet sind. Dann wird die Laborleistung durch die Z-Score zutreffend bewertet. Maßgeblich ist der Quotient, der erreicht wird, nachdem extreme Einzelergebnisse ausgeschlossen wurden. Bei Existenz einer experimentellen Zielstandardabweichung hat der mit ihr gebildete Quotient grundsätzlich Vorrang. Nur wenn keine experimentelle Zielstandardabweichung vorliegt oder diese für eine gültige Bewertung der Laborergebnisse ungeeignet ist, wird der Quotient aus der Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung nach Horwitz für die Bewertung des Gesamterfolges der Laborvergleichsuntersuchung herangezogen.

Der Quotient s_L/s_{Ziel} aus der Laborstandardabweichung und der in der maßgeblichen Auswertungsvariante angewandten Zielstandardabweichung lag bei 16 der 24 Parameter ggf. nach Ausschluss der extrem abweichenden Ergebnisse unter 1,5 bzw. erreichte diesen Wert. Bei den Parametern Gesamtsäure, pH-Wert, Acetat (bei enzymatischer Bestimmung) und Flüchtige Säure wurden erhöhte Werte zwischen 1,6 und 1,9 erhalten. Ein Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} über 1,5 bedeutet eine signifikante Überschreitung der Zielstandardabweichung. Obwohl in dieser Situation noch gültige Z-Score erhalten werden, gibt dies Anlass zu näheren Prüfungen. Geprüft wird insbesondere auf eine Auswirkung systematischer Ergebnisunterschiede zwischen den Bestimmungsverfahren sowie auf das Vorliegen einzelner stark abweichender aber von den Ausschlussregeln nicht erfasseter Laborergebnisse. Als weitere Ursache ist eine Abhängigkeit der Laborstandardabweichung von der Stoffkonzentration in Betracht zu ziehen, wenn die Zielstandardabweichung als Konstante vorgegeben ist. Beide Sachverhalte sind in den vorliegenden Fällen nicht maßgeblich.

Der Höchstwert des Quotienten von 2,0 wurde bei dem Parameter Weinsäure eingestellt und bei den Parametern Reduktone, Gesamte Äpfelsäure und Gesamte Milchsäure sowie Acetat (bei Einschluss der Ergebnisse aller Bestimmungsverfahren) deutlich überschritten. Unter Berücksichtigung der Ursachendiskussion in den Abschnitten 4.4.1, 4.7 und 4.8 ist für die Parameter **Reduktone** und **Gesamte Milchsäure** die Berechnung gültiger Z-Score nicht möglich, während die Z-Score bei dem Parameter Gesamte Äpfelsäure als gültig betrachtet werden können. Um dies zu signalisieren werden die Daten für diese beiden Parameter in Tabelle 3 sowie die entsprechenden Z-Score in den Laborresultattabellen der Abschnitte 5.9.1 und 5.21.1 in grauer Schrift dargestellt.

Schließlich ist die Zuverlässigkeit des Bezugswertes zu beachten. Sie wird durch den Quotienten aus dem Standardfehler des Mittelwertes der bereinigten Daten und der Ziel-

standardabweichung (siehe Spalte 'Zuv. H' bzw. 'Zuv. exp.' der Tabelle 3) beschrieben. Gerundet auf eine Nachkommastelle lag dessen Wert bei 19 von 24 Parametern bei der für die Beurteilung der Laborleistung wesentlichen Auswertungsvariante nicht über 0,3. In diesem Fall ist nach den Aussagen der Norm ISO 13528 keine zu beachtende Auswirkung der Unsicherheit des Bezugswertes auf die Bewertung der Laborergebnisse durch die Z-Score gegeben. Mäßig erhöht, d.h. gerundet nicht über 0,4 ist der Quotient bei den Parametern Weinsäure und Flüchtige Säure. Der Höchstwert von 0,5, mit dessen Erreichen keine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes gegeben ist, wird in der für die Bewertung der Laborergebnisse maßgeblichen Berechnungsvariante bei den Parametern Freie Schweflige Säure, bestimmt durch Destillation oder Photometrie, und bei enzymatischer Bestimmung von Acetat bei Aufrundung erreicht und bei den Parametern Gesamte Äpfelsäure und Gesamte Milchsäure überschritten.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien durch den Z-Score – mit Ausnahme der Parameter Reduktone und Gesamte Milchsäure – auf der Basis der jeweils einbezogenen Laborergebnisse und eingesetzten Zielstandardabweichung ohne weitere Erwägungen aussagekräftig ist.

4 Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden

4.1 Vorhandener Alkohol

Der Parameter Vorhandener Alkohol wurde nach verschiedenen Destillationsverfahren, chemisch, refraktometrisch, hochleistungsflüssigkeitschromatographisch, Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR), Nahinfrarotspektroskopie (NIR) und – erstmalig ¹H-Kernresonanzspektroskopie (NMR) bestimmt. Nach der Erfahrung führt bereits die Vielfalt der herkömmlichen Methoden zu einer merklich erhöhter Standardabweichung der Laborergebnisse und damit dem Wert des Quotienten aus Laborstandardabweichung (s_L) und experimenteller Zielstandardabweichung (s_{exp}). Hierzu tragen insbesondere matrixabhängige Methoden wie die refraktometrische Bestimmung aber auch die Tatsache bei, dass die Methoden tatsächlich unterschiedliche Stoffe bzw. Stoffgemische erfassen. Eine Prüfung auf methodenbedingte Unterschiede bestätigt daher in der Regel systematische Unterschiede zwischen den Methoden. Da der "wahre Alkoholgehalt" in der Weinanalytik durch die Destillationsmethoden definiert ist, erfolgt die Bewertung der Laborergebnisse auf der Basis der Ergebnisse mit Destillationsverfahren, bei denen sich ein noch unauffälliger Wert des Quotienten s_L/s_{exp} von 1,5 ergab. Wie aus den Daten im Abschnitt 5.4.3 ersichtlich, überschreitet die robuste Standardabweichung der Ergebnisse aus Destillationsverfahren die Zielstandardabweichung sogar um weniger als 10 %.

4.2 Vergärbare Zucker

Auch bei dem Parameter Vergärbare Zucker sind grundsätzlich methodenbedingt unterschiedliche Untersuchungsergebnisse zu erwarten. Daher wurden, wie bereits beim Versand der Proben angekündigt und seit der Laborvergleichsuntersuchung 2010 gehandhabt, der Bewertung der Laborergebnisse und damit der Laborleistung ausschließlich die Ergebnisse spezifischer, der gültigen Definition des Zuckerbegriffes genügender Untersuchungsmethoden, d.h. die Ergebnisse enzymatischer und hochleistungsflüssigkeitschromatographischer Verfahren zugrunde gelegt. Im vorliegenden Fall ist aber der Mittelwert der reduktometrisch bestimmten Werte (noch) nicht signifikant verschieden von dem Mittelwert der Ergebnisse der spezifischen Verfahren. Eine nach den Verfahren getrennte Z-Score-Bewertung ist daher nicht erforderlich.

4.3 Gesamtsäure

Für den Parameter Gesamtsäure ist aus Tabelle 3 ersichtlich, dass ein deutlich erhöhter Quotient s_L/s_{exp} von 1,8 erhalten wurde. Die Standardabweichung der Laborergebnisse übertraf somit die Zielstandardabweichung erheblich und ist signifikant größer als die Zielstandardabweichung. Die Graphik der sortierten Z-Score im Abschnitt 5.8 ist hinsichtlich der Beträge der Z-Score deutlich unsymmetrisch. In zehn Fällen wird der Betrag + 3,0 überschritten. Dies schlägt sich letztlich in dem nicht befriedigenden Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung für diesen Parameter nieder. In Ringversuchen zur Ermittlung der Präzision von Methoden und durch Laborgruppen, die aufgrund ihrer allgemein zuverlässigen Leistung gebildet wurden, wurde die hier angewendete Zielstandardabweichung eingehalten. Andererseits wurde beobachtet, dass bei merklich kohlenensäurehaltigen Stillweinen, sowie bei schäumenden Erzeugnissen der Quotient in der Regel erhöht war. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Entfernung der Kohlensäure nicht von allen Laboratorien die genügende Aufmerksamkeit zu Teil wurde. Die Z-Score charakterisieren die Laborleistung zutreffend. Die Bewertung der Ergebnisse ist berechtigt.

4.4 Schweflige Säure und Reduktone

Die jodometrische Bestimmung der Schwefligen Säure ist in der Praxis das überwiegend eingesetzte Bestimmungsprinzip. Allerdings werden hierbei auch andere Stoffe, die Reduktone, erfasst, die unter den Bedingungen des Untersuchungsverfahrens durch Jod oxidiert werden. Sie werden daher bei Weinen mit erhöhtem Gehalt gesondert bestimmt und in Abzug gebracht, um zutreffendere Ergebnisse für den wahren Gehalt an Schwefliger Säure zu erhalten. Zugleich ist aus Laborvergleichsuntersuchungen und anderen Ringversuchen bekannt, dass die Bestimmung der Reduktone eine große Streuung der Ergebnisse aufweist. Dies ist nach der Erfahrung geeignet, die Streuung der Laborergebnisse für Schweflige Säure so zu erhöhen, dass eine mangelnde Beherrschung der jodometrischen Bestimmung vorgetäuscht wird. Daher wird den Teilnehmern regelmäßig bei

Zusendung der Proben mitgeteilt, ob der Gehalt an Reduktoren zu bestimmen und ob er vom Ergebnis jodometrischer Bestimmungen abzuziehen ist oder nicht.

Der Grundwein des vorliegenden Perlweins (siehe auch Abschnitt 2.1.1) enthielt einen Anteil Wein der Rebsorte Sauvignon blanc. Mosten dieser Rebsorte wird häufig bereits vor der Vergärung Ascorbinsäure zugesetzt. Daher wies das Prüfgut einen geringen Gehalt an Ascorbinsäure auf. Dieser war Anlass, die Bestimmung der Reduktone zu empfehlen. Aus diesem Grunde wurde zum Erhalt einheitlicher Daten die Mitteilung der Untersuchungsergebnisse jodometrischer Bestimmungen einschließlich der Reduktone vorgegeben. Diese Verfahrensweise entspricht nicht der sonst üblichen und fachlich gebotenen Vorgehensweise. Sie kann daher auch den Festlegungen im laboreigenen Qualitätsmanagementsystem widersprechen. Daher wurden die Ergebnisse jodometrischer Bestimmungen der Schwefligen Säure jeweils einschließlich und nach Abzug des Beitrages der Reduktone – sofern mitgeteilt – ausgehend von dem Median der jeweiligen Datengruppe bewertet. Als gültiger Z-Score im Sinne des Qualitätsmanagementsystems ist der Wert zu behandeln, der dessen Vorgaben entspricht.

4.4.1 Reduktone

Die empfohlene Bestimmung der Reduktone wurde von 64 der 72 Teilnehmer durchgeführt. Es ergab sich ein Median von 11,0 mg/L, wobei allerdings 5 Laborergebnisse nicht berücksichtigt wurden, weil sie um mehr als 50 % vom Median abwichen und daher von vornherein bei der statistischen Auswertung nicht zu berücksichtigen waren. Bereits dies verdeutlicht die bei der Bestimmung dieses empirischen Parameters bestehenden analytischen Probleme. Weitere Ausschlüsse ergaben sich mit der hier nach Horwitz zu berechnenden Zielstandardabweichung von $\pm 1,2$ mg/L nicht. Der Quotient s_L/s_Z überschreitet dennoch den Höchstwert 2,0.

Setzt man die Wiederholstandardabweichung mit zwei Dritteln der Vergleichsstandardabweichung und den zehnfachen Betrag der Wiederholstandardabweichung als Bestimmungsgrenze an, so ergibt sich deren Wert auf der Basis der Zielstandardabweichung zu etwa 8 mg/L, auf der Basis der beobachteten Standardabweichung der Laborergebnisse sogar zu rund 18 mg/L. Es ist daher zu schließen, dass der Reduktongehalt des vorliegenden Prüfgutes trotz des wahrscheinlichen Zusatzes von Ascorbinsäure zu einem Teil des Ausgangsmaterials noch im Bereich der Bestimmungsgrenze lag. In diesem Bereich ist in der Regel keine zuverlässige Bewertung der Laborleistung durch die Z-Score möglich. Es erscheint daher auch unter diesem Aspekt sachgerecht für diesen Parameter **keine gültigen Z-Score** auszuweisen. Da sie mithin nur informatorische Bedeutung haben, werden sie in der Tabelle im Abschnitt 5.9.1 ebenso wie die Ergebniszeile zu diesem Parameter in der Laborergebnismitteilung in grauer Schriftfarbe dargestellt. Aus diesem Grund entfällt auch die Darstellung in der Graphik der Laborergebnismitteilung.

4.4.2 Freie Schweflige Säure

Nur zwei Teilnehmer haben zu diesem Parameter kein Ergebnis mitgeteilt, während andere Teilnehmer mehrere Ergebnisse unterschiedlicher Methoden mitteilten. Insgesamt entfielen nur 9 Ergebnisse auf nicht jodometrische Verfahren. Für diese Gruppe wurde auf der Grundlage des Median der 8 Ergebnisse von Destillationsverfahren und photometrischen Bestimmungen eine eigene Bewertung durchgeführt. Ein einzelnes mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie erhaltenes Ergebnis blieb hierbei unberücksichtigt, wurde aber mit Z-Score bewertet.

Bei den verbleibenden 65 mit jodometrischen Methoden erhaltenen Ergebnissen wurde in 4 Fällen die Empfehlung missachtet, den Gehalt an Reduktionen zu bestimmen. In diesen Fällen konnte daher nur das Ergebnis einschließlich Reduktone bewertet werden. Sowohl bei der Auswertung der Ergebnisse einschließlich als auch ausschließlich der Reduktone ergab sich kein Ausschluss von Laborergebnissen und zufriedenstellende Quotienten s_L/s_Z von 1,1 bzw. 1,2. Zur Bewertung der Ergebnisse nach Abzug des Reduktonwertes wurde eine nach Horwitz auf der Basis des Median aller Bestimmungsergebnisse berechnete Zielstandardabweichung von $\pm 3,75$ mg/L verwendet, während sich aus dem etwas höheren Medianwert der jodometrisch ohne Abzug der Reduktone bestimmten Gehalte an Freier Schwefliger Säure eine Zielstandardabweichung von $\pm 3,83$ mg/L und leicht veränderte Abweichungen der Laborwerte vom Median ergeben. Die daraus folgenden Abweichungen liegen aber im Unsicherheitsbereich der Z-Score. Für die Auswahl dieser Zielstandardabweichung ist die wiederholte Beobachtung maßgeblich, dass es bei der Ermittlung des Gehaltes unter Abzug der Reduktone nicht zu einer Addition der Varianzen beider Teilbestimmungen kommt und im Rahmen der Unsicherheit der Schätzung der Laborstandardabweichungen diese ohne oder mit Abzug der Reduktone vergleichbar sind. Dies entspricht der fachlichen Erfahrung, dass sich die Streuung der Ergebnisse des Ausgangswertes bei der Differenzbildung nicht verringert. Dahingegen kann insbesondere bei einem relativ großem Anteil der Reduktone am Wert für Freie Schweflige Säure einschließlich derselben die Berechnung nach Horwitz auf der Grundlage des Median der Werte für Freie Schweflige Säure nach Abzug der Reduktone zu einer zu strengen Beurteilung führen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse für Freie Schweflige Säure die Eignung und Beherrschung der jodometrischen Bestimmung an. Die Laborergebnisse werden durch die **Z-Score zutreffend bewertet**.

4.4.3 Gesamte Schweflige Säure

Referenzverfahren für die Bestimmung der Gesamten Schwefligen Säure sind die Destillationsverfahren. Trotz des Hinweises im Begleitschreiben, dass eine jodometrische Bestimmung des Parameters nicht empfohlen wird, wurden nur 20 Laborergebnisse nach Destillationsverfahren, weitere 9 Laborergebnisse nach photometrischen und ein Ergeb-

nis mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie, d.h. insgesamt 30 Werte mit Reduktone nicht erfassenden Verfahren gegenüber 46 Ergebnissen jodometrischer Bestimmung mitgeteilt.

Da von einem tatsächlichen, wenn auch geringem Gehalt an Ascorbinsäure auszugehen ist, erfolgte keine gemeinsame Auswertung aller Ergebnisse. Die Laborstandardabweichung der Ergebnisse mit Destillationsverfahren ist sowohl bei gemeinsamer Betrachtung als auch bei einer Auftrennung nach den verschiedenen Destillationsverfahren mit der Zielstandardabweichung aus dem Referenzverfahren praktisch identisch, wie insbesondere aus der Verfahrensübersicht im Abschnitt 5.11.4 ersichtlich ist. Die 45 Ergebnisse jodometrischer Bestimmungen einschließlich der Reduktone zeigen demgegenüber eine größere Streuung. Der Median der jodometrischen Bestimmungen einschließlich der Reduktone liegt um rund 10 mg/L höher, nach Abzug der Reduktone jedoch um 2 mg/L niedriger als der Median der Ergebnisse aus Destillationsverfahren. Obwohl letzterer Befund als zufällig angesehen werden kann, da die Differenz die Unsicherheit der Mittelwerte nicht überschreitet ist dieser Befund typisch und deutet darauf, dass der Gehalt an Reduktonen tendenziell zu hoch ermittelt wird.

Da die Mitteilung der jodometrisch ermittelten Ergebnisse ausdrücklich einschließlich der Reduktone angefordert und deren Bestimmung empfohlen war, wurden die Ergebnisgruppen jodometrischer Bestimmungen sowohl einschließlich als auch nach Abzug der Reduktone getrennt auf der Basis des jeweiligen Median bewertet. Zur Berechnung der Z-Score wurde bei allen Varianten der Auswertung die einheitlichen Zielstandardabweichung des Referenzverfahrens von $\pm 5,36$ mg/L verwendet, da diese die Erwartung an die Leistungsfähigkeit der Laboratorien repräsentiert. Die **Z-Score** stellen stets eine **gültige** Bewertung der Laborleistung dar.

4.5 pH-Wert

Mäßig erhöhte Werte des Quotienten s_L/s_Z sind bei diesem Parameter nicht ungewöhnlich, obwohl die Zielstandardabweichung bei sorgfältiger, d.h. 2-Punkt-Kalibrierung der Messinstrumente erfahrungsgemäß eingehalten werden kann. Im vorliegenden Fall ist der Quotient s_L/s_Z mit fast 1,9 noch über das übliche Maß hinaus überhöht. Wie bei dem Parameter Gesamtsäure liegt nahe, dass mangelnde Sorgfalt bei der Entfernung der Kohlensäure – korrekter des Kohlendioxids – als eine zusätzliche Ursache in Betracht zu ziehen ist. Unter diesem Gesichtspunkt sind die **Z-Score** eine **gültige** Bewertung der Laborleistung.

4.6 Weinsäure

Bei dem Parameter Weinsäure liegt der Quotient s_L/s_Z mit 2,04 numerisch über dem Höchstwert 2,0 für den Erhalt gültiger Z-Score. Eine Prüfung auf Einflüsse der Analysemethoden zeigt gemäß Abschnitt 5.16.3, dass die robusten Mittelwerte der automatisiert

bzw. von Hand durchgeführten photometrischen Bestimmungen mit 1,53 g/L bzw. 1,57 g/L praktisch übereinstimmen, während die hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Bestimmungen mit 1,77 g/L einen etwas höheren Mittelwert aufwiesen. Andererseits liegen die robusten Standardabweichungen der hochleistungsflüssigkeitschromatographischen mit $\pm 0,160$ g/L und der automatisierten photometrischen Bestimmungen mit $\pm 0,194$ g/L nahe beieinander. Sie sind gegenüber der nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichung von $\pm 0,087$ g/L bereits um etwa den Faktor 2 erhöht und damit unbefriedigend. Dies entspricht vor allem bei den automatisierten photometrischen Bestimmungen nicht den Erwartungen, während bei der HPLC in Abhängigkeit vom Prüfgut häufiger unterschiedliche, d.h. einmal der nach Horwitz erwarteten Standardabweichung entsprechende, in anderen Fällen aber erhöhte Standardabweichungen beobachtet werden. Die von Hand durchgeführten photometrischen Bestimmungen weisen mit einer robusten Standardabweichung von $\pm 0,435$ g/L eine noch einmal doppelt so große Streuung auf. Das unbefriedigende Gesamtergebnis für diesen Parameter ist durch das Zusammenwirken systematischer Unterschiede der Ergebnisse unterschiedlicher Methoden und zu große Streuungen bedingt. Insgesamt erscheinen Maßnahmen zur Verbesserung der Analytik erforderlich, weshalb die Bewertung der Laborleistung durch die **Z-Score noch als gültig** betrachtet wird.

4.7 Gesamte und L-Äpfelsäure

Zur Bewertung der Laborergebnisse zum Parametern **Gesamte Äpfelsäure** wurde bis zum Jahr 2011 eine in der VO(EWG) Nr. 2676/90 für ein veraltetes und von der OIV zurückgezogenes photometrisches Bestimmungsverfahren angegebene Vergleichsstandardabweichung von $\pm 0,107$ g/L eingesetzt, die konzentrationsunabhängig gelten sollte. Nach der Erfahrung ist diese für Äpfelsäuregehalte unter 1 g/L zu großzügig und bei Gehalten über 2 g/L zu streng. Für **L-Äpfelsäure** wird dahingegen zur Bewertung eine von der Konzentration des Analyten linear abhängige Vergleichsstandardabweichung in der enzymatischen Bestimmungsmethode OIV-MA-AS313-11 angegeben, die sich als Zielstandardabweichung für die Bewertung der Ergebnisse zu diesem Parameter bewährt hat. Sie wird wiederum zur Bewertung der Laborergebnisse für beide Parameter herangezogen.

Das Gesamtergebnis für den Parameter **Gesamte Äpfelsäure** ist mit einem Wert des Quotienten s_L/s_Z von 2,7 nicht zufrieden stellend und würde nach den allgemeinen Regeln für diese Laborvergleichsuntersuchung dazu führen, dass die Z-Score nicht als gültige Bewertung der Laborleistung gelten könnten, zumal bei der geringen Anzahl von 14 Ergebnissen keine ausreichende Zuverlässigkeit des Median als Bezugswert gegeben ist. Da die Probe keine D-Äpfelsäure enthält, müssen die Werte für Gesamte Äpfelsäure und **L-Äpfelsäure** identisch sein. Dies bestätigt sich vorliegend in idealer Form, da der Median für beide Parameter nach Ausschluss stark abweichender Laborergebnisse mit 4,31 g/L übereinstimmt. Zugleich ergibt sich daraus ein gleicher Wert für die Zielstan-

dardabweichung. Für L-Äpfelsäure ist das Gesamtergebnis mit einem Quotienten s_L/s_Z von 1,4 zufriedenstellend und eine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes für die Ermittlung der Z-Score gegeben. Die erhöhte Streuung der Laborergebnisse für Gesamte Äpfelsäure zeigt somit keine mangelnde Eignung der praktisch ausschließlich eingesetzten Methode der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie sondern eine mangelnde Beherrschung der Methode, z.B. bei der Auswertung der Chromatogramme an. Die **Z-Score für beide Parameter** sind daher eine **gültige Bewertung** der Laborleistung.

4.8 Gesamte und L-Milchsäure

Für die beiden Parameter Gesamte und L-Milchsäure zeigen die gefundenen Gehalte, dass bei dem Prüfgut offensichtlich kein Äpfelsäureabbau stattgefunden hat, sondern lediglich ein geringer Gehalt durch Hefen regelmäßig gebildeter D-Milchsäure vorliegt. Zugleich geben für Gesamte Milchsäure zwei Teilnehmer bei Einsatz der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie eine Unterschreitung der Bestimmungsgrenze an, während für L-Milchsäure bei Anwendung der enzymatischen Bestimmungsmethode dies von zwei Teilnehmern mitgeteilt wird, wobei zwei weitere Teilnehmer – fachlich nicht ganz korrekt – den Gehalt mit null angeben, somit also in vier Fällen die Bestimmungsgrenze unterschritten wird. Schließlich weichen zwei Ergebnisse um mehr als 50 % vom Median aller Ergebnisse ab und können daher nicht berücksichtigt werden. Für das FTIR-Verfahren ist die untere Grenze des Anwendungsbereichs dieser Methode grundsätzlich unterschritten.

Für die nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichungen überschreiten die Quotienten aus der Laborstandardabweichung und dieser Zielstandardabweichung s_L/s_H den Höchstwert 2,0 deutlich. Im Bereich der Bestimmungsgrenze ist nach der Erfahrung mit einer deutlich erhöhten Streuung der Analysenwerte zu rechnen. Erhöhte Werte des Quotienten s_L/s_Z und die Z-Score geben in diesem Bereich keinen Hinweis auf die Qualität der Laborleistung. Bei dem Parameter L-Milchsäure sind im Falle der Anwendung der experimentellen Zielstandardabweichung, deren Betrag aufgrund der Berechnungsformel nicht unter einen Wert von $\pm 0,018$ g/L sinken kann, weitere Überlegungen zu berücksichtigen. Mit dieser Zielstandardabweichung ergibt sich ein formal unauffälliger Wert des Quotienten s_L/s_{exp} von 0,53. Denn Quotienten unter 0,5 deuten auf eine zu groß gewählte Zielstandardabweichung. Weiterhin beruht die Berechnungsformel auf einem methodenprüfenden Ringversuch, bei dem der niedrigste berücksichtigte Wert das Zehnfache des hier vorliegenden Gehaltes betrug. Daher ist zumindest fraglich, ob die experimentelle Zielstandardabweichung und die darauf beruhenden Z-Score im vorliegenden Fall die Laborleistung zutreffend charakterisieren.

Aufgrund der vorstehenden Erwägungen wurden für die Laborergebnismitteilungen und für die Darstellung der Z-Score im Abschnitt 5.19.1 die **Z-Score für Gesamte Milchsäure als nicht gültig** für die Bewertung der Laborleistung und lediglich der Orientierung dienend durch Darstellung in grauer Schrift gekennzeichnet. Dahingegen wurden für den

Parameter **L-Milchsäure die Z-Score** auf der Basis der experimentellen Zielstandardabweichung trotz der dargestellten Zweifel an ihre Aussagekraft **als gültig** gekennzeichnet. Allerdings sollte nicht unbeachtet bleiben, dass die Z-Score-Werte generell im Betrag zu niedrig sein können und damit zu günstig erscheinen.

4.9 Acetat und Flüchtige Säure

Die Flüchtige Säure ist ein konventioneller, d.h. durch die Bestimmung unter Einhaltung bestimmter Untersuchungsbedingungen (OIV-Methode des Typs I) definierter Parameter. Grundlage der Definition ist die Methode OIV-MA-AS313-2. In der Praxis werden zwar Verfahren angewendet, die im Prinzip der Abtrennung durch Destillation und anschließende acidimetrische Bestimmung mit dem Referenzverfahren übereinstimmen. Häufig wird aber die vorgeschriebene Überwachung von Blindwert, Wiederfindung und Korrektur um den Einfluss der Schwefligen Säure nicht berücksichtigt. Außerdem werden häufig die Ergebnisse kolorimetrischer, enzymatischer und hochleistungsflüssigkeitschromatographischer Verfahren unter dem Namen 'Flüchtige Säure' mitgeteilt, obwohl diese Verfahren ausschließlich Essigsäure erfassen, damit der Begriffsdefinition nicht entsprechen und zu systematisch anderen Ergebnissen führen müssen. Diese Situation war einerseits Anlass zu umfangreichen Untersuchungen zahlreicher Mitglieder des Verbandes zur Verbesserung der Analytik und andererseits zur Aufnahme der Bestimmung von Acetat als eigenständigem Parameter seit der Laborvergleichsuntersuchung 2011.

4.9.1 Acetat

Die Bestimmung des Acetats wurde von 15 Teilnehmern enzymatisch und von 6 Teilnehmern hochleistungsflüssigkeitschromatographisch durchgeführt. Weitere 7 Teilnehmer benutzten andere Bestimmungsverfahren. Da keine experimentell ermittelte Zielstandardabweichung verfügbar ist, wurde diese nach Horwitz berechnet. Es ergab sich kein Ausschluss von Laborergebnissen mit herkömmlichen Methoden. Die Laborstandardabweichung überschreitet nach diesem Ausschluss die Zielstandardabweichung um den Faktor 2,4 und die Zuverlässigkeit des Bezugswertes ist bei einer Unsicherheit von gut 0,5 Z-Score-Einheiten stark beeinträchtigt. Eine nähere Betrachtung der Ergebnisse zeigte, dass die robuste Standardabweichung der HPLC-Ergebnisse den vierfachen Betrag der Zielstandardabweichung aufweist. Der Bewertung der Laborleistung wurden daher nur die Laborergebnisse durch enzymatische Bestimmung zugrunde gelegt. Aber auch bei diesen Laborergebnissen wird die Zielstandardabweichung um etwa den 1,8-fachen Betrag überschritten. Die Standardabweichung der Laborergebnisse ist deutlich erhöht sowie die Sicherheit des Bezugswertes beeinträchtigt. Eine Ursache könnte unterschiedliche Vorgehensweise der Teilnehmer bei der Kalibrierung sein, insbesondere wenn diese teilweise unter Bezug auf Essigsäure, teilweise unter Bezug auf einen für Flüchtige Säure angegebenen Vergleichswert erfolgt. Es können daher **nur eingeschränkt gültige Z-Score** ermittelt werden. Das Gesamtergebnis für diesen Parameter ist nicht befriedigend.

4.9.2 Flüchtige Säure

Die wesentlichen Erfahrungen aus den Gemeinschaftsuntersuchungen zur Verbesserung der Analytik der Flüchtigen Säure wurden in einem Merkblatt zusammengefasst, das den Mitgliedern des Verbandes im Juni 2012 zugesandt wurde. Damit besteht für die Teilnehmer die Möglichkeit ihre eigene Arbeitsweise an die Empfehlungen anzupassen. Die Empfehlungen wurden in den Begleitunterlagen zur Laborvergleichsuntersuchung, insbesondere auch in der Excelmappe zur Ergebnismitteilung, um detaillierte Hinweise zur Durchführung der Korrektur des Einflusses der Schwefligen Säure auf die Ergebnisse der Destillationsverfahren ergänzt. Zur Umrechnung wurden zwei Formeln für unterschiedliche Verfahrensweisen bei der Berechnung der Korrektur für Schweflige Säure mitgeteilt.

Das Ergebnis der Bestimmung der Flüchtigen Säure sollte unter Korrektur des Einflusses der Schwefligen Säure mitgeteilt werden und wurde auf dieser Grundlage bewertet, weil diese Vorgehensweise verbindlicher Bestandteil der OIV-Methode ist, die diesen Parameter definiert. Die Mitteilung der Korrekturbeträge zur eventuellen Berücksichtigung eines erhöhten Blindwertes und der Korrekturbeträge für den Einfluss der Schwefligen Säure wurde – berechnet als Essigsäure im Prüfgut – in der Einheit g/L erbeten.

Der erweiterten Tabelle im Datenbereich (Abschnitt 5.23.2) kann entnommen werden, dass die zusätzlichen Angaben erheblich unvollständig waren. Nur zu 18 von 45 Ergebnissen von Destillationsverfahren lieferten Teilnehmern eine Angabe zur Wiederfindung, darunter waren in zwei Fällen die weiteren erbetenen Angaben unvollständig. Die Angaben zum Blindwert erfolgten nach den mitgeteilten Zahlenwerten in erheblichem Umfang als Laugenverbrauch in der Einheit mL und nicht wie erbeten als Essigsäure in der Einheit g/L.

Obwohl alle Unterlagen zur Mitteilung der Untersuchungsergebnisse den ausdrücklichen Hinweis enthielten, dass alle Laborergebnisse für den Parameter Flüchtige Säure ausgehend von den unter Korrektur des Einflusses der Schwefligen Säure erhaltenen Laborergebnissen bewertet werden, teilten 17 Teilnehmer zu diesem Parameter ein Ergebnis mit, bei dem dieser Einfluss weder korrigiert noch ausgeschlossen worden war.

Von den 28 Laborergebnissen, die unter Einhalten der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen erhalten wurden, wich eins um mehr als 50 % vom Median ab und weitere 3 Laborergebnisse wiesen eine Z-Score auf, dessen absoluter Betrag über 5 lag. Der Gesamtanteil stark abweichender Ergebnisse ist mit rund 14 % erhöht, liegt aber noch unter dem Höchstwert von 22 %. Für die verbleibenden 24 Laborergebnisse ergab sich eine Standardabweichung $\pm 0,051$ g/L, die fast um den Faktor 1,8 über der Zielstandardabweichung lag und auch eine mäßig erhöhte Unsicherheit des Bezugswertes bedeutet. Als Zielstandardabweichung wurde der Wert der Vergleichsstandardabweichung der Methode OIV-MA-AS313-2 von $\pm 0,0286$ g/L verwendet. Nach den Ergebnissen der gemeinschaftlichen Untersuchungen der Verbandsmitglieder ist dies sinnvoll, wenn der Gehalt an Flüch-

tiger Säure unterhalb des Mittelwertes von 0,44 g/L der Proben lag, die Grundlage der Ermittlung der Vergleichsstandardabweichung des OIV-Verfahrens waren, während bei höheren Gehalten an Flüchtiger Säure die Zielstandardabweichung sinnvoller konzentrationsabhängig nach Horwitz zu berechnen ist.

Das Gesamtergebnis für den Parameter Flüchtige Säure ist nicht voll befriedigend. Die **Z-Score** sind dennoch mit einer geringen Einschränkung **als gültig** zu betrachten.

4.10 Kohlendioxid und Überdruck

Durch die Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz sind die Verfahren zur Bestimmung des Überdrucks im Rahmen des Qualitätsweinprüfungsverfahrens neu in die Sammlung der zugelassenen Methoden aufgenommen und kodiert wurden. Es sind dies im Prinzip die Methoden der OIV-Methodensammlung zur Bestimmung des Gehaltes an Kohlendioxid (umgangssprachlich: Kohlensäure), OIV-MA-AS314-01, durch alkalimetrische Titration in Anwesenheit von Carboanhydrase (Kodierung: LwK 9.2) und die Bestimmung des Überdrucks bei 20 °C, OIV-MA-AS314-02, mittels Aphrometer (Manometer) (Kodierung: LwK 9.1). Infolgedessen ist die Verwendung anderer Methoden für die Analyse in Rahmen der amtlichen Qualitätsweinprüfung nicht mehr zulässig. Da eine Reihe von Laboratorien das Mehrfach-Volumen-Expansionsverfahren mit dem Gerät der Firma Anton Paar, Graz, einsetzt, wurde ein Antrag auf Zulassung dieses Verfahrens gestellt. Mit dem Verfahren wird primär – entsprechend der Üblichkeit bei der Mehrzahl der kohlendioxidhaltigen Getränke – der Gehalt an Kohlendioxid in der Einheit g/L bestimmt. Dieser kann nach verschiedenen, im Gerät hinterlegten Formeln in absoluten Druck oder Überdruck umgerechnet werden. Das Verfahren befindet sich zurzeit in der Prüfung, insbesondere durch einen methodenprüfenden Ringversuch. Diese Situation gab Anlass, erstmals neben dem Parameter Überdruck auch den Parameter Kohlendioxid in die Liste der zu bestimmenden Parameter aufzunehmen.

Die Bestimmung des Parameters **Kohlendioxid** erfolgte überwiegend mit dem Mehrfach-Volumen-Expansionsverfahren. Acht von insgesamt 13 Laborergebnissen wurden so erhalten. Nur zwei Teilnehmer verwendeten das Titrationsverfahren OIV-MA-AS314-01. Nach Ausschluss von 2 um mehr als 50 % vom Median abweichenden Ergebnissen ergab sich ein von den Ergebnissen mit dem Mehrfach-Volumen-Expansionsverfahren geprägter Quotient s_L/s_Z von 0,92 für die nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung von $\pm 0,229$ g/L und von 0,69 für die aus einem methodenprüfenden Ringversuch mit der OIV-Methode stammende experimentelle Zielstandardabweichung von $\pm 0,315$ g/L. Dieses Gesamtergebnis ist voll befriedigend.

Auch die Bestimmung des (Kohlensäure)-**Überdrucks** bei 20 °C führte bei Verwendung der aus dem bereits erwähnten OIV-Ringversuch abgeleiteten experimentellen Zielstandardabweichung von $\pm 0,215$ bar zu einem zufriedenstellenden Quotienten s_L/s_Z von 0,94, wobei von insgesamt 50 Laborergebnissen nur je eines wegen einer Abweichung von

mehr als 50 % vom Median bzw. einer Abweichung um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median ausgeschlossen werden mussten. Auch dieses Gesamtergebnis befriedigt.

Kritisch ist allenfalls anzumerken, dass die experimentelle Zielstandardabweichung den nach Horwitz für ein geeignetes und beherrschtes Verfahren zu erwartenden Wert der Vergleichsstandardabweichung um den Faktor 1,4 überschreitet. Ähnliche Verhältniszahlen lagen bei allen im OIV-Ringversuch geprüften Perlweinen vor, d.h. die Ergebnisse des OIV-Ringversuchs führen zu einer eher großzügigen Bewertung der Laborstandardabweichungen.

4.11 Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Wie im Abschnitt 2.2 mitgeteilt, wurde Laboratorien, die das Verfahren der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie im Bereich des mittleren Infrarot, hier kurz als FTIR-Verfahren bezeichnet, anwenden, die Möglichkeit eingeräumt, einen zusätzlichen Befund mit diesem Verfahren unter Verwendung einer freigestellten Kalibrierung zu erstellen und einzusenden. Dies ermöglicht den Teilnehmern aktuell den Stand dieser Analytik zu überprüfen. Insgesamt wurden 23 zusätzliche Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung eingesandt, davon durch drei Teilnehmer Messergebnisse mit zwei verschiedenen Kalibrierungen. Drei weitere Laboratorien sandten überwiegend bzw. ausschließlich mittels des FTIR-Verfahrens erhaltene Ergebnisse ein. Von bis zu drei Teilnehmern wurden auch einzelne FTIR-Ergebnisse als Bestandteil der mit herkömmlichen Verfahren erstellten Ergebnisreihen mitgeteilt, ohne eine eigenständige FTIR-Ergebnisreihe zu übermitteln. Außerdem war der Umfang der in den FTIR-Befunden mitgeteilten Parameterliste nach der Entscheidung des einzelnen Labors unterschiedlich. Daher schwankt die Gesamtzahl der FTIR-Untersuchungsergebnisse zwischen den Parametern.

Zu Beginn des Abschnitts 3 wurde begründet, warum alle FTIR-Ergebnisse bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung insoweit unberücksichtigt blieben, als sie nicht zur Ermittlung des Bezugswertes und der Laborstandardabweichung sowie der darauf bezugnehmenden Bewertungsgrößen für den Gesamterfolg der Laborvergleichsuntersuchung herangezogen wurden. Es erfolgt aber eine Bewertung der Laborergebnisse für die Parameter Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtextrakt, Vergärbare Zucker, Gesamtsäure, Glucose, Fructose, Glycerin, pH-Wert, Weinsäure, Gesamte Äpfelsäure, und Flüchtige Säure. Der Parameter Gesamte Milchsäure wird in dieser Laborvergleichsuntersuchung nicht bewertet, weil der Gehalt die Untergrenze des Anwendungsbereiches dieser Methode unterschreitet. Der Wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung hat für alle bisher genannten Parameter Zielstandardabweichungen (s_{ij}) empfohlen, die den bei der FTIR-Untersuchung möglichen Matrixeinfluss berücksichtigen. Sie wurden mit Ausnahme des Parameters Gesamtextrakt bei der Bewertung der Laborergebnisse zur Berechnung der Z-Score verwendet. Eine Tabelle dieser Zielstandardab-

weichungen ist veröffentlicht¹. Für den genannten Parameter ist die zur Bewertung der Untersuchungsmethoden mit herkömmlichen Methoden verwendete Zielstandardabweichung größer als die Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung. Daher wurde dieser Parameter mit der Zielstandardabweichung für die Ergebnisse herkömmlicher Methoden bewertet. Da kein systematischer Unterschied zwischen reduktometrisch und mit spezifischen Methoden bestimmten Werten für Vergärbare Zucker bestand, war auch für die FTIR-Ergebnisse keine Auswertung geboten, die diese mögliche Ursache systematischer Unterschiede berücksichtigt. FTIR-Messergebnisse für einzelne, oben nicht genannte Parameter, wie z.B. zuckerfreier Extrakt oder Freie und Gesamte Schweflige Säure, wurden mit der für herkömmliche Verfahren eingesetzten Zielstandardabweichung bewertet. Die Zuverlässigkeit der Bezugswerte und die Einhaltung des Höchstwertes für den Quotienten s_L/s_{Ziel} ist bei Vergleich mit den Ergebnissen der herkömmlichen Analytik auf der Grundlage dieser Zielstandardabweichungen für alle genannten Parameter gegeben. Die **Z-Score** stellen daher eine **gültige Bewertung** der Laborleistung dar.

Die Abweichungen der FTIR-Laborergebnisse vom Median der herkömmlichen Untersuchungsergebnisse und die wie beschrieben berechneten Z-Score sind in den Ergebnistabellen des Abschnittes 5 aufgeführt aber in den Graphiken nicht dargestellt. Die Teilnahmebescheinigungen für die Laboratorien bewerten das mittels FTIR-Verfahren im Vergleich zur herkömmlichen Analytik erzielte Laborergebnis.

Neben dem Vergleich der FTIR-Untersuchungsergebnisse mit den Ergebnissen der herkömmlichen Methoden ist auch der Vergleich dieser Ergebnisse untereinander von Interesse. Als experimentelle Zielstandardabweichung ($s_{expFTIR}$) wird hierfür die Vergleichsstandardabweichung des FTIR-Verfahrens verwendet. Da deren Betrag nicht von Matrixeffekten beeinflusst wird, ist er in der Regel deutlich kleiner als die Matrixeffekte berücksichtigende Zielstandardabweichung ($s_{\bar{U}}$) mit der die FTIR-Laborergebnisse beim Vergleich mit den Ergebnissen herkömmlicher Untersuchungsverfahren bewertet werden. Die Quotienten $s_L/s_{expFTIR}$ zeigen, inwieweit die mit dieser Methode mögliche Vergleichbarkeit von Ergebnissen tatsächlich erreicht wurde. Darüber hinaus ermöglicht die Standardabweichung $s_{expFTIR}$ wegen ihres gegenüber der Standardabweichung $s_{\bar{U}}$ geringeren Betrages die empfindlichere Erkennung von Unterschieden zwischen den Ergebnissen mit verschiedenen FTIR-Geräten und vor allem die Abschätzung der Matrixempfindlichkeit von Kalibrierungen.

Die Tabelle 4 gibt analog zur Tabelle 3 die deskriptiv-statistischen Ergebnisse für die von den Labors eingesandten, d.h. die mit deren Produktkalibrierungen erhaltenen FTIR-Messergebnisse wieder. Die Streuung dieser Messergebnisse wird neben dem Pflegezustand der Geräte von den unterschiedlichen, eingesetzten Produktkalibrierungen und den ggf. durchgeführten Slope-Interzept-Korrekturen geprägt.

¹ Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz, Bericht über die Laborvergleichsuntersuchung Wein 2010, Teil 1, Seite 15 (anzufordern beim Auswerter oder der Landwirtschaftskammer)

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2014

Mit den Daten der Tabelle 4 kann jeder Teilnehmer selbst die Z-Score für den Vergleich von FTIR-Ergebnissen untereinander errechnen. Diese Z-Score sind daher weder in den Tabellen des Abschnittes 5 noch in den Laborergebnismitteilungen ausgewiesen.

Tabelle 4: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen (Produktkalibrierungen der Teilnehmer)

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimum	Mittelwert	Median	Maximum
Relative Dichte 20 °C/20 °C	25	23	0,9998	1,00023	1,00023	1,0008
Vorhandene Alkohol (g/L)	28	26	84,05	86,065	86,175	87,13
Gesamtextrakt (g/L)	9	9	37,6	38,372	38,300	40,3
Vergärbare Zucker (g/L)	27	26	13,35	14,999	15,020	16,42
Gesamtsäure (g/L)	27	25	6,65	6,985	7,000	7,30
Glucose (g/L)	26	26	3,20	4,129	4,100	5,00
Fructose (g/L)	26	24	9,47	10,450	10,500	11,12
Glycerin (g/L)	23	23	5,50	6,274	6,250	7,45
pH-Wert	27	25	3,35	3,433	3,445	3,48
Weinsäure (g/L)	27	27	1,24	1,687	1,690	2,18
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	28	23	3,81	4,267	4,300	4,75
Flüchtige Säure (g/L)	22	22	0,210	0,3782	0,3825	0,590

Parameter	Labor-Stdabw. s_L	Labor-Stdfehler	Zielstdabw. $s_{Horw.}$	Zielstdabw. $s_{expFTIR}$	Quotient $s_L/s_{Horw.}$	Quotient $s_L/s_{expFTIR}$	Zuv. exp
Relative Dichte 20 °C/20 °C	0,000262	0,000055		0,000146		1,79	0,37
Vorhandene Alkohol (g/L)	0,840	0,165	2,493	0,739	0,34	1,14	0,22
Gesamtextrakt (g/L)	0,791	0,264	1,252	0,415	0,63	1,91	0,64
Vergärbare Zucker (g/L)	0,706	0,138	0,565	0,354	1,25	1,99	0,39
Gesamtsäure (g/L)	0,165	0,033	0,295	0,082	0,56	2,02	0,40
Glucose (g/L)	0,415	0,081	0,188	0,288	2,21	1,44	0,28
Fructose (g/L)	0,327	0,067	0,417	0,222	0,78	1,47	0,30
Glycerin (g/L)	0,440	0,092	0,268	0,265	1,64	1,66	0,35
pH-Wert	0,0419	0,0084		0,019		2,23	0,45
Weinsäure (g/L)	0,281	0,054	0,088	0,132	3,19	2,13	0,41
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	0,227	0,047	0,195	0,097	1,16	2,34	0,49
Flüchtige Säure (g/L)	0,0895	0,0191	0,0250	0,0427	3,58	2,10	0,45

Betrachtet man zur Bewertung dieses Gesamtergebnisses zunächst die Anzahl bzw. den Anteil auszuschließender Laborergebnisse, so zeigt die Tabelle 4, dass von den 12 Parametern auf der Basis der mit dem Verfahren erreichbaren Vergleichsstreuung, – hier als "Zielstdabw $s_{expFTIR}$ " bezeichnet – nur bei dem Parameter Äpfelsäure mehr als drei Laborergebnisse ausgeschlossen werden. Ein über 22,2 % liegender und damit zu hoher Anteil wird nicht erreicht. Ein Vergleich der in dieser Laborvergleichsuntersuchung gefundenen Standardabweichung der Laborergebnisse (Spalte "Labor-Stdabw. s_L ") der Tabelle 4 mit den Vergleichsstandardabweichungen (Spalte "Zielstdabw. $s_{expFTIR}$ "), die in die FTIR-Methode prüfenden Ringversuchen erhalten wurden, zeigt wie an den Daten in der Spalte "Quotient $s_L/s_{expFTIR}$ " ablesbar ist, dass der Wert 1,5 nur bei den Parametern Vorhandener Alkohol, Glucose und Fructose nicht überschritten wird und bei einem Drittel der Parametern über dem Höchstwert von 2,0 liegt. Insgesamt zeigt dieser Befund, dass bei den FTIR-Untersuchungen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens bei weitem nicht erreicht wurde. Wird eine sachgerechte Wartung und Pflege der FTIR-Geräte angenommen, so kommt als Ursache vor allem eine sehr unterschiedliche Empfindlichkeit der Kalibrierungen gegenüber den Matrixveränderungen am Prüfgut in Betracht. Jedoch können nach der Erfahrung bei anderen Laborvergleichsuntersuchungen auch unterlassene bzw. mit

Mängeln behaftete Slope-Interzept-Korrekturen vorliegen. Ergänzend ist zu beachten, dass – infolge der bei relativ zur Zielstandardabweichung hohen Laborstandardabweichung zu geringen Ergebnisanzahlen – die Daten der Spalte "Zuv. exp." durch erhöhte Werte des Quotienten auch eine eingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes (Mittelwert/Median) anzeigen.

15 Teilnehmer haben außer ihren FTIR-Messergebnissen auch die spektralen Rohdaten (CSV-Dateien) eingesandt. Dies ermöglicht es grundsätzlich mit einer einheitlichen Produktkalibrierung die Messergebnisse zu errechnen. Solche Berechnungen, für die z.B. die aktuell von der Herstellerfirma empfohlene Produktkalibrierung im Originalzustand, d.h. ohne Anpassung an die speziellen Eigenschaften einzelner Geräte und Probenkollektive verwendet werden könnte, wurden in dieser Laborvergleichsuntersuchung nicht durchgeführt.

Schließlich ist von Interesse, inwieweit die Zentralwerte (Mittelwerte bzw. Mediane) der Ergebnisse der Verfahren übereinstimmen respektive voneinander abweichen. Anhaltspunkte für das Auftreten und das Ausmaß von Matrixeffekten liefert die Abweichung des Median der FTIR-Ergebnisse vom Median der Ergebnisse herkömmlicher Methoden sowie der Z-Score, der nach Division durch die Standardwerte der Matrixeffekte berücksichtigende Zielstandardabweichung erhalten wird. Diese Daten sind für die von den Labors mitgeteilten Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Vergleich der Mediane der FTIR-Untersuchung mit den Produktkalibrierungen der Teilnehmer und der herkömmlichen Verfahren

Parameter [Einheit]	Median FTIR	Median herk. Verf.	Abweichung	ZielStdAbw	Z-Score
Relative Dichte 20°C/20°C	1,00023	1,00025	-0,000020	0,000190	-0,11
Vorhandener Alkohol [g/L]	86,175	85,400	0,775	0,886	0,87
Gesamtextrakt [g/L]	38,300	37,900	0,400	0,594	0,67
Vergärbare Zucker (red.) [g/L]	15,020	14,700	0,320	0,584	0,55
Gesamtsäure [g/L]	7,000	7,050	-0,050	0,145	-0,34
Glucose [g/L]	4,100	4,100	0,000	0,408	0,00
Fructose [g/L]	10,500	10,600	-0,100	0,473	-0,21
Glycerin [g/L]	6,250	6,460	-0,210	0,348	-0,60
pH-Wert	3,445	3,445	-0,000	0,049	-0,00
Weinsäure [g/L]	1,690	1,650	0,040	0,227	0,18
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	4,300	4,310	-0,010	0,218	-0,05
Flüchtige Säure [g/L]	0,429	0,440	-0,011	0,089	-0,12

Die absoluten Werte der Z-Score betragen stets weniger als 1,0. Sie sind nicht signifikant bzw. für die praktische Nutzung der Untersuchungsergebnisse nicht relevant und zeigen damit an, dass bei allen Parametern kein wesentlicher Matrixeffekt vorgelegen hat, sondern lediglich Differenzen auftreten, wie sie auch zwischen den mittleren Ergebnissen herkömmlicher Verfahren beobachtet werden. Damit eignen sich die Z-Score der Untersuchungsergebnisse zur Prüfung auf die Eignung und Pflege der eingesetzten Kalibrierung.

5 Ergebnisse zu den einzelnen Parametern

5.1 Darstellung der analytischen Ergebnisse

Die analytischen Ergebnisse werden jeweils in Form von drei Tabellen und zwei Graphiken dargestellt. Die Laborergebnistabelle enthält anonymisiert alle Angaben, die einzelne Laboratorien betreffen. Auswertenummern ohne Ergebnisse werden nicht aufgeführt, weil dies die Übersichtlichkeit des Berichtes verbessert.

5.1.1 Aufbau der Laborergebnistabelle

Spalte 1:	Auswerte-Nummer des Laboratoriums
Spalte 2:	Kennziffer bzw. Kurzbezeichnung der angewandten Analysenmethode
Spalte 3:	Ergebniswert des Analysenganges
Spalte 4:	Abweichung des Ergebniswertes vom Median
Spalte 5:	Z-Score des Ergebniswertes nach Horwitz (falls berechenbar)
Spalte 6:	Z-Score des Ergebniswertes nach experimentellen Daten (falls verfügbar)
Spalte 7:	Hinweise, insbesondere Markierung abweichender Daten mittels „(*)“

In der Tabelle der deskriptiven Ergebnisse werden die beschreibenden statistischen Werte angegeben, die aus allen Laborwerten (Spalte: alle Daten) bzw. den nach Ausschluss stark abweichender Ergebnisse verbleibenden Daten (Spalte: ber. Daten) berechnet wurden. Falls es zweckmäßig ist, kann in dieser Tabelle eine Spalte entfallen oder diese um zusätzliche Spalten erweitert werden.

5.1.2 Aufbau der Tabellen der deskriptiven Ergebnisse

Titelzeile:	Ergebnisse für [den bestimmten Analysenparameter];	alle Daten;	ber. Daten
Zeile 1	Anzahl der Laboratorien, die diesen Parameter bearbeitet haben		
Zeile 2:	Minimum: kleinster mitgeteilter Ergebniswert		
Zeile 3:	Mittelwert aus allen gültigen Ergebniswerten		
Zeile 4:	Median aller gültigen Ergebniswerte		
Zeile 5:	Maximum: größter mitgeteilter Ergebniswert		
Zeile 6:	Standardabweichung aus allen gültigen Laborergebniswerten (s_L)		
Zeile 7:	Standardfehler des Mittelwertes der gültigen Laborergebniswerte		
Zeile 8:	Zielstandardabweichung: berechnet nach Horwitz (s_H)		
Zeile 9:	Zielstandardabweichung: experimentelle Vergleichsstandardabweichung ($s_{exp\ herk.}$)		
Zeile 10:	Zielstandardabweichung: experimentelle Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung für Ergebnisse des FTIR-Verfahrens ($s_{exp\ FTIR}$)		
Zeile 11	Horrat-Wert (s_L/s_H): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 8		
Zeile 12	Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 9		
Zeile 13	Quotient ($s_L/s_{exp\ FTIR}$): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 10		

Die Tabelle der Angaben zu den Analyseverfahren verbindet einen Überblick über die zur Bestimmung des jeweiligen Parameters eingesetzten Analyseverfahren und die Häufigkeit ihrer Anwendung mit einer orientierenden Information über eventuell verfahrensbedingte Ergebnisunterschiede und Ergebnisstreuungen. Hierzu dient eine Berechnung von

Mittelwert und Standardabweichung nach robusten statistischen Methoden, wodurch der Einfluss einzelner stärker abweichende Laborergebnisse vermindert wird.

5.1.3 Aufbau der Tabelle der Angaben zu den Analyseverfahren

- Spalte 1: Kodierung der Analyseverfahren in der Tabelle der Laborergebnisse
- Spalte 2: Kurzbeschreibung der Analyseverfahren
- Spalte 3: Häufigkeit des Einsatzes der Analyseverfahren
- Spalte 4: Robuster Mittelwert der mit der Analyseverfahren erstellten Laborergebnisse
- Spalte 5: Robuste Standardabweichung der mit der Analyseverfahren erstellten Laborergebnisse

5.1.4 Aufbau der Graphiken

Zur Veranschaulichung und zum optischen Vergleich werden für jeden Parameter sowohl die Abweichungen vom Median als auch die Z-Score dargestellt. Beide Graphiken geben einen Eindruck über die Verteilung der Analysendaten. Die Darstellungsmaßstäbe wurden so gewählt, dass die Graphiken möglichst übersichtlich sind. Sie sind für die Darstellung der Abweichungen und der Z-Score für alle Parameter im Prinzip gleich aufgebaut. In der Regel wurden nur die vorliegenden Laborergebnisse herkömmlicher Methoden dargestellt. Soweit nur ein Teil dieser Ergebnisse als Grundlage der Auswertung, d.h. zur Ermittlung des Median als Bezugswert und zur Ermittlung der Standardabweichung der Laborergebnisse herangezogen wurde, sind die berücksichtigten Ergebnisse als blaue und die anderen Ergebnisse als andersfarbige Balken dargestellt.

In der ersten Graphik werden die Abweichungen der Laborergebnisse vom Median in der Reihenfolge der Auswertenummern dargestellt. Der „0-Wert“ entspricht exakt dem Median, dessen Betrag in der Graphik-Überschrift aufgeführt wird. Die Skala wurde so gewählt, dass die Abweichungsbeträge in der Regel vollständig dargestellt sind. Es wird dabei in Kauf genommen, dass bei erheblichen Abweichungen einzelner Laboratorien die geringen Abweichungen vom Median nicht bestmöglich dargestellt werden. Die Säulendarstellungen können unmittelbar mit den gewohnten analytischen Maßstäben verglichen werden. Die bei absoluten Z-Werten von 2 eingetragenen grünen Linien kennzeichnen das Verlassen des Normalbereiches und die bei absoluten Z-Werten von 3 eingetragenen roten Linien das Verlassen des Bereiches der als richtig bzw. noch richtig zu bewertenden Ergebnisse.

Bei der zweiten Graphik wurden die aufsteigend sortierten Z-Score-Werte der Labors dargestellt. Der Wert „-1“ bedeutet, dass das Labor ein Ergebnis gemeldet hat, welches genau um die Zielstandardabweichung niedriger als der Median ist. Die bei absoluten Z-Werten von 2 bzw. 3 eingetragenen Linien kennzeichnen dieselben Bewertungsbereiche wie in der ersten Graphik. Die Skala zur Darstellung des Z-Score wurde einheitlich für alle Graphiken auf den Bereich von -5 bis +5 festgelegt, so dass größere Z-Score, die in der Regel nur bei einzelnen, besonders stark abweichenden Ergebnissen erhalten werden, nicht vollständig dargestellt werden.

5.2 Relative Dichte 20 °C/20 °C

5.2.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score exper.	6 Hinweis
1	LwK 8.4	1,00030	0,000050	0,38	
2	LwK 8.4	1,00042	0,000170	1,29	
3	LwK 8.4	1,00027	0,000020	0,15	
4	LwK 8.4	1,00020	-0,000050	-0,38	
5	LwK 8.4	1,00020	-0,000050	-0,38	
6	LwK 8.4	1,00023	-0,000020	-0,15	
7	LwK 8.4	1,00022	-0,000030	-0,23	
8	FTIR	0,99989	-0,000360	-1,89	
9	LwK 8.4	1,00044	0,000190	1,44	
10	LwK 8.4	1,00010	-0,000150	-1,14	
11	LwK 8.4	1,00015	-0,000100	-0,76	
12	LwK 8.4	1,00027	0,000020	0,15	
13	LwK 8.4	1,00010	-0,000150	-1,14	
14	LwK 8.4	1,00030	0,000050	0,38	
15	LwK 8.4	1,00040	0,000150	1,14	
16	LwK 8.4	1,00013	-0,000120	-0,91	
17	LwK 8.4	1,00030	0,000050	0,38	
18	LwK 8.4	1,00036	0,000110	0,83	
19	LwK 8.4	1,00014	-0,000110	-0,83	
20	LwK 8.4	1,00030	0,000050	0,38	
21	LwK 8.1	1,00000	-0,000250	-1,89	
22	LwK 8.1	0,99996	-0,000290	-2,20	
23	LwK 8.4	1,00042	0,000170	1,29	
24	LwK 8.4	1,00020	-0,000050	-0,38	
25	LwK 8.4	1,00040	0,000150	1,14	
26	LwK 8.4	1,00020	-0,000050	-0,38	
27	LwK 8.4	1,00026	0,000010	0,08	
28	LwK 8.4	1,00031	0,000060	0,45	
29	LwK 8.4	1,00020	-0,000050	-0,38	
30	LwK 8.4	1,00020	-0,000050	-0,38	
31	LwK 8.4	1,00030	0,000050	0,38	
32	LwK 8.4	1,00023	-0,000020	-0,15	
33	LwK 8.4	1,00024	-0,000010	-0,08	
34	LwK 8.4	1,00010	-0,000150	-1,14	
35	LwK 8.4	1,00025	0,000000	0,00	
36	LwK 8.4	1,00010	-0,000150	-1,14	
37	LwK 8.4	1,00030	0,000050	0,38	
38	LwK 8.4	1,00020	-0,000050	-0,38	
39	LwK 8.4	1,00019	-0,000060	-0,45	
40	LwK 8.4	1,00033	0,000080	0,61	
41	LwK 8.4	1,00030	0,000050	0,38	
42	LwK 8.4	1,00034	0,000090	0,68	
43	LwK 8.1	1,00012	-0,000130	-0,98	
44	LwK 8.1	1,00020	-0,000050	-0,38	
45	LwK 8.4	1,00058	0,000330	2,50	
46	LwK 8.4	1,00022	-0,000030	-0,23	
47	LwK 8.4	1,00030	0,000050	0,38	
48	LwK 8.4	1,00015	-0,000100	-0,76	
49	LwK 8.4	1,00025	0,000000	0,00	
50	LwK 8.4	1,00035	0,000100	0,76	
51	LwK 8.4	1,00018	-0,000070	-0,53	
52	LwK 8.4	1,00008	-0,000170	-1,29	
53	FTIR	1,00080	0,000550	2,89	
54	LwK 8.1	1,00040	0,000150	1,14	
55	LwK 8.4	1,00040	0,000150	1,14	
56	LwK 8.4	1,00010	-0,000150	-1,14	
58	LwK 8.4	1,00030	0,000050	0,38	
59	LwK 8.1	1,00023	-0,000020	-0,15	
60	LwK 8.4	1,00052	0,000270	2,05	

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score exper.	6 Hinweis
61	LwK 8.4	1,00020	-0,000050	-0,38	
62	LwK 8.1	1,00069	0,000440	3,33	
63	LwK 8.1	1,00035	0,000100	0,76	
64	LwK 8.4	1,00007	-0,000180	-1,36	
65	LwK 8.1	1,00030	0,000050	0,38	
66	LwK 8.4	1,00024	-0,000010	-0,08	
67	LwK 8.1	1,00043	0,000180	1,36	
68	LwK 8.4	1,00026	0,000010	0,08	
69	LwK 8.4	1,00030	0,000050	0,38	
70	LwK 8.4	1,00028	0,000030	0,23	
72	FTIR	1,00010	-0,000150	-0,79	
103	FTIR	0,99993	-0,000320	-1,68	
104	FTIR	1,00040	0,000150	0,79	
105	FTIR	1,00030	0,000050	0,26	
108	FTIR	0,99989	-0,000360	-1,89	
110	FTIR	1,00160	0,001350	7,11	(**)
113	FTIR	0,99980	-0,000450	-2,37	
116	FTIR	1,00070	0,000450	2,37	
125	FTIR	1,00000	-0,000250	-1,32	
128	FTIR	1,00040	0,000150	0,79	
135	FTIR	1,00030	0,000050	0,26	
138	FTIR	1,00040	0,000150	0,79	
139	FTIR	1,00021	-0,000040	-0,21	
146	FTIR	1,00050	0,000250	1,32	
148	FTIR	1,00010	-0,000150	-0,79	
150	FTIR	1,00040	0,000150	0,79	
151	FTIR	0,99942	-0,000830	-4,37	
152	FTIR	0,99990	-0,000350	-1,84	
163	FTIR	1,00030	0,000050	0,26	
166	FTIR	1,00015	-0,000100	-0,53	
168	FTIR	1,00023	-0,000020	-0,11	
239	FTIR	1,00008	-0,000170	-0,89	
263	FTIR	1,00040	0,000150	0,79	

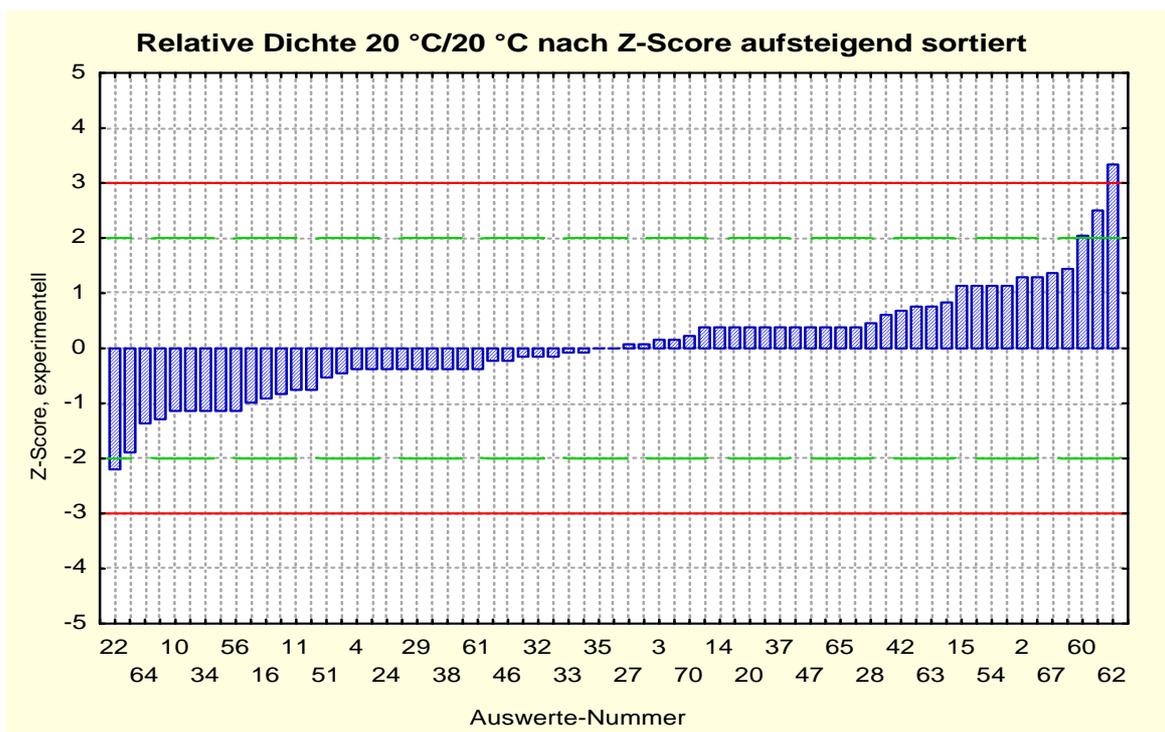
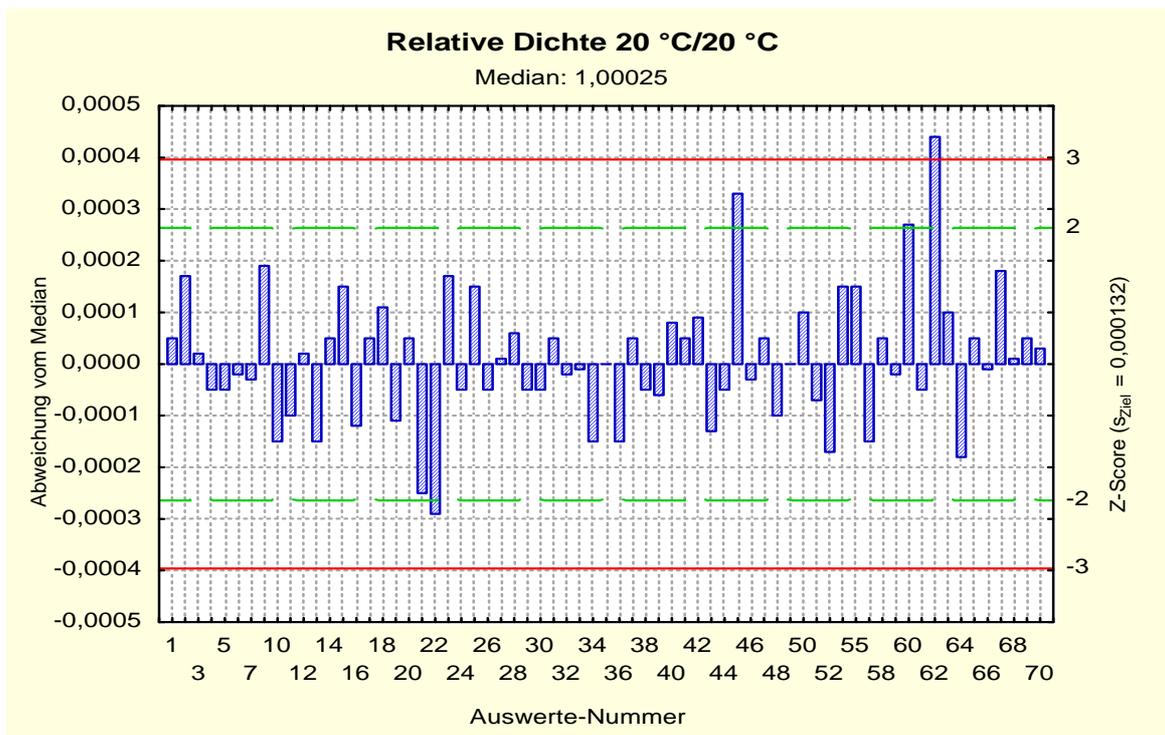
Der mit (**) gekennzeichnete FTIR-Wert weicht um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median ab.
Die Z-Score der FTIR-Werte wurden mit der Zielstandardabweichung s_{expFTIR} berechnet.

5.2.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Relative Dichte 20°C/20°C	alle Daten
Gültige Werte	67
Minimalwert	0,99996
Mittelwert	1,000259
Median	1,000250
Maximalwert	1,00069
Standardabweichung (s_L)	0,000128
Standardfehler des Mittelwertes	0,000016
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp}), herkömmlich	0,000132
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{expFTIR}), FTIR	0,000190
Horrat-Wert (s_L/s_H)	
Quotient (s_L/s_{exp}); herkömmliche Verfahren	0,97
Quotient (s_L/s_{expFTIR}); FTIR-Verfahren	0,67

5.2.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 8.1	Pyknometrische Methode; OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2A	10	1,00026	0,000125
LwK 8.4	Bestimmung mit dem Biegeschwinger	57	1,00025	0,000073
	herkömmliche Verfahren	67	1,00025	0,000116
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	25	1,00022	0,000428



5.3 Gesamter Alkohol [g/L]

5.3.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	LwK 1.1	92,52	0,520	0,20	0,49	
2	LwK 1.1	90,20	-1,800	-0,68	-1,69	
3	LwK 1.1	93,78	1,780	0,68	1,67	
4	LwK 1.1	91,66	-0,340	-0,13	-0,32	
5	LwK 1.1	93,20	1,200	0,46	1,13	
6	LwK 1.1	91,45	-0,550	-0,21	-0,52	
7	LwK 1.1	92,30	0,300	0,11	0,28	
9	LwK 1.1	92,20	0,200	0,08	0,19	
11	LwK 1.1	91,90	-0,100	-0,04	-0,09	
12	LwK 1.1	93,09	1,090	0,41	1,03	
13	LwK 1.1	91,60	-0,400	-0,15	-0,38	
14	LwK 1.1	89,40	-2,600	-0,99	-2,45	
15	LwK 1.1	91,90	-0,100	-0,04	-0,09	
16	LwK 1.1	92,80	0,800	0,30	0,75	
17	LwK 1.1	91,20	-0,800	-0,30	-0,75	
18	LwK 1.1	92,61	0,610	0,23	0,57	
19	LwK 1.1	92,20	0,200	0,08	0,19	
20	LwK 1.1	89,40	-2,600	-0,99	-2,45	
21	LwK 1.1	92,40	0,400	0,15	0,38	
22	LwK 1.1	92,82	0,820	0,31	0,77	
23	LwK 1.1	91,40	-0,600	-0,23	-0,56	
25	LwK 1.1	91,57	-0,430	-0,16	-0,40	
26	LwK 1.1	91,80	-0,200	-0,08	-0,19	
27	LwK 1.1	91,80	-0,200	-0,08	-0,19	
28	LwK 1.1	92,70	0,700	0,27	0,66	
29	LwK 1.1	91,90	-0,100	-0,04	-0,09	
30	LwK 1.1	91,70	-0,300	-0,11	-0,28	
31	Basis FTIR	92,40	0,400	0,15	0,38	
32	LwK 1.1	92,73	0,730	0,28	0,69	
33	LwK 1.1	91,80	-0,200	-0,08	-0,19	
34	LwK 1.1	91,90	-0,100	-0,04	-0,09	
35	LwK 1.1	91,80	-0,200	-0,08	-0,19	
36	LwK 1.1	92,66	0,660	0,25	0,62	
37	LwK 1.1	88,10	-3,900	-1,48	-3,67	
38	LwK 1.1	91,70	-0,300	-0,11	-0,28	
39	LwK 1.1	93,10	1,100	0,42	1,03	
40	LwK 1.1	92,10	0,100	0,04	0,09	
41	LwK 1.1	92,90	0,900	0,34	0,85	
42	LwK 1.1	92,10	0,100	0,04	0,09	
43	LwK 1.1	92,90	0,900	0,34	0,85	
44	LwK 1.1	91,60	-0,400	-0,15	-0,38	
45	LwK 1.1	91,10	-0,900	-0,34	-0,85	
46	LwK 1.1	93,33	1,330	0,50	1,25	
47	LwK 1.1	92,55	0,550	0,21	0,52	
48	LwK 1.1	92,44	0,440	0,17	0,41	
49	LwK 1.1	91,00	-1,000	-0,38	-0,94	
50	LwK 1.1	92,40	0,400	0,15	0,38	
51	LwK 1.1	92,89	0,890	0,34	0,84	
52	LwK 1.1	91,00	-1,000	-0,38	-0,94	
54	LwK 1.1	90,40	-1,600	-0,61	-1,51	
55	LwK 1.1	92,20	0,200	0,08	0,19	
56	LwK 1.1	91,90	-0,100	-0,04	-0,09	
57	LwK 1.1	94,00	1,996	0,76	1,88	
58	LwK 1.1	91,20	-0,800	-0,30	-0,75	
59	LwK 1.1	91,04	-0,960	-0,36	-0,90	
60	LwK 1.1	92,00	0,000	0,00	0,00	
61	LwK 1.1	91,68	-0,320	-0,12	-0,30	
62	LwK 1.1	90,00	-2,000	-0,76	-1,88	

Fortsetzung Laborergebnisse

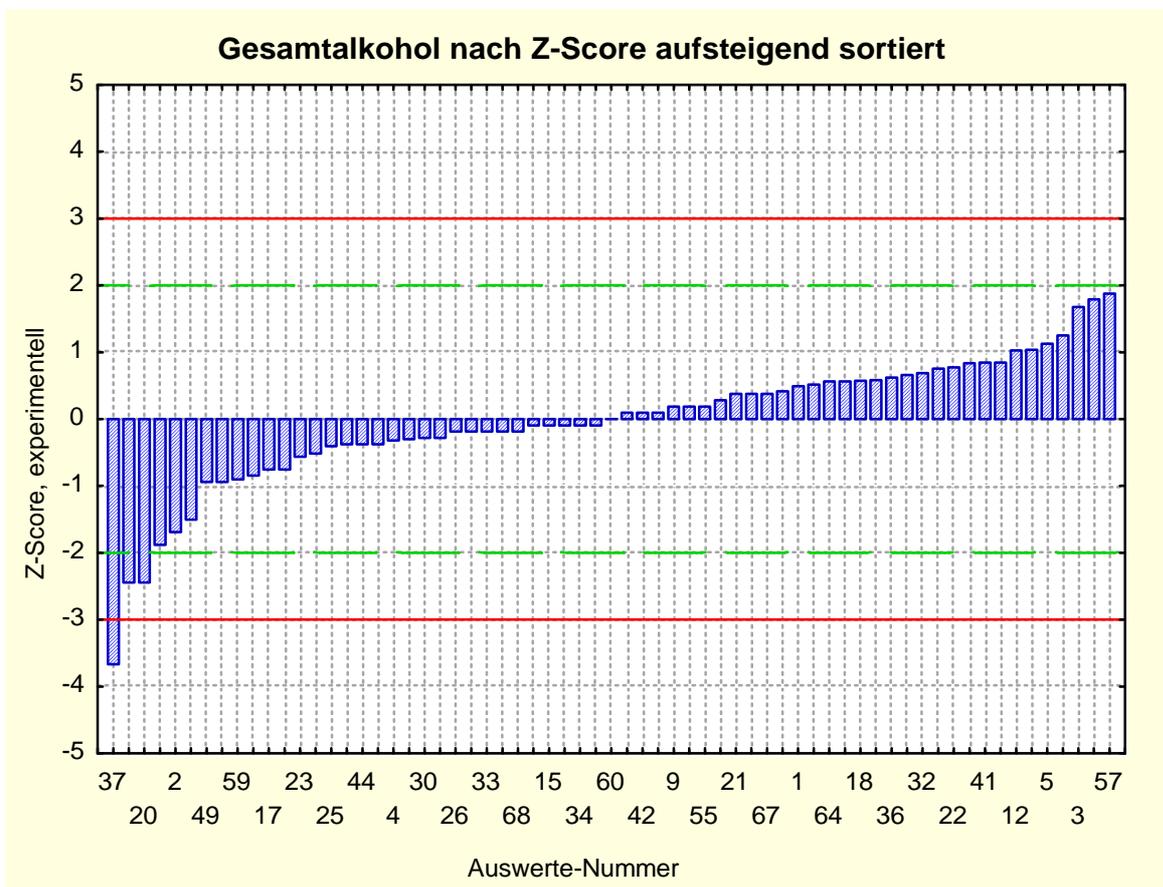
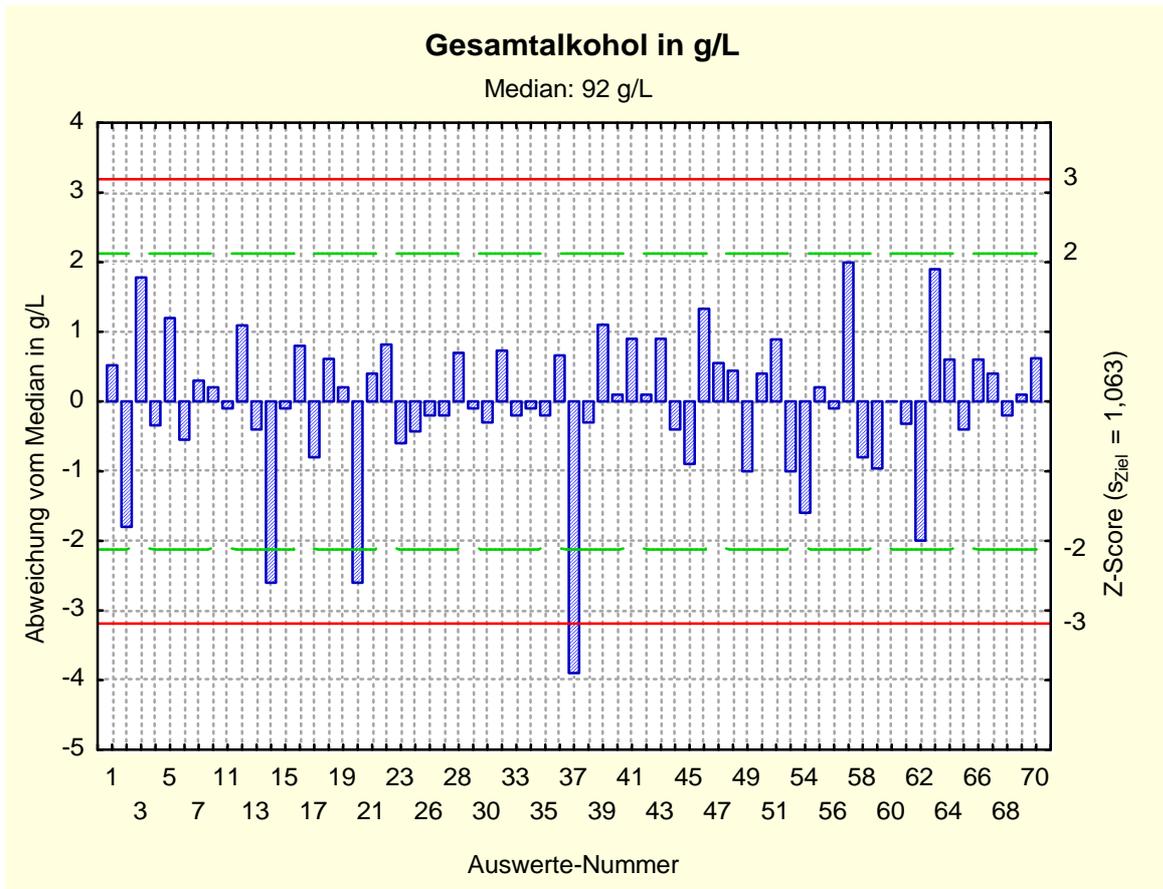
1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
63	LwK 1.1	93,90	1,900	0,72	1,79	
64	LwK 1.1	92,60	0,600	0,23	0,56	
65	LwK 1.1	91,60	-0,400	-0,15	-0,38	
66	LwK 1.1	92,60	0,600	0,23	0,56	
67	LwK 1.1	92,40	0,400	0,15	0,38	
68	LwK 1.1	91,80	-0,200	-0,08	-0,19	
69	LwK 1.1	92,10	0,100	0,04	0,09	
70	LwK 1.1	92,62	0,620	0,24	0,58	
72	Basis FTIR	93,23	1,230	0,47	1,16	
148	Basis FTIR	92,95	0,950	0,36	0,89	

5.3.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamten Alkohol [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	65
Minimalwert	88,10
Mittelwert	91,964
Median	92,000
Maximalwert	94,00
Standardabweichung (s_L)	1,045
Standardfehler des Mittelwertes	0,130
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,635
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	1,063
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,40
Quotient (s_L/s_{exp})	0,98

5.3.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 1.1 (Z. Summe)	(Gesamtzucker [Glucose + Fructose]*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	45	92,11	0,738
LwK 1.1 (Z. redukt.)	((Gesamtzucker[reduktometrisch]-1)*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	20	91,87	1,169
LwK 1.1 (Z. FTIR.)	(Gesamtzucker [FTIR]*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	3	92,86	0,479



5.4 Vorhandener Alkohol [g/L]

5.4.1 Laborergebnisse (Bewertungsbasis: Destillationsverfahren)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	8 Hinweis
1	LwK 2.1	85,84	0,440	0,18	0,82	
2	LwK 2.5	83,30	-2,100	-0,85	-3,93	
3	LwK 2.8	87,10	1,700	0,69	1,92	
4	LwK 2.5	84,95	-0,450	-0,18	-0,84	
5	LwK 2.7	86,20	0,800	0,32	1,50	
6	LwK 2.7	84,45	-0,950	-0,38	-1,78	
7	NMR	85,72	0,320	0,13	0,60	
8	LwK 2.8	81,03	-4,369	-1,77	-8,17	(**)
9	LwK 2.9	85,30	-0,100	-0,04	-0,19	
10	LwK 2.4	87,45	2,050	0,83	3,83	
11	LwK 2.1	85,20	-0,200	-0,08	-0,37	
12	LwK 2.7	86,03	0,630	0,25	1,18	
13	LwK 2.5	84,80	-0,600	-0,24	-1,12	
14	LwK 2.4	83,40	-2,000	-0,81	-3,74	
15	LwK 2.9	85,00	-0,400	-0,16	-0,75	
16	LwK 2.5	85,62	0,220	0,09	0,41	
17	LwK 2.5	84,40	-1,000	-0,40	-1,87	
18	LwK 2.5	85,65	0,250	0,10	0,47	
19	LwK 2.5	85,20	-0,200	-0,08	-0,37	
20	LwK 2.5	82,60	-2,800	-1,13	-5,23	(**)
21	LwK 2.4	85,60	0,200	0,08	0,37	
22	LwK 2.3	85,71	0,310	0,13	0,58	
23	LwK 2.5	84,10	-1,300	-0,53	-2,43	
24	LwK 2.9	85,79	0,390	0,16	0,73	
25	LwK 2.1	84,42	-0,980	-0,40	-1,83	
26	LwK 2.5	84,80	-0,600	-0,24	-1,12	
27	LwK 2.7	84,90	-0,500	-0,20	-0,93	
28	LwK 2.4	85,40	0,000	0,00	0,00	
29	LwK 2.4	84,80	-0,600	-0,24	-1,12	
30	LwK 2.5	84,90	-0,500	-0,20	-0,93	
31	LwK 2.4	85,60	0,200	0,08	0,37	
32	LwK 2.4	85,94	0,540	0,22	1,01	
33	LwK 2.4	85,20	-0,200	-0,08	-0,37	
34	LwK 2.5	85,10	-0,300	-0,12	-0,56	
35	LwK 2.4	85,00	-0,400	-0,16	-0,75	
36	LwK 2.1	85,61	0,210	0,08	0,39	
37	LwK 2.9	81,70	-3,700	-1,50	-6,92	(**)
38	LwK 2.4	85,00	-0,400	-0,16	-0,75	
39	LwK 2.1	85,90	0,500	0,20	0,93	
40	LwK 2.1	85,00	-0,400	-0,16	-0,75	
41	LwK 2.5	86,00	0,600	0,24	1,12	
42	LwK 2.5	85,20	-0,200	-0,08	-0,37	
43	LwK 2.3	85,90	0,500	0,20	0,93	
44	LwK 2.3	84,50	-0,900	-0,36	-1,68	
45	LwK 2.4	83,81	-1,590	-0,64	-2,97	
46	LwK 2.9	85,58	0,180	0,07	0,34	
47	LwK 2.9	85,40	0,000	0,00	0,00	
48	LwK 2.7	85,75	0,350	0,14	0,65	
49	LwK 2.5	84,20	-1,200	-0,49	-2,24	
50	LwK 2.9	85,30	-0,100	-0,04	-0,19	
51	LwK 2.9	86,11	0,710	0,29	1,33	
52	LwK 2.5	83,90	-1,500	-0,61	-2,80	
53	LwK 2.8	87,13	1,730	0,70	3,23	
54	LwK 2.3	83,60	-1,800	-0,73	-3,36	
55	LwK 2.1	85,00	-0,400	-0,16	-0,75	
56	LwK 2.1	85,40	0,000	0,00	0,00	
57	LwK 2.7	87,04	1,643	0,66	3,07	
58	LwK 2.5	84,47	-0,930	-0,38	-1,74	

(**) Diese Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median der Destillationsergebnisse ab.

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	8 Hinweis
60	LwK 2.9	85,10	-0,300	-0,12	-0,56	
59	LwK 2.3	84,07	-1,330	-0,54	-2,49	
61	LwK 2.8	84,90	-0,500	-0,20	-0,56	
62	LwK 2.3	83,29	-2,110	-0,85	-3,94	
63	LwK 2.3	86,40	1,000	0,40	1,87	
64	LwK 2.7	85,60	0,200	0,08	0,37	
65	LwK 2.3	84,00	-1,400	-0,57	-2,62	
66	LwK 2.4	85,80	0,400	0,16	0,75	
67	LwK 2.3	85,20	-0,200	-0,08	-0,37	
68	LwK 2.9	85,30	-0,100	-0,04	-0,19	
69	LwK 2.7	85,30	-0,100	-0,04	-0,19	
70	LwK 2.4	85,73	0,330	0,13	0,62	
72	LwK 2.8	86,94	1,540	0,62	2,88	
75	LwK 2.9	85,04	-0,360	-0,15	-0,67	
103	LwK 2.8	87,10	1,700	0,69	1,92	
104	LwK 2.8	84,60	-0,800	-0,32	-0,90	
105	LwK 2.8	86,30	0,900	0,36	1,02	
108	LwK 2.8	84,05	-1,346	-0,54	-1,52	
110	LwK 2.8	91,63	6,230	2,52	7,03	(**)
113	LwK 2.8	86,30	0,900	0,36	1,02	
116	LwK 2.8	86,15	0,750	0,30	0,85	
125	LwK 2.8	86,04	0,640	0,26	0,72	
128	LwK 2.8	85,25	-0,150	-0,06	-0,17	
135	LwK 2.8	86,40	1,000	0,40	1,13	
138	LwK 2.8	85,20	-0,200	-0,08	-0,23	
139	LwK 2.8	86,67	1,270	0,51	1,43	
146	LwK 2.8	86,05	0,650	0,26	0,73	
148	LwK 2.8	85,75	0,350	0,14	0,40	
150	LwK 2.8	86,78	1,380	0,56	1,56	
151	LwK 2.8	87,10	1,700	0,69	1,92	
152	LwK 2.8	85,80	0,400	0,16	0,45	
163	LwK 2.8	86,60	1,200	0,49	1,35	
166	LwK 2.8	86,20	0,800	0,32	0,90	
168	LwK 2.8	86,05	0,650	0,26	0,73	
239	LwK 2.8	84,77	-0,630	-0,25	-0,71	
251	LwK 2.8	85,86	0,460	0,19	0,52	
263	LwK 2.8	86,60	1,200	0,49	1,35	

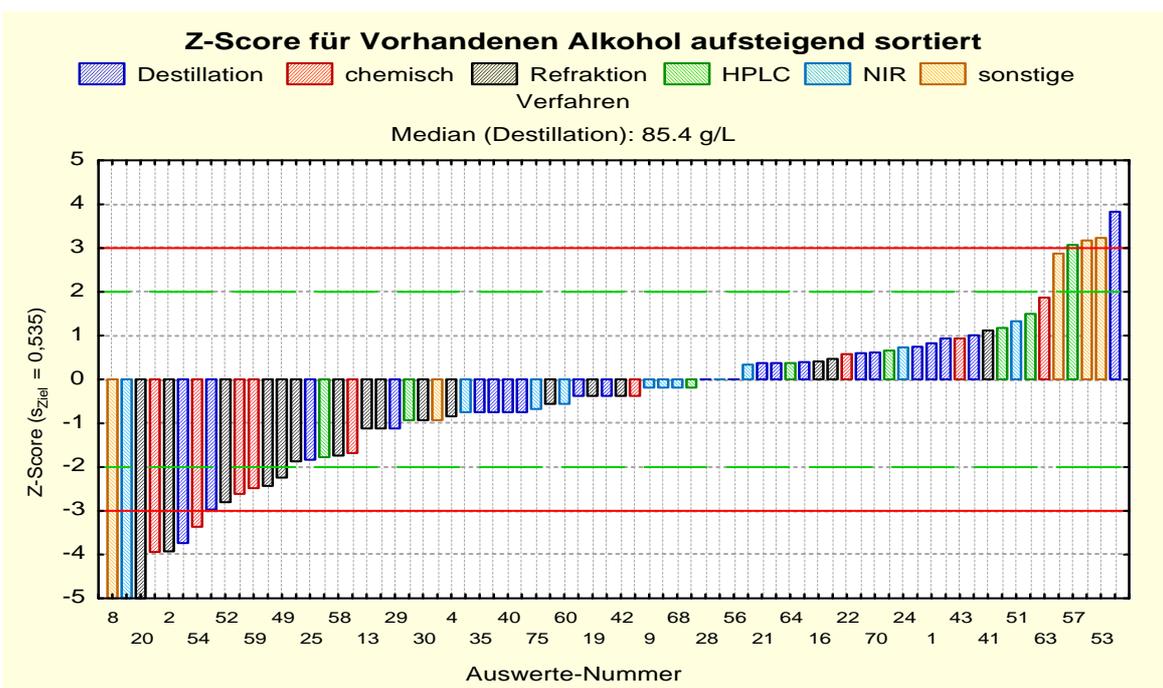
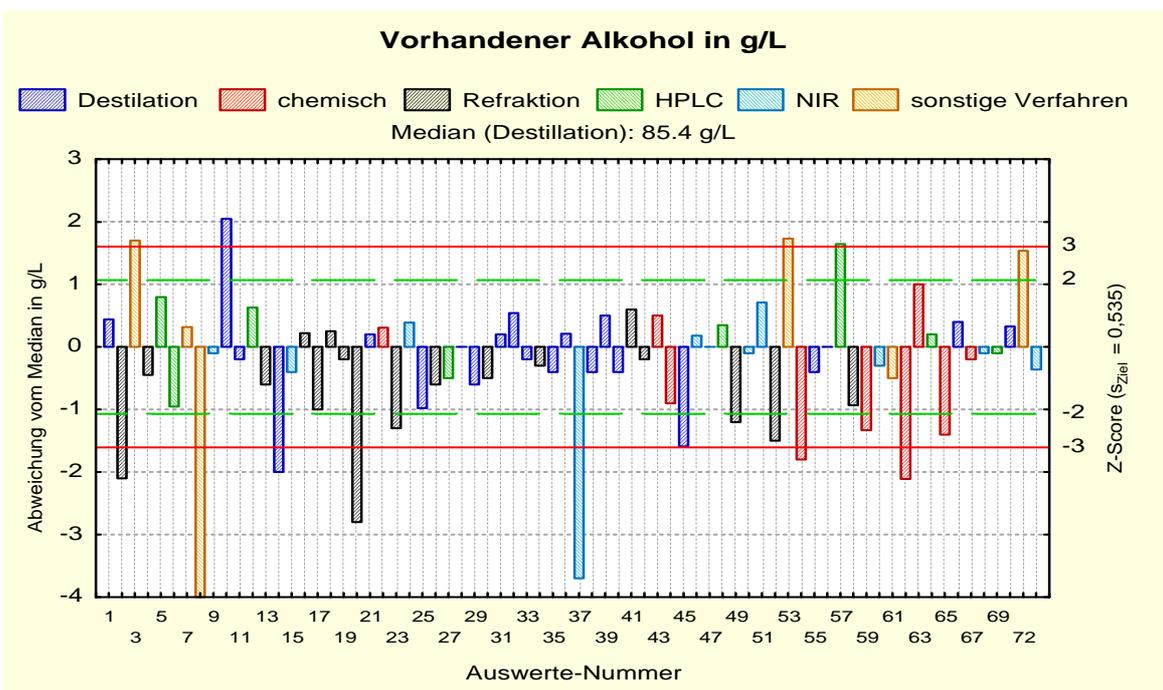
Die Z-Score der FTIR-Werte (LwK 2.8) wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{expFTIR}$ berechnet.
 (**) Diese Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median der Destillationsergebnisse ab.

5.4.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vorhandenen Alkohol [g/L]	Destillation alle Daten
Gültige Werte	21
Minimalwert	83,40
Mittelwert	85,290
Median	85,400
Maximalwert	87,45
Standardabweichung (s_L)	0,826
Standardfehler des Mittelwertes	0,180
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,474
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,535
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ FTIR}$)	0,886
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,33
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,54
Quotient ($s_L/s_{exp\ FTIR}$)	0,93

5.4.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 2.1	Destillation nach Neutralisation; OIV-MA-AS312-01A Nr. 4A oder Nr. 4B	8	85,305	0,542
LwK 2.4	Einfache direkte Destillation n. AVV V2 Destillationsverfahren	13 21	85,293 85,309	0,758 0,599
LwK 2.3	Chemische Alkoholbestimmung n. Dr. Rebelein	9	84,741	1,249
LwK 2.5	Berechnung aus relativer Dichte und Refraktion	17	84,719	0,822
LwK 2.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	8	85,657	0,882
LwK 2.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	86,094	0,961
LwK 2.9	Nah-Infrarotspektroskopie	11	85,312	0,400
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	85,720	



5.5 Gesamtextrakt [g/L]

5.5.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	LwK 3.2	38,3	0,40	0,32	0,67	
2	LwK 3.3	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
3	LwK 3.3	38,6	0,70	0,56	1,18	
4	LwK 3.3	37,7	-0,20	-0,16	-0,34	
5	LwK 3.3	38,3	0,40	0,32	0,67	
6	LwK 3.3	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
7	LwK 3.3	38,0	0,10	0,08	0,17	
9	LwK 3.3	38,5	0,60	0,48	1,01	
11	LwK 3.2	37,8	-0,10	-0,08	-0,17	
12	LwK 3.2	38,3	0,40	0,32	0,67	
13	LwK 3.3	37,3	-0,60	-0,48	-1,01	
14	LwK 3.3	37,4	-0,50	-0,40	-0,84	
15	LwK 3.3	38,2	0,30	0,24	0,51	
16	LwK 3.3	37,8	-0,10	-0,08	-0,17	
17	LwK 3.3	37,8	-0,10	-0,08	-0,17	
18	LwK 3.3	38,5	0,60	0,48	1,01	
19	LwK 3.3	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
20	LwK 3.3	37,1	-0,80	-0,64	-1,35	
21	LwK 3.3	37,5	-0,40	-0,32	-0,67	
22	LwK 3.3	37,2	-0,70	-0,56	-1,18	
23	LwK 3.3	37,9	0,00	0,00	0,00	
25	LwK 3.2	38,0	0,10	0,08	0,17	
26	LwK 3.3	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
27	LwK 3.3	37,8	-0,10	-0,08	-0,17	
28	LwK 3.3	38,2	0,30	0,24	0,51	
29	LwK 3.3	37,7	-0,20	-0,16	-0,34	
30	LwK 3.3	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
31	LwK 3.3	38,2	0,30	0,24	0,51	
32	LwK 3.2	38,1	0,20	0,16	0,34	
33	LwK 3.3	38,0	0,10	0,08	0,17	
34	LwK 3.3	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
35	LwK 3.3	37,8	-0,10	-0,08	-0,17	
36	LwK 3.2	37,8	-0,10	-0,08	-0,17	
37	LwK 3.3	36,7	-1,20	-0,97	-2,02	
38	LwK 3.3	37,7	-0,20	-0,16	-0,34	
39	LwK 3.2	38,1	0,20	0,16	0,34	
40	LwK 3.2	38,1	0,20	0,16	0,34	
41	LwK 3.3	38,4	0,50	0,40	0,84	
42	LwK 3.3	38,1	0,20	0,16	0,34	
43	LwK 3.3	37,9	0,00	0,00	0,00	
44	LwK 3.3	37,4	-0,50	-0,40	-0,84	
45	LwK 3.3	38,3	0,40	0,32	0,67	
46	LwK 3.3	38,0	0,10	0,08	0,17	
47	LwK 3.3	38,1	0,20	0,16	0,34	
48	LwK 3.2	37,7	-0,20	-0,16	-0,34	
49	LwK 3.3	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
50	LwK 3.3	38,3	0,40	0,32	0,67	
51	LwK 3.3	38,1	0,20	0,16	0,34	
52	LwK 3.3	36,8	-1,10	-0,89	-1,85	
53	FTIR	40,3	2,38	1,92	4,01	
54	LwK 3.3	37,7	-0,20	-0,16	-0,34	
55	LwK 3.2	38,1	0,20	0,16	0,34	
56	LwK 3.2	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
58	LwK 3.3	38,0	0,10	0,08	0,17	
59	LwK 3.3	37,4	-0,50	-0,40	-0,84	
60	LwK 3.3	38,5	0,60	0,48	1,01	
61	LwK 3.3	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
62	LwK 3.3	38,2	0,30	0,24	0,51	
63	LwK 3.3	38,5	0,60	0,48	1,01	

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
64	LwK 3.3	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
65	LwK 3.3	37,5	-0,40	-0,32	-0,67	
66	LwK 3.3	38,1	0,20	0,16	0,34	
67	LwK 3.3	38,2	0,30	0,24	0,51	
68	LwK 3.3	38,0	0,10	0,08	0,17	
69	LwK 3.3	38,1	0,20	0,16	0,34	
70	LwK 3.3	37,8	-0,10	-0,08	-0,17	
72	FTIR	37,6	-0,30	-0,24	-0,51	
105	FTIR	38,5	0,55	0,44	0,93	
135	FTIR	38,1	0,20	0,16	0,34	
139	FTIR	38,6	0,70	0,56	1,18	
148	FTIR	38,0	0,05	0,04	0,08	
152	FTIR	37,7	-0,20	-0,16	-0,34	
239	FTIR	38,4	0,47	0,38	0,79	
263	FTIR	38,3	0,40	0,32	0,67	

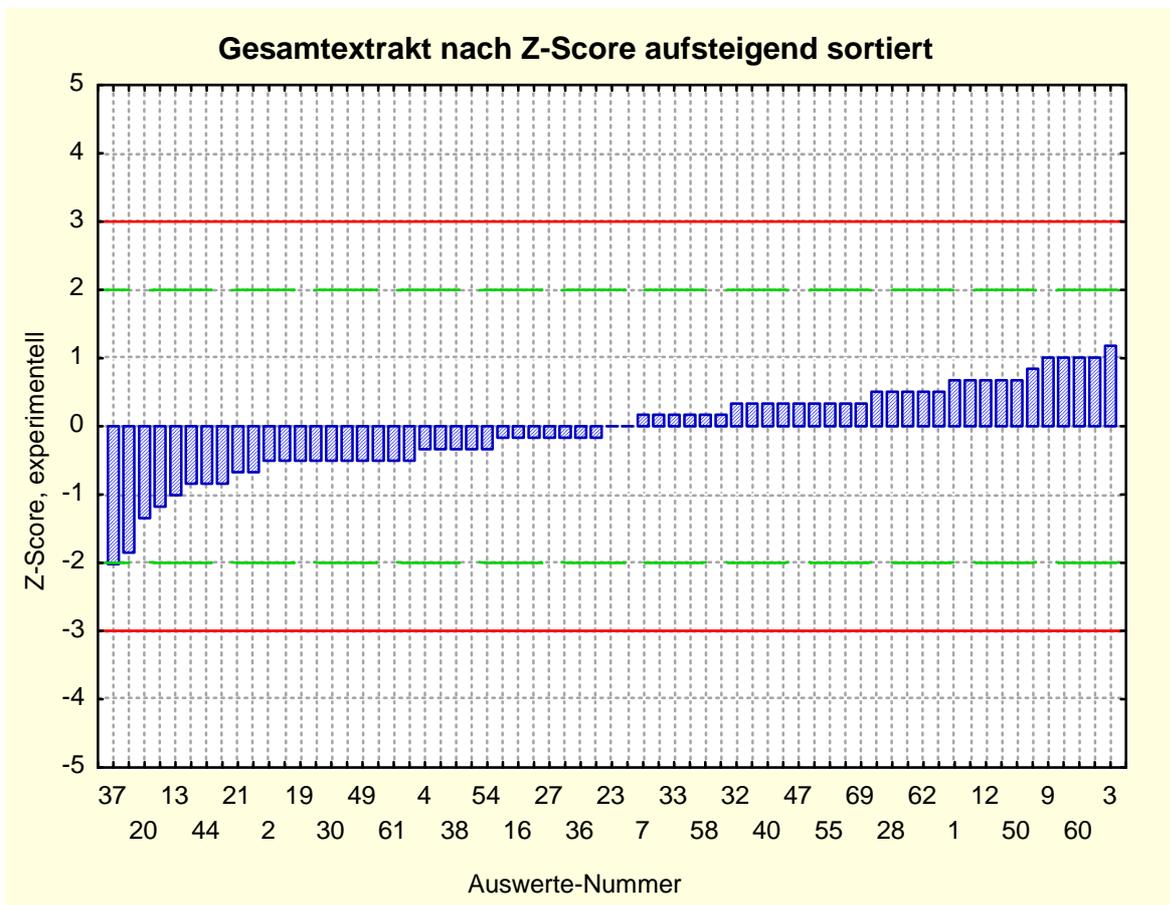
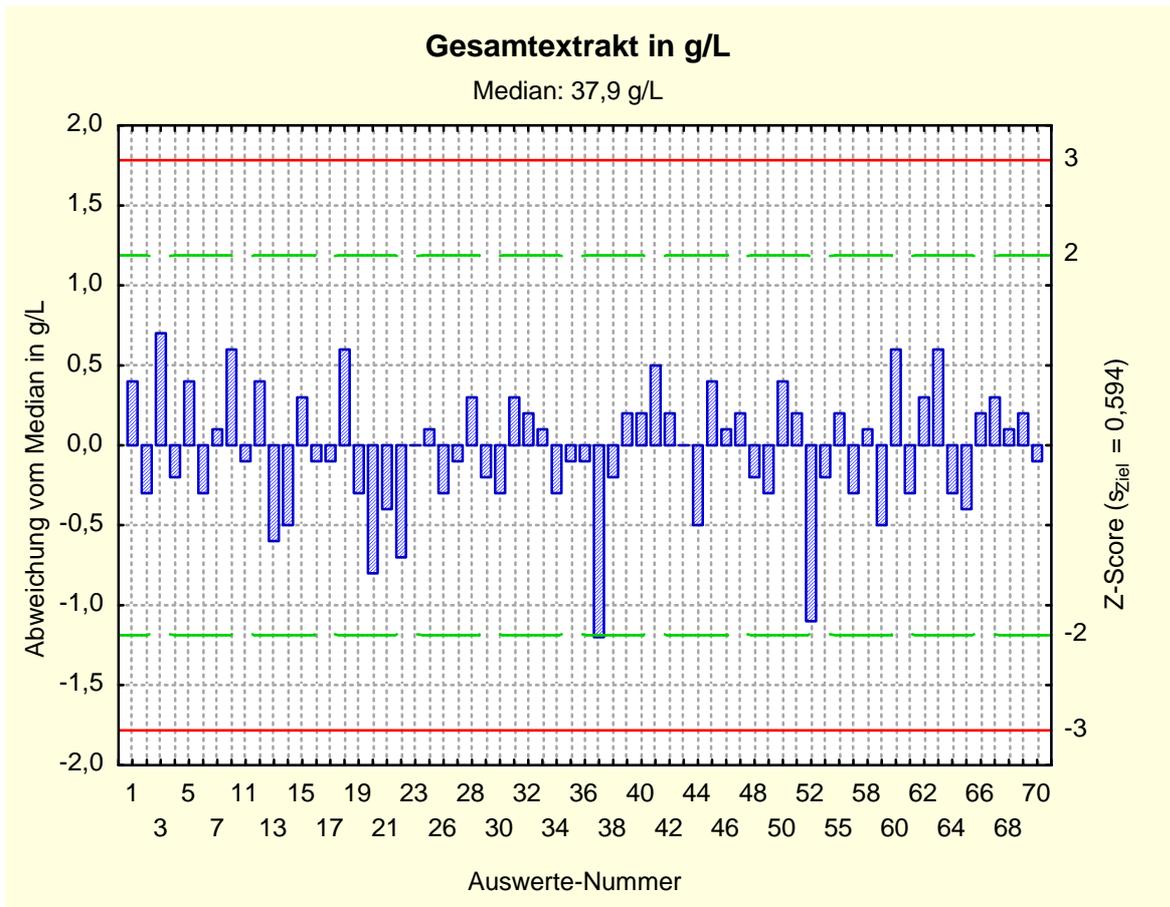
Die Z-Score der FTIR-Werte (LwK 4.8) wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet

5.5.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtextrakt [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	65
Minimalwert	36,7
Mittelwert	37,87
Median	37,90
Maximalwert	38,6
Standardabweichung (s_L)	0,399
Standardfehler des Mittelwertes	0,049
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,241
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,594
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,32
Quotient (s_L/s_{exp})	0,67

5.5.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	11	37,992	0,263
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebene Methode)	54	37,865	0,424
	herkömmliche Verfahren	65	37,889	0,391
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	9	38,229	0,487



5.6 Zuckerfreier Extrakt [g/L]

5.6.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	LwK 3.2	24,1	1,00	1,23	0,95	
2	LwK 3.3	22,9	-0,20	-0,25	-0,19	
3	LwK 3.3	23,4	0,30	0,37	0,29	
4	LwK 3.3	23,4	0,30	0,37	0,29	
5	LwK 3.3	23,5	0,40	0,49	0,38	
6	LwK 3.3	22,6	-0,50	-0,61	-0,48	
7	LwK 3.3	23,9	0,80	0,98	0,76	
9	LwK 3.3	23,8	0,70	0,86	0,67	
11	LwK 3.2	23,5	0,40	0,49	0,38	
12	LwK 3.2	23,3	0,20	0,25	0,19	
13	LwK 3.3	22,8	-0,30	-0,37	-0,29	
14	LwK 3.3	24,6	1,50	1,84	1,43	
15	LwK 3.3	23,5	0,40	0,49	0,38	
16	LwK 3.3	22,4	-0,70	-0,86	-0,67	
17	LwK 3.3	23,3	0,20	0,25	0,19	
18	LwK 3.3	23,7	0,60	0,74	0,57	
19	LwK 3.3	22,7	-0,40	-0,49	-0,38	
20	LwK 3.3	22,5	-0,60	-0,74	-0,57	
21	LwK 3.3	22,9	-0,20	-0,25	-0,19	
22	LwK 3.3	22,1	-1,00	-1,23	-0,95	
23	LwK 3.3	22,3	-0,80	-0,98	-0,76	
25	LwK 3.2	23,3	0,20	0,25	0,19	
26	LwK 3.3	22,8	-0,30	-0,37	-0,29	
27	LwK 3.3	23,1	0,00	0,00	0,00	
28	LwK 3.3	22,7	-0,40	-0,49	-0,38	
29	LwK 3.3	22,7	-0,40	-0,49	-0,38	
30	LwK 3.3	23,1	0,00	0,00	0,00	
31	LwK 3.3	23,6	0,50	0,61	0,48	
32	LwK 3.2	23,4	0,30	0,37	0,29	
33	LwK 3.3	23,8	0,70	0,86	0,67	
34	LwK 3.3	23,2	0,10	0,12	0,10	
35	LwK 3.3	23,2	0,10	0,12	0,10	
36	LwK 3.2	22,8	-0,30	-0,37	-0,29	
37	LwK 3.3	23,1	0,00	0,00	0,00	
38	LwK 3.3	23,5	0,40	0,49	0,38	
39	LwK 3.3	22,7	-0,40	-0,49	-0,38	
40	LwK 3.2	22,9	-0,20	-0,25	-0,19	
41	LwK 3.3	23,7	0,60	0,74	0,57	
42	LwK 3.3	23,3	0,20	0,25	0,19	
43	LwK 3.3	22,9	-0,20	-0,25	-0,19	
44	LwK 3.3	21,5	-1,60	-1,96	-1,53	
45	LwK 3.3	22,9	-0,20	-0,25	-0,19	
46	LwK 3.3	22,7	-0,40	-0,49	-0,38	
47	LwK 3.3	22,9	-0,20	-0,25	-0,19	
48	LwK 3.2	23,6	0,50	0,61	0,48	
49	LwK 3.3	22,9	-0,20	-0,25	-0,19	
50	LwK 3.3	23,1	0,00	0,00	0,00	
51	LwK 3.3	23,7	0,60	0,74	0,57	
52	LwK 3.3	21,8	-1,30	-1,60	-1,24	
54	LwK 3.3	23,3	0,20	0,25	0,19	
55	LwK 3.2	22,8	-0,30	-0,37	-0,29	
56	LwK 3.2	23,9	0,80	0,98	0,76	
58	LwK 3.3	23,0	-0,10	-0,12	-0,10	
59	LwK 3.3	22,4	-0,70	-0,86	-0,67	
60	LwK 3.2	23,9	0,80	0,98	0,76	
61	LwK 3.3	23,2	0,10	0,12	0,10	
62	LwK 3.3	23,9	0,80	0,98	0,76	
63	LwK 3.3	23,0	-0,10	-0,12	-0,10	
64	LwK 3.3	22,8	-0,30	-0,37	-0,29	

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
65	LwK 3.3	21,3	-1,80	-2,21	-1,72	
66	LwK 3.3	23,6	0,50	0,61	0,48	
67	LwK 3.3	22,8	-0,30	-0,37	-0,29	
68	LwK 3.3	23,4	0,30	0,37	0,29	
69	LwK 3.3	23,8	0,70	0,86	0,67	
70	LwK 3.3	23,1	0,00	0,00	0,00	
72	FTIR	24,2	1,07	1,31	1,02	
148	FTIR	22,6	-0,50	-0,61	-0,48	

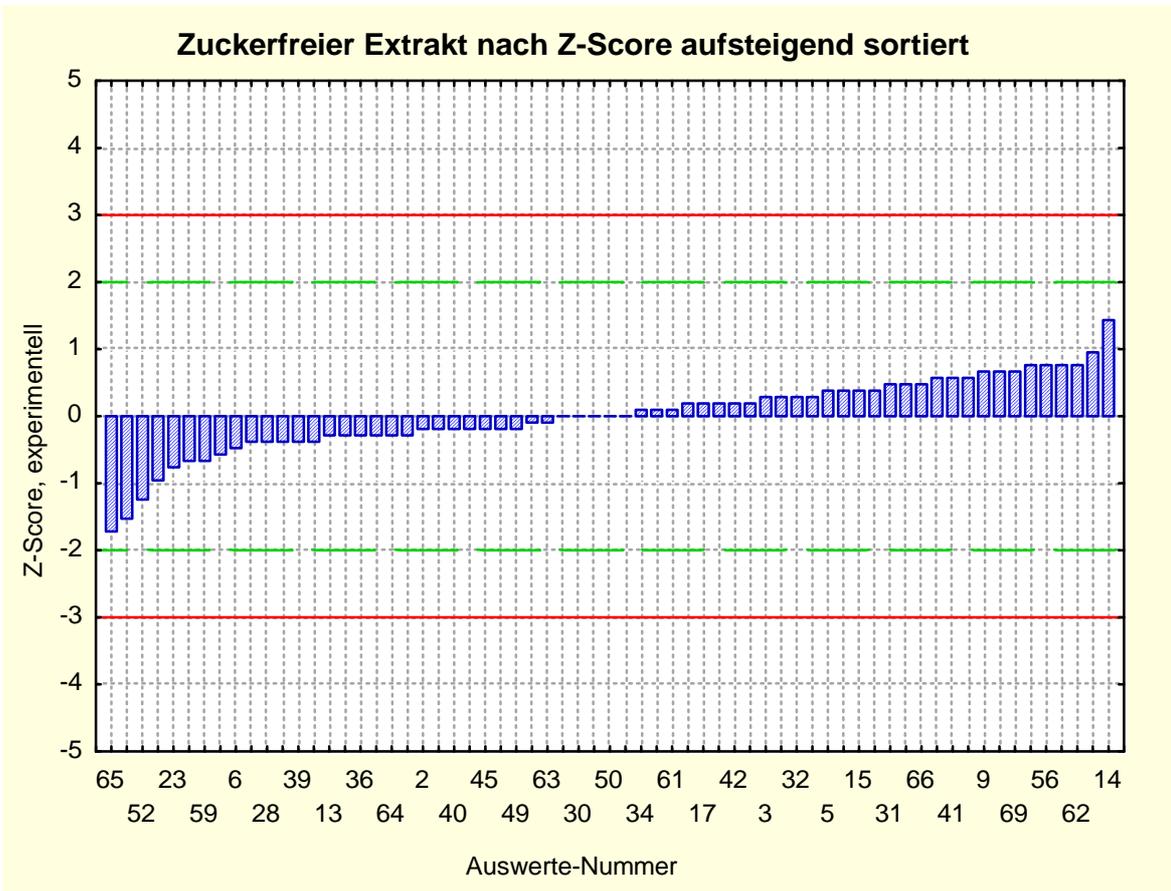
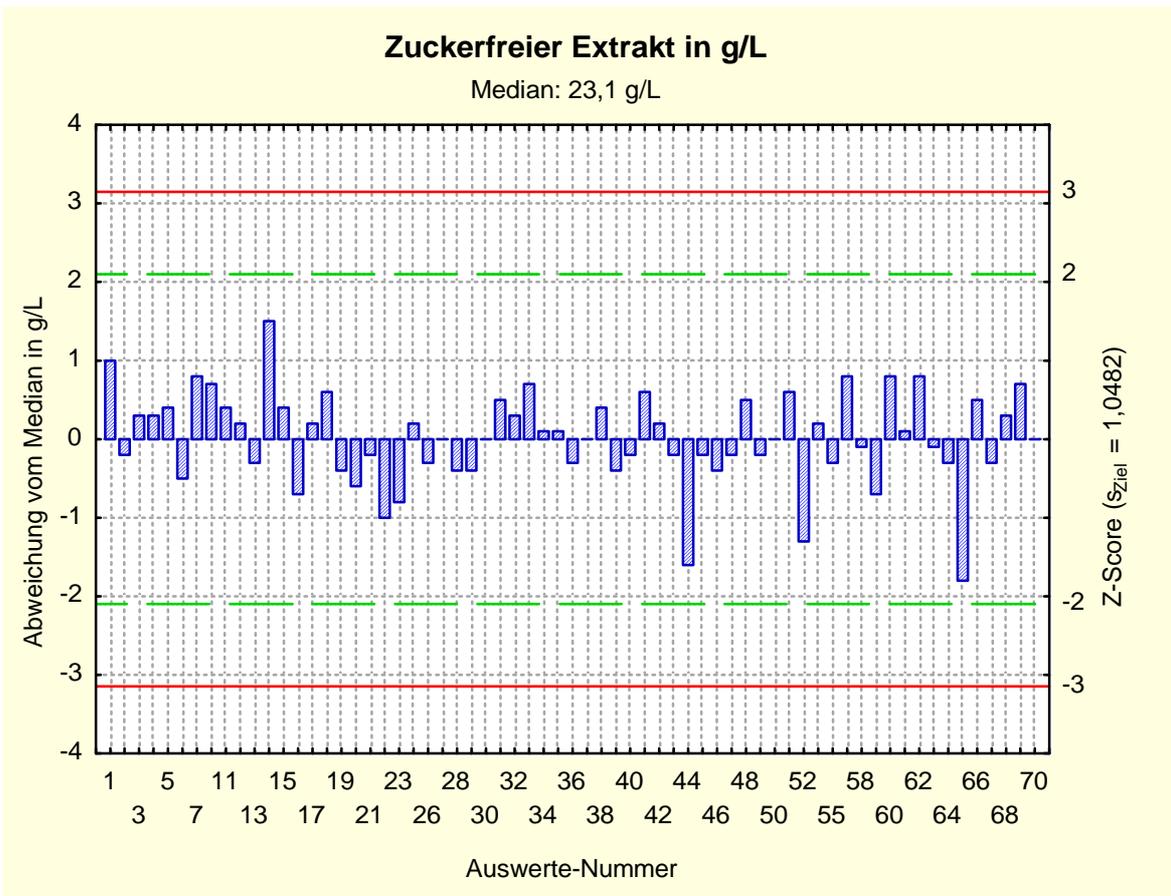
Die Z-Score der FTIR-Werte (LwK 4.8) wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet

5.6.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Zuckerfreien Extrakt [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	65
Minimalwert	21,3
Mittelwert	23,11
Median	23,10
Maximalwert	24,6
Standardabweichung (s_L)	0,595
Standardfehler des Mittelwertes	0,074
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,815
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	1,048
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,73
Quotient (s_L/s_{exp})	0,57

5.6.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	11	23,409	0,511
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebene Methode)	54	23,082	0,547
	herkömmliche Verfahren	65	23,141	0,543
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	2	23,385	1,259



5.7 Vergärbare Zucker [g/L]

5.7.1 Laborergebnisse (Bewertungsbasis: enzymatische und HPLC-Werte)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	LwK 4.5	14,21	-0,490	-0,88	-1,11	
2	LwK 4.5	14,70	0,000	0,00	0,00	
3	LwK 4.8	15,22	0,520	0,94	0,89	
4	LwK 4.5	14,28	-0,420	-0,76	-0,95	
5	LwK 4.7	14,80	0,100	0,18	0,23	
6	LwK 4.7	14,97	0,270	0,49	0,61	
7	NMR	14,10	-0,600	-1,08	-1,36	
8	LwK 4.8	12,46	-2,240	-4,04	-3,84	
9	LwK 4.5	14,60	-0,100	-0,18	-0,23	
10	LwK 4.4	15,60	0,900	1,62	2,05	
11	LwK 4.5	14,34	-0,360	-0,65	-0,82	
12	LwK 4.7	15,02	0,320	0,58	0,73	
13	LwK 4.4	14,50	-0,200	-0,36	-0,45	
14	LwK 4.4	12,80	-1,900	-3,42	-4,32	
15	LwK 4.5	14,70	0,000	0,00	0,00	
16	LwK 4.5	15,40	0,700	1,26	1,59	
17	LwK 4.5	14,50	-0,200	-0,36	-0,45	
18	LwK 4.5	14,78	0,080	0,14	0,18	
19	LwK 4.5	14,90	0,200	0,36	0,45	
20	LwK 4.5	14,60	-0,100	-0,18	-0,23	
21	LwK 4.4	14,60	-0,100	-0,18	-0,23	
22	k. A.	15,12	0,420	0,76	0,95	
23	LwK 4.1	15,57	0,870	1,57	1,98	
24	LwK 4.5	15,22	0,520	0,94	1,18	
25	LwK 4.5	14,66	-0,040	-0,07	-0,09	
26	LwK 4.6	14,80	0,100	0,18	0,23	
27	LwK 4.7	14,76	0,060	0,11	0,14	
28	LwK 4.4	15,50	0,800	1,44	1,82	
29	LwK 4.5	14,99	0,290	0,52	0,66	
30	LwK 4.5	14,50	-0,200	-0,36	-0,45	
31	LwK 4.4	14,60	-0,100	-0,18	-0,23	
32	LwK 4.7	14,69	-0,010	-0,02	-0,02	
33	LwK 4.7	14,17	-0,530	-0,96	-1,21	
34	LwK 4.5	14,40	-0,300	-0,54	-0,68	
35	LwK 4.5	14,60	-0,100	-0,18	-0,23	
36	LwK 4.4	16,00	1,300	2,34	2,96	
37	LwK 4.5	15,72	1,020	1,84	2,32	
38	LwK 4.4	14,20	-0,500	-0,90	-1,14	
39	LwK 4.7	15,47	0,774	1,39	1,76	
40	LwK 4.7	15,20	0,500	0,90	1,14	
41	LwK 4.5	14,80	0,100	0,18	0,23	
42	LwK 4.5	14,80	0,100	0,18	0,23	
43	LwK 4.4	14,87	0,170	0,31	0,39	
44	LwK 4.4	15,92	1,220	2,20	2,77	
45	LwK 4.7	15,40	0,700	1,26	1,59	
46	LwK 4.5	15,28	0,580	1,05	1,32	
47	LwK 4.5	15,20	0,500	0,90	1,14	
48	LwK 4.5	14,20	-0,500	-0,90	-1,14	
49	LwK 4.7	14,70	0,000	0,00	0,00	
50	LwK 4.7	15,21	0,510	0,92	1,16	
51	LwK 4.5	14,47	-0,230	-0,41	-0,52	
52	LwK 4.4	15,00	0,300	0,54	0,68	
53	LwK 4.8	14,16	-0,540	-0,97	-0,92	
54	LwK 4.4	15,92	1,220	2,20	2,77	
55	LwK 4.5	15,30	0,600	1,08	1,36	
56	LwK 4.4	13,70	-1,000	-1,80	-2,27	
57	LwK 4.7	14,80	0,100	0,18	0,23	
58	LwK 4.7	14,69	-0,010	-0,02	-0,02	
59	LwK 4.4	14,98	0,280	0,50	0,64	
60	LwK 4.5	14,60	-0,100	-0,18	-0,23	

Fortsetzung Laborergebnisse (Bewertungsbasis: enzymatische und HPLC-Werte)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
61	LwK 4.5	14,42	-0,280	-0,50	-0,64	
62	LwK 4.4	14,20	-0,500	-0,90	-1,14	
63	LwK 4.4	15,50	0,800	1,44	1,82	
64	LwK 4.7	14,80	0,100	0,18	0,23	
65	LwK 4.4	16,22	1,520	2,74	3,46	
66	LwK 4.5	14,47	-0,233	-0,42	-0,53	
67	LwK 4.4	15,40	0,700	1,26	1,59	
68	LwK 4.7	14,56	-0,140	-0,25	-0,32	
69	LwK 4.7	14,31	-0,390	-0,70	-0,89	
70	LwK 4.5	14,70	0,000	0,00	0,00	
72	LwK 4.8	13,35	-1,350	-2,43	-2,31	
103	LwK 4.8	15,22	0,520	0,94	0,89	
104	LwK 4.8	15,30	0,600	1,08	1,03	
105	LwK 4.8	14,60	-0,100	-0,18	-0,17	
108	LwK 4.8	14,40	-0,300	-0,54	-0,51	
110	LwK 4.8	16,42	1,720	3,10	2,95	
113	LwK 4.8	15,10	0,400	0,72	0,68	
116	LwK 4.8	15,75	1,050	1,89	1,80	
125	LwK 4.8	13,90	-0,800	-1,44	-1,37	
128	LwK 4.8	15,65	0,950	1,71	1,63	
135	LwK 4.8	14,44	-0,260	-0,47	-0,45	
138	LwK 4.8	15,50	0,800	1,44	1,37	
139	LwK 4.8	16,01	1,310	2,36	2,24	
146	LwK 4.8	16,10	1,400	2,52	2,40	
148	LwK 4.8	15,35	0,650	1,17	1,11	
150	LwK 4.8	14,94	0,240	0,43	0,41	
151	LwK 4.8	14,63	-0,070	-0,13	-0,12	
152	LwK 4.8	14,40	-0,300	-0,54	-0,51	
163	LwK 4.8	15,10	0,400	0,72	0,68	
166	LwK 4.8	14,90	0,200	0,36	0,34	
168	LwK 4.8	14,43	-0,270	-0,49	-0,46	
239	LwK 4.8	14,71	0,010	0,02	0,02	
251	LwK 4.8	14,89	0,190	0,34	0,33	
263	LwK 4.8	15,50	0,800	1,44	1,37	

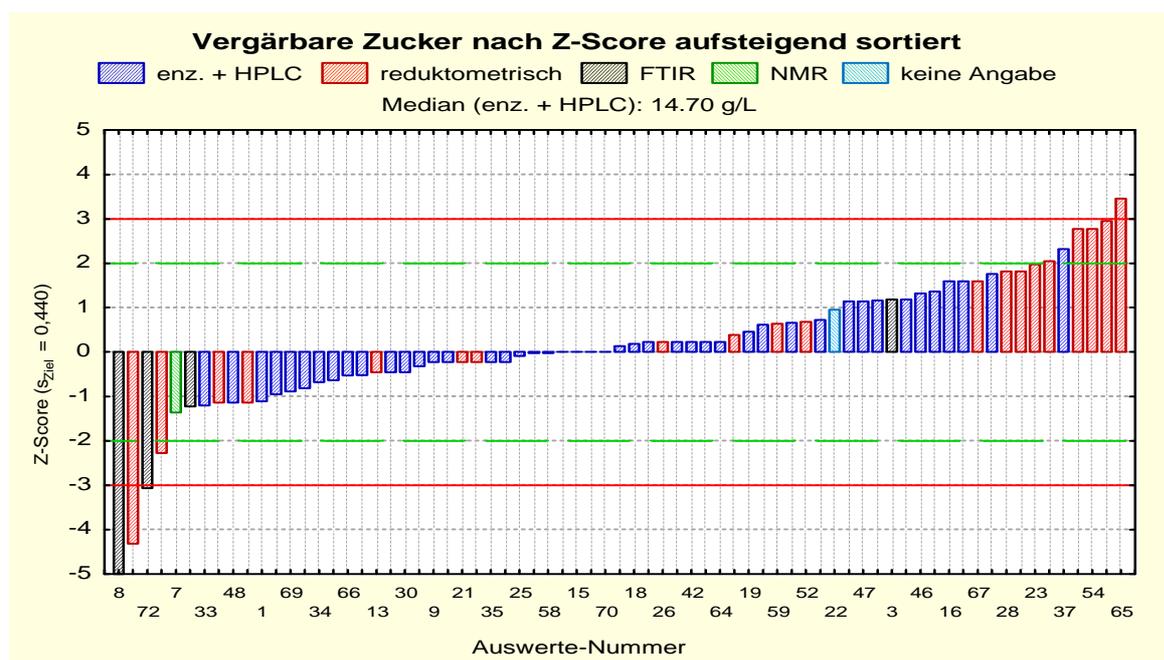
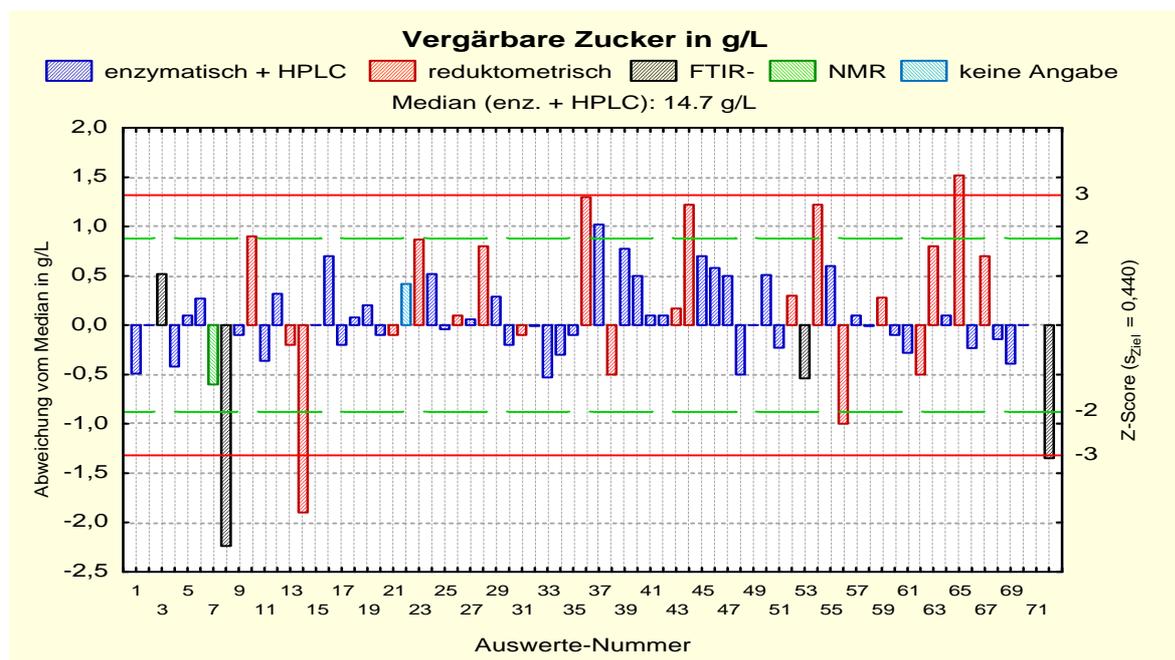
Die Z-Score der FTIR-Werte (LwK 4.8) wurden mit der Zielstandardabweichung S_{expFTIR} berechnet

5.7.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vergärbare Zucker [g/L]	herk. Verfahren alle Daten
Gültige Werte	45
Minimalwert	14,17
Mittelwert	14,775
Median	14,700
Maximalwert	15,72
Standardabweichung (s_L)	0,372
Standardfehler des Mittelwertes	0,055
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,555
Zielstandardabweichung, experimentell ($S_{\text{exp herk.}}$)	0,440
Zielstandardabweichung, experimentell ($S_{\text{exp FTIR}}$)	0,584
Horvat-Wert (s_L/s_H)	0,67
Quotient ($s_L/S_{\text{exp herk.}}$)	0,85
Quotient ($s_L/S_{\text{exp FTIR}}$)	0,64

5.7.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 4.1	Bestimmung n. Luff-Schoorl; OIV-MA-AS311-01A	1	15,570	
LwK 4.4	Schnellmethode n. Dr. Rebelein	18	15,023	0,889
LwK 4.6	Neocuproinmethode	1	14,800	
LwK 4.5	reduktometrische Verfahren	20	15,048	0,832
LwK 4.7	Enzymatische Methode; OIV-MA-AS311-02	29	14,715	0,380
LwK 4.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	16	14,852	0,382
LwK 4.8	enzymatische und HPLC-Verfahren	45	14,759	0,386
LwK 4.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27	14,961	0,760
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	14,100	
k. A.	Keine Angabe	1	15,120	



5.8 Gesamtsäure [g/L]

5.8.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	LwK 5.2.1	7,39	0,340	1,14	3,17	
2	LwK 5.1	7,01	-0,040	-0,13	-0,37	
3	LwK 5.2.1	7,10	0,050	0,17	0,47	
4	LwK 5.1	7,05	0,000	0,00	0,00	
5	LwK 5.2.1	6,80	-0,250	-0,84	-2,33	
6	LwK 5.2.1	6,84	-0,210	-0,71	-1,96	
7	LwK 5.2.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
8	LwK 5.3	7,70	0,630	2,11	4,34	
9	LwK 5.1	7,20	0,150	0,50	1,40	
10	LwK 5.1	8,05	1,000	3,36	9,33	(**)
11	LwK 5.1	7,19	0,140	0,47	1,31	
12	LwK 5.1	7,14	0,090	0,30	0,84	
13	LwK 5.1	6,90	-0,150	-0,50	-1,40	
14	LwK 5.1	7,64	0,590	1,98	5,51	(**)
15	LwK 5.1	7,50	0,450	1,51	4,20	
16	LwK 5.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
17	LwK 5.1	6,80	-0,250	-0,84	-2,33	
18	LwK 5.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
19	LwK 5.1	7,10	0,050	0,17	0,47	
20	LwK 5.1	7,20	0,150	0,50	1,40	
21	LwK 5.1	7,50	0,450	1,51	4,20	
22	LwK 5.1	6,82	-0,230	-0,77	-2,15	
23	LwK 5.1	7,07	0,020	0,07	0,19	
24	LwK 5.2.1	7,75	0,700	2,36	6,53	(**)
25	LwK 5.2.1	6,85	-0,200	-0,67	-1,87	
26	LwK 5.1	7,23	0,180	0,61	1,68	
27	LwK 5.1	6,90	-0,150	-0,50	-1,40	
28	LwK 5.1	7,30	0,250	0,84	2,33	
29	LwK 5.1	7,11	0,060	0,20	0,56	
30	LwK 5.1	6,90	-0,150	-0,50	-1,40	
31	LwK 5.1	7,07	0,020	0,07	0,19	
32	LwK 5.2.1	6,88	-0,170	-0,57	-1,59	
33	LwK 5.1	7,10	0,050	0,17	0,47	
34	LwK 5.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
35	LwK 5.1	6,58	-0,470	-1,58	-4,39	
36	LwK 5.2.1	7,09	0,040	0,13	0,37	
37	LwK 5.2.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
38	LwK 5.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
39	LwK 5.1	7,18	0,130	0,44	1,21	
40	LwK 5.1	7,20	0,150	0,50	1,40	
41	LwK 5.1	6,95	-0,100	-0,34	-0,93	
42	LwK 5.1	7,02	-0,030	-0,10	-0,28	
43	LwK 5.1	6,94	-0,110	-0,37	-1,03	
44	LwK 5.1	7,30	0,250	0,84	2,33	
45	LwK 5.1	7,15	0,100	0,34	0,93	
46	LwK 5.1	7,20	0,150	0,50	1,40	
47	LwK 5.1	6,98	-0,070	-0,24	-0,65	
48	LwK 5.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
49	LwK 5.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
50	LwK 5.1	6,80	-0,250	-0,84	-2,33	
51	LwK 5.2.1	7,15	0,100	0,34	0,93	
52	LwK 5.3	6,90	-0,170	-0,57	-1,17	
53	LwK 5.3	7,25	0,180	0,60	1,24	
54	LwK 5.1	7,50	0,450	1,51	4,20	
55	LwK 5.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
56	LwK 5.1	7,10	0,050	0,17	0,47	
57	LwK 5.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
58	LwK 5.1	6,99	-0,060	-0,20	-0,56	
59	LwK 5.1	7,75	0,700	2,36	6,53	(**)

Mit (**) gekennzeichnete herkömmliche Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
60	LwK 5.2.1	7,58	0,530	1,78	4,95	
61	LwK 5.1	6,85	-0,200	-0,67	-1,87	
62	LwK 5.1	7,20	0,150	0,50	1,40	
63	LwK 5.1	7,10	0,050	0,17	0,47	
64	LwK 5.1	7,00	-0,050	-0,17	-0,47	
65	LwK 5.1	6,90	-0,150	-0,50	-1,40	
66	LwK 5.1	7,60	0,550	1,85	5,13	
67	LwK 5.1	7,10	0,050	0,17	0,47	
68	LwK 5.1	6,89	-0,160	-0,54	-1,49	
69	LwK 5.1	7,30	0,250	0,84	2,33	
70	LwK 5.1	7,09	0,040	0,13	0,37	
71	phot. autom.	7,74	0,690	2,32	6,44	(**)
72	LwK 5.3	7,00	-0,070	-0,23	-0,48	
103	LwK 5.3	6,96	-0,110	-0,37	-0,76	
104	LwK 5.3	7,10	0,030	0,10	0,21	
105	LwK 5.3	6,90	-0,170	-0,57	-1,17	
108	LwK 5.3	6,85	-0,220	-0,74	-1,52	
110	LwK 5.3	7,88	0,810	2,72	5,59	(**)
113	LwK 5.3	6,90	-0,170	-0,57	-1,17	
116	LwK 5.3	7,00	-0,070	-0,23	-0,48	
125	LwK 5.3	6,70	-0,370	-1,24	-2,55	
128	LwK 5.3	7,30	0,230	0,77	1,59	
135	LwK 5.3	6,65	-0,420	-1,41	-2,90	
138	LwK 5.3	7,10	0,030	0,10	0,21	
139	LwK 5.3	7,15	0,080	0,27	0,55	
146	LwK 5.3	6,75	-0,320	-1,07	-2,21	
148	LwK 5.3	6,80	-0,270	-0,91	-1,86	
150	LwK 5.3	7,04	-0,030	-0,10	-0,21	
151	LwK 5.3	7,05	-0,020	-0,07	-0,14	
152	LwK 5.3	6,90	-0,170	-0,57	-1,17	
163	LwK 5.3	7,10	0,030	0,10	0,21	
166	LwK 5.3	7,22	0,150	0,50	1,03	
168	LwK 5.3	6,92	-0,150	-0,50	-1,03	
239	LwK 5.3	6,93	-0,140	-0,47	-0,97	
251	LwK 5.3	7,05	-0,020	-0,07	-0,14	
263	LwK 5.3	7,10	0,030	0,10	0,21	

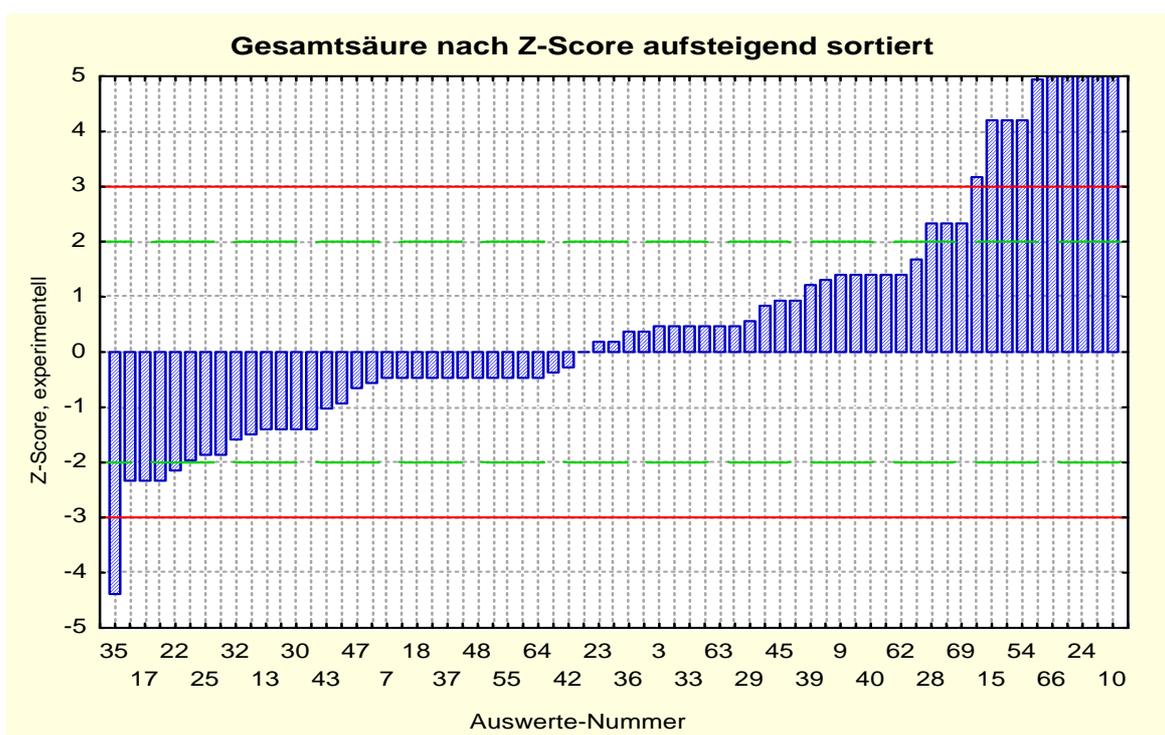
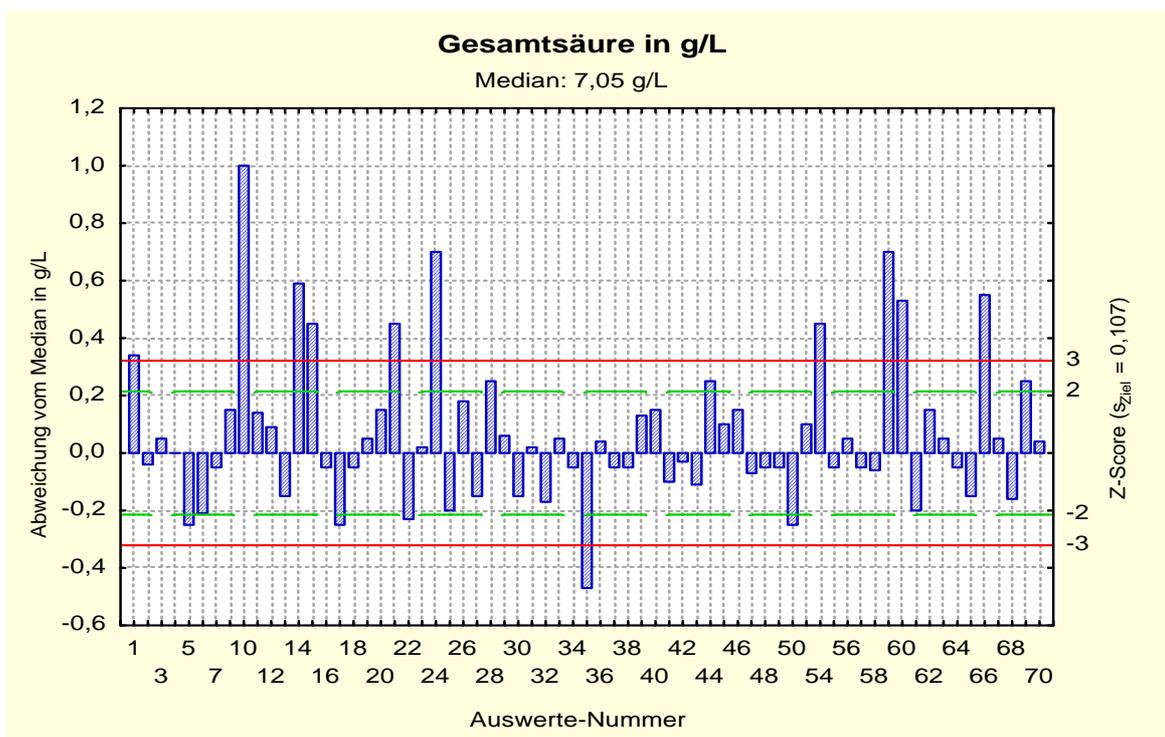
Die Z-Score der FTIR-Werte (LwK 5.3) wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{expFTIR}$ berechnet. Mit (**) gekennzeichnete FTIR-Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median ab.

5.8.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	67	63
Minimalwert	6,58	6,58
Mittelwert	7,118	7,074
Median	7,070	7,050
Maximalwert	8,05	7,60
Standardabweichung (s_L)	0,262	0,200
Standardfehler des Mittelwertes	0,032	0,025
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,298	0,297
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,107	0,107
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ FTIR}$)	0,145	0,145
Horvat-Wert (s_L/s_H)	0,88	0,67
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	2,45	1,87
Quotient ($s_L/s_{exp\ FTIR}$)	1,81	1,64

5.8.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 5.1	Potentiometrische Bestimmung n. AVV	55	7,086	0,188
LwK 5.2.1	Potentiometrische Bestimmung; OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.2	12	7,101	0,305
	herkömmliche Verfahren	67	7,086	0,204
LwK 5.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27	7,011	0,196
phot. autom.	photometrisch, automatisiert	1	7,740	



5.9 Reduktone [mg/L]

5.9.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
1	Glyoxal/potentiometr.	15,0	4,00	3,26	
2	Glyoxal/Stärke	13,1	2,10	1,71	
3	Glyoxal/Stärke	8,0	-3,00	-2,45	
4	Glyoxal/Stärke	11,0	0,00	0,00	
5	Glyoxal/Stärke	12,0	1,00	0,82	
6	Glyoxal/potentiometr.	7,6	-3,40	-2,77	
7	Glyoxal/Stärke	20,0	9,00	7,34	(*)
9	Glyoxal/Stärke	5,0	-6,00	-4,89	
10	Glyoxal/potentiometr.	10,0	-1,00	-0,82	
11	Propionaldehy/Stärke	8,0	-3,00	-2,45	
12	Glyoxal/potentiometr.	26,3	15,30	12,47	(*)
13	Glyoxal/Stärke	13,0	2,00	1,63	
14	Propionaldehy/Stärke	10,0	-1,00	-0,82	
15	Glyoxal/Stärke	16,0	5,00	4,08	
16	Glyoxal/Stärke	8,0	-3,00	-2,45	
17	Glyoxal/Stärke	10,0	-1,00	-0,82	
18	Glyoxal/Stärke	14,0	3,00	2,45	
19	Glyoxal/Stärke	13,0	2,00	1,63	
20	Glyoxal/Stärke	12,0	1,00	0,82	
21	Glyoxal/Stärke	8,0	-3,00	-2,45	
22	Glyoxal/Stärke	7,0	-4,00	-3,26	
23	Glyoxal/Stärke	8,2	-2,80	-2,28	
24	Glyoxal/potentiometr.	17,2	6,20	5,05	(*)
26	Glyoxal/Stärke	8,0	-3,00	-2,45	
27	Glyoxal/Stärke	10,0	-1,00	-0,82	
28	Glyoxal/Stärke	7,0	-4,00	-3,26	
29	Glyoxal/Stärke	10,0	-1,00	-0,82	
30	Glyoxal/Stärke	14,0	3,00	2,45	
31	Propionaldehy/Stärke	11,0	0,00	0,00	
32	Glyoxal/potentiometr.	12,9	1,90	1,55	
33	Glyoxal/potentiometr.	14,6	3,60	2,93	
34	Glyoxal/Stärke	12,0	1,00	0,82	
35	Glyoxal/Stärke	18,0	7,00	5,71	(*)
38	Acetaldehyd/Stärke	15,0	4,00	3,26	
39	Glyoxal/potentiometr.	11,3	0,30	0,24	
40	Glyoxal/potentiometr.	12,0	1,00	0,82	
41	Glyoxal/Stärke	15,0	4,00	3,26	
42	Glyoxal/Stärke	10,0	-1,00	-0,82	
43	Glyoxal/potentiometr.	15,0	4,00	3,26	
44	Acetaldehyd/Stärke	8,0	-3,00	-2,45	
45	Glyoxal/potentiometr.	4,0	-7,00	-5,71	(*)
46	Glyoxal/Stärke	10,0	-1,00	-0,82	
47	Glyoxal/Stärke	12,0	1,00	0,82	
48	Propionaldehy/Stärke	15,0	4,00	3,26	
49	Glyoxal/Stärke	12,0	1,00	0,82	
50	Glyoxal/Stärke	10,0	-1,00	-0,82	
51	Glyoxal/Stärke	11,7	0,70	0,57	
52	Glyoxal/Stärke	5,0	-6,00	-4,89	
53	Glyoxal/potentiometr.	11,7	0,74	0,60	
55	Glyoxal/potentiometr.	11,0	0,00	0,00	
56	Glyoxal/Stärke	6,0	-5,00	-4,08	
57	Glyoxal/potentiometr.	9,0	-2,00	-1,63	
58	Acetaldehyd/potent.	11,5	0,50	0,41	
59	Propionaldehy/Stärke	10,0	-1,00	-0,82	
60	Glyoxal/potentiometr.	13,0	2,00	1,63	
61	Glyoxal/potentiometr.	8,1	-2,90	-2,36	
62	Glyoxal/potentiometr.	13,3	2,30	1,87	
63	Glyoxal/Stärke	9,0	-2,00	-1,63	
64	Acetaldehyd/Stärke	10,0	-1,00	-0,82	

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom Median ab und blieben unberücksichtigt.

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
65	Propionaldehyd/Stärke	14,0	3,00	2,45	
66	Glyoxal/Stärke	7,0	-4,00	-3,26	
68	Glyoxal/Stärke	9,0	-2,00	-1,63	
70	Acetaldehyd/potent.	7,0	-4,00	-3,26	

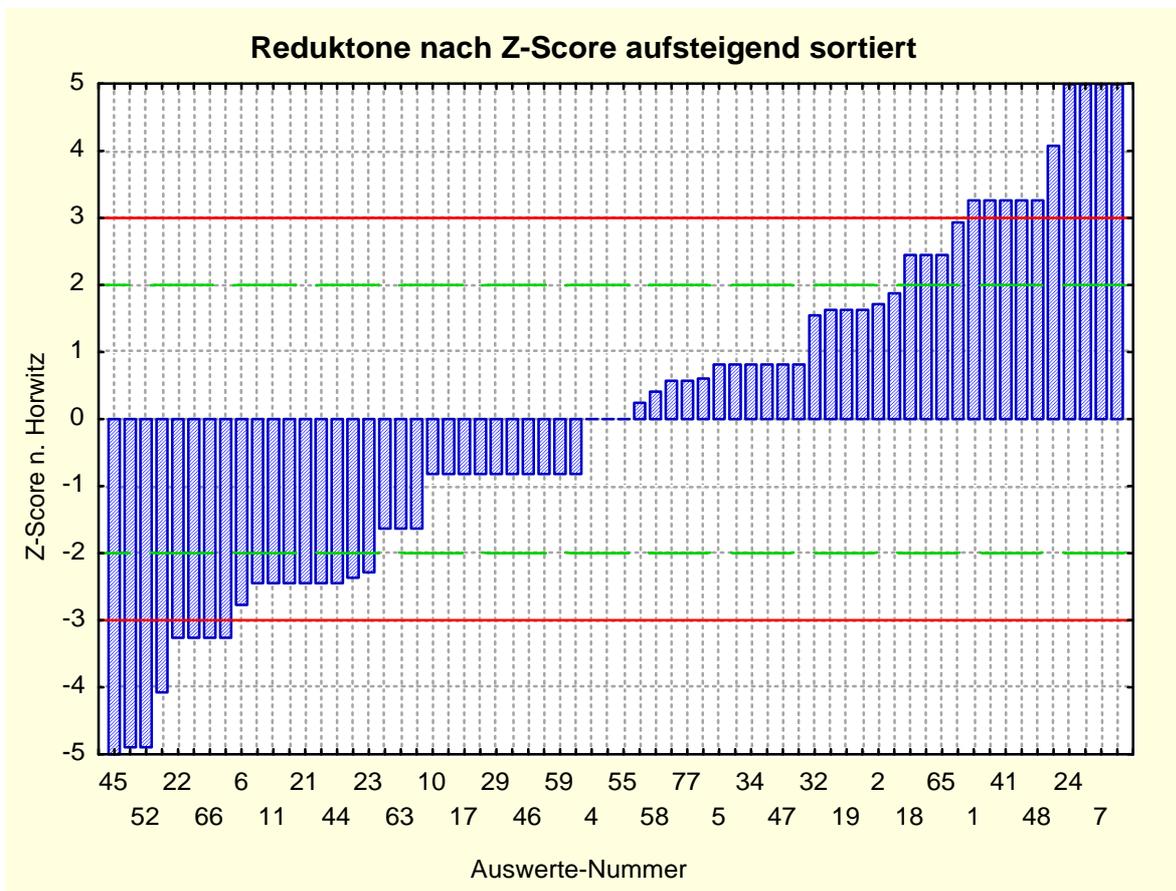
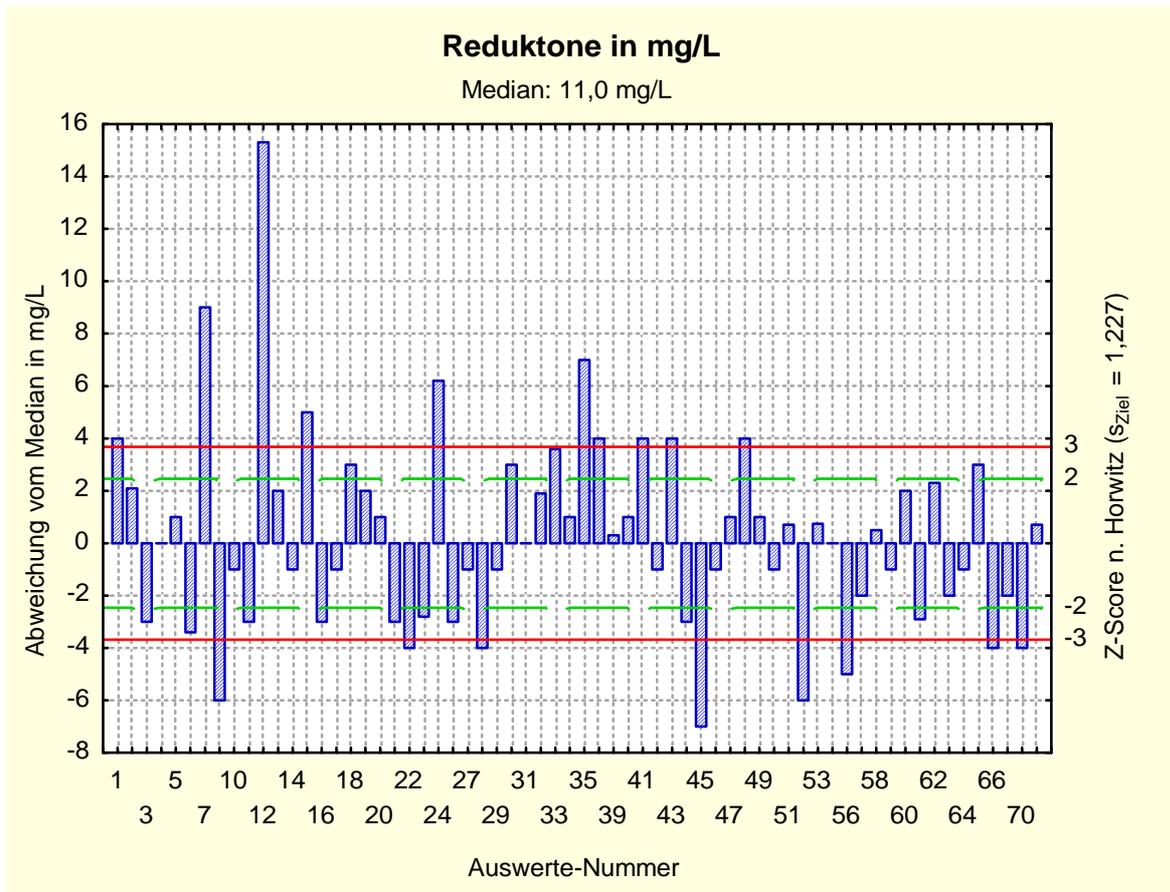
Die Z-Score für diesen Parameter sind nur von orientierendem Wert und können nicht zu Lasten des Laboratoriums verwendet werden. Daher sind die Z-Score in der Tabelle grau dargestellt. Näheres siehe Abschnitt 4.4.1.

5.9.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Reduktone [mg/L]	alle Daten
Gültige Werte	59
Minimalwert	5,0
Mittelwert	10,71
Median	11,00
Maximalwert	16,0
Standardabweichung (s_L)	2,748
Standardfehler des Mittelwertes	0,358
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,227
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	
Horvat-Wert (s_L/s_H)	2,24
Quotient (s_L/s_{exp})	

5.9.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Acetaldehyd/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Acetaldehyd; Stärke als Indikator	3	10,816	3,743
Acetaldehyd/potent. Propionaldehyd/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Acetaldehyd; Platinelektrode SO ₂ -Bindung mit Propionaldehyd; Stärke als Indikator	2	9,250	3,608
Glyoxal/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; Stärke als Indikator	6	11,112	2,636
Glyoxal/potentiometr.	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; Platinelektrode	35	10,480	3,299
SulfoQuick	Sulfoquicktest n. Dr. Nilles	17	12,116	3,624
	alle Verfahren	1	11,700	
		64	10,995	3,339



5.10 Freie Schweflige Säure [mg/L]

5.10.1 Laborergebnisse (Destillation + Photometrie; FTIR)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
25	LwK 6.2	34,5	2,50	0,82	
37	LwK 6.3	32,0	0,00	0,00	
51	LwK 6.2	31,4	-0,60	-0,20	
60	LwK 6.3	32,0	0,00	0,00	
70	LwK 6.2	24,6	-7,40	-2,44	
72	FTIR	39,5	7,50	2,47	
75	LwK 6.3	38,0	6,00	1,97	
76	LwK 6.3	36,0	4,00	1,32	
78	LwK 6.4	31,8	-0,20	-0,07	

5.10.2 Laborergebnisse (jodometrisch inklusive Reduktoe)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
1	LwK 6.1 (incl.Red.)	45,7	3,70	0,97	
2	LwK 6.1 (incl.Red.)	43,2	1,20	0,31	
3	LwK 6.1 (incl.Red.)	41,0	-1,00	-0,26	
4	LwK 6.1 (incl.Red.)	43,0	1,00	0,26	
5	LwK 6.1 (incl.Red.)	41,0	-1,00	-0,26	
6	LwK 6.1 (incl.Red.)	41,5	-0,50	-0,13	
7	LwK 6.1 (incl.Red.)	50,0	8,00	2,09	
9	LwK 6.1 (incl.Red.)	45,8	3,80	0,99	
10	LwK 6.1 (incl.Red.)	41,0	-1,00	-0,26	
11	LwK 6.1 (incl.Red.)	38,0	-4,00	-1,04	
12	LwK 6.1 (incl.Red.)	40,0	-2,00	-0,52	
13	LwK 6.1 (incl.Red.)	49,0	7,00	1,83	
14	LwK 6.1 (incl.Red.)	38,3	-3,70	-0,97	
15	LwK 6.1 (incl.Red.)	44,0	2,00	0,52	
16	LwK 6.1 (incl.Red.)	28,6	-13,40	-3,50	
17	LwK 6.1 (incl.Red.)	40,0	-2,00	-0,52	
18	LwK 6.1 (incl.Red.)	41,0	-1,00	-0,26	
19	LwK 6.1 (incl.Red.)	43,0	1,00	0,26	
20	LwK 6.1 (incl.Red.)	40,0	-2,00	-0,52	
21	LwK 6.1 (incl.Red.)	40,0	-2,00	-0,52	
22	LwK 6.1 (incl.Red.)	34,2	-7,80	-2,04	
23	LwK 6.1 (incl.Red.)	38,9	-3,10	-0,81	
24	LwK 6.1 (incl.Red.)	49,0	7,00	1,83	
26	LwK 6.1 (incl.Red.)	42,0	0,00	0,00	
27	LwK 6.1 (incl.Red.)	41,0	-1,00	-0,26	
28	LwK 6.1 (incl.Red.)	42,0	0,00	0,00	
29	LwK 6.1 (incl.Red.)	43,0	1,00	0,26	
30	LwK 6.1 (incl.Red.)	47,0	5,00	1,31	
31	LwK 6.1 (incl.Red.)	50,0	8,00	2,09	
32	LwK 6.1 (incl.Red.)	43,6	1,60	0,42	
33	LwK 6.1 (incl.Red.)	48,4	6,40	1,67	
34	LwK 6.1 (incl.Red.)	38,0	-4,00	-1,04	
35	LwK 6.1 (incl.Red.)	50,0	8,00	2,09	
36	LwK 6.1 (incl.Red.)	39,0	-3,00	-0,78	
38	LwK 6.1 (incl.Red.)	43,0	1,00	0,26	
39	LwK 6.1 (incl.Red.)	45,3	3,31	0,86	
40	LwK 6.1 (incl.Red.)	45,0	3,00	0,78	
41	LwK 6.1 (incl.Red.)	44,4	2,40	0,63	
42	LwK 6.1 (incl.Red.)	40,4	-1,60	-0,42	
43	LwK 6.1 (incl.Red.)	32,0	-10,00	-2,61	

Fortsetzung Laborergebnisse (jodometrisch inklusive Reduktone)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
44	LwK 6.1(incl.Red.)	39,0	-3,00	-0,78	
45	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	2,00	0,52	
46	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	1,00	0,26	
47	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	3,00	0,78	
48	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	1,00	0,26	
49	LwK 6.1(incl.Red.)	48,0	6,00	1,57	
50	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	2,00	0,52	
52	LwK 6.1(incl.Red.)	34,0	-8,00	-2,09	
53	LwK 6.1(incl.Red.)	46,6	4,62	1,21	
54	LwK 6.1(incl.Red.)	46,0	4,00	1,04	
55	LwK 6.1(incl.Red.)	40,6	-1,37	-0,36	
56	LwK 6.1(incl.Red.)	40,0	-2,00	-0,52	
57	LwK 6.1(incl.Red.)	42,0	0,00	0,00	
58	LwK 6.1(incl.Red.)	40,5	-1,50	-0,39	
59	LwK 6.1(incl.Red.)	36,2	-5,80	-1,51	
61	LwK 6.1(incl.Red.)	44,7	2,70	0,71	
62	LwK 6.1(incl.Red.)	46,0	4,00	1,04	
63	LwK 6.1(incl.Red.)	36,0	-6,00	-1,57	
64	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	1,00	0,26	
65	LwK 6.1(incl.Red.)	39,0	-3,00	-0,78	
66	LwK 6.1(incl.Red.)	37,5	-4,50	-1,18	
67	LwK 6.1(incl.Red.)	38,0	-4,00	-1,04	
68	LwK 6.1(incl.Red.)	36,0	-6,00	-1,57	
69	LwK 6.1(incl.Red.)	38,0	-4,00	-1,04	
77	SulfoQuick (incl. Red.)	42,4	0,40	0,10	

5.10.3 Laborergebnisse (jodometrisch exklusive Reduktone)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score SH incl. Red.	6 Hinweis
1	LwK 6.1(excl.Red.)	30,7	0,00	0,00	0,00	
2	LwK 6.1(excl.Red.)	30,1	-0,60	-0,20	-0,16	
3	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	2,30	0,78	0,61	
4	LwK 6.1(excl.Red.)	32,0	1,30	0,44	0,35	
5	LwK 6.1(excl.Red.)	29,0	-1,70	-0,58	-0,45	
6	LwK 6.1(excl.Red.)	33,9	3,20	1,09	0,85	
7	LwK 6.1(excl.Red.)	30,0	-0,70	-0,24	-0,19	
9	LwK 6.1(excl.Red.)	40,8	10,10	3,44	2,69	
10	LwK 6.1(excl.Red.)	31,0	0,30	0,10	0,08	
11	LwK 6.1(excl.Red.)	30,0	-0,70	-0,24	-0,19	
12	LwK 6.1(excl.Red.)	13,7	-17,00	-5,79	-4,53	
13	LwK 6.1(excl.Red.)	36,0	5,30	1,81	1,41	
14	LwK 6.1(excl.Red.)	28,3	-2,40	-0,82	-0,64	
15	LwK 6.1(excl.Red.)	28,0	-2,70	-0,92	-0,72	
16	LwK 6.1(excl.Red.)	20,6	-10,10	-3,44	-2,69	
17	LwK 6.1(excl.Red.)	30,0	-0,70	-0,24	-0,19	
18	LwK 6.1(excl.Red.)	27,0	-3,70	-1,26	-0,99	
19	LwK 6.1(excl.Red.)	30,0	-0,70	-0,24	-0,19	
20	LwK 6.1(excl.Red.)	28,0	-2,70	-0,92	-0,72	
21	LwK 6.1(excl.Red.)	32,0	1,30	0,44	0,35	
22	LwK 6.1(excl.Red.)	27,2	-3,50	-1,19	-0,93	
23	LwK 6.1(excl.Red.)	30,7	-0,00	-0,00	-0,00	
24	LwK 6.1(excl.Red.)	31,8	1,10	0,37	0,29	
26	LwK 6.1(excl.Red.)	34,0	3,30	1,12	0,88	
27	LwK 6.1(excl.Red.)	31,0	0,30	0,10	0,08	
28	LwK 6.1(excl.Red.)	35,0	4,30	1,47	1,15	
29	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	2,30	0,78	0,61	
30	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	2,30	0,78	0,61	
31	LwK 6.1(excl.Red.)	39,0	8,30	2,83	2,21	
32	LwK 6.1(excl.Red.)	30,7	0,00	0,00	0,00	

Fortsetzung Laborergebnisse (jodometrisch exclusive Reduktone)

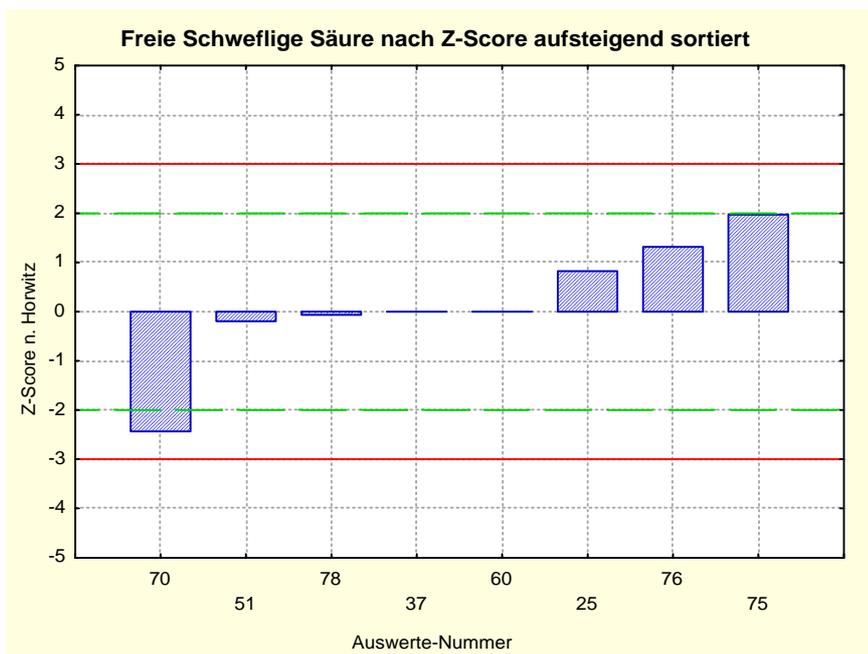
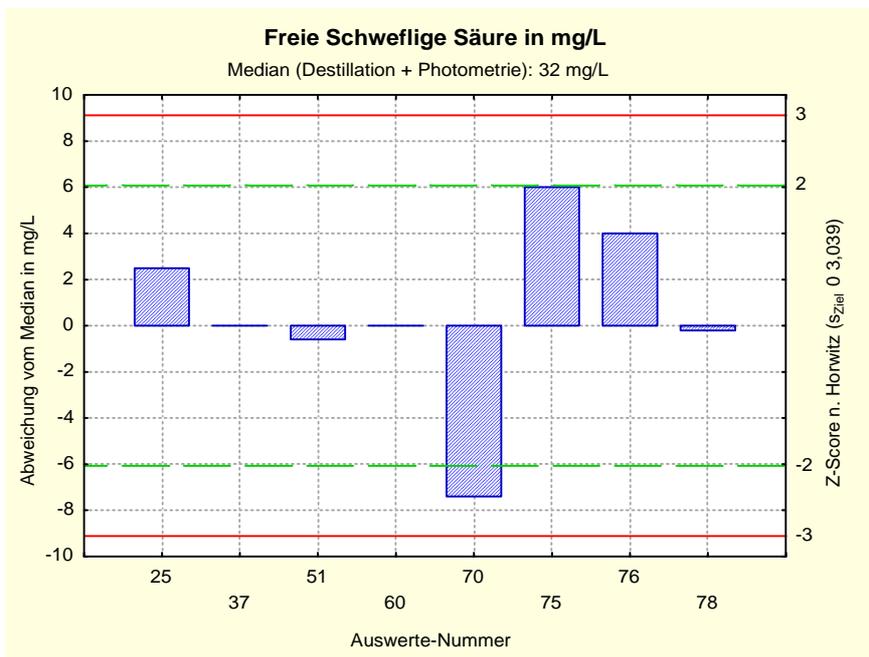
1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score S _H alle Verf.	6 Hinweis
33	LwK 6.1(excl.Red.)	33,8	3,10	1,06	0,83	
34	LwK 6.1(excl.Red.)	26,0	-4,70	-1,60	-1,25	
35	LwK 6.1(excl.Red.)	32,0	1,30	0,44	0,35	
38	LwK 6.1(excl.Red.)	28,0	-2,70	-0,92	-0,72	
39	LwK 6.1(excl.Red.)	34,0	3,31	1,13	0,88	
40	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	2,30	0,78	0,61	
41	LwK 6.1(excl.Red.)	29,4	-1,30	-0,44	-0,35	
42	LwK 6.1(excl.Red.)	30,4	-0,30	-0,10	-0,08	
43	LwK 6.1(excl.Red.)	17,0	-13,70	-4,67	-3,65	
44	LwK 6.1(excl.Red.)	31,0	0,30	0,10	0,08	
45	LwK 6.1(excl.Red.)	40,0	9,30	3,17	2,48	
46	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	2,30	0,78	0,61	
47	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	2,30	0,78	0,61	
48	LwK 6.1(excl.Red.)	28,0	-2,70	-0,92	-0,72	
49	LwK 6.1(excl.Red.)	36,0	5,30	1,81	1,41	
50	LwK 6.1(excl.Red.)	34,0	3,30	1,12	0,88	
52	LwK 6.1(excl.Red.)	29,0	-1,70	-0,58	-0,45	
53	LwK 6.1(excl.Red.)	34,9	4,18	1,42	1,11	
55	LwK 6.1(excl.Red.)	29,6	-1,07	-0,36	-0,29	
56	LwK 6.1(excl.Red.)	34,0	3,30	1,12	0,88	
57	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	2,30	0,78	0,61	
58	LwK 6.1(excl.Red.)	29,0	-1,70	-0,58	-0,45	
59	LwK 6.1(excl.Red.)	26,2	-4,50	-1,53	-1,20	
61	LwK 6.1(excl.Red.)	36,6	5,90	2,01	1,57	
62	LwK 6.1(excl.Red.)	32,7	2,00	0,68	0,53	
63	LwK 6.1(excl.Red.)	27,0	-3,70	-1,26	-0,99	
64	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	2,30	0,78	0,61	
65	LwK 6.1(excl.Red.)	25,0	-5,70	-1,94	-1,52	
66	LwK 6.1(excl.Red.)	30,5	-0,20	-0,07	-0,05	
68	LwK 6.1(excl.Red.)	27,0	-3,70	-1,26	-0,99	
77	SulfoQuick (excl. Red.)	30,7	-0,00	-0,00	-0,00	

5.10.4 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Freie Schweflige Säure [mg/L]	Destillation Photometrie alle Daten	jodometrisch incl. Reduktone alle Daten	jodometrisch excl. Reduktone alle Daten
Gültige Werte	8	65	61
Minimalwert	24,6	28,6	13,7
Mittelwert	32,54	41,89	30,76
Median	32,00	42,00	30,70
Maximalwert	38,0	50,0	40,8
Standardabweichung (s _L)	3,984	4,356	4,576
Standardfehler des Mittelwertes	1,409	0,540	0,586
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H)	3,039	3,829	2,934
Zielstandardabweichung, n. Horwitz alle Verfahren			3,751
Horrat-Wert (s _L /s _H)	1,31	1,14	1,56
Quotient (s _L /s _H alle Verf.)			1,22

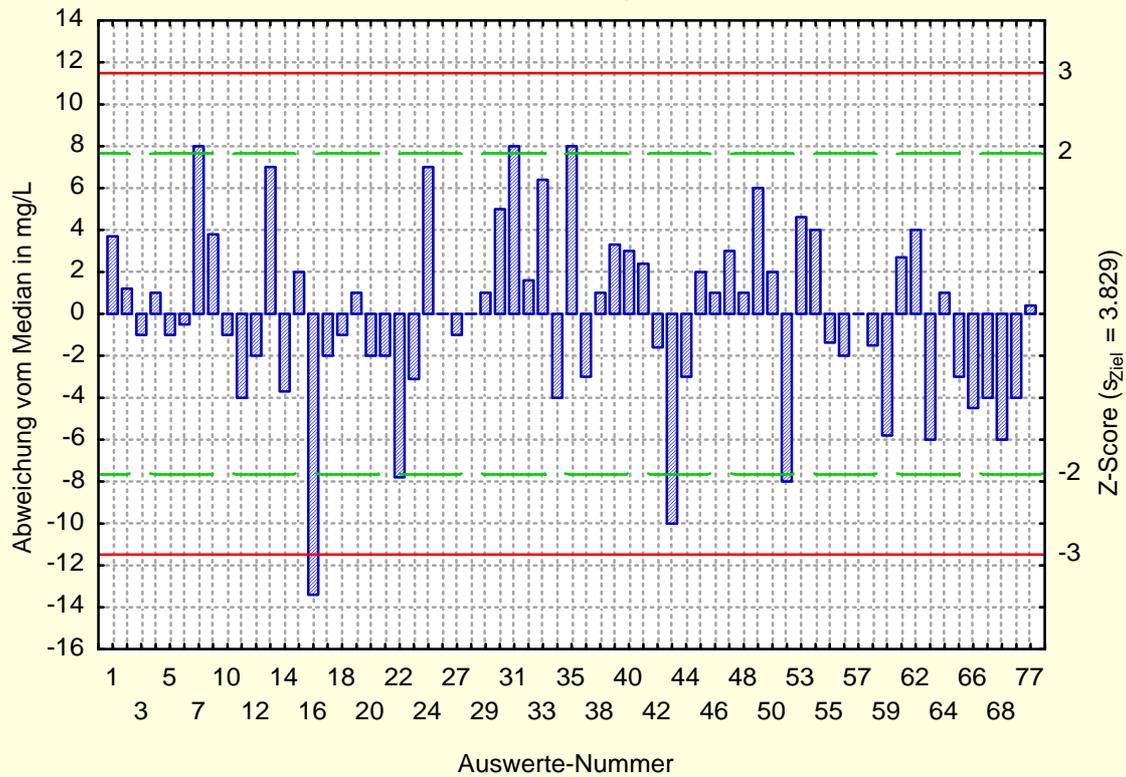
5.10.5 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 6.1 incl. Red.	Direkte jodometrische Titration, OIV-MA-AS323-04B ohne Abzug der Reduktone	64	42,001	4,258
excl. Red.	mit Abzug der Reduktone	60	31,005	3,491
SulfoQuick (incl. Red.)	Sulfoquicktest n. Dr. Nilles ohne Abzug der Reduktone	1	42,400	
(excl. Red.)	mit Abzug der Reduktone	1	30,700	
LwK 6.2	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	3	44,443	3,931
LwK 6.3	Pararosanilinmethode	2	45,000	1,604
LwK 6.4	DNTB-Verfahren, z.B. FOSS FIAstar	1	42,800	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	1	39,500	

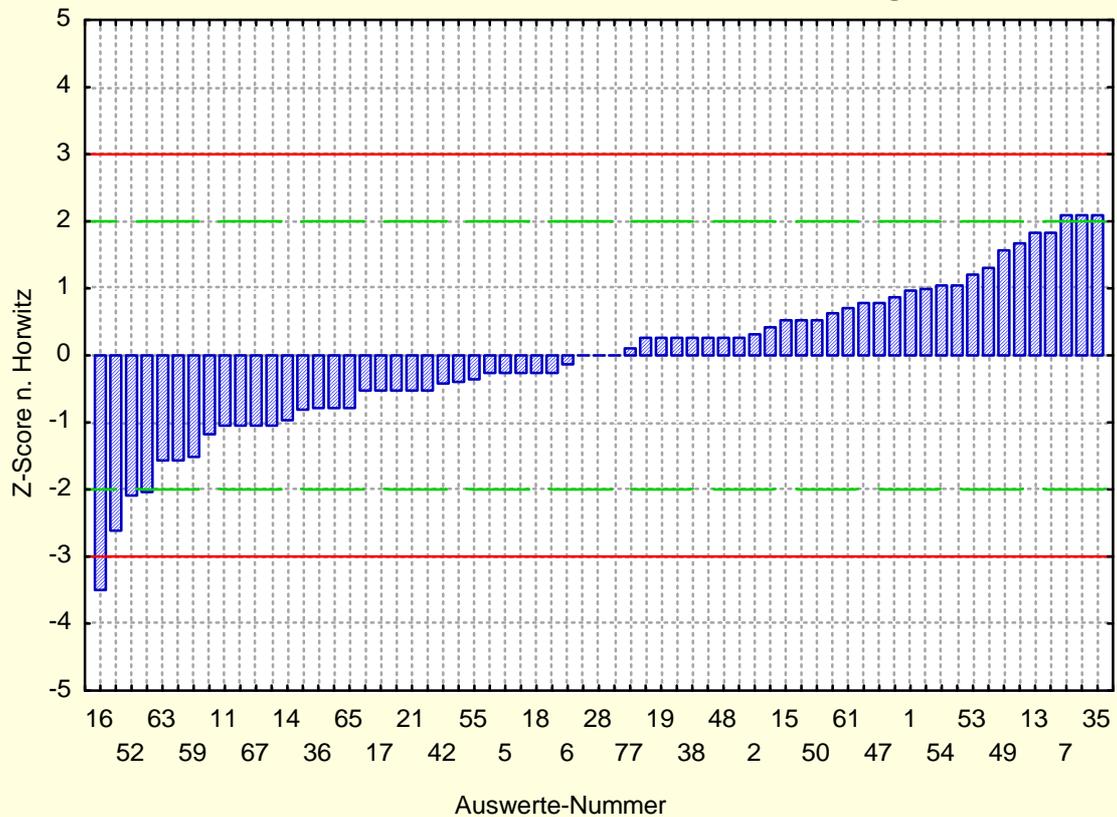


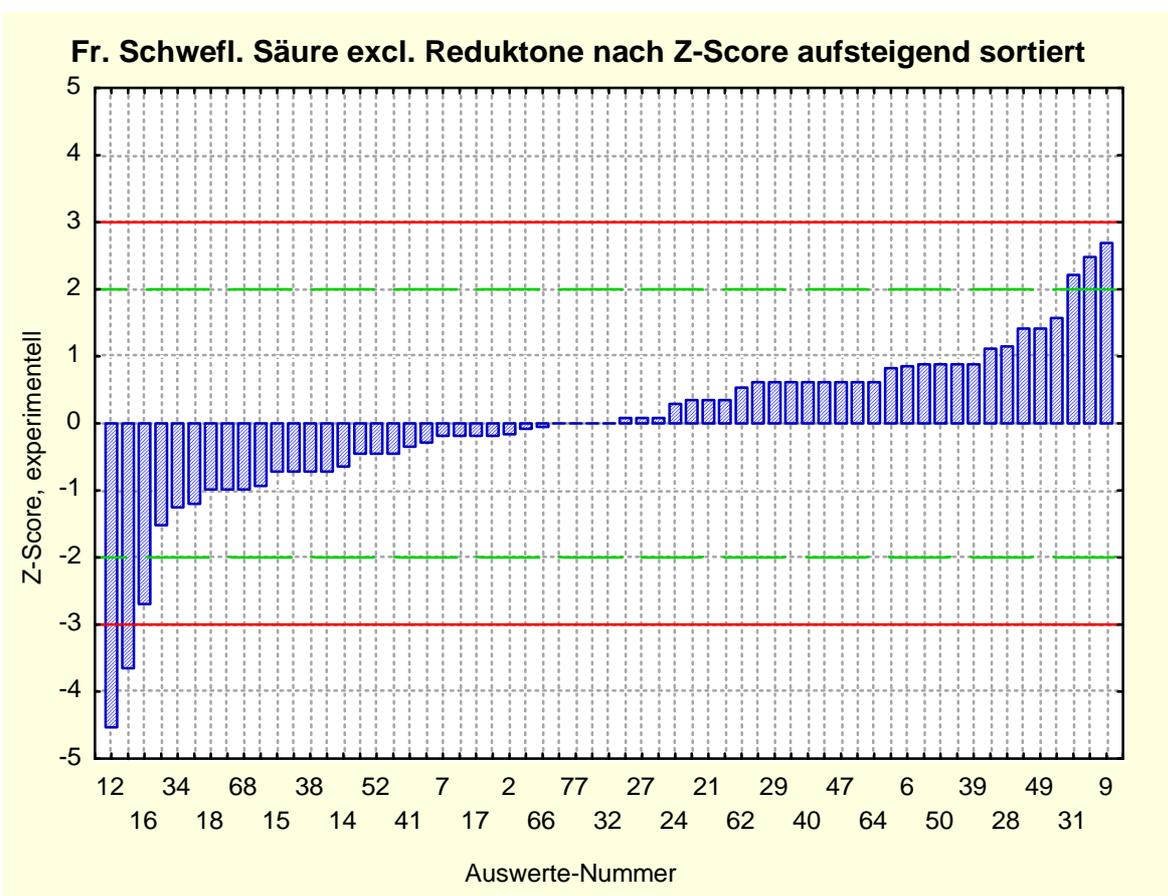
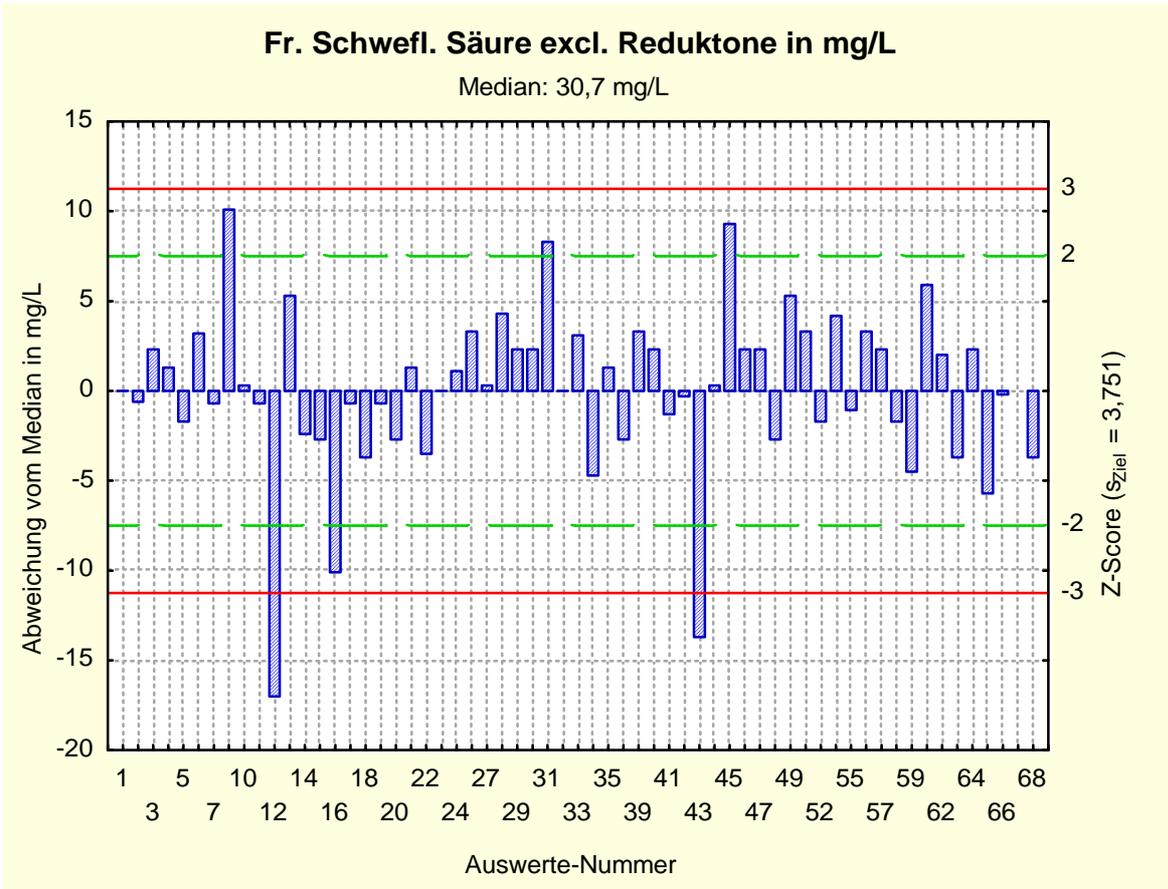
Fr. Schwefl. Säure incl. Reduktone in mg/L

Median: 42 mg/L



Fr. Schwefl. Säure incl. Reduktone nach Z-Score aufsteigend sortiert





5.11 Gesamte Schweflige Säure [mg/L]

5.11.1 Laborergebnisse mit Destillations- und photometrischen Verfahren, FTIR Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
4	LwK 7.4.1	123,0	-4,50	-0,46	-0,84	
6	LwK 7.4.1	128,0	0,50	0,05	0,09	
11	LwK 7.4.2	132,0	4,50	0,46	0,84	
13	LwK 7.4.2	122,0	-5,50	-0,56	-1,03	
14	LwK 7.4.1	132,0	4,50	0,46	0,84	
22	LwK 7.4.1	121,2	-6,30	-0,64	-1,18	
25	LwK 7.3	126,4	-1,10	-0,11	-0,21	
27	LwK 7.4.2	133,0	5,50	0,56	1,03	
28	LwK 7.4.2	130,0	2,50	0,25	0,47	
35	LwK 7.4.2	121,0	-6,50	-0,66	-1,21	
36	LwK 7.4.2	130,0	2,50	0,25	0,47	
37	LwK 7.7	132,0	4,50	0,46	0,84	
38	LwK 7.4.2	121,0	-6,50	-0,66	-1,21	
39	LwK 7.4.2	127,0	-0,50	-0,05	-0,09	
40	LwK 7.4.2	126,0	-1,50	-0,15	-0,28	
45	LwK 7.4.1	134,0	6,50	0,66	1,21	
47	LwK 7.7	135,0	7,50	0,76	1,40	
50	LwK 7.4.2	124,0	-3,50	-0,36	-0,65	
51	LwK 7.3	132,8	5,30	0,54	0,99	
60	LwK 7.6	137,0	9,50	0,97	1,77	
61	LwK 7.7	123,0	-4,50	-0,46	-0,84	
66	LwK 7.4.1	128,5	1,00	0,10	0,19	
68	LwK 7.4.2	119,0	-8,50	-0,86	-1,59	
70	LwK 7.3	131,0	3,50	0,36	0,65	
71	LwK 7.7	156,0	28,50	2,90	5,32	(**)
72	FTIR	156,0	28,50	2,90	5,32	(**)
75	LwK 7.6	134,0	6,50	0,66	1,21	
76	LwK 7.7	130,0	2,50	0,25	0,47	
78	LwK 7.7	131,8	4,30	0,44	0,80	
79	LwK 7.7	134,5	7,00	0,71	1,31	

Die Z-Score wurden auf der Grundlage des Median der Ergebnisse mit Destillationsverfahren berechnet. Mit (**) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median ab.

5.11.2 Laborergebnisse mit jodometrischen Verfahren Bewertungsbasis einschließlich Reduktone

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	LwK 7.5.1(incl. Red.)	150,7	13,60	1,30	2,54	
2	LwK 7.5.2(incl. Red.)	134,2	-2,90	-0,28	-0,54	
3	LwK 7.5.1(incl. Red.)	140,0	2,90	0,28	0,54	
5	LwK 7.5.1(incl. Red.)	134,0	-3,10	-0,30	-0,58	
7	LwK 7.5.1(incl. Red.)	144,0	6,90	0,66	1,29	
9	LwK 7.5.1(incl. Red.)	139,4	2,30	0,22	0,43	
10	LwK 7.5.1(incl. Red.)	126,0	-11,10	-1,06	-2,07	
12	LwK 7.5.2(incl. Red.)	133,7	-3,40	-0,33	-0,63	
15	LwK 7.5.1(incl. Red.)	142,0	4,90	0,47	0,91	
16	LwK 7.5.2(incl. Red.)	121,0	-16,10	-1,54	-3,01	
17	LwK 7.5.2(incl. Red.)	135,0	-2,10	-0,20	-0,39	
18	LwK 7.5.2(incl. Red.)	128,0	-9,10	-0,87	-1,70	
19	LwK 7.5.2(incl. Red.)	141,0	3,90	0,37	0,73	
20	LwK 7.5.2(incl. Red.)	136,0	-1,10	-0,11	-0,21	
21	LwK 7.5.1(incl. Red.)	132,0	-5,10	-0,49	-0,95	
23	LwK 7.5.1(incl. Red.)	130,8	-6,30	-0,60	-1,18	
24	LwK 7.5.1(incl. Red.)	144,0	6,90	0,66	1,29	

Fortsetzung Laborergebnisse mit jodometrischen Verfahren (inkl. Reduktone)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
26	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	131,0	-6,10	-0,58	-1,14	
29	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	142,0	4,90	0,47	0,91	
30	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	139,0	1,90	0,18	0,35	
31	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	151,0	13,90	1,33	2,59	
32	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	139,6	2,50	0,24	0,47	
33	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	146,1	9,00	0,86	1,68	
34	LwK 7.5.2(inkl. Red.)	130,0	-7,10	-0,68	-1,33	
41	LwK 7.5.2(inkl. Red.)	142,2	5,10	0,49	0,95	
42	LwK 7.5.2(inkl. Red.)	137,2	0,10	0,01	0,02	
43	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	145,0	7,90	0,76	1,47	
44	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	131,0	-6,10	-0,58	-1,14	
46	LwK 7.5.2(inkl. Red.)	137,0	-0,10	-0,01	-0,02	
48	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	132,0	-5,10	-0,49	-0,95	
49	LwK 7.5.2(inkl. Red.)	147,0	9,90	0,95	1,85	
52	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	130,0	-7,10	-0,68	-1,33	
53	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	147,1	10,02	0,96	1,87	
54	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	139,0	1,90	0,18	0,35	
55	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	141,2	4,10	0,39	0,77	
56	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	124,0	-13,10	-1,25	-2,45	
57	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	121,0	-16,10	-1,54	-3,01	
58	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	135,5	-1,60	-0,15	-0,30	
59	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	155,8	18,70	1,79	3,49	
62	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	149,0	11,90	1,14	2,22	
63	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	137,0	-0,10	-0,01	-0,02	
64	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	133,0	-4,10	-0,39	-0,77	
65	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	126,0	-11,10	-1,06	-2,07	
67	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	138,0	0,90	0,09	0,17	
69	LwK 7.5.1(inkl. Red.)	144,0	6,90	0,66	1,29	
77	SulfoQuick (inkl. Red.)	135,1	-2,00	-0,19	-0,37	

Die Z-Score wurden auf der Grundlage des Median der Ergebnisse mit jodometrischen Verfahren ohne Reduktionabzug berechnet.

**5.11.3 Laborergebnisse mit jodometrischen Verfahren
Bewertungsbasis ausschließlich Reduktone**

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	LwK 7.5.1(excl. Red.)	135,7	10,70	1,11	2,00	
2	LwK 7.5.2(excl. Red.)	121,1	-3,90	-0,40	-0,73	
3	LwK 7.5.1(excl. Red.)	132,0	7,00	0,72	1,31	
5	LwK 7.5.1(excl. Red.)	122,0	-3,00	-0,31	-0,56	
7	LwK 7.5.1(excl. Red.)	124,0	-1,00	-0,10	-0,19	
9	LwK 7.5.1(excl. Red.)	134,4	9,40	0,97	1,75	
10	LwK 7.5.1(excl. Red.)	116,0	-9,00	-0,93	-1,68	
12	LwK 7.5.1(excl. Red.)	107,4	-17,60	-1,82	-3,29	
15	LwK 7.5.1(excl. Red.)	126,0	1,00	0,10	0,19	
16	LwK 7.5.2(excl. Red.)	113,0	-12,00	-1,24	-2,24	
17	LwK 7.5.2(excl. Red.)	125,0	0,00	0,00	0,00	
18	LwK 7.5.2(excl. Red.)	114,0	-11,00	-1,14	-2,05	
19	LwK 7.5.2(excl. Red.)	128,0	3,00	0,31	0,56	
20	LwK 7.5.2(excl. Red.)	124,0	-1,00	-0,10	-0,19	
21	LwK 7.5.1(excl. Red.)	124,0	-1,00	-0,10	-0,19	
23	LwK 7.5.1(excl. Red.)	122,6	-2,40	-0,25	-0,45	
24	LwK 7.5.1(excl. Red.)	126,8	1,80	0,19	0,34	
26	LwK 7.5.1(excl. Red.)	123,0	-2,00	-0,21	-0,37	
29	LwK 7.5.1(excl. Red.)	132,0	7,00	0,72	1,31	
30	LwK 7.5.1(excl. Red.)	125,0	0,00	0,00	0,00	
31	LwK 7.5.1(excl. Red.)	140,0	15,00	1,55	2,80	
32	LwK 7.5.1(excl. Red.)	126,7	1,70	0,18	0,32	

Fortsetzung Laborergebnisse mit jodometrischen Verfahren excl. Reduktone

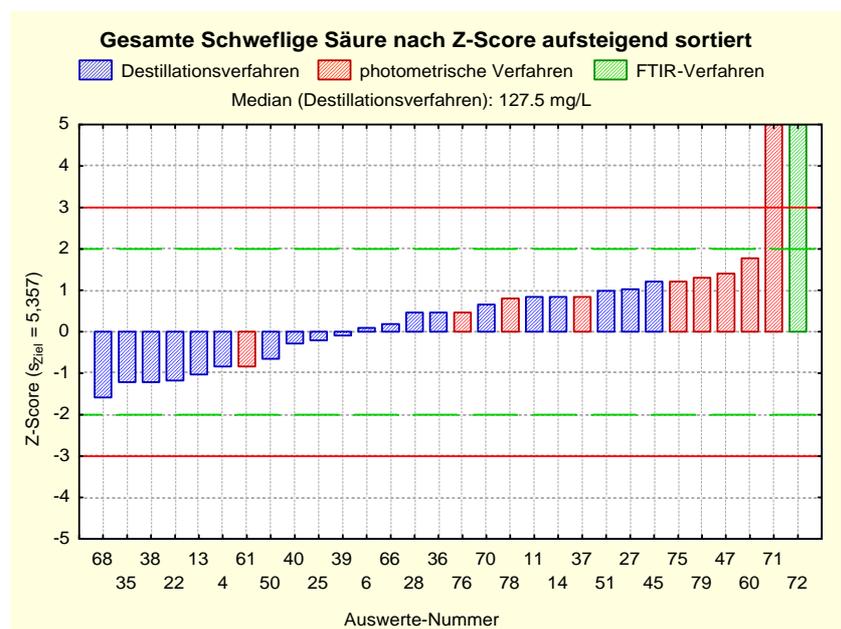
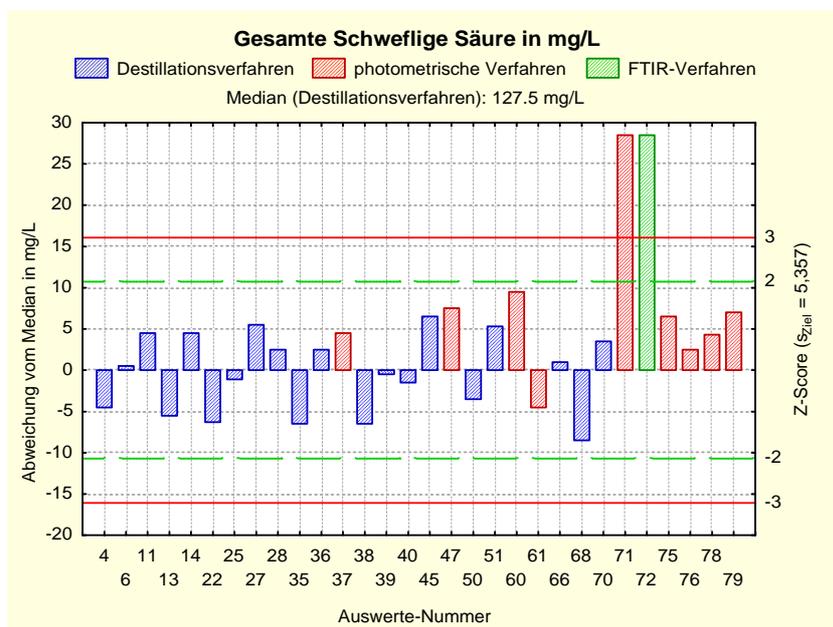
1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
33	LwK 7.5.1(excl. Red.)	131,5	6,50	0,67	1,21	
34	LwK 7.5.2(excl. Red.)	118,0	-7,00	-0,72	-1,31	
41	LwK 7.5.2(excl. Red.)	127,2	2,20	0,23	0,41	
42	LwK 7.5.2(excl. Red.)	127,2	2,20	0,23	0,41	
43	LwK 7.5.1(excl. Red.)	130,0	5,00	0,52	0,93	
44	LwK 7.5.1(excl. Red.)	123,0	-2,00	-0,21	-0,37	
46	LwK 7.5.2(excl. Red.)	127,0	2,00	0,21	0,37	
48	LwK 7.5.1(excl. Red.)	117,0	-8,00	-0,83	-1,49	
49	LwK 7.5.2(excl. Red.)	135,0	10,00	1,03	1,87	
52	LwK 7.5.1(excl. Red.)	125,0	0,00	0,00	0,00	
53	LwK 7.5.1(excl. Red.)	135,4	10,38	1,07	1,94	
55	LwK 7.5.1(excl. Red.)	130,2	5,20	0,54	0,97	
56	LwK 7.5.1(excl. Red.)	118,0	-7,00	-0,72	-1,31	
57	LwK 7.5.1(excl. Red.)	112,0	-13,00	-1,34	-2,43	
58	LwK 7.5.1(excl. Red.)	124,0	-1,00	-0,10	-0,19	
59	LwK 7.5.1(excl. Red.)	145,8	20,80	2,15	3,88	
62	LwK 7.5.1(excl. Red.)	135,7	10,70	1,11	2,00	
63	LwK 7.5.1(excl. Red.)	128,0	3,00	0,31	0,56	
64	LwK 7.5.1(excl. Red.)	123,0	-2,00	-0,21	-0,37	
65	LwK 7.5.1(excl. Red.)	112,0	-13,00	-1,34	-2,43	
77	SulfoQuick (excl. Red.)	123,4	-1,60	-0,17	-0,30	

5.11.4 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 7.3	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	3	130,27	3,369
LwK 7.4.1	Destillationsmethode n. Dr. Jakob	6	127,78	5,629
LwK 7.4.2	Destillationsmethode n. Dr. Rebelein	11	125,91	5,520
	alle Destillationsverfahren	20	127,10	5,371
LwK 7.6	Pararosanlinverfahren	2	135,50	2,406
LwK 7.7	DNTB-Verfahren	7	132,75	6,779
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	1	156,00	
LwK 7.5.1 incl.	jodometrisch n. einfacher Hydrolyse ohne Abzug der Reduktone	33	138,20	8,864
LwK 7.5.2 incl.	jodometrisch n. doppelter Hydrolyse ohne Abzug der Reduktone	12	135,43	6,511
SulfoQuick (incl. Red.)	Sulfoquicktest n. Dr. Nilles ohne Abzug der Reduktone	1	135,10	
	jodometrisch ohne Abzug der Reduktone	46	137,34	8,066
LwK 7.5.1 excl.	jodometrisch n. einfacher Hydrolyse unter Abzug der Reduktone	31	126,11	8,125
LwK 7.5.2 excl.	jodometrisch n. doppelter Hydrolyse unter Abzug der Reduktone	11	123,60	7,252
SulfoQuick (excl. Red.)	Sulfoquicktest n. Dr. Nilles unter Abzug der Reduktone	1	123,40	
	Jodometrisch unter Abzug der Reduktone	43	125,28	7,518

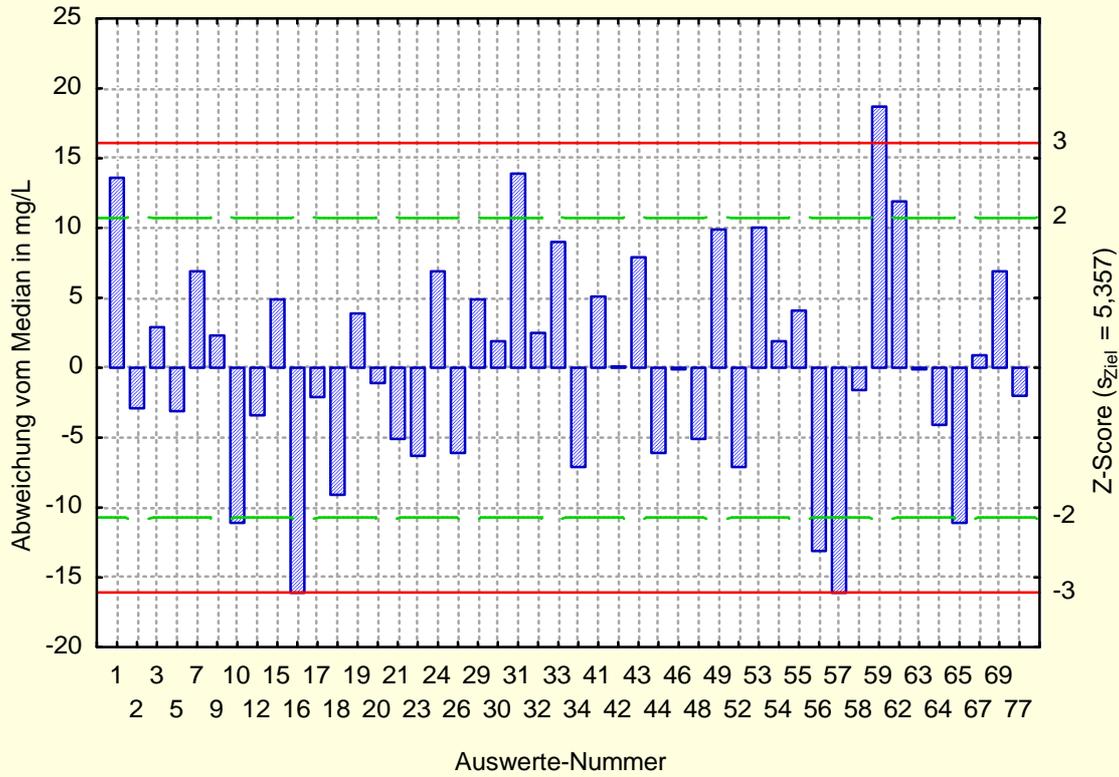
5.11.5 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	Destillation alle Daten	Jodometrisch incl. Reduktone alle Daten	Jodometrisch excl. Reduktone alle Daten
Gültige Werte	20	46	43
Minimalwert	119,0	121,0	107,4
Mittelwert	127,10	137,34	125,37
Median	127,50	137,10	125,00
Maximalwert	134,0	155,8	145,8
Standardabweichung (s_L)	4,739	7,931	7,886
Standardfehler des Mittelwertes	1,060	1,169	1,203
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	9,834	10,459	9,670
experim. (s_{exp})	5,357	5,357	5,357
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,48	0,76	0,82
Quotient (s_L/s_{exp})	0,88	1,48	1,47

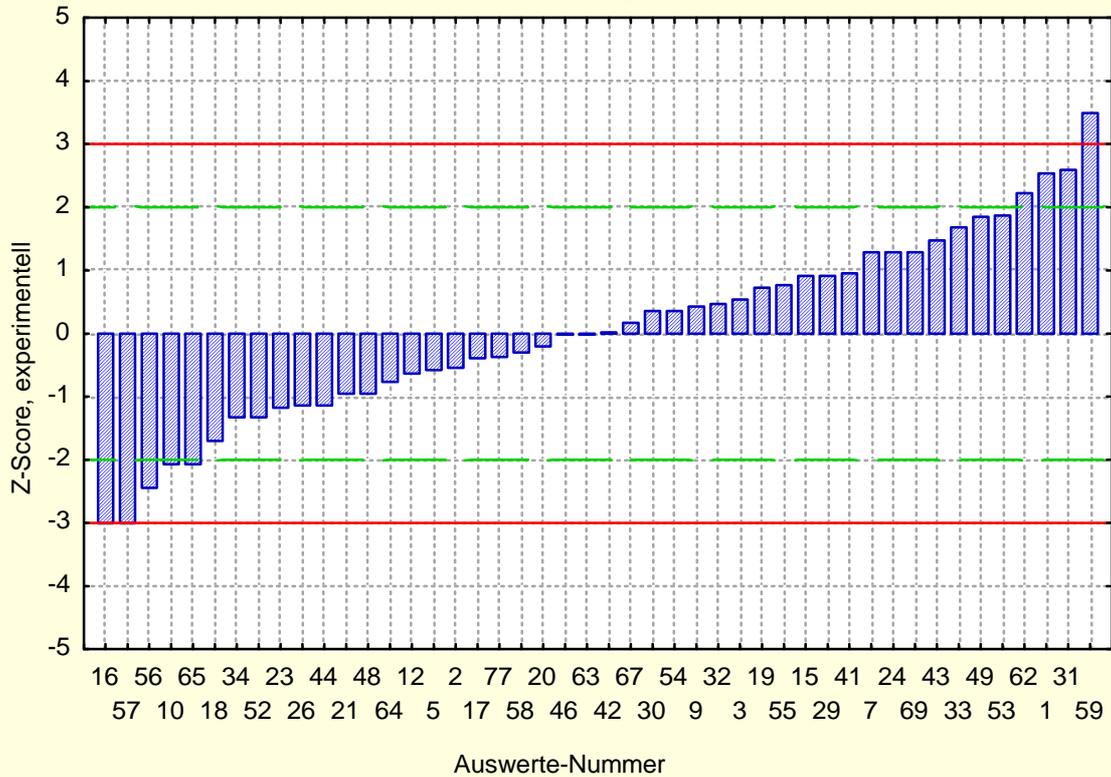


Gesamte Schweflige Säure jodometr. incl. Reduktone in mg/L

Median: 137,1 mg/L

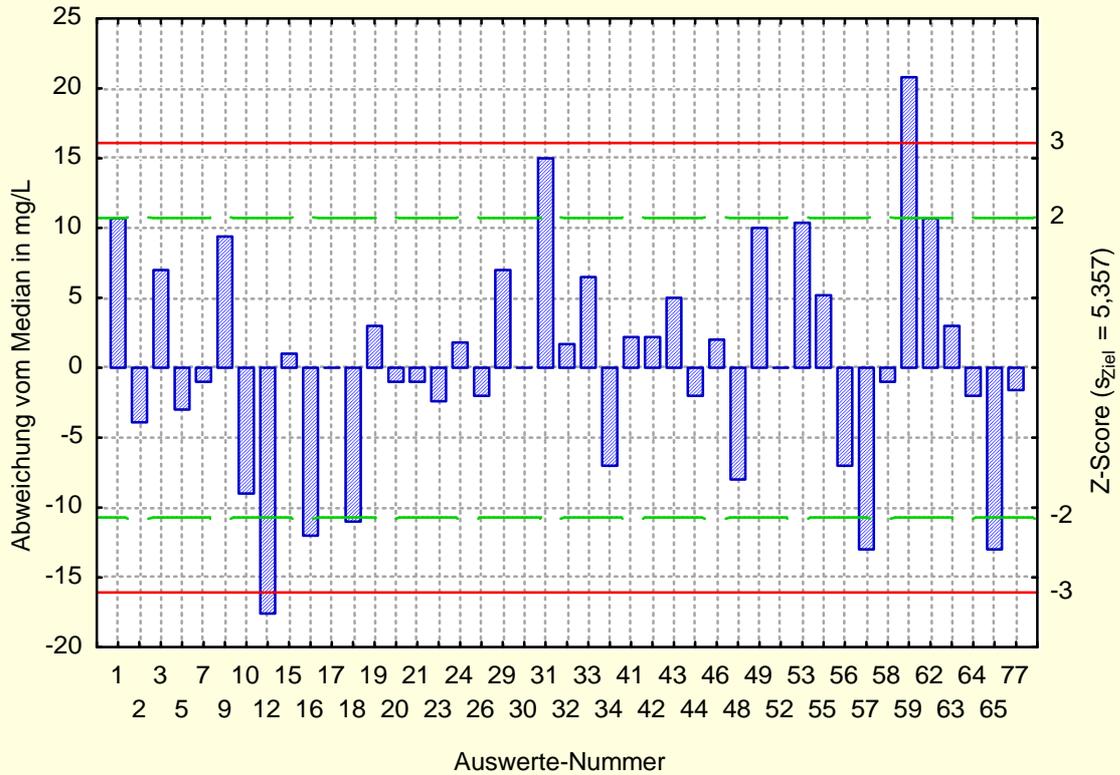


Gesamte Schweflige Säure jodometrisch incl. Reduktone nach Z-Score aufsteigend sortiert

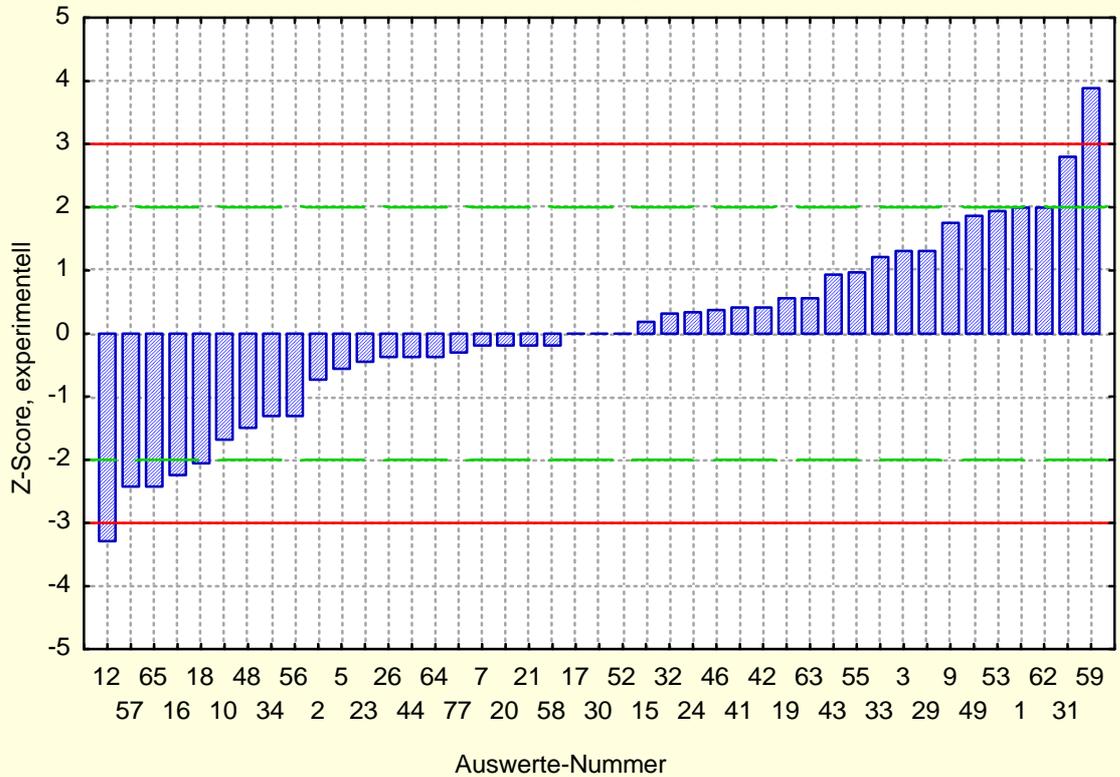


Gesamte Schweflige Säure jodometrisch excl. Reduktone in mg/L

Median: 125 mg/L



Gesamte Schweflige Säure jodometrisch excl. Reduktone nach Z-Score aufsteigend sortiert



5.12 Glucose [g/L]

5.12.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	enzymat., autom.	3,97	-0,130	-0,69	-0,85	
2	enzymat., autom.	3,92	-0,180	-0,96	-1,17	
3	FTIR	4,02	-0,080	-0,43	-0,20	
4	enzymat., autom.	3,96	-0,140	-0,75	-0,91	
5	HPLC	4,10	0,000	0,00	0,00	
6	HPLC	4,17	0,070	0,37	0,46	
7	NMR	3,91	-0,190	-1,01	-1,24	
8	FTIR	4,20	0,100	0,53	0,25	
9	enzymat., autom.	4,10	0,000	0,00	0,00	
11	enzymat., autom.	3,91	-0,190	-1,01	-1,24	
12	HPLC	4,15	0,050	0,27	0,33	
14	enzymat. Hand	4,43	0,330	1,76	2,15	
15	enzymat., autom.	4,11	0,010	0,05	0,07	
24	enzymat., autom.	4,03	-0,073	-0,39	-0,48	
25	enzymat., autom.	4,08	-0,020	-0,11	-0,13	
26	enzymat., autom.	4,07	-0,030	-0,16	-0,20	
27	HPLC	3,95	-0,150	-0,80	-0,98	
29	enzymat., autom.	4,06	-0,040	-0,21	-0,26	
30	enzymat., autom.	3,80	-0,300	-1,60	-1,95	
32	HPLC	4,21	0,110	0,59	0,72	
33	HPLC	3,74	-0,360	-1,92	-2,34	
35	enzymat., autom.	4,05	-0,050	-0,27	-0,33	
37	enzymat., autom.	3,55	-0,550	-2,93	-3,58	
39	HPLC	4,55	0,448	2,39	2,92	
40	HPLC	4,20	0,100	0,53	0,65	
41	enzymat., autom.	4,21	0,110	0,59	0,72	
42	enzymat., autom.	4,15	0,050	0,27	0,33	
43	HPLC	3,97	-0,130	-0,69	-0,85	
45	HPLC	4,50	0,400	2,13	2,60	
46	enzymat., autom.	4,40	0,300	1,60	1,95	
47	enzymat., autom.	4,30	0,200	1,07	1,30	
48	enzymat., autom.	3,91	-0,190	-1,01	-1,24	
49	HPLC	4,10	0,000	0,00	0,00	
50	HPLC	4,06	-0,040	-0,21	-0,26	
51	enzymat., autom.	4,14	0,040	0,21	0,26	
52	FTIR	4,30	0,200	1,07	0,49	
55	enzymat., autom.	4,50	0,400	2,13	2,60	
57	HPLC	4,30	0,200	1,07	1,30	
58	HPLC	3,95	-0,150	-0,80	-0,98	
59	enzymat. Hand	4,26	0,160	0,85	1,04	
60	enzymat., autom.	4,10	0,000	0,00	0,00	
64	HPLC	4,20	0,100	0,53	0,65	
65	HPLC	4,22	0,120	0,64	0,78	
66	enzymat., autom.	4,03	-0,070	-0,37	-0,46	
68	HPLC	4,01	-0,093	-0,50	-0,61	
69	HPLC	3,86	-0,240	-1,28	-1,56	
70	enzymat., autom.	3,97	-0,130	-0,69	-0,85	
71	enzymat., autom.	11,90	7,800	41,59	50,78	(*)
72	FTIR	4,40	0,300	1,60	0,74	
103	FTIR	4,02	-0,080	-0,43	-0,20	
104	FTIR	4,00	-0,100	-0,53	-0,25	
105	FTIR	4,65	0,550	2,93	1,35	
108	FTIR	5,00	0,900	4,80	2,21	
113	FTIR	4,10	0,000	0,00	0,00	
116	FTIR	4,84	0,735	3,92	1,80	
125	FTIR	3,60	-0,500	-2,67	-1,23	
128	FTIR	4,60	0,500	2,67	1,23	
135	FTIR	4,04	-0,060	-0,32	-0,15	
138	FTIR	4,20	0,100	0,53	0,25	
139	FTIR	4,10	0,000	0,00	0,00	
146	FTIR	4,10	0,000	0,00	0,00	
148	FTIR	3,72	-0,380	-2,03	-0,93	

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
150	FTIR	3,71	-0,390	-2,08	-0,96	
151	FTIR	4,50	0,400	2,13	0,98	
152	FTIR	4,35	0,250	1,33	0,61	
163	FTIR	3,80	-0,300	-1,60	-0,74	
166	FTIR	4,09	-0,010	-0,05	-0,02	
168	FTIR	3,40	-0,700	-3,73	-1,72	
239	FTIR	4,03	-0,070	-0,37	-0,17	
251	FTIR	4,39	0,290	1,55	0,71	
263	FTIR	3,20	-0,900	-4,80	-2,21	

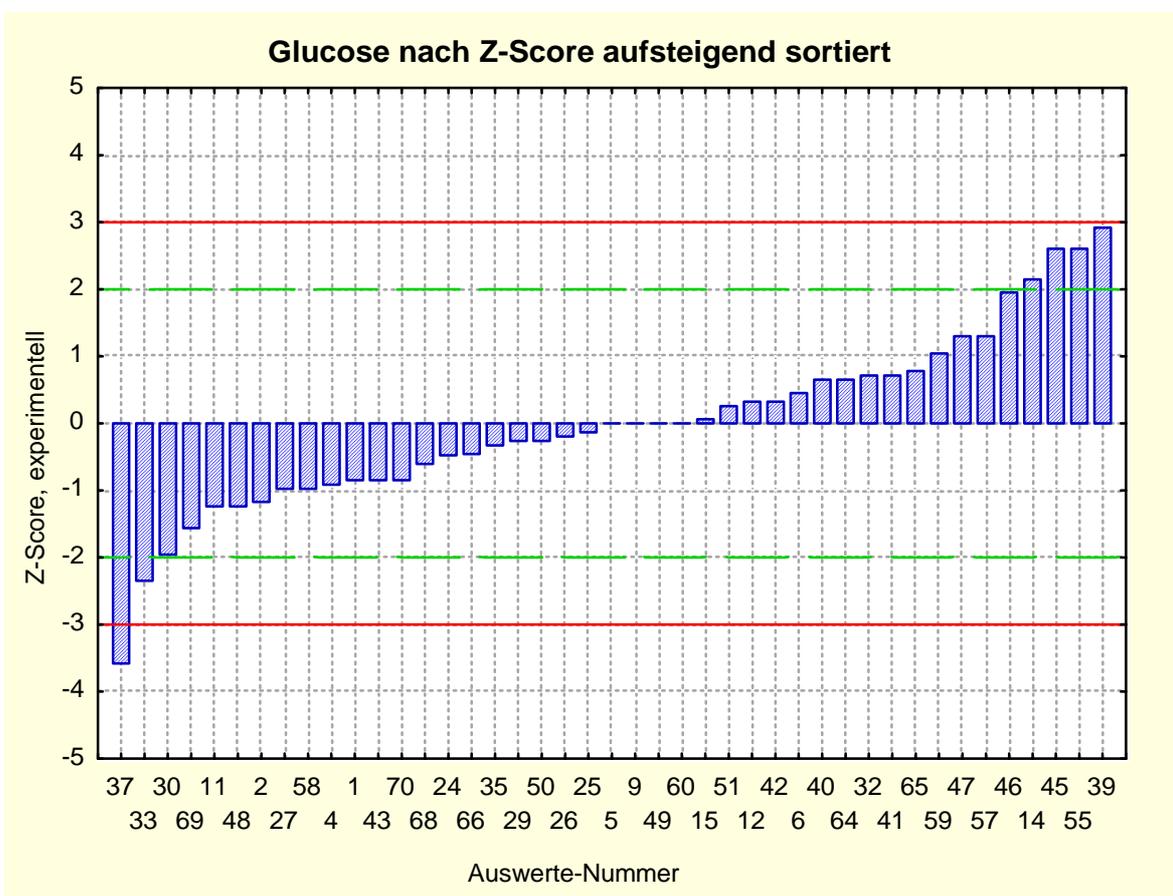
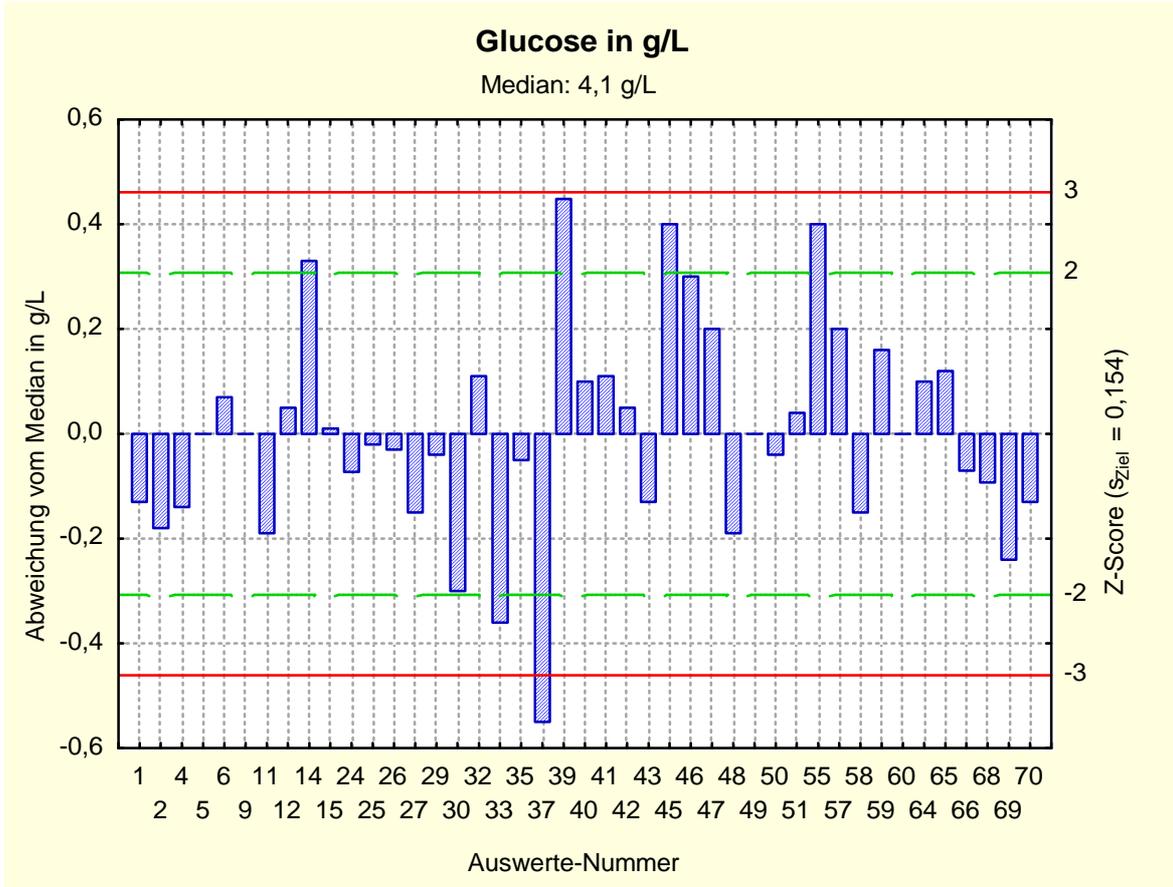
Die Z-Score der FTIR-Werte wurden mit der Zielstandardabweichung s_{expHerk} berechnet.

5.12.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glucose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	43
Minimalwert	3,55
Mittelwert	4,099
Median	4,100
Maximalwert	4,55
Standardabweichung (s_L)	0,202
Standardfehler des Mittelwertes	0,031
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,188
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp Herk.}}$)	0,154
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp FTIR}}$)	0,408
Horvat-Wert (s_L/s_H)	1,08
Quotient ($s_L/s_{\text{exp Herk.}}$)	1,32
Quotient ($s_L/s_{\text{exp FTIR}}$)	0,50

5.12.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	18	4,117	0,183
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiertes Verfahren	24	4,069	0,170
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 von Hand (n. Boehringer)	2	4,345	0,136
FTIR	herkömmliche Verfahren	44	4,104	0,192
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	4,133	0,398
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	3,910	



5.13 Fructose [g/L]

5.13.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	enzymat., autom.	10,24	-0,360	-0,86	-1,09	
2	enzymat., autom.	10,60	0,000	0,00	0,00	
3	FTIR	10,32	-0,280	-0,67	-0,59	
4	enzymat., autom.	10,32	-0,280	-0,67	-0,85	
5	HPLC	10,70	0,100	0,24	0,30	
6	HPLC	10,80	0,200	0,48	0,61	
7	NMR	10,14	-0,460	-1,09	-1,40	
8	FTIR	9,47	-1,130	-2,69	-2,39	
9	enzymat., autom.	10,60	0,000	0,00	0,00	
11	enzymat., autom.	10,43	-0,170	-0,40	-0,52	
12	HPLC	10,87	0,270	0,64	0,82	
14	enzymat. Hand	10,70	0,100	0,24	0,30	
15	enzymat., autom.	10,59	-0,010	-0,02	-0,03	
24	enzymat., autom.	10,54	-0,060	-0,14	-0,18	
25	enzymat., autom.	10,58	-0,020	-0,05	-0,06	
26	enzymat., autom.	10,58	-0,020	-0,05	-0,06	
27	HPLC	10,81	0,207	0,49	0,63	
30	enzymat., autom.	10,70	0,100	0,24	0,30	
32	HPLC	10,48	-0,120	-0,29	-0,36	
33	HPLC	10,43	-0,170	-0,40	-0,52	
35	enzymat., autom.	10,47	-0,130	-0,31	-0,40	
37	enzymat., autom.	10,06	-0,540	-1,28	-1,64	
39	HPLC	10,93	0,326	0,78	0,99	
40	HPLC	10,92	0,320	0,76	0,97	
41	enzymat., autom.	10,57	-0,030	-0,07	-0,09	
42	enzymat., autom.	10,56	-0,040	-0,10	-0,12	
43	HPLC	10,90	0,300	0,71	0,91	
45	HPLC	10,90	0,300	0,71	0,91	
46	enzymat., autom.	10,90	0,300	0,71	0,91	
47	enzymat., autom.	10,90	0,300	0,71	0,91	
48	enzymat., autom.	10,31	-0,290	-0,69	-0,88	
49	HPLC	10,60	0,000	0,00	0,00	
50	HPLC	11,08	0,480	1,14	1,46	
51	enzymat., autom.	10,53	-0,070	-0,17	-0,21	
52	FTIR	10,60	0,000	0,00	0,00	
55	enzymat., autom.	10,80	0,200	0,48	0,61	
57	HPLC	10,40	-0,200	-0,48	-0,61	
58	HPLC	10,74	0,140	0,33	0,43	
59	enzymat. Hand	11,16	0,560	1,33	1,70	
60	enzymat., autom.	10,50	-0,100	-0,24	-0,30	
64	HPLC	10,60	0,000	0,00	0,00	
65	HPLC	12,00	1,400	3,33	4,25	
66	enzymat., autom.	10,44	-0,163	-0,39	-0,50	
68	HPLC	10,55	-0,052	-0,12	-0,16	
69	HPLC	10,46	-0,140	-0,33	-0,43	
70	enzymat., autom.	10,70	0,100	0,24	0,30	
71	enzymat., autom.	350,00	339,400	807,52	1031,30	(*)
72	FTIR	9,20	-1,400	-3,33	-2,96	
103	FTIR	10,32	-0,280	-0,67	-0,59	
104	FTIR	9,30	-1,300	-3,09	-2,75	
105	FTIR	10,00	-0,600	-1,43	-1,27	
108	FTIR	10,40	-0,200	-0,48	-0,42	
113	FTIR	10,40	-0,200	-0,48	-0,42	
116	FTIR	10,25	-0,350	-0,83	-0,74	
125	FTIR	10,30	-0,300	-0,71	-0,63	
128	FTIR	10,60	0,000	0,00	0,00	
135	FTIR	10,94	0,340	0,81	0,72	
138	FTIR	10,50	-0,100	-0,24	-0,21	
139	FTIR	10,02	-0,580	-1,38	-1,23	
146	FTIR	10,30	-0,300	-0,71	-0,63	

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom Median ab und blieben unberücksichtigt.

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
148	FTIR	10,41	-0,190	-0,45	-0,40	
150	FTIR	11,12	0,520	1,24	1,10	
151	FTIR	10,70	0,100	0,24	0,21	
152	FTIR	10,55	-0,050	-0,12	-0,11	
163	FTIR	10,60	0,000	0,00	0,00	
166	FTIR	10,64	0,040	0,10	0,08	
168	FTIR	10,50	-0,100	-0,24	-0,21	
239	FTIR	10,63	0,030	0,07	0,06	
251	FTIR	10,73	0,130	0,31	0,27	
263	FTIR	10,50	-0,100	-0,24	-0,21	

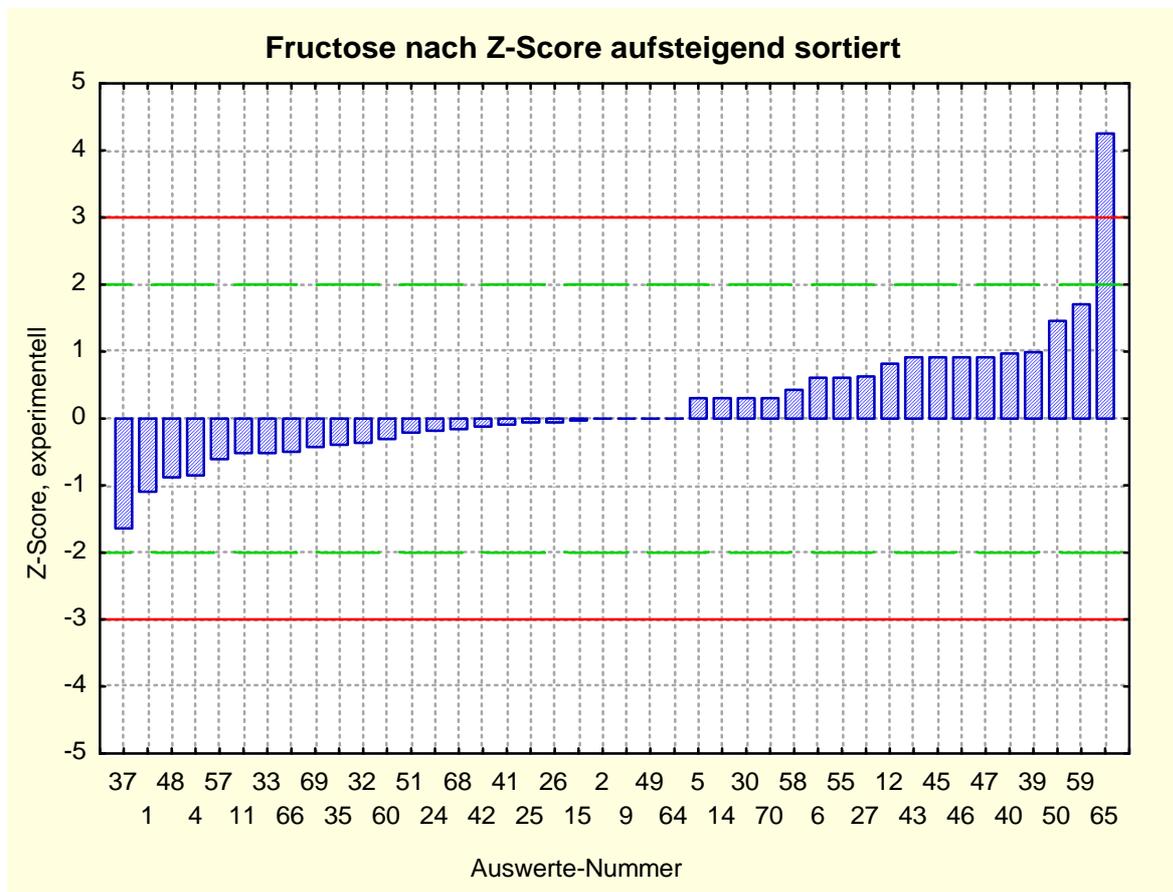
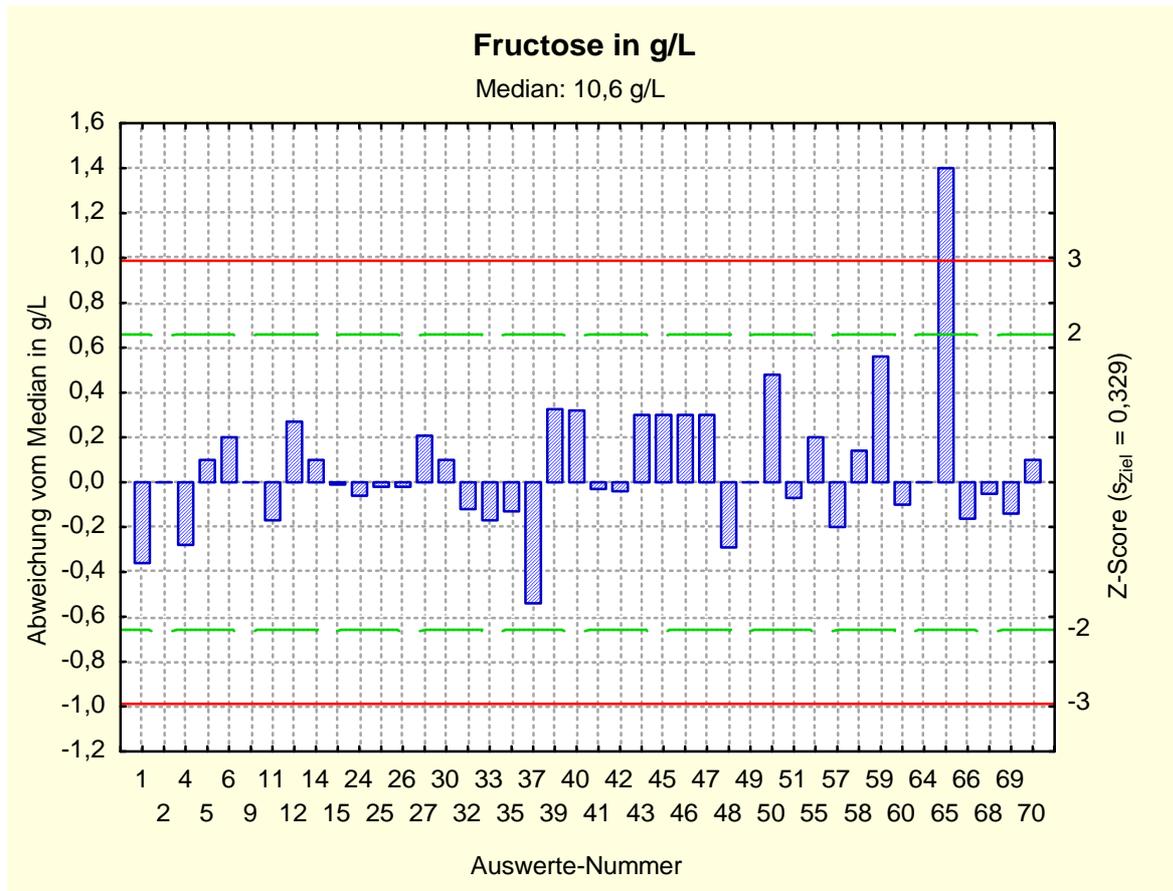
Die Z-Score der FTIR-Werte wurden mit der Zielstandardabweichung s_{experk} berechnet.

5.13.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Fructose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	42
Minimalwert	10,06
Mittelwert	10,665
Median	10,600
Maximalwert	12,00
Standardabweichung (s_L)	0,310
Standardfehler des Mittelwertes	0,048
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,420
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,329
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp FTIR}}$)	0,473
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,74
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	0,94
Quotient ($s_L/s_{\text{exp FTIR}}$)	0,65

5.13.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC enzymat. autom. enzymat. Hand	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	18	10,738	0,250
	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiertes Verfahren	23	10,563	0,214
	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 von Hand (n. Boehringer)	2	10,930	0,369
FTIR	herkömmliche Verfahren	43	10,652	0,246
NMR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	10,420	0,311
	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	10,140	



5.14 Glycerin [g/L]

5.14.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
3	FTIR	6,14	-0,320	1,16	-0,92	
5	HPLC	6,46	0,000	0,00		
6	HPLC	6,59	0,130	0,47		
7	NMR	6,29	-0,170	-0,62		
8	FTIR	6,10	-0,360	-1,30	-1,03	
9	HPLC	6,65	0,190	0,69		
12	HPLC	6,53	0,070	0,25		
25	enzymat. autom.	7,59	1,135	4,11		
27	HPLC	6,43	-0,030	-0,11		
29	enzymat. autom.	6,28	-0,180	-0,65		
32	HPLC	6,57	0,110	0,40		
33	HPLC	6,51	0,050	0,18		
39	HPLC	6,47	0,007	0,03		
40	HPLC	6,34	-0,120	-0,43		
45	HPLC	6,39	-0,070	-0,25		
48	enzymat. autom.	6,27	-0,190	-0,69		
49	HPLC	6,32	-0,140	-0,51		
50	HPLC	6,66	0,200	0,72		
51	enzymat. autom.	6,44	-0,020	-0,07		
52	FTIR	5,80	-0,660	-2,39	-1,90	
57	HPLC	6,29	-0,170	-0,62		
58	FTIR	6,40	-0,060	-0,22	-0,17	
64	HPLC	6,20	-0,260	-0,94		
68	HPLC	6,25	-0,215	-0,78		
70	enzymat. autom.	6,80	0,340	1,23		
71	enzymat. autom.	6,85	0,390	1,41		
103	FTIR	6,14	-0,320	-1,16	-0,92	
104	FTIR	6,30	-0,160	-0,58	-0,46	
105	FTIR	7,45	0,990	3,59	2,84	
108	FTIR	6,70	0,240	0,87	0,69	
113	FTIR	6,45	-0,010	-0,04	-0,03	
116	FTIR	6,63	0,170	0,62	0,49	
128	FTIR	6,25	-0,210	-0,76	-0,60	
138	FTIR	6,69	0,230	0,83	0,66	
139	FTIR	6,09	-0,370	-1,34	-1,06	
146	FTIR	5,69	-0,770	-2,79	-2,21	
148	FTIR	6,39	-0,070	-0,25	-0,20	
150	FTIR	6,98	0,520	1,88	1,49	
151	FTIR	6,50	0,040	0,14	0,11	
152	FTIR	5,80	-0,660	-2,39	-1,90	
163	FTIR	5,80	-0,660	-2,39	-1,90	
166	FTIR	6,18	-0,280	-1,01	-0,80	
168	FTIR	6,30	-0,160	-0,58	-0,46	
239	FTIR	6,02	-0,440	-1,59	-1,26	
263	FTIR	5,50	-0,960	-3,48	-2,76	

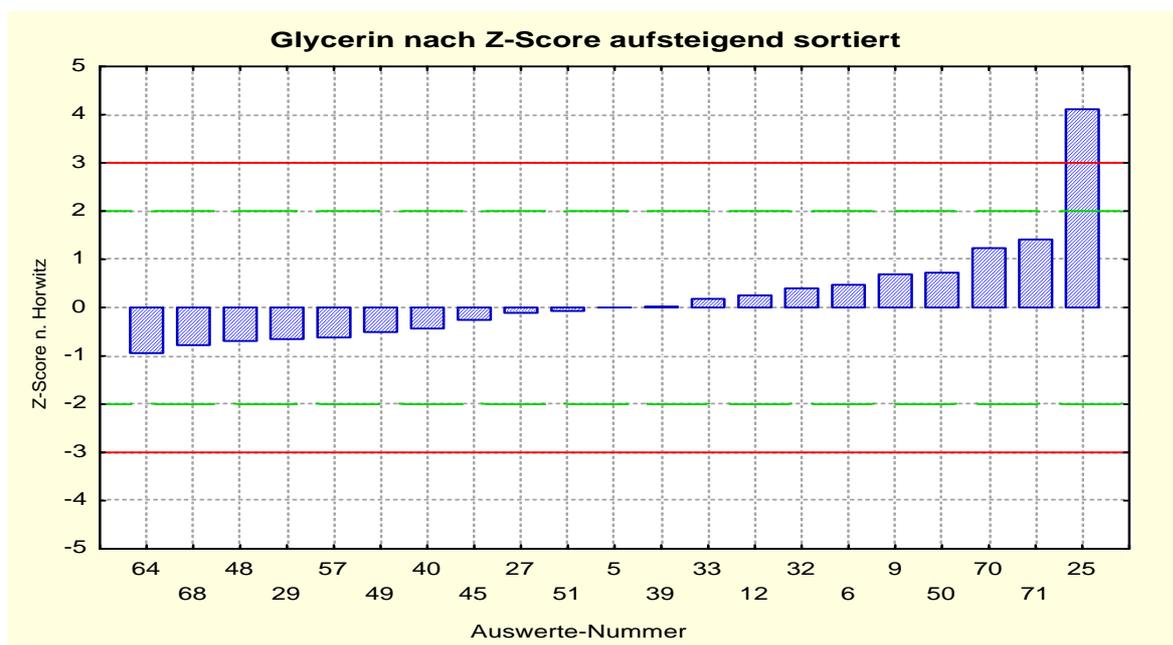
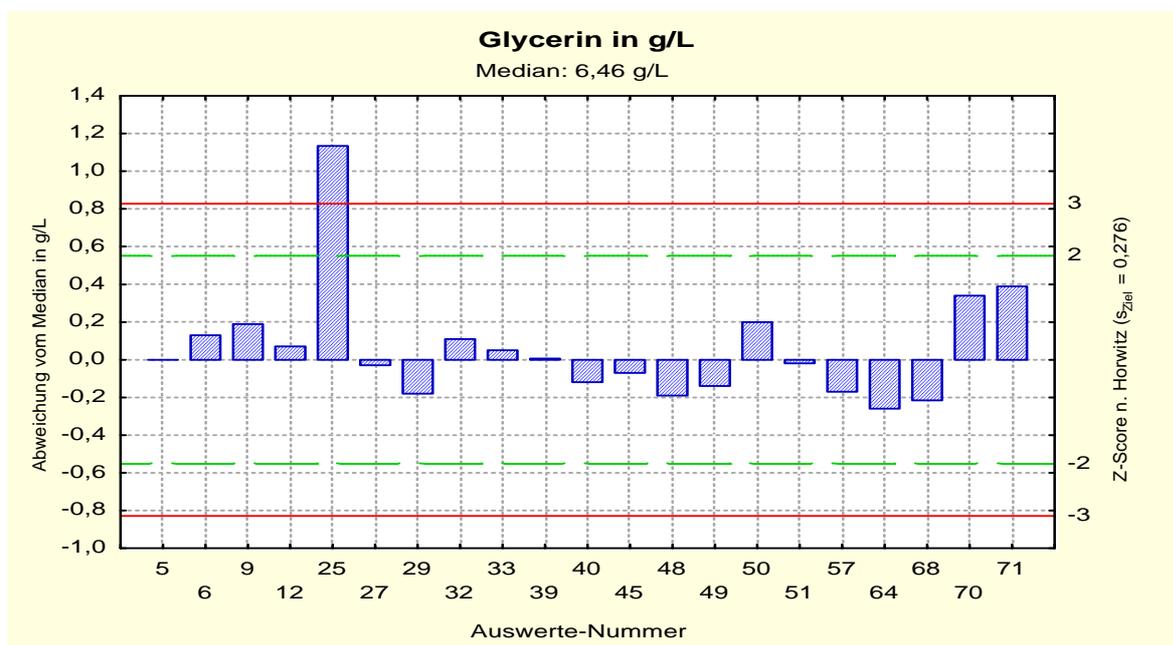
Die experimentellen Z-Score der FTIR-Werte wurden mit der Zielstandardabweichung S_{expFTIR} berechnet.

5.14.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	15	6,443	0,163
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	6	6,682	0,513
FTIR	herkömmliche Verfahren			
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	23	6,251	0,404
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	6,290	

5.14.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glycerin [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	21
Minimalwert	6,20
Mittelwert	6,518
Median	6,460
Maximalwert	7,59
Standardabweichung (s_L)	0,304
Standardfehler des Mittelwertes	0,066
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,276
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{expFTIR}$)	0,348
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,10
Quotient (s_L/s_{exp})	
Quotient ($s_L/s_{expFTIR}$)	0,87



5.15 pH-Wert

5.15.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score exper.	6 Hinweis
1	elektrom.	3,47	0,025	0,53	
2	elektrom.	3,64	0,195	4,10	
3	FTIR	3,48	0,035	0,71	
4	elektrom.	3,40	-0,045	-0,95	
5	elektrom.	3,30	-0,145	-3,05	
6	elektrom.	3,66	0,215	4,52	
7	elektrom.	3,42	-0,025	-0,53	
8	FTIR	3,19	-0,255	-5,36	(**)
9	elektrom.	3,48	0,035	0,74	
10	elektrom.	3,48	0,035	0,74	
11	elektrom.	3,47	0,025	0,53	
12	elektrom.	3,36	-0,085	-1,79	
13	elektrom.	3,41	-0,035	-0,74	
14	elektrom.	3,25	-0,195	-4,10	
16	elektrom.	3,47	0,025	0,53	
20	elektrom.	3,45	0,005	0,11	
21	elektrom.	3,48	0,035	0,74	
22	elektrom.	3,44	-0,005	-0,11	
23	elektrom.	3,51	0,065	1,37	
24	elektrom.	3,46	0,015	0,32	
25	elektrom.	3,47	0,025	0,53	
26	elektrom.	3,42	-0,025	-0,53	
27	elektrom.	3,37	-0,075	-1,58	
28	elektrom.	3,44	-0,005	-0,11	
29	elektrom.	3,58	0,135	2,84	
30	elektrom.	3,40	-0,045	-0,95	
31	elektrom.	3,42	-0,025	-0,53	
32	elektrom.	3,43	-0,015	-0,32	
33	elektrom.	3,43	-0,015	-0,32	
34	elektrom.	3,45	0,005	0,11	
35	elektrom.	3,52	0,075	1,58	
36	elektrom.	3,48	0,035	0,74	
37	elektrom.	3,37	-0,075	-1,58	
38	elektrom.	3,45	0,005	0,11	
39	elektrom.	3,34	-0,105	-2,21	
40	elektrom.	3,39	-0,055	-1,16	
41	elektrom.	3,33	-0,115	-2,42	
42	elektrom.	3,35	-0,095	-2,00	
43	elektrom.	3,30	-0,145	-3,05	
44	elektrom.	3,51	0,065	1,37	
45	elektrom.	3,36	-0,085	-1,79	
46	elektrom.	3,41	-0,035	-0,74	
47	elektrom.	3,43	-0,015	-0,32	
48	elektrom.	3,45	0,005	0,11	
49	elektrom.	3,57	0,125	2,63	
50	elektrom.	3,53	0,085	1,79	
51	elektrom.	3,45	0,005	0,11	
52	FTIR	3,35	-0,095	-1,93	
53	FTIR	3,48	0,035	0,71	
55	elektrom.	3,41	-0,035	-0,74	
56	elektrom.	3,54	0,095	2,00	
57	elektrom.	3,51	0,065	1,37	
58	elektrom.	3,46	0,015	0,32	
59	elektrom.	3,45	0,005	0,11	
60	elektrom.	3,49	0,045	0,95	
61	elektrom.	3,44	-0,005	-0,11	
62	elektrom.	3,25	-0,195	-4,10	
65	elektrom.	3,28	-0,165	-3,47	
68	elektrom.	3,57	0,125	2,63	
70	elektrom.	3,43	-0,015	-0,32	
72	FTIR	3,42	-0,025	-0,51	

Fortsetzung: Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score exper.	6 Hinweis
103	FTIR	3,48	0,035	0,71	
104	FTIR	3,48	0,040	0,81	
105	FTIR	3,32	-0,125	-2,54	
108	FTIR	3,37	-0,075	-1,52	
110	FTIR	3,46	0,015	0,30	
113	FTIR	3,46	0,020	0,41	
116	FTIR	3,44	-0,000	-0,00	
125	FTIR	3,40	-0,045	-0,91	
128	FTIR	3,44	-0,000	-0,00	
135	FTIR	3,48	0,035	0,71	
138	FTIR	3,41	-0,035	-0,71	
139	FTIR	3,47	0,025	0,51	
146	FTIR	3,42	-0,025	-0,51	
148	FTIR	3,45	0,005	0,10	
150	FTIR	3,45	0,005	0,10	
151	FTIR	3,42	-0,025	-0,51	
152	FTIR	3,36	-0,090	-1,83	
163	FTIR	3,45	0,005	0,10	
166	FTIR	3,42	-0,025	-0,51	
168	FTIR	3,35	-0,095	-1,93	
239	FTIR	3,42	-0,025	-0,51	
263	FTIR	3,44	-0,005	-0,10	

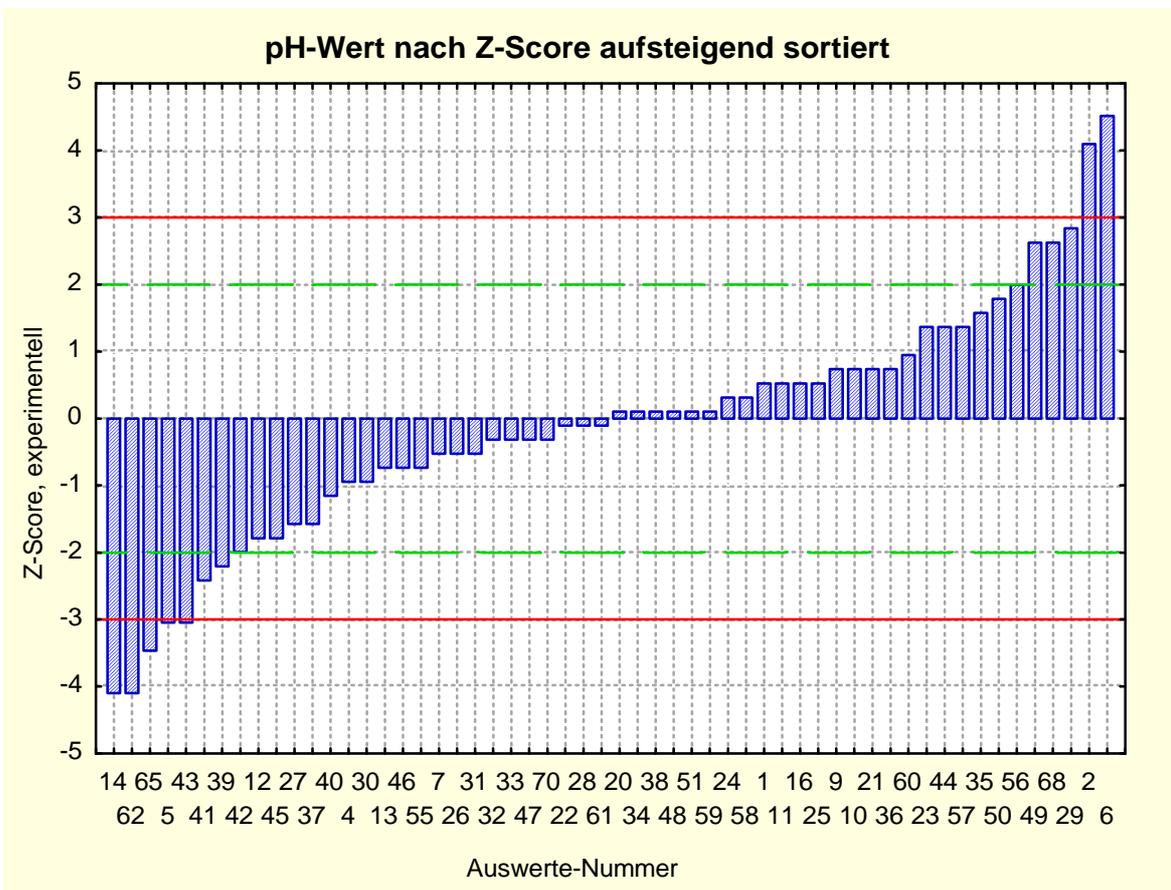
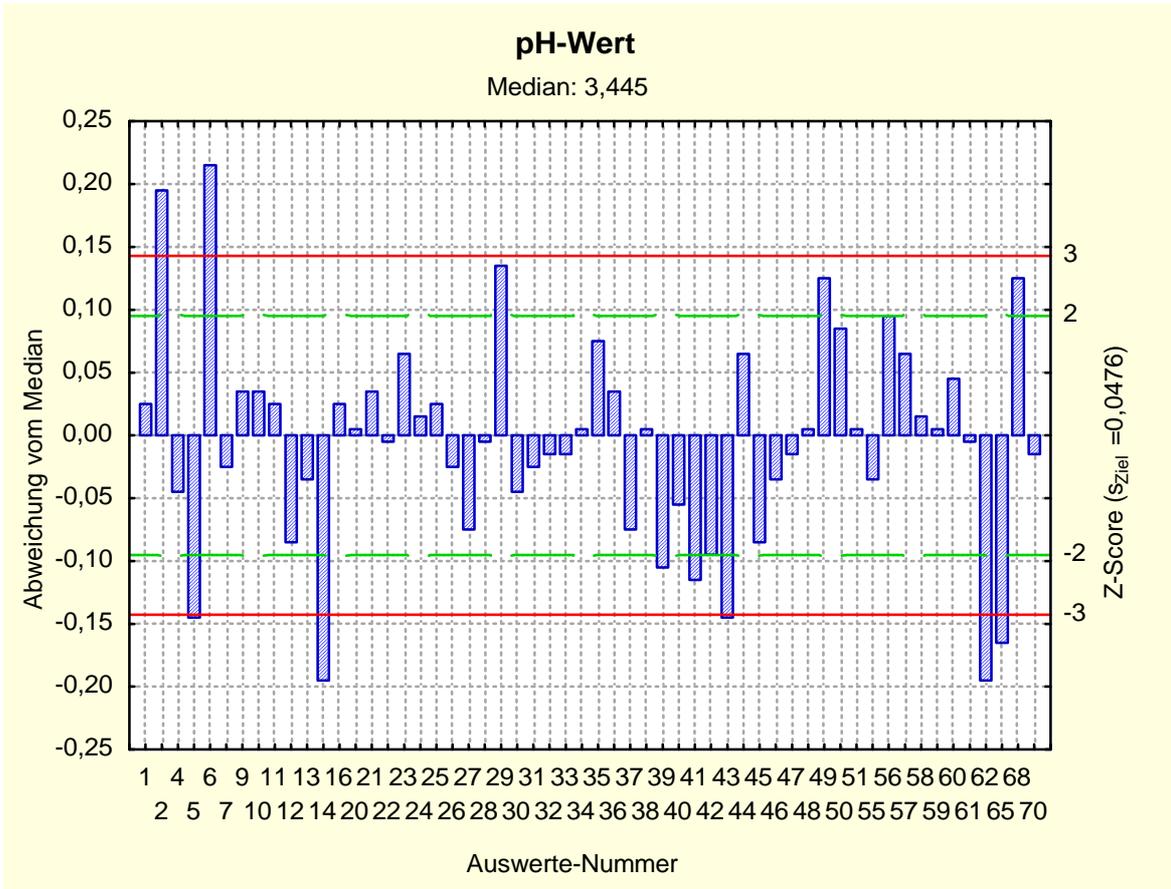
Mit (**) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom herkömml. Median ab.
Die Z-Score der FTIR-Werte wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{exp FTIR}}$ berechnet.

5.15.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für pH-Wert	alle Daten
Gültige Werte	56
Minimalwert	3,25
Mittelwert	3,440
Median	3,445
Maximalwert	3,66
Standardabweichung (s_L)	0,0847
Standardfehler des Mittelwertes	0,0113
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,0476
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp FTIR}}$)	0,0493
Horrat-Wert (s_L/s_H)	
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,78
Quotient ($s_L/s_{\text{exp FTIR}}$)	1,72

5.15.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
elektrom. FTIR	elektrometrisch	56	3,440	0,074
	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie	27	3,427	0,052



5.16 Weinsäure [g/L]

5.16.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	8 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	phot.autom.	1,84	0,190	2,19		
2	phot.autom.	1,76	0,110	1,27		
3	FTIR	2,05	0,430	5,05	1,89	
4	phot.autom.	1,38	-0,270	-3,12		
5	FTIR	2,10	0,480	5,63	2,11	
7	NMR	1,64	-0,010	-0,12		
8	FTIR	2,63	0,980	11,32		(*)
9	phot.autom.	1,50	-0,150	-1,73		
11	phot.autom.	1,61	-0,040	-0,46		
12	HPLC	1,66	0,010	0,12		
13	photometr.	1,18	-0,470	-5,43		(**)
14	photometr.	2,52	0,870	10,05		(*)
23	photometr.	1,19	-0,460	-5,31		(**)
25	phot.autom.	1,03	-0,620	-7,16		(**)
26	phot.autom.	1,61	-0,040	-0,46		
27	HPLC	1,65	0,000	0,00		
29	phot.autom.	1,54	-0,110	-1,27		
32	HPLC	1,89	0,240	2,77		
33	HPLC	1,71	0,060	0,69		
35	photometr.	1,38	-0,274	-3,17		
37	phot.autom.	1,29	-0,360	-4,16		
39	HPLC	1,62	-0,030	-0,35		
41	phot.autom.	1,50	-0,150	-1,73		
42	phot.autom.	1,69	0,040	0,46		
43	HPLC	1,75	0,100	1,16		
45	photometr.	1,50	-0,150	-1,73		
46	phot.autom.	1,42	-0,230	-2,66		
47	phot.autom.	1,80	0,150	1,73		
48	phot.autom.	1,71	0,060	0,69		
49	HPLC	2,00	0,350	4,04		
50	HPLC	1,94	0,290	3,35		
51	phot.autom.	1,68	0,030	0,35		
52	FTIR	1,50	-0,120	-0,53		
53	FTIR	1,33	-0,320	-3,70		
57	GC-FID	1,92	0,270	3,12		
58	HPLC	1,84	0,190	2,19		
59	photometr.	1,75	0,100	1,16		
60	phot.autom.	1,36	-0,290	-3,35		
61	phot.autom.	1,75	0,100	1,16		
66	phot.autom.	1,56	-0,090	-1,04		
68	FTIR	1,97	0,350	4,11	1,54	
70	HPLC	1,61	-0,040	-0,46		
71	phot.autom.	1,50	-0,150	-1,73		
72	FTIR	1,60	-0,020	-0,23	-0,09	
103	FTIR	2,04	0,425	4,99	1,87	
104	FTIR	1,45	-0,170	-1,99	-0,75	
105	FTIR	2,13	0,510	5,98	2,25	
108	FTIR	1,78	0,160	1,88	0,70	
110	FTIR	1,24	-0,380	-4,46	-1,67	
113	FTIR	1,30	-0,320	-3,75	-1,41	
116	FTIR	1,28	-0,340	-3,99	-1,50	
128	FTIR	1,80	0,180	2,11	0,79	
135	FTIR	1,27	-0,350	-4,11	-1,54	
138	FTIR	1,60	-0,020	-0,23	-0,09	
139	FTIR	1,58	-0,040	-0,47	-0,18	
146	FTIR	1,74	0,120	1,41	0,53	
148	FTIR	1,57	-0,050	-0,59	-0,22	
150	FTIR	2,18	0,560	6,57	2,47	

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom Median ab und blieben unberücksichtigt.
 Mit (**) gekennzeichnete herkömmliche Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.
 Die Z-Score der FTIR-Werte wurden mit der Zielstandardabweichung s_{expFTIR} berechnet.

Fortsetzung: Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	8 Z-Score exper.	7 Hinweis
151	FTIR	1,76	0,140	1,64	0,62	
152	FTIR	1,50	-0,120	-1,41	-0,53	
163	FTIR	1,70	0,080	0,94	0,35	
166	FTIR	1,62	0,000	0,00	0,00	
168	FTIR	1,97	0,350	4,11	1,54	
239	FTIR	1,69	0,070	0,82	0,31	
263	FTIR	1,80	0,180	2,11	0,79	

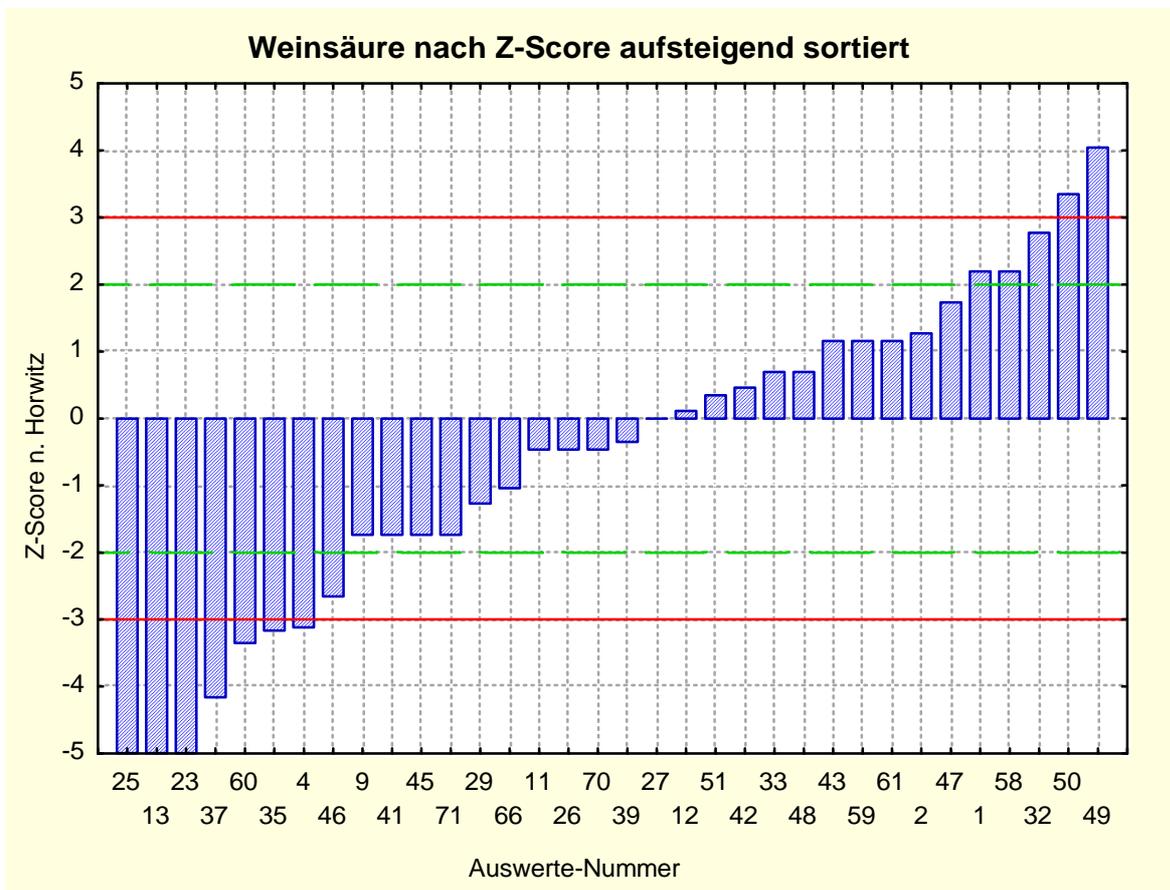
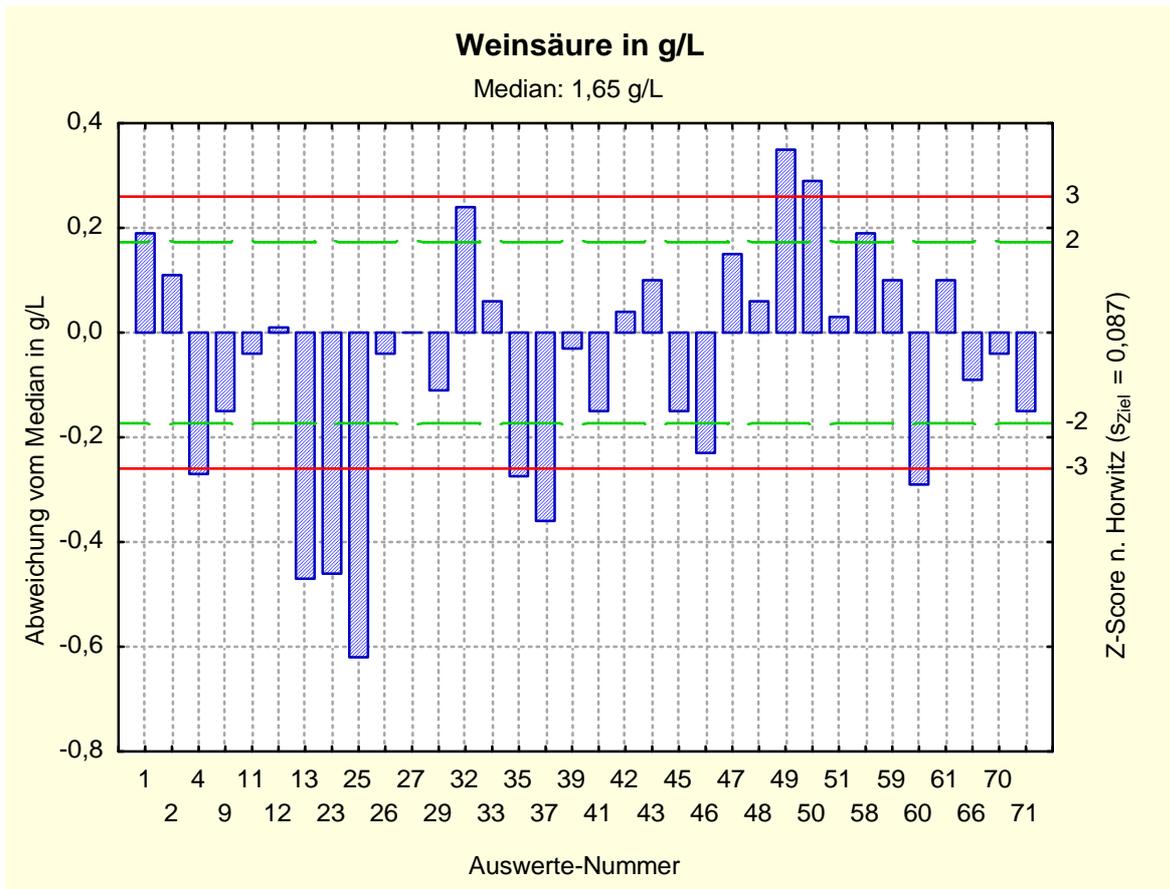
Die Z-Score der FTIR-Werte wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{expFTIR}$ berechnet.

5.16.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Weinsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	34	31
Minimalwert	1,03	1,29
Mittelwert	1,594	1,639
Median	1,615	1,650
Maximalwert	2,00	2,00
Standardabweichung (s_L)	0,224	0,177
Standardfehler des Mittelwertes	0,038	0,032
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,085	0,087
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp FTIR}$)	0,227	0,227
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,63	2,04
Quotient (s_L/s_{exp})		
Quotient ($s_L/s_{exp FTIR}$)	1,19	0,94

5.16.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	10	1,767	0,160
photometr.	photometrisch nach Rebelein	6	1,529	0,435
phot. aut.	photometrisch, automatisiert	19	1,567	0,194
	herkömmliche Verfahren	35	1,615	0,229
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	1,706	0,332
NMR	1H -Kernresonanzspektroskopie	1	1,640	
GC-FID	Gaschromatographie im FI-Detektor	1	1,920	



5.17 Gesamte Äpfelsäure [g/L]

5.17.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
3	FTIR	4,24	-0,070	-0,36	-0,32	
5	FTIR	3,70	-0,610	-3,12	-2,80	
7	HPLC	3,80	-0,510	-2,61	-4,00	
8	FTIR	4,60	0,290	1,48	1,33	
9	HPLC	4,31	0,000	0,00	0,00	
12	HPLC	4,52	0,210	1,07	1,65	
27	HPLC	4,24	-0,070	-0,36	-0,55	
32	HPLC	4,94	0,630	3,22	4,95	
33	HPLC	4,21	-0,100	-0,51	-0,79	
39	HPLC	4,68	0,370	1,89	2,90	
43	HPLC	4,66	0,350	1,79	2,75	
48	HPLC	3,92	-0,390	-1,99	-3,06	
49	HPLC	5,30	0,990	5,06	7,77	
50	HPLC	4,79	0,480	2,45	3,77	
52	FTIR	4,40	0,090	0,46	0,41	
53	FTIR	3,81	-0,500	-2,56	-2,29	
57	GC-FID	4,73	0,420	2,15	3,30	
58	HPLC	4,25	-0,059	-0,30	-0,46	
70	HPLC	4,31	0,000	0,00	0,00	
72	FTIR	4,40	0,090	0,46	0,41	
103	FTIR	4,24	-0,070	-0,36	-0,32	
104	FTIR	4,30	-0,010	-0,05	-0,05	
105	FTIR	3,65	-0,660	-3,37	-3,03	
108	FTIR	4,20	-0,110	-0,56	-0,50	
110	FTIR	5,11	0,800	4,09	3,67	
113	FTIR	4,35	0,040	0,20	0,18	
116	FTIR	4,38	0,075	0,38	0,34	
125	FTIR	4,30	-0,010	-0,05	-0,05	
128	FTIR	3,55	-0,760	-3,88	-3,49	
135	FTIR	3,99	-0,320	-1,64	-1,47	
138	FTIR	4,40	0,090	0,46	0,41	
139	FTIR	4,34	0,030	0,15	0,14	
146	FTIR	3,87	-0,440	-2,25	-2,02	
148	FTIR	4,28	-0,030	-0,15	-0,14	
150	FTIR	3,84	-0,470	-2,40	-2,16	
151	FTIR	4,75	0,440	2,25	2,02	
152	FTIR	4,35	0,040	0,20	0,18	
163	FTIR	4,50	0,190	0,97	0,87	
166	FTIR	4,23	-0,080	-0,41	-0,37	
168	FTIR	5,07	0,760	3,88	3,49	
239	FTIR	4,17	-0,140	-0,72	-0,64	
263	FTIR	4,20	-0,110	-0,56	-0,50	

(**)

Mit (**) gekennzeichnete herkömmliche Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt. Die Z-Score der FTIR-Werte wurden mit der Zielstandardabweichung s_{expFTIR} berechnet.

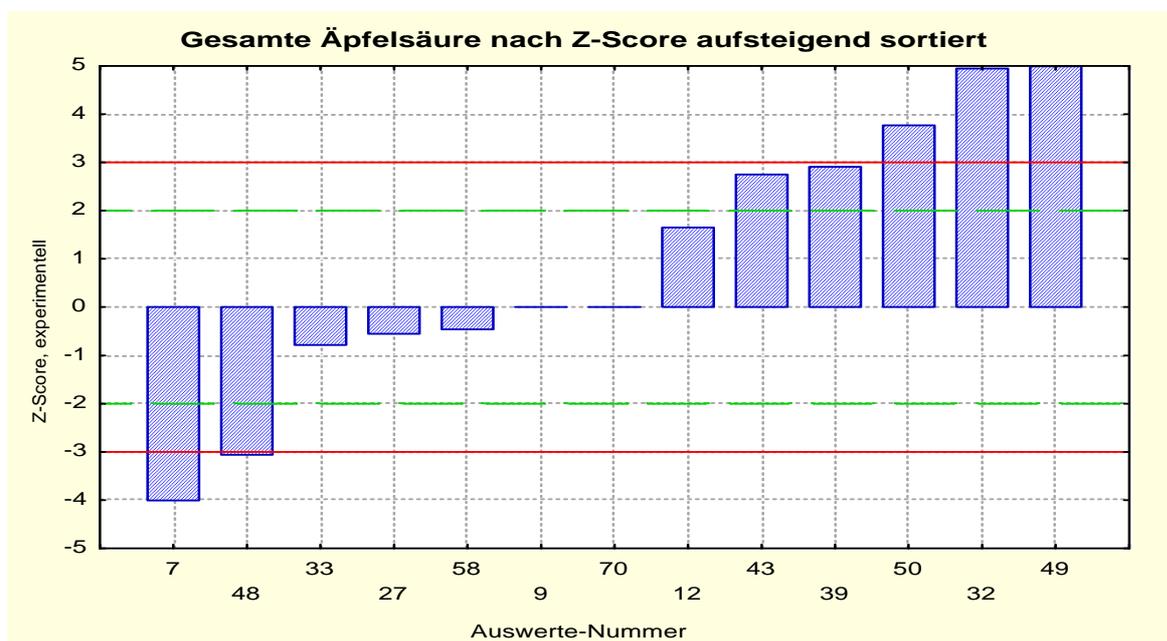
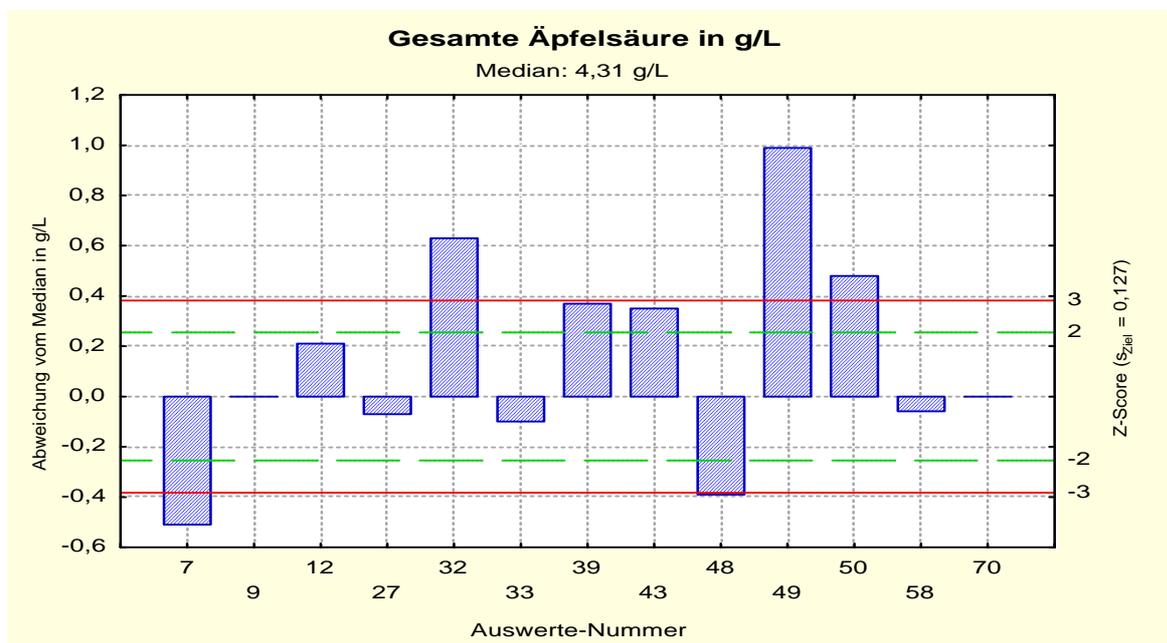
Hinweis: Zur Gültigkeit der Z-Score siehe Begründung im Abschnitt 4.7 .

5.17.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	13	4,440	0,433
GC-FID	Gaschromatographie im FI-Detektor	1	4,730	
	herkömmliche Verfahren	14	4,463	0,421
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	4,249	0,326

5.17.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Äpfelsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	13	12
Minimalwert	3,80	3,80
Mittelwert	4,456	4,386
Median	4,310	4,310
Maximalwert	5,30	4,94
Standardabweichung (s_L)	0,415	0,343
Standardfehler des Mittelwertes	0,115	0,099
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,196	0,196
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,127	0,127
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ FTIR}$)	0,218	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,12	1,75
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	3,26	2,69
Quotient ($s_L/s_{exp\ FTIR}$)	1,90	1,57



5.18 L-Äpfelsäure [g/L]

5.18.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	enz.(L-), autom.	4,15	-0,160	-0,82	-1,26	
4	enz.(L-), autom.	4,22	-0,090	-0,46	-0,71	
9	enz.(L-), autom.	4,14	-0,170	-0,87	-1,33	
11	enz.(L-), autom.	3,65	-0,660	-3,37	-5,18	(**)
13	enz.(L-) Hand	4,13	-0,185	-0,95	-1,45	
14	enz.(L-) Hand	4,82	0,510	2,61	4,00	
23	enz.(L-) Hand	3,34	-0,970	-4,96	-7,62	(**)
25	enz.(L-), autom.	4,32	0,010	0,05	0,08	
26	enz.(L-), autom.	4,25	-0,060	-0,31	-0,47	
29	enz.(L-), autom.	4,45	0,140	0,72	1,10	
35	enz.(L-), autom.	4,36	0,050	0,26	0,39	
37	enz.(L-), autom.	4,34	0,030	0,15	0,24	
39	enz.(L-), autom.	4,48	0,170	0,87	1,33	
41	enz.(L-), autom.	4,41	0,100	0,51	0,79	
42	enz.(L-), autom.	4,44	0,130	0,66	1,02	
46	enz.(L-), autom.	4,96	0,650	3,32	5,10	(**)
47	enz.(L-), autom.	4,50	0,190	0,97	1,49	
48	enz.(L-), autom.	4,55	0,240	1,23	1,88	
51	enz.(L-), autom.	4,10	-0,210	-1,07	-1,65	
60	enz.(L-), autom.	4,03	-0,280	-1,43	-2,20	
61	enz.(L-), autom.	4,50	0,190	0,97	1,49	
66	enz.(L-), autom.	4,29	-0,025	-0,13	-0,20	
68	enz.(L-), autom.	4,25	-0,060	-0,31	-0,47	
70	enz.(L-), autom.	4,30	-0,010	-0,05	-0,08	
71	enz.(L-), autom.	4,25	-0,060	-0,31	-0,47	

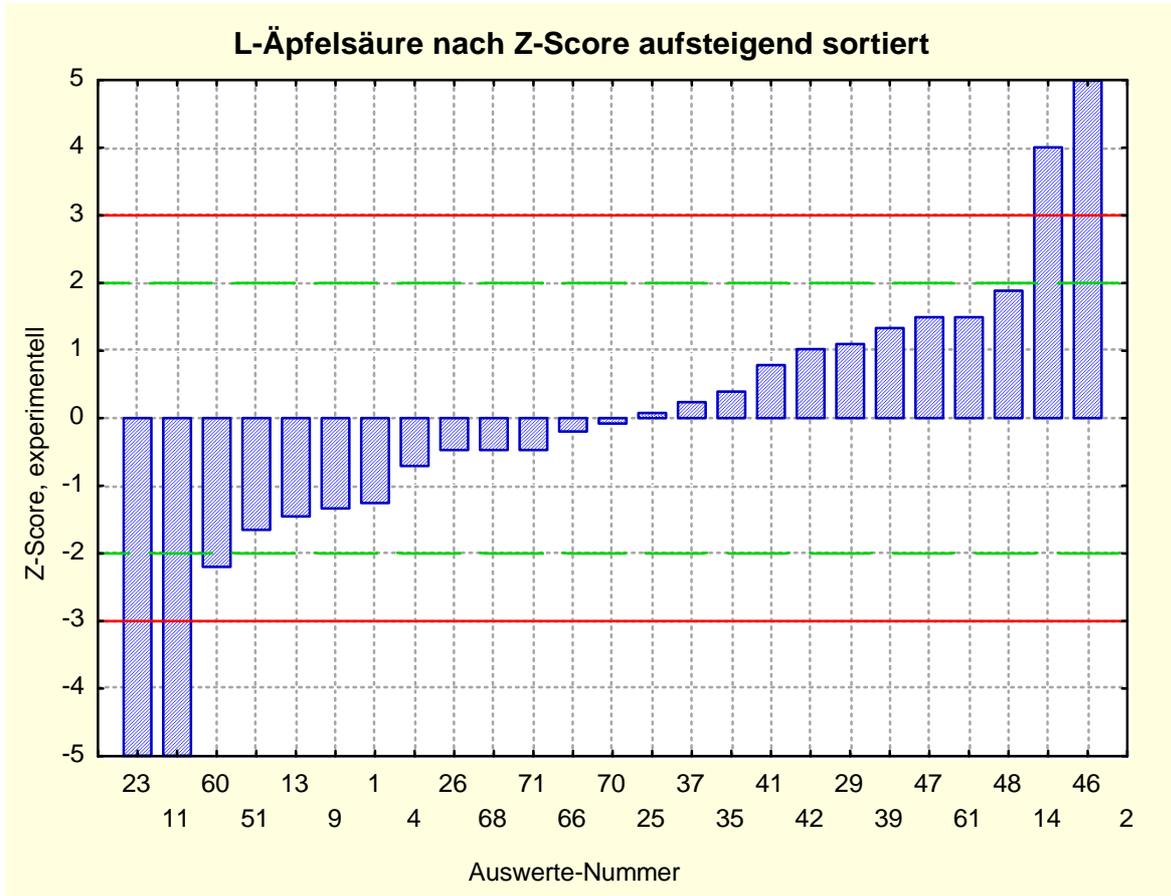
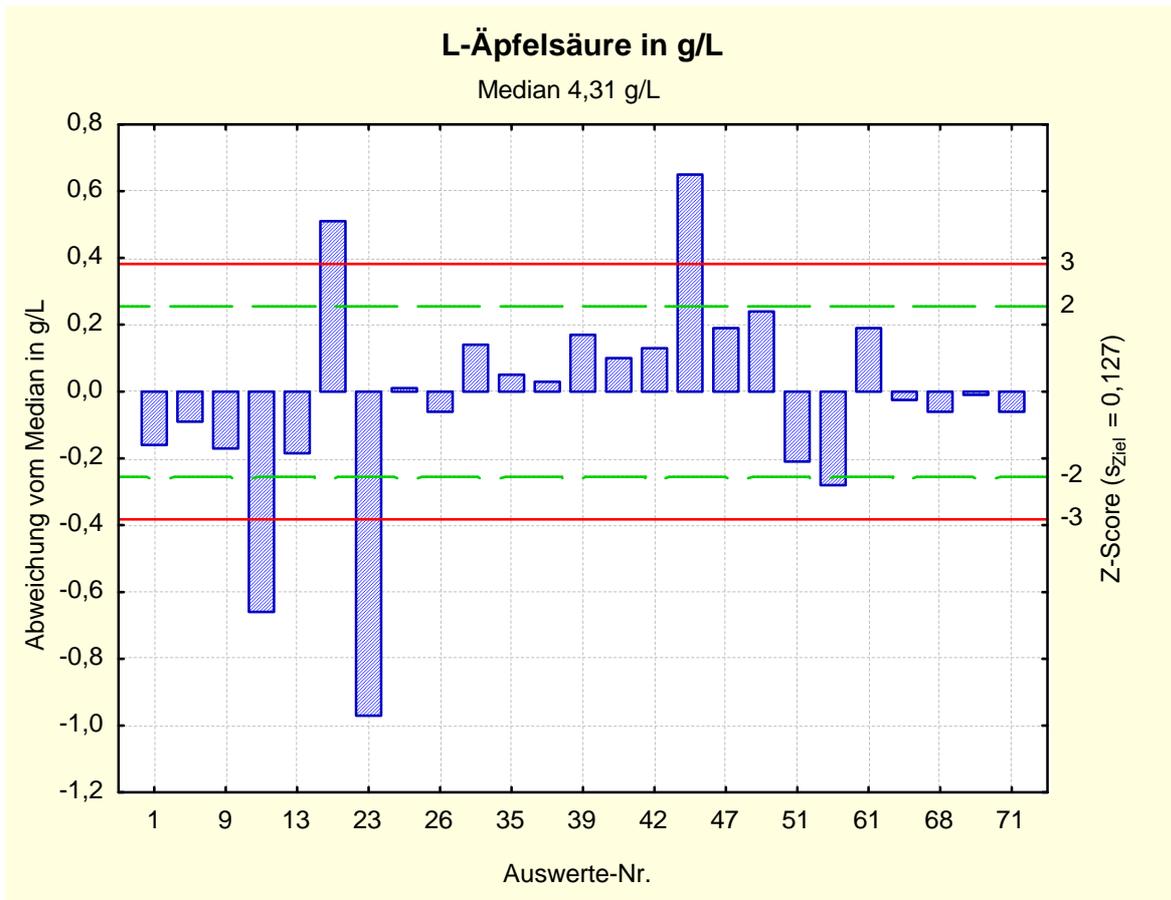
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

5.18.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Äpfelsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	25	22
Minimalwert	3,34	4,03
Mittelwert	4,289	4,330
Median	4,300	4,310
Maximalwert	4,96	4,82
Standardabweichung (s_L)	0,322	0,181
Standardfehler des Mittelwertes	0,064	0,039
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,195	0,196
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,127	0,127
Horvat-Wert (s_L/s_H)	1,65	0,93
Quotient (s_L/s_{exp})	2,53	1,42

5.18.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-), autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	22	4,317	0,184
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form n. Boehringer	3	4,095	0,840
	alle Verfahren	25	4,307	0,213



5.19 Gesamte Milchsäure [g/L]
5.19.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
3	FTIR	0,260	0,1100			
5	FTIR	0,400	0,2500			
7	NMR	0,180	0,0300	2,66		
8	FTIR	nn				
9	HPLC	0,200	0,0500	4,43		
12	HPLC	0,243	0,0930	8,24		(*)
25	enzymat. autom.	0,146	-0,0040	-0,35		
26	enzymat. autom.	0,163	0,0130	1,15		
27	HPLC	0,140	-0,0100	-0,89		
32	HPLC	0,150	0,0000	0,00		
33	HPLC	<0,2				
39	HPLC	n.n.				
41	enzymat. autom.	0,150	0,0000	0,00		
43	HPLC	0,120	-0,0300	-2,66		
48	HPLC	0,144	-0,0060	-0,53		
49	HPLC	0,100	-0,0500	-4,43		
50	HPLC	0,040	-0,1100	-9,74		(*)
52	FTIR	0,000	-0,1500			
53	FTIR	0,120	-0,0300			
57	HPLC	0,300	0,1500	13,29		(*)
58	HPLC	0,157	0,0070	0,62		
70	enzymat. autom.	0,175	0,0250	2,21		
71	enzymat. Hand	0,030	-0,1200	-10,63		(*)
72	FTIR	0,150	0,0000			
103	FTIR	0,260	0,1100			
104	FTIR	-0,200	-0,3500			
105	FTIR	0,450	0,3000			
108	FTIR	nn				
110	FTIR	0,100	-0,0500			
113	FTIR	0,000	-0,1500			
116	FTIR	0,270	0,1200			
125	FTIR	0,200	0,0500			
128	FTIR	0,300	0,1500			
135	FTIR	0,070	-0,0800			
138	FTIR	0,200	0,0500			
139	FTIR	0,190	0,0400			
146	FTIR	0,200	0,0500			
148	FTIR	0,020	-0,1300			
150	FTIR	0,030	-0,1200			
151	FTIR	0,060	-0,0900			
152	FTIR	0,100	-0,0500			
163	FTIR	-0,200	-0,3500			
166	FTIR	0,070	-0,0800			
168	FTIR	0,380	0,2300			
239	FTIR	0,250	0,1000			
263	FTIR	0,000	-0,1500			

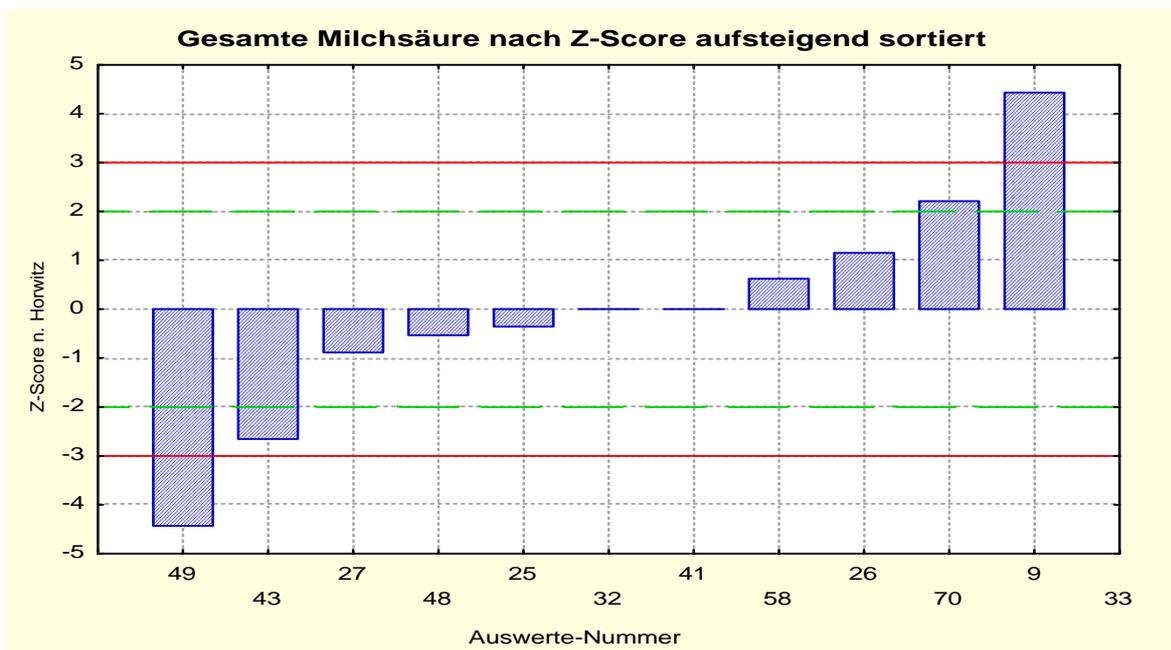
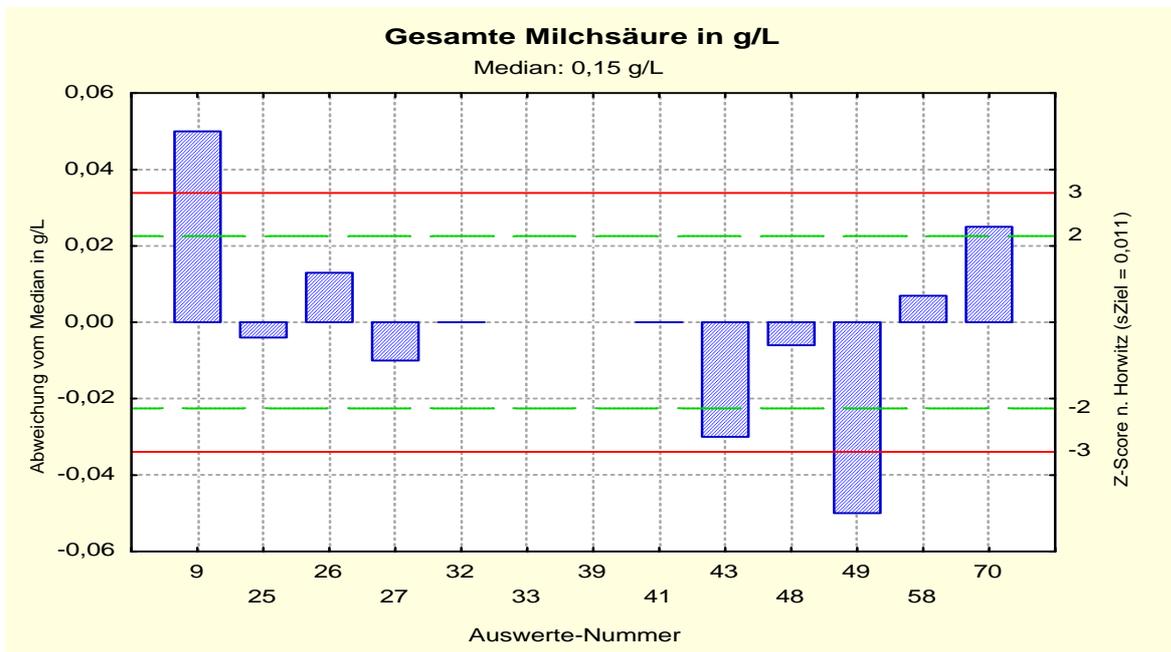
Die Z-Score der FTIR-Werte wurden nicht berechnet, da der Gehalt die untere Grenze des Anwendungsbereiches der Methode unterschreitet.

5.19.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	10	0,155	0,070
enzymat. autom.	D- und L-Milchsäure, enzymatisch, automatisiert	4	0,159	0,015
enzymat. Hand	D- und L-Milchsäure, enzymatisch (Summe)	1	0,030	
	herkömmliche Verfahren	15	0,150	0,060
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	0,147	0,157
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	0,180	

5.19.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Milchsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	11
Minimalwert	0,100
Mittelwert	0,1495
Median	0,1500
Maximalwert	0,200
Standardabweichung (s_L)	0,026
Standardfehler des Mittelwertes	0,008
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,011
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp FTIR}$)	0,209
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,33
Quotient (s_L/s_{exp})	
Quotient ($s_L/s_{exp FTIR}$)	



5.20 L-Milchsäure [g/L]

5.20.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	enz.(L-) autom.	0,020	0,0030	1,69	0,16	
4	enz.(L-) autom.	0,010	-0,0070	-3,94	-0,38	
8	FTIR	nn				
9	enz.(L-) autom.	0,020	0,0030	1,69	0,16	
11	enz.(L-) autom.	0,020	0,0030	1,69	0,16	
13	enz.(L-) Hand	0,017	0,0000	0,00	0,00	
25	enz.(L-) autom.	0,018	0,0010	0,56	0,05	
26	enz.(L-) autom.	0,029	0,0120	6,76	0,65	
29	enz.(L-) autom.	0,010	-0,0070	-3,94	-0,38	
35	enz.(L-) autom.	0,010	-0,0070	-3,94	-0,38	
37	enz.(L-) autom.	0,017	0,0000	0,00	0,00	
39	enz.(L-) autom.	n.n.				
41	enz.(L-) autom.	0,010	-0,0070	-3,94	-0,38	
42	enz.(L-) autom.	0,040	0,0230	12,95	1,25	
46	enz.(L-) autom.	0,000	-0,0170	-9,57	-0,93	(***)
47	enz.(L-) autom.	0,000	-0,0170	-9,57	-0,93	(***)
48	enz.(L-) autom.	<0,02				
51	enz.(L-) autom.	0,015	-0,0020	-1,13	-0,11	
58	enz.(L-) autom.	0,144	0,1270	71,52	6,92	(*)
60	enz.(L-) autom.	0,010	-0,0070	-3,94	-0,38	
61	enz.(L-) autom.	0,020	0,0030	1,69	0,16	
68	enz.(L-) autom.	0,290	0,2730	153,74	14,87	(*)
70	enz.(L-) autom.	0,017	0,0000	0,00	0,00	
71	enz.(L-) autom.	0,030	0,0130	7,32	0,71	
108	FTIR	nn				

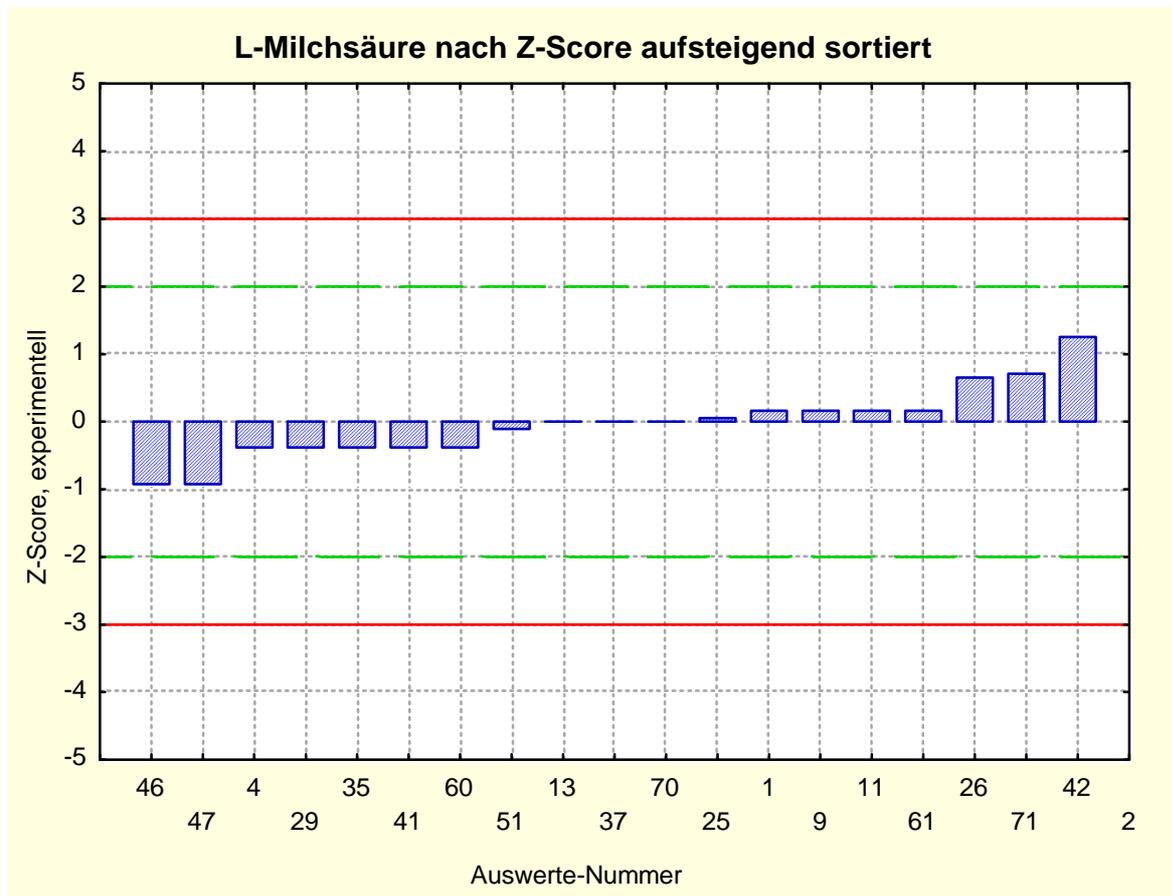
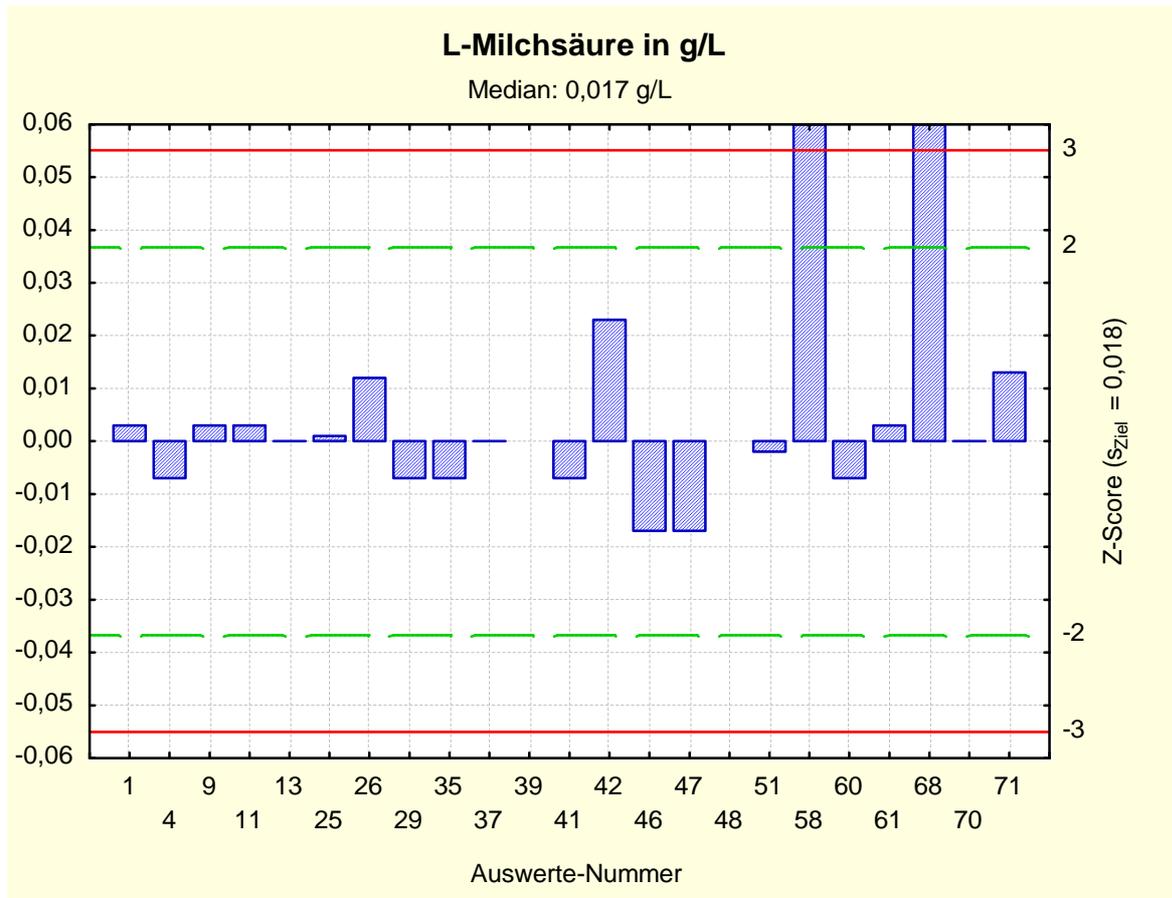
Mit (***) gekennzeichnete Werte: Die Angabe von 0 als Ergebniswert ist nicht normgerecht. Sachgerecht ist eine Angabe in der Form "< Wert (Nachweisgrenze)" oder besser "< Wert(Bestimmungsgrenze)".

5.20.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Milchsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	19
Minimalwert	0,000
Mittelwert	0,0165
Median	0,0170
Maximalwert	0,040
Standardabweichung (s_L)	0,010
Standardfehler des Mittelwertes	0,002
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,002
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,018
Horrat-Wert (s_L/s_H)	5,47
Quotient (s_L/s_{exp})	0,53

5.20.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	20	0,0184	0,0127
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form	1	0,0170	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	n.n.		
	alle Verfahren	21	0,0182	0,0120



5.21 Citronensäure [mg/L]

5.21.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
7	NMR	490,0	20,00	0,67	0,86	
8	FTIR	175,0	-295,00	-9,90	-12,71	(*)
9	HPLC	471,0	1,00	0,03	0,04	
11	enzymat. autom.	480,0	10,00	0,34	0,43	
12	HPLC	484,0	14,00	0,47	0,60	
25	enzymat. autom.	458,0	-12,00	-0,40	-0,52	
26	enzymat. autom.	470,0	0,00	0,00	0,00	
27	HPLC	530,0	60,00	2,01	2,58	
28	enzymat. Hand	459,0	-11,00	-0,37	-0,47	
32	HPLC	651,0	181,00	6,08	7,80	(**)
33	HPLC	463,0	-7,00	-0,24	-0,30	
48	enzymat. autom.	475,0	5,00	0,17	0,22	
49	HPLC	544,0	74,00	2,48	3,19	
50	HPLC	461,0	-9,00	-0,30	-0,39	
51	enzymat. autom.	475,0	5,00	0,17	0,22	
53	FTIR	620,0	150,00	5,04	6,46	(**)
57	HPLC	420,0	-50,00	-1,68	-2,15	
58	HPLC	458,0	-12,00	-0,40	-0,52	
70	enzymat. autom.	461,0	-9,00	-0,30	-0,39	
71	enzymat. autom.	681,0	211,00	7,08	9,09	(**)
108	FTIR	400,0	-70,00	-2,35	-3,02	
148	FTIR	535,0	65,00	2,18	2,80	

Der mit (*) gekennzeichnete FTIR-Wert weicht um mehr als 50 % vom Median herkömmlicher Werte ab.
Mit (**) gekennzeichnete herkömmliche Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.
Der FTIR-Wert weicht um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median herkömmlicher Werte ab.

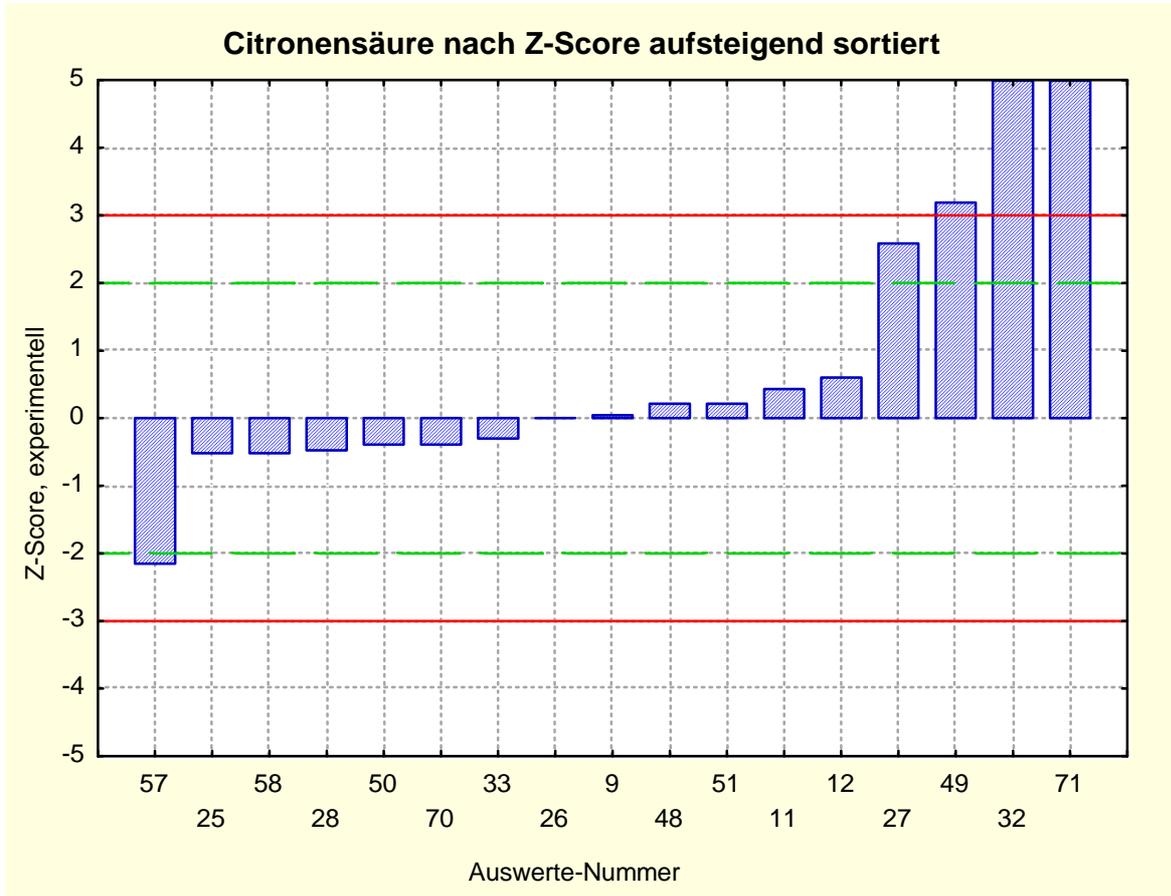
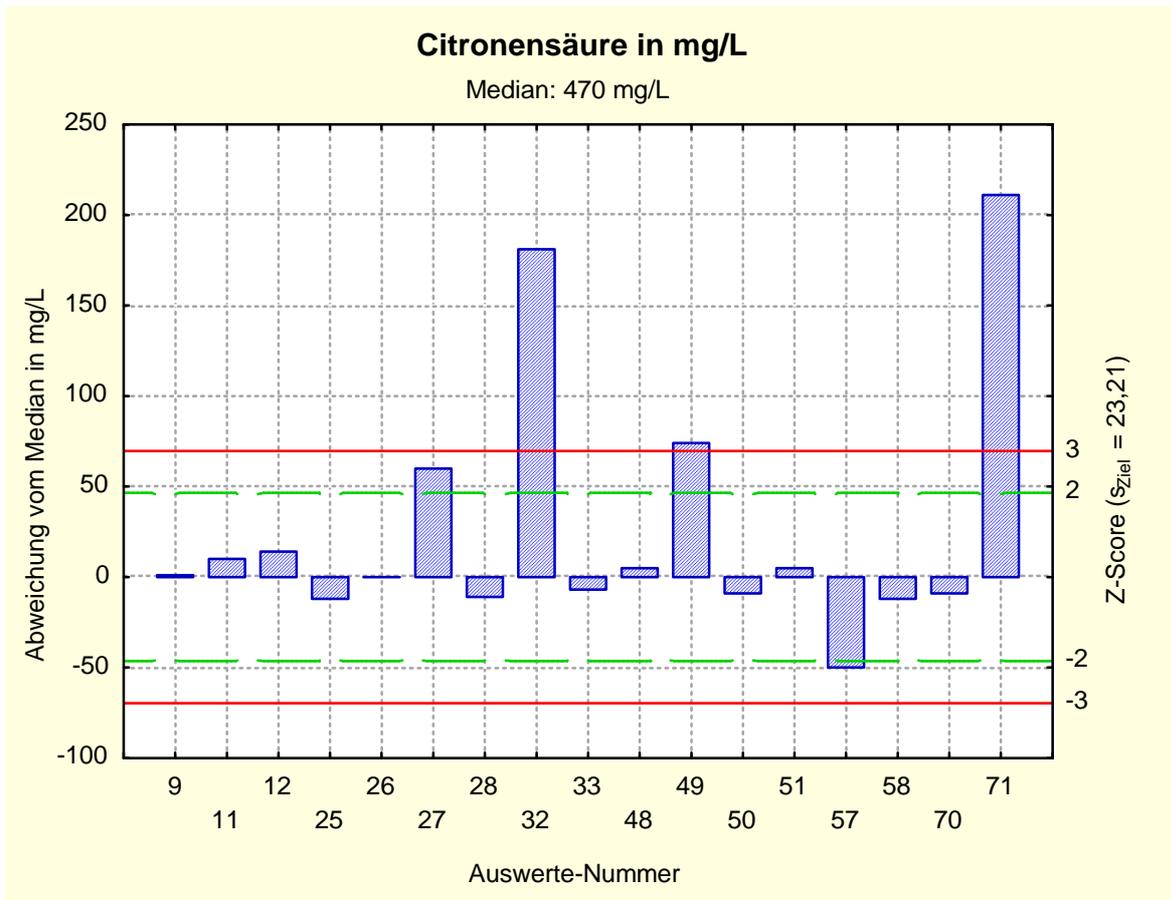
5.21.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Citronensäure [mg/L] nur Enzymatik	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	17	15
Minimalwert	420,0	420,0
Mittelwert	496,53	473,93
Median	471,00	470,00
Maximalwert	681,0	544,0
Standardabweichung (s_L)	69,76	29,65
Standardfehler des Mittelwertes	16,92	7,66
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	29,84	29,79
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	23,21	23,21
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,34	1,00
Quotient (s_L/s_{exp})	3,01	1,28

Für das FTIR-Verfahren ist keine experimentelle Zielstandardabweichung bekannt.

5.21.3 Methodenschlüssel

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	9	488,39	52,64
enzymat. Autom.	enzymatisch, automatisiert	7	473,56	12,04
enzymat. Hand	enzymatisch n. Boehringer	1	459,00	
	herkömmliche Verfahren	17	481,88	39,99
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	4	444,45	196,54
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	490,00	



5.22 Acetat (als Essigsäure) [g/L]

5.22.1 Laborergebnisse (Bewertungsbasis: enzymatisch bestimmte Werte)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
1	enzymat. autom.	0,390	0,012	0,48	
7	NMR	0,270	-0,108	-4,36	
8	FTIR	0,413	0,035	1,42	
9	HPLC	0,436	0,058	2,34	
11	enzymat. autom.	0,370	-0,008	-0,32	
25	enzymat. autom.	0,358	-0,020	-0,81	
26	enzymat. autom.	0,350	-0,028	-1,13	
27	HPLC	0,460	0,082	3,31	
32	HPLC	0,400	0,022	0,89	
35	enzymat. autom.	0,450	0,072	2,91	
37	enzymat. autom.	0,480	0,102	4,12	
39	enzymat. autom.	0,370	-0,008	-0,32	
41	k. A.	0,400	0,022	0,89	
46	enzymat. autom.	0,411	0,033	1,33	
47	enzymat. autom.	0,380	0,002	0,08	
48	enzymat. autom.	0,362	-0,016	-0,65	
49	HPLC	0,260	-0,118	-4,77	
50	enzymat. Hand	0,303	-0,075	-3,03	
51	enzymat. autom.	0,410	0,032	1,29	
53	FTIR	0,220	-0,158	-6,38	(**)
57	HPLC	0,270	-0,108	-4,36	
58	HPLC	0,286	-0,092	-3,72	
60	enzymat. autom.	0,350	-0,028	-1,13	
70	enzymat. autom.	0,378	0,000	0,00	
71	enzymat. autom.	0,420	0,042	1,70	
108	FTIR	0,350	-0,028	-1,13	
148	FTIR	0,355	-0,023	-0,93	
166	FTIR	0,470	0,092	3,72	

Der mit (**) gekennzeichnete FTIR-Wert weicht um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median ab.

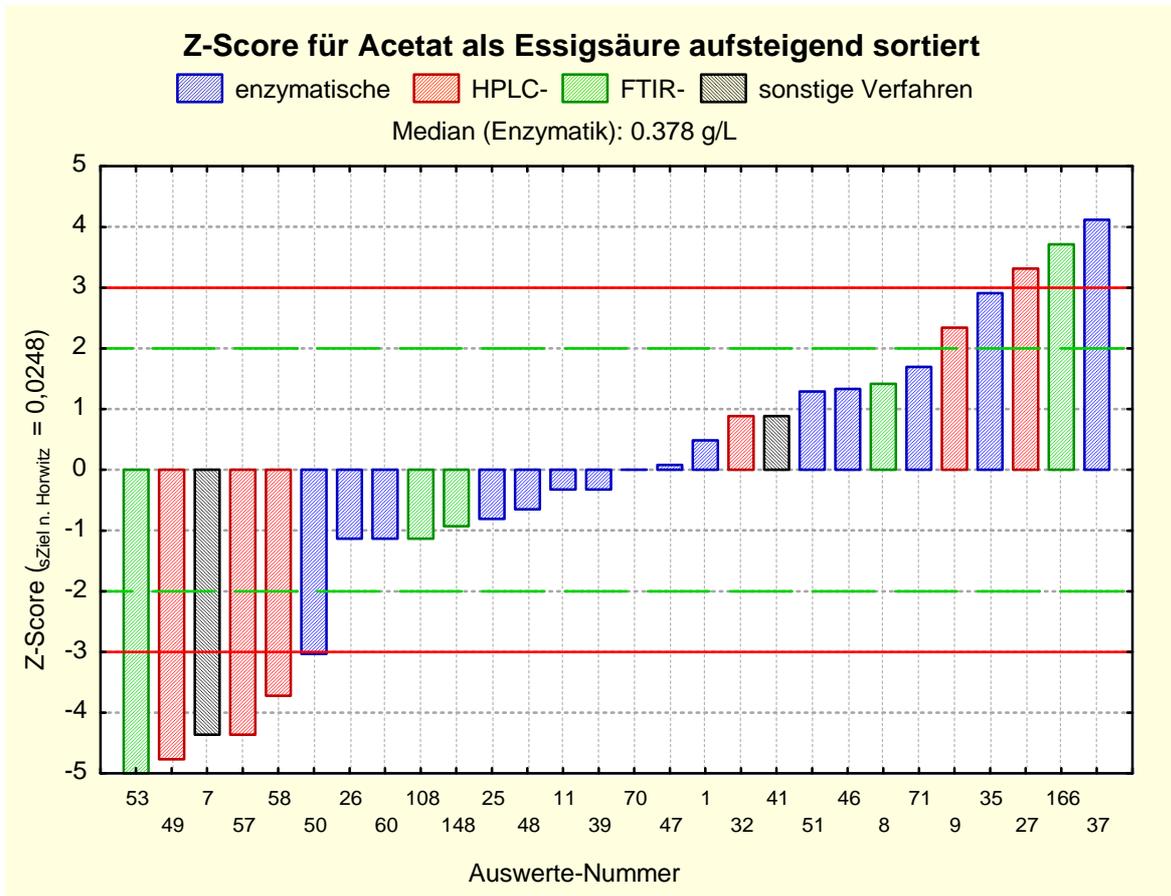
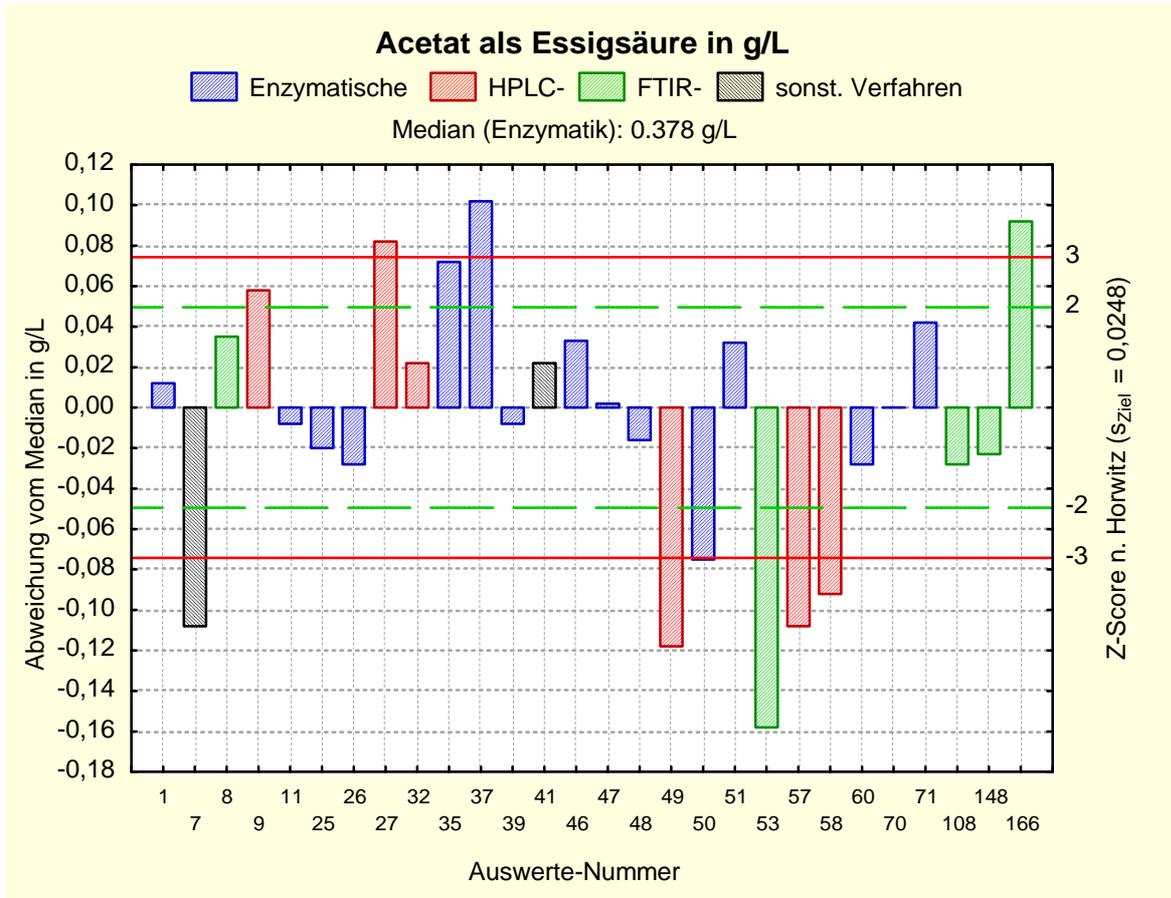
5.22.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Acetat [g/L]	Alle Verfahren alle Daten	Enzymatik alle Daten
Gültige Werte	21	15
Minimalwert	0,260	0,303
Mittelwert	0,376	0,385
Median	0,378	0,378
Maximalwert	0,480	0,480
Standardabweichung (s_L)	0,060	0,044
Standardfehler des Mittelwertes	0,013	0,011
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,025	0,025
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})		
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,43	1,77
Quotient (s_L/s_{exp})		

Für das FTIR-Verfahren ist keine experimentelle Zielstandardabweichung bekannt.

5.22.3 Methodenschlüssel

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	6	0,3520	0,1021
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	14	0,3881	0,0362
enzymat. Hand	enzymatisch, nicht automatisiert	1	0,3030	
	enzymatische Verfahren	15	0,3841	0,0401
	alle herkömmlichen Verfahren	21	0,3768	0,0622
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	5	0,3628	0,1030
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	0,2700	
k. A.	Keine Angabe	1	0,4000	



5.23 Flüchtige Säure [g/L]

 5.23.1 Laborergebnisse (Bewertungsbasis: Destillationsverfahren mit SO₂-Korrektur)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	Gerhardt SO2 korr.	0,420	0,0105	0,40	0,37	
3	Halbmikro SO2 korr.	0,208	-0,2015	-7,60	-7,05	(**)
4	Gerhardt SO2 ausg.	0,410	0,0005	0,02	0,02	
5	Halbmikro SO2 unber.	0,420	0,0105	0,40	0,37	
6	Gerhardt SO2 korr.	0,481	0,0715	2,70	2,50	
9	Gerhardt SO2 unber.	0,440	0,0305	1,15	1,07	
11	Halbmikro SO2 korr.	0,380	-0,0295	-1,11	-1,03	
12	Halbmikro SO2 unber.	0,408	-0,0015	-0,06	-0,05	
13	Halbmikro SO2 korr.	0,470	0,0605	2,28	2,12	
14	Gerhardt SO2 unber.	0,990	0,5805	21,91	20,32	(*)
16	Gerhardt SO2 korr.	0,383	-0,0265	-1,00	-0,93	
18	Halbmikro SO2 korr.	0,243	-0,1665	-6,28	-5,83	(**)
20	Halbmikro SO2 korr.	0,213	-0,1965	-7,42	-6,88	(**)
21	Rentschler, mod.	0,420	0,0105	0,40	0,37	
22	Halbmikro SO2 unber.	0,491	0,0815	3,08	2,85	
23	Halbmikro SO2 unber.	0,243	-0,1665	-6,28	-5,83	(**)
24	Gerhardt SO2 korr.	0,527	0,1175	4,43	4,11	
25	Halbmikro SO2 korr.	0,370	-0,0395	-1,49	-1,38	
26	Gerhardt SO2 korr.	0,409	-0,0005	-0,02	-0,02	
28	Gerhardt SO2 korr.	0,370	-0,0395	-1,49	-1,38	
29	Gerhardt SO2 unber.	0,500	0,0905	3,42	3,17	
31	Gerhardt SO2 korr.	0,340	-0,0695	-2,62	-2,43	
33	Gerhardt SO2 korr.	0,388	-0,0215	-0,81	-0,75	
34	Halbmikro SO2 unber.	0,400	-0,0095	-0,36	-0,33	
35	Gerhardt SO2 korr.	0,473	0,0635	2,40	2,22	
36	Halbmikro SO2 korr.	0,355	-0,0545	-2,06	-1,91	
38	k. A.	0,650	0,2405	9,08	8,42	(*)
39	Gerhardt SO2 korr.	0,355	-0,0545	-2,06	-1,91	
40	Gerhardt SO2 korr.	0,412	0,0021	0,08	0,07	
42	Gerhardt SO2 ausg.	0,455	0,0455	1,72	1,59	
43	Halbmikro SO2 unber.	0,480	0,0705	2,66	2,47	
44	Halbmikro SO2 unber.	0,480	0,0705	2,66	2,47	
45	Gerhardt SO2 korr.	0,430	0,0205	0,77	0,72	
46	Halbmikro SO2 unber.	0,426	0,0165	0,62	0,58	
47	Gerhardt SO2 korr.	0,400	-0,0095	-0,36	-0,33	
49	Halbmikro SO2 korr.	0,320	-0,0895	-3,38	-3,13	
50	Halbmikro SO2 korr.	0,346	-0,0639	-2,41	-2,24	
51	Rentschler, mod.	0,410	0,0005	0,02	0,02	
52	FTIR	0,400	-0,0095	-0,36	-0,05	
55	Gerhardt SO2 korr.	0,650	0,2405	9,08	8,42	(*)
59	Halbmikro SO2 unber.	0,630	0,2205	8,32	7,72	(*)
62	Halbmikro SO2 unber.	0,410	0,0005	0,02	0,02	
63	Halbmikro SO2 unber.	0,435	0,0255	0,96	0,89	
66	Gerhardt SO2 ausg.	0,450	0,0405	1,53	1,42	
67	Halbmikro SO2 unber.	0,420	0,0105	0,40	0,37	
68	Halbmikro SO2 unber.	0,490	0,0805	3,04	2,82	
72	FTIR	0,370	-0,0345	-1,32	-0,39	
103	FTIR	0,260	-0,1445	-5,51	-1,62	
104	FTIR	0,470	0,0655	2,50	0,74	
105	FTIR	0,280	-0,1245	-4,75	-1,40	
110	FTIR	0,210	-0,1945	-7,42	-2,18	
113	FTIR	0,395	-0,0095	-0,36	-0,11	
116	FTIR	0,410	0,0055	0,21	0,06	
125	FTIR	0,310	-0,0945	-3,60	-1,06	
128	FTIR	0,350	-0,0545	-2,08	-0,61	
135	FTIR	0,350	-0,0545	-2,08	-0,61	
138	FTIR	0,590	0,1855	7,07	2,08	

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom Median ab und blieben unberücksichtigt.
 Mit (**) gekennzeichnete, SO₂-korrigierter Werte, blieben bei der wiederholten Berechnung unberücksichtigt.
 Sonstige so gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.
 Die Z-Score der FTIR-Werte wurden mit der Zielstandardabweichung s_{expFTIR} berechnet.

Fortsetzung: Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
139	FTIR	0,340	-0,0645	-2,46	-0,72	
146	FTIR	0,420	0,0155	0,59	0,17	
150	FTIR	0,360	-0,0445	-1,70	-0,50	
151	FTIR	0,220	-0,1845	-7,04	-2,07	
152	FTIR	0,410	0,0055	0,21	0,06	
163	FTIR	0,420	0,0155	0,59	0,17	
166	FTIR	0,370	-0,0345	-1,32	-0,39	
168	FTIR	0,460	0,0555	2,12	0,62	
239	FTIR	0,500	0,0955	3,64	1,07	
263	FTIR	0,425	0,0205	0,78	0,23	

Die Z-Score der FTIR-Werte wurden mit der Zielstandardabweichung s_{expFTIR} berechnet.

5.23.2 Zusätzliche Angaben zur Untersuchung mit herkömmlichen Verfahren

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Wiederfindung %	4 SO ₂ -Korrekturbetrag g/L	5 Destillatblindwert g/L
1	Gerhardt SO2 korr.	96,9		0,15
3	Halbmikro SO2 korr.			
4	Gerhardt SO2 ausg.	99,75	0,072	
5	Halbmikro SO2 unber.			
6	Gerhardt SO2 korr.	100	0,03	0,128
9	Gerhardt SO2 unber.	96	0,047	0,141
11	Halbmikro SO2 korr.	99	0,08	0,132
12	Halbmikro SO2 unber.	95	0,02	
13	Halbmikro SO2 korr.	96	0,068	0,122
14	Gerhardt SO2 unber.			
16	Gerhardt SO2 korr.	96,9	0,06	0,121
18	Halbmikro SO2 korr.			0,141
20	Halbmikro SO2 korr.			0,237
21	Rentschler, mod.			
22	Halbmikro SO2 unber.			
23	Halbmikro SO2 unber.			
24	Gerhardt SO2 korr.			
25	Halbmikro SO2 korr.			
26	Gerhardt SO2 korr.	99		0,131
28	Gerhardt SO2 korr.		0,005	0,13
29	Gerhardt SO2 unber.			
31	Gerhardt SO2 korr.			
33	Gerhardt SO2 korr.	>95	0,08	0,132
34	Halbmikro SO2 unber.			
35	Gerhardt SO2 korr.	98	0,08	
36	Halbmikro SO2 korr.		0,048	0,13
38	Büchi, k. A. zu SO2			
39	Gerhardt SO2 korr.	96	0,102	0,179
40	Gerhardt SO2 korr.			0,126
42	Gerhardt SO2 ausg.		0,011	
43	Halbmikro SO2 unber.			
44	Halbmikro SO2 unber.			
45	Gerhardt SO2 korr.	101	0,04	0,134
46	Halbmikro SO2 unber.			
47	Gerhardt SO2 korr.	96,3	0,09	0,211
49	Halbmikro SO2 korr.			
50	Halbmikro SO2 korr.	98	1,8	0,131
51	Rentschler, mod.	100,5	0,004	0,17
55	Gerhardt SO2 korr.	95	0,005	0,04
59	Halbmikro SO2 unber.			
62	Halbmikro SO2 unber.			
63	Halbmikro SO2 unber.			0,128
66	Gerhardt SO2 ausg.	97,16	0,024	
67	Halbmikro SO2 unber.			
68	Halbmikro SO2 unber.			

Legende zu den Tabellen auf Seite 96 und 97:

Es war aufgegeben die Untersuchungsergebnisse um die als Essigsäure berechneten Beiträge der Schwefligen Säure im Destillat und den Destillationsblindwert zu korrigieren.

Grundlage der Bewertung sind die daher Ergebnisse, bei denen der SO₂-Einfluss korrigiert wurde. Die Z-Score wurden mit der Zielstandardabweichung des OIV-Referenzverfahrens berechnet, da der Gehalt unterhalb von 0,440 g/L lag. Siehe hierzu auch Abschnitt 4.9.2.

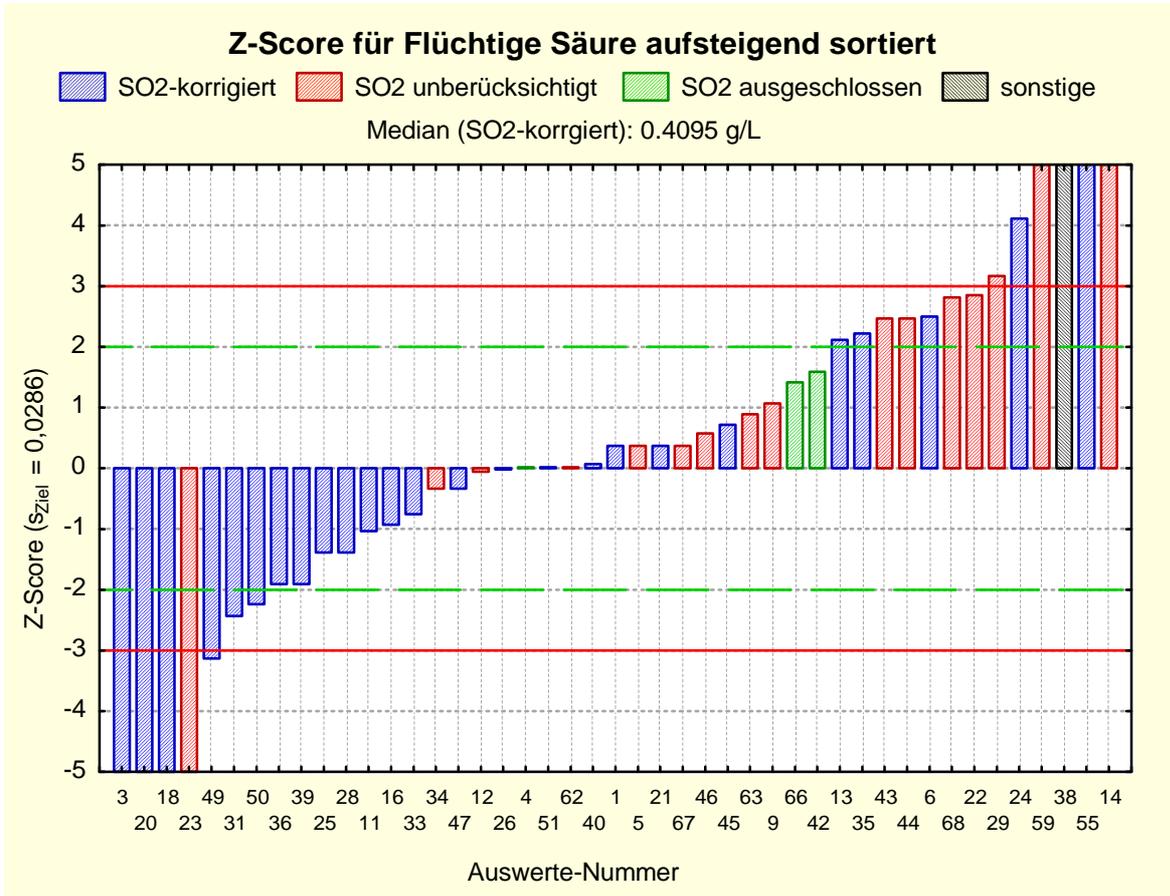
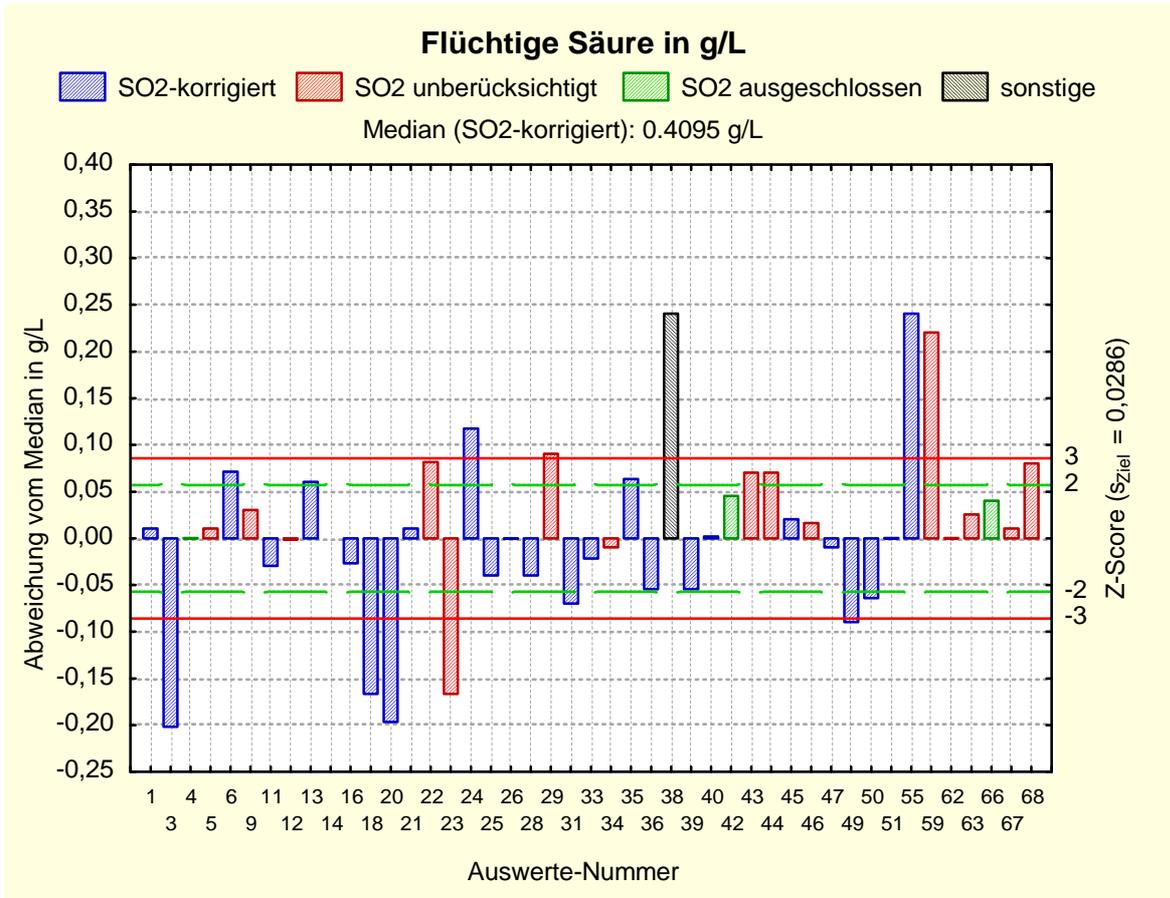
SO₂-Korrekturbetrag und Destillationsblindwert in g/L sollten als Essigsäure berechnet werden. Dies wurde nach dem Augenschein in der Regel nicht beachtet.

5.23.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Flüchtige Säure [g/L] SO ₂ -Einfluss korrigiert oder ausgeschlossen	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	27	24
Minimalwert	0,208	0,320
Mittelwert	0,3866	0,4072
Median	0,4000	0,4095
Maximalwert	0,527	0,527
Standardabweichung (s _L)	0,076	0,051
Standardfehler des Mittelwertes	0,015	0,010
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H)	0,026	0,026
Zielstandardabweichung, experimentell (s _{exp} herk.)	0,029	0,029
Zielstandardabweichung, experimentell (s _{exp} FTIR)	0,089	0,089
Horvat-Wert (s _L /s _H)	2,94	1,91
Quotient (s _L /s _{exp} herk.)	2,67	1,77
Quotient (s _L /s _{exp} FTIR)	0,85	0,57

5.23.4 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Halbmikro SO ₂ korr. Gerhardt	Halbmikrodestillation n. AVV, SO ₂ -Einfluss korrigiert Destillationsapparat Gerhardt,	9	0,3260	0,0924
SO ₂ ausg. Gerhardt	SO ₂ -Einfluss ausgeschlossen Destillationsapparat Gerhardt,	3	0,4414	0,0219
SO ₂ korr. Rentschler	SO ₂ -Einfluss korrigiert Verfahren n. Rentschler, modifiziert n. Dr. Nilles;	14	0,4211	0,0642
SO ₂ korr.	SO ₂ korr.; Bestimmung im Destillat herkömmliche Verfahren, SO ₂ -korrigiert/ausgeschl.	2 28	0,4150 0,3976	0,0080 0,0676
Halbmikro SO ₂ unber. Gerhardt	Halbmikrodestillation n. AVV, SO ₂ -Einfluss nicht berücksichtigt Destillationsapparat Gerhardt,	13	0,4406	0,0489
SO ₂ unber. Büchi, k.A.	SO ₂ -Einfl. unberücksichtigt Destillationsapparat Büchi, keine Angabe zu SO ₂	3 1	0,6026 0,6500	0,2627
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	22	0,3782	0,0836



5.24 Kohlendioxid (Kohlensäure) in g/L

5.24.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
6	CarboQC	5,11	-0,070	-0,31	-0,23	
10	CarboQC	5,51	0,330	1,44	1,08	
16	CarboQC	5,07	-0,110	-0,48	-0,36	
24	CarboQC	5,38	0,200	0,87	0,66	
25	ACM LabCo	4,71	-0,470	-2,05	-1,54	
26	LwK 9.2 (OIV)	5,24	0,060	0,26	0,20	
31	CarboQC	5,24	0,060	0,26	0,20	
33	CarboQC	5,21	0,030	0,13	0,10	
49	CarboQC	5,09	-0,090	-0,39	-0,30	
53	IR	1707,62	1702,440	7441,91	5581,77	(*)
55	LwK 9.2 (OIV)	4,97	-0,210	-0,92	-0,69	
58	Veitsh.	1,91	-3,270	-14,29	-10,72	(*)
72	CarboQC	5,18	0,000	0,00	0,00	
71	HPLC	1,240	-0,005	-0,07		

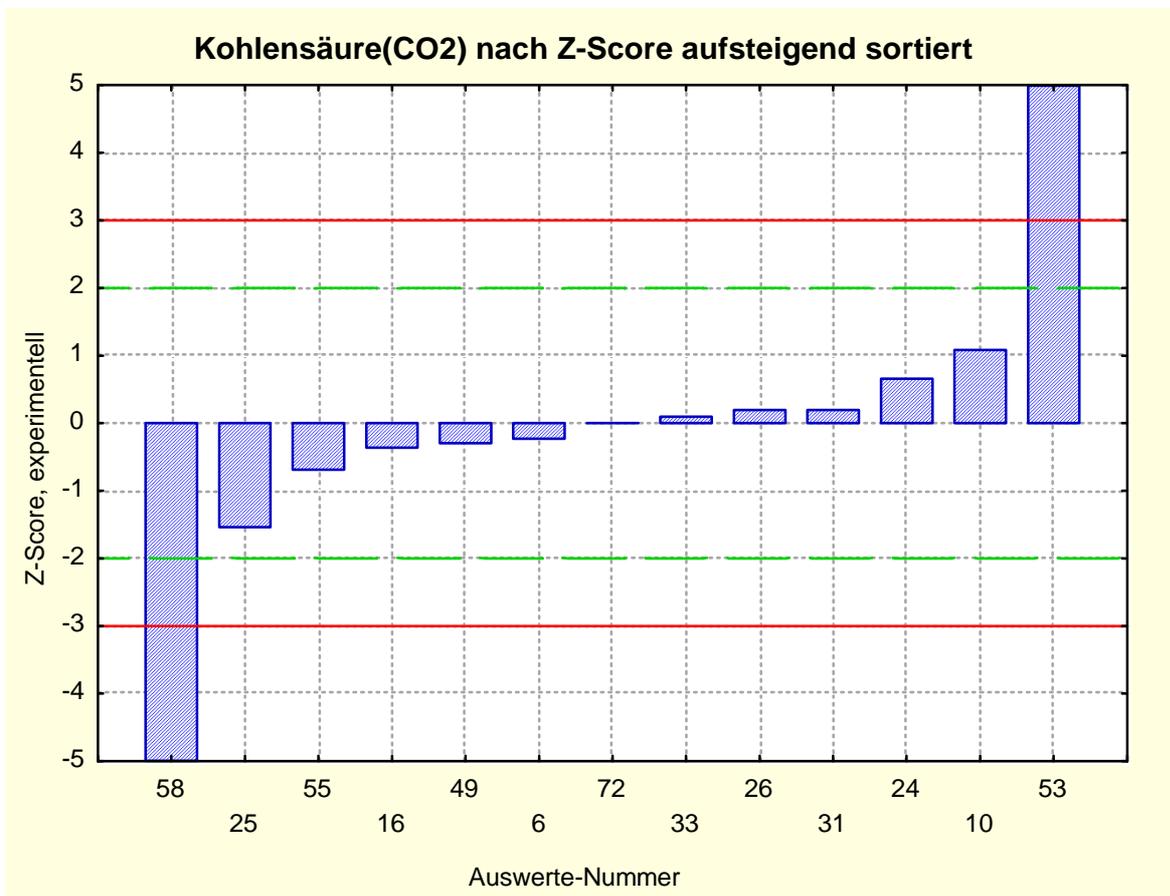
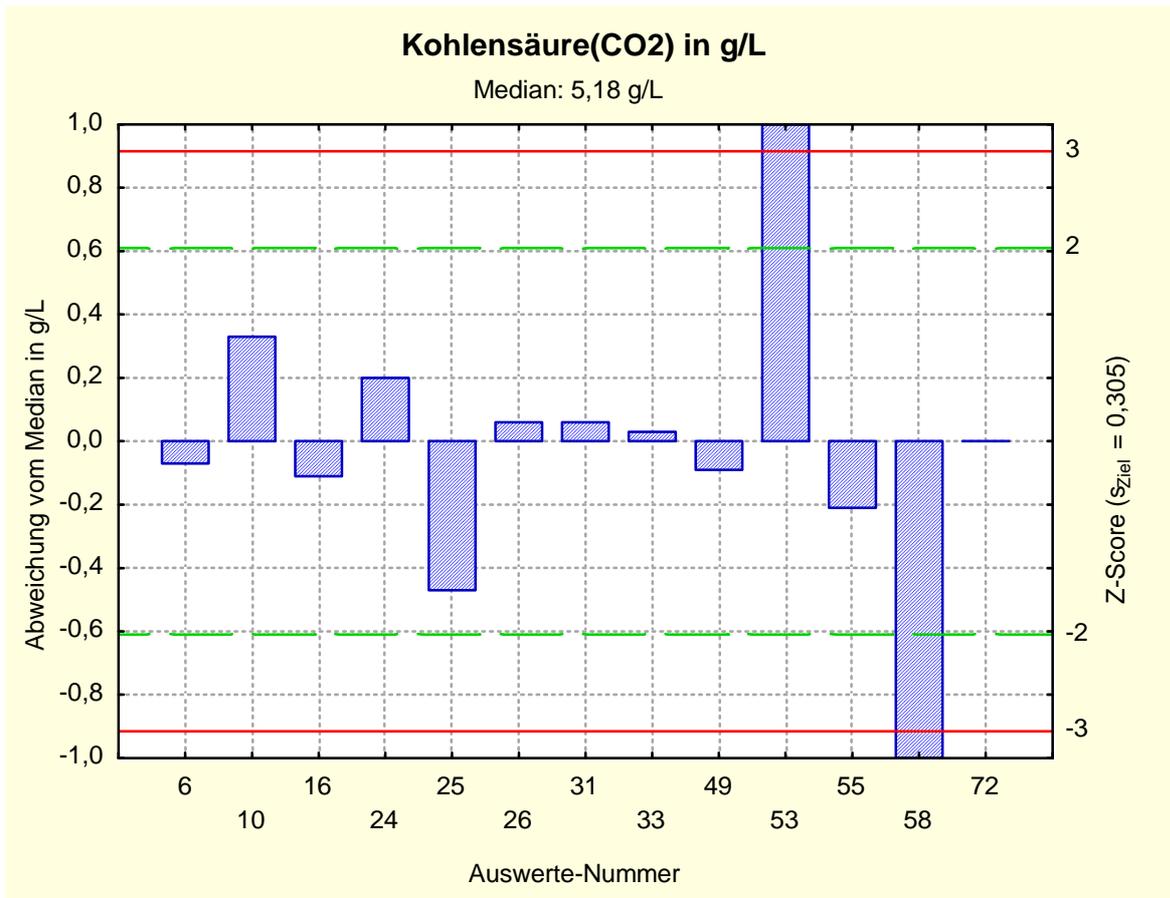
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom Median ab und blieben unberücksichtigt.

5.24.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Kohlendioxid (CO ₂) [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	11
Minimalwert	4,71
Mittelwert	5,155
Median	5,180
Maximalwert	5,51
Standardabweichung (s _L)	0,210
Standardfehler des Mittelwertes	0,063
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H)	0,229
Zielstandardabweichung, experimentell (s _{exp})	0,305
Horrat-Wert (s _L /s _H)	0,92
Quotient (s _L /s _{exp})	0,69

5.24.3 Methodenschlüssel

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 9.2 (OIV)	OIV-MA-AS314-01; alkalimetrische Titration in Anwesenheit von Carboanhydrase	2	5,105	0,217
CarboQC	Mehrfach-Volumenexpansion, z.B. CarboQC (Fa. Paar)	8	5,216	0,155
ACM LabCo	Infrarotspektrometrie, z.B. ACM LabCo	1	4,710	
IR	Infrarotmessung	1	1707,620	
Veitsh.	Veitshöchheimer CO ₂ -Zylinder.	1	1,910	
	alle Verfahren	13	5,155	0,298



5.25 Überdruck bei 20 °C [bar]

5.25.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score exper.	6 Hinweis
1	LwK 9.1 (Einstich)	2,60	0,1	0,47	
4	LwK 9.1 (geöffnet)	2,15	-0,35	-1,63	
5	LwK 9.1 (Einstich)	2,60	0,1	0,47	
6	LwK 9.1 (Einstich)	2,63	0,13	0,60	
7	LwK 9.1 (Einstich)	2,80	0,3	1,40	
9	LwK 9.1 (Einstich)	2,61	0,11	0,51	
10	LwK 9.1 (Einstich)	4,38	1,88	8,74	(*)
11	LwK 9.1 (geöffnet)	2,50	0	0,00	
13	LwK 9.1 (Einstich)	2,30	-0,2	-0,93	
14	LwK 9.1 (geöffnet)	2,10	-0,4	-1,86	
15	LwK 9.1 (geöffnet)	2,30	-0,2	-0,93	
16	LwK 9.1 (Einstich)	2,70	0,2	0,93	
17	LwK 9.1 (Einstich)	2,50	0	0,00	
18	LwK 9.1 (Einstich)	2,60	0,1	0,47	
19	LwK 9.1 (Einstich)	2,60	0,1	0,47	
20	LwK 9.1 (Einstich)	2,59	0,09	0,42	
21	LwK 9.1 (geöffnet)	2,25	-0,25	-1,16	
22	LwK 9.1 (Einstich)	2,40	-0,1	-0,47	
23	LwK 9.1 (Einstich)	1,90	-0,6	-2,79	
25	LwK 9.1 (Einstich)	2,70	0,2	0,93	
26	LwK 9.1 (geöffnet)	2,48	-0,02	-0,09	
27	LwK 9.1 (Einstich)	2,10	-0,4	-1,86	
29	Steinfurth	2,50	0	0,00	
33	LwK 9.1 (Einstich)	2,49	-0,01	-0,05	
35	LwK 9.1 (geöffnet)	2,60	0,1	0,47	
38	LwK 9.1 (Einstich)	2,40	-0,1	-0,47	
39	LwK 9.1 (Einstich)	2,60	0,1	0,47	
41	LwK 9.1 (Einstich)	2,60	0,1	0,47	
42	LwK 9.1 (Einstich)	2,10	-0,4	-1,86	
43	LwK 9.1 (geöffnet)	2,60	0,1	0,47	
45	LwK 9.1 (Einstich)	2,70	0,2	0,93	
46	LwK 9.1 (Einstich)	2,40	-0,1	-0,47	
47	LwK 9.1 (Einstich)	2,55	0,05	0,23	
48	LwK 9.1 (Einstich)	2,30	-0,2	-0,93	
49	Carbo QC	3,65	1,15	5,35	(**)
50	LwK 9.1 (geöffnet)	2,58	0,08	0,37	
51	LwK 9.1 (Einstich)	2,80	0,3	1,40	
52	LwK 9.1 (geöffnet)	2,70	0,2	0,93	
54	k. A.	2,40	-0,1	-0,47	
55	LwK 9.1 (Einstich)	2,45	-0,05	-0,23	
56	LwK 9.1 (Einstich)	2,50	0	0,00	
59	LwK 9.1 (Einstich)	2,95	0,45	2,09	
60	LwK 9.1 (geöffnet)	2,50	0	0,00	
62	k. A.	2,50	0	0,00	
63	LwK 9.1 (geöffnet)	2,55	0,05	0,23	
64	LwK 9.1 (Einstich)	2,60	0,1	0,47	
65	LwK 9.1 (geöffnet)	2,40	-0,1	-0,47	
69	LwK 9.1 (geöffnet)	2,50	0	0,00	
70	LwK 9.1 (geöffnet)	2,65	0,145	0,67	
72	Carbo QC	2,43	-0,075	-0,35	

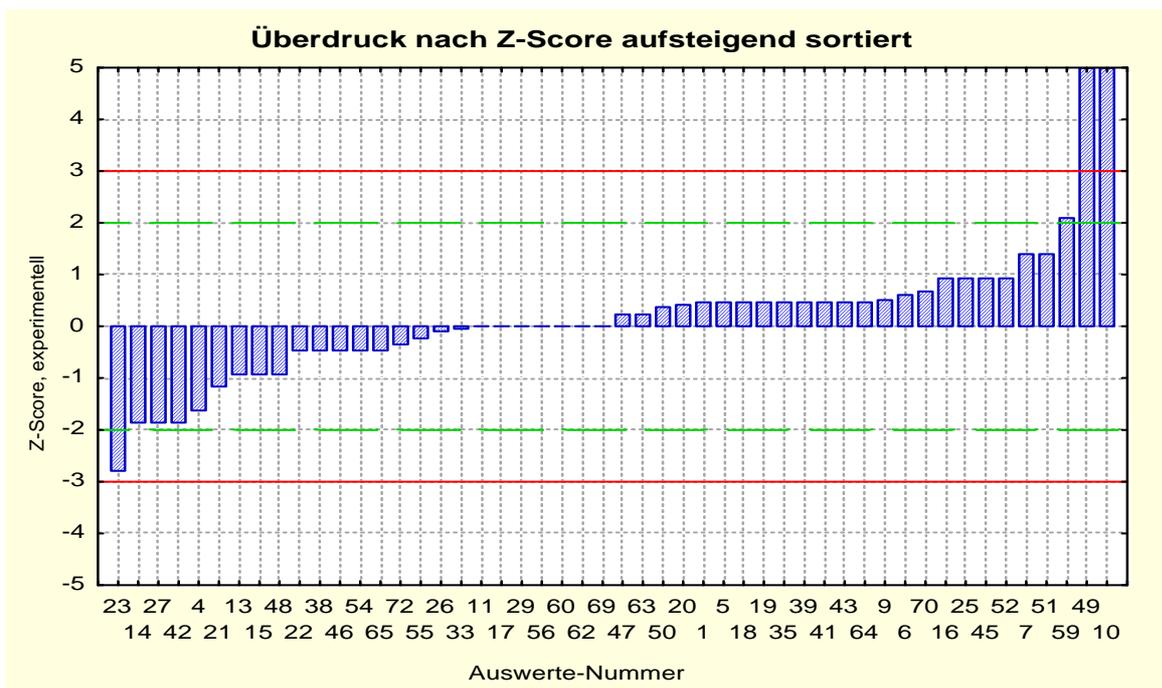
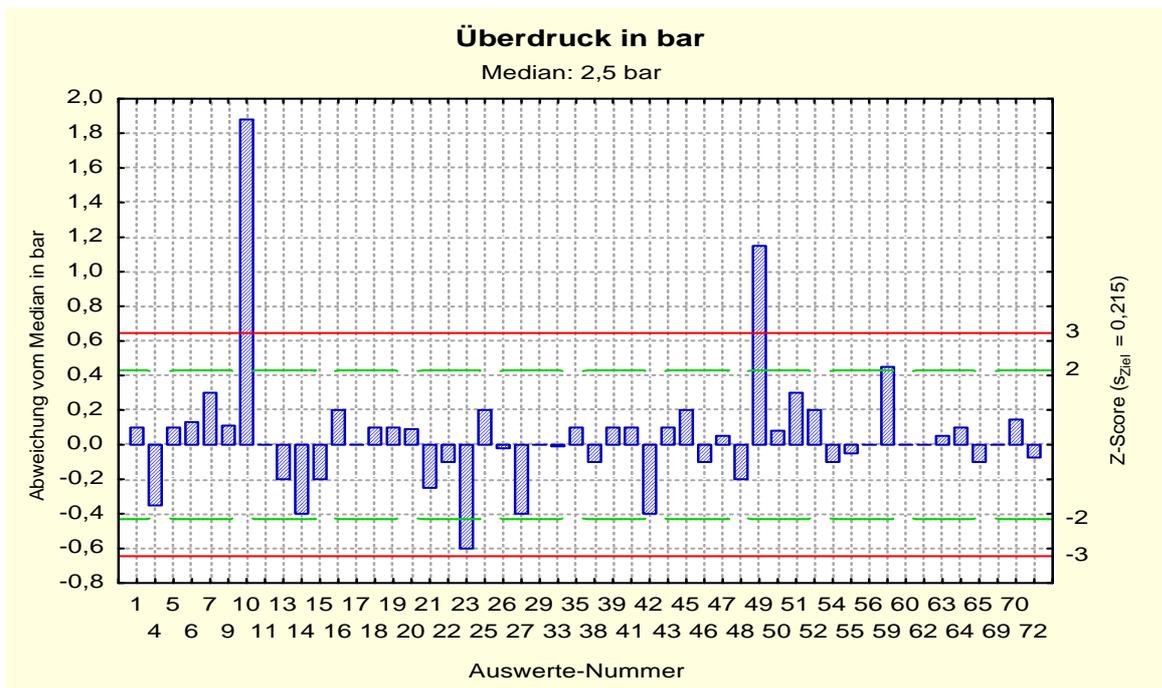
Der mit (*) gekennzeichnete Wert weicht um mehr als 50 % vom Median ab und blieb unberücksichtigt.
Der mit (**) gekennzeichnete Wert wurde bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

5.25.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 9.1 (Einstich)	Aphrometer(Manometer);Messung im Einstichverfahren	30	2,551	0,191
LwK 9.1 (geöffnet)	Aphrometer(Manometer); Messung nach Öffnen	15	2,468	0,182
Steinfurth	Messgerät der Fa. Steinfurth	1	2,500	
Carbo QC	Mehrfach-Volumenexpansion, z.B. CarboQC (Fa. Paar)	2	3,037	0,982
k. A.	keine Angabe	2	2,450	0,080
	alle Verfahren	50	2,521	0,186

5.25.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Überdruck bei 20 °C [bar]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	49	48
Minimalwert	1,90	1,90
Mittelwert	2,518	2,495
Median	2,500	2,500
Maximalwert	3,65	2,95
Standardabweichung (s_L)	0,259	0,201
Standardfehler des Mittelwertes	0,037	0,029
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,215	0,215
Horvat-Wert (s_L/s_H)		
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,20	0,94



6 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

ABC-Labor	D 54486	Mülheim
Amt für Lebensmittelsicherheit und Tiergesundheit	CH 7001	Chur
Amtl. anerk.Weinlabor Porn	D 54518	Osann-Monzel
Analytisches Labor Link	D 67551	Worms-Pfeddersheim
Analytisches Labor Link	D 67256	Weisenheim/Sand
Arauner GmbH & Co. KG	D 97318	Kitzingen
Bataillard AG	CH-6023	Rothenburg
BREKO GmbH	D28217	Bremen
Chemisches Weinlabor	D 67483	Edesheim
Dienstleistungszentrum Ländl. Raum Rheinpfalz	D 67435	Neustadt/Weinstr.
Gebietswinzergenossenschaft Dt. Weintor	D 76831	Ilbesheim
Henkell & Söhnlein Sektkellerei KG	D 65187	Wiesbaden
Hochschule Geisenheim University	D 65366	Geisenheim
Höhere Bundeslehranstalt u. Bundesamt f. Weinbau	A 3400	Klosterneuburg
Institut Heidger	D 54518	Osann-Monzel
Jordan Analytik	D 97246	Eibelsstadt
Kost GmbH & Co. KG	D 55459	Aspishheim
Kunzmann Weinkellerei -Mineralbrunnen-Fruchtsaft GmbH&Co KG	D 86453	Dasing
Les Domaines de VinsMoselle Centrallaboratoire	L 5404	Bech-Kleinmacher
Oenologie und Weinanalytik Krauß	D 55291	Saulheim
Rimuss- und Weinkellerei Rahm AG / Tierarztpraxis Tomaszek	CH 8215	Hallau
SCHERER & BÜHLER AG	CH-6045	Meggen
Schöller Wein & Analytik	D 55294	Bodenheim
Sektkellerei am Turm Deidesheim Speyer GmbH	D 67436	Speyer
Sektkellerei Schloß Wachenheim AG	D 67157	Wachenheim
Thermo Fisher Scientific GmbH	D 63309	Dreieich
Tröndlin Önologie GmbH	D 79418	Schliengen
Vinalytik	CH-6423	Seewen
Wagner Vinocare GmbH - Weinlabor	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Wein- und Bodenlabor Dr. Nilles	D 97332	Volkach
Wein- und Bodenlabor J. Vogel	D 65366	Geisenheim
Wein- und Bodenlabor Rebholz	D 55237	Flonheim
Wein- und Bodenlabor Ruzycki	D 55278	Hahnheim
Wein- und Sektkellerei Ostrau GmbH	D 04749	Ostrau
Wein- und Sektkellerei Zimmermann-Graeff & Müller GmbH & Co	D 56856	Zell
Wein-Bodenlabor Peitz	D 55595	Wallhausen
Weinanalytik Michalsky	D 55283	Nierstein
Weinchemisches Labor Rhode	D 54340	Longuich
Weinchemisches Labor Spieles	D 54340	Leiwien
Weinchemisches Labor Winkler	D 76829	Landau
Weinfachlaboratorium B. Höfer GmbH	D 65375	Oestrich-Winkel
Weinkellerei Binderer St. Ursula	D 55387	Bingen
Weinkellerei Reh Kendermann	D 55411	Bingen
Weinlabor - Weinbautechniker Kaufmann	D 54536	Kröv
Weinlabor Beck	D 63897	Miltenberg
Weinlabor Bergmann	D 91478	Ulsenheim
Weinlabor Bohn	D 56856	Zell
Weinlabor Bollig	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Braun e.K.	D 67435	Neustadt-Mußbach
Weinlabor Briegel	D 67146	Deidesheim
Weinlabor Emmel	D 67483	Edesheim
Weinlabor Frank	D 55283	Nierstein
Weinlabor Franzen	D 56814	Bremm
Weinlabor Karls Apotheke	D77971	Kippenheim
Weinlabor Keßler	D 76829	Landau-Wollmesheim
Weinlabor Kiefer	D 67487	Maikammer
Weinlabor Klös	D 67578	Gimbsheim
Weinlabor Lex	D 54340	Klüsserath
Weinlabor Mader Inh. Th. Klein	D 97318	Kitzingen
Weinlabor Mittelhaardt	D 67098	Bad Dürkheim
Weinlabor Neumann	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinlabor Pfitzenmaier	D 76831	Birkweiler
Weinlabor Porten	D 56814	Bruttig
Weinlabor R. Meyer	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Schmitt	D 55450	Langenlonsheim
Weinlabor Wirtz	D 54340	Leiwien
Weinlabor Wolfgang Schreml	D 55452	Guldental

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2014

Weinlaboratorien Dr. E.M. Kleinknecht	D 55232	Alzey
Weinlaboratorien Dr. E.M. Kleinknecht	D 55543	Bad Kreuznach
WINE ANALYTICS	D 54346	Mehring
Zentrallabor Witowski	D 55232	Alzey
Zentrallabor Witowski, Zwgst. Bechtheim	D 67595	Bechtheim