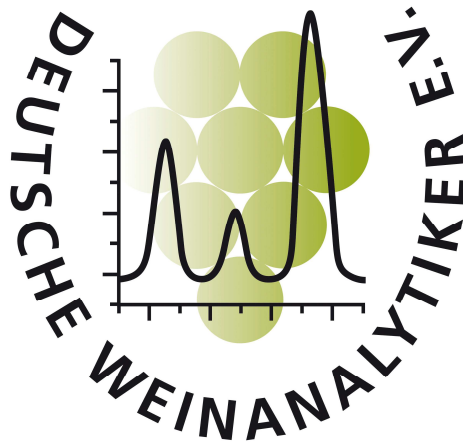




DEUTSCHE WEINANALYTIKER E.V.

VERBAND DER AMTLICH ZUGELASSENEN WEINLABORATORIEN

Laborvergleichsuntersuchung 2017

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

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

Stand: 14.01.2018

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	8
2.1.3	Verteilung des Untersuchungsgutes	9
2.2	Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang	9
2.3	Ergebnisübermittlung und Behandlung	10
3	Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung	13
4	Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden	15
4.1	Vorhandener Alkohol	15
4.2	Vergärbare Zucker	16
4.3	Gesamtsäure	16
4.4	Weinsäure	17
4.5	Gesamte Äpfelsäure	17
4.6	Gesamte Milchsäure	17
4.7	Citronensäure	18
4.8	Sorbinsäure	18
4.9	Flüchtige Säure und Acetat	19
4.9.1	Acetat	19
4.9.2	Flüchtige Säure	20
4.10	Schweflige Säure und Reduktone	21
4.10.1	Reduktone	21
4.10.2	Freie Schweflige Säure	23
4.10.3	Gesamte Schweflige Säure	24
4.11	Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	24
5	Ergebnisse zu den einzelnen Parametern	29
5.1	Darstellung der analytischen Ergebnisse	29
5.1.1	Aufbau der Laborergebnistabelle	30
5.1.2	Aufbau der Tabellen der deskriptiven Ergebnisse	30
5.1.3	Aufbau der Tabelle der Angaben zu den Analyseverfahren	30
5.1.4	Aufbau der Graphiken	31
5.2	Relative Dichte 20 °C/20 °C	32
5.2.1	Laborergebnisse	32
5.2.2	Deskriptive Ergebnisse	33
5.2.3	Methodenübersicht	34
5.3	Gesamter Alkohol [g/L]	35
5.3.1	Laborergebnisse	35
5.3.2	Deskriptive Ergebnisse	36
5.3.3	Methodenübersicht	36
5.4	Vorhandener Alkohol [g/L]	38
5.4.1	Laborergebnisse	38
5.4.2	Methodenübersicht	39
5.4.3	Deskriptive Ergebnisse	40

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2017

5.5	Gesamtextrakt [g/L]	41
5.5.1	Laborergebnisse	41
5.5.2	Deskriptive Ergebnisse	42
5.5.3	Methodenübersicht	42
5.6	Zuckerfreier Extrakt [g/L]	44
5.6.1	Laborergebnisse	44
5.6.2	Deskriptive Ergebnisse	45
5.6.3	Methodenübersicht	45
5.7	Vergärbare Zucker [g/L]	47
5.7.1	Laborergebnisse	47
5.7.2	Deskriptive Ergebnisse	48
5.7.3	Methodenübersicht	49
5.8	Glucose [g/L]	50
5.8.1	Laborergebnisse	50
5.8.2	Deskriptive Ergebnisse	51
5.8.3	Methodenübersicht	51
5.9	Fructose [g/L]	53
5.9.1	Laborergebnisse	53
5.9.2	Deskriptive Ergebnisse	54
5.9.3	Methodenübersicht	54
5.10	Glycerin [g/L]	56
5.10.1	Laborergebnisse	56
5.10.2	Methodenübersicht	56
5.10.3	Deskriptive Ergebnisse	57
5.11	pH-Wert	58
5.11.1	Laborergebnisse	58
5.11.2	Deskriptive Ergebnisse	59
5.11.3	Methodenübersicht	59
5.12	Gesamtsäure [g/L]	61
5.12.1	Laborergebnisse	61
5.12.2	Deskriptive Ergebnisse	62
5.12.3	Methodenübersicht	63
5.13	Weinsäure [g/L]	64
5.13.1	Laborergebnisse	64
5.13.2	Deskriptive Ergebnisse	65
5.13.3	Methodenübersicht	65
5.14	Gesamte Äpfelsäure [g/L]	67
5.14.1	Laborergebnisse	67
5.14.2	Methodenübersicht	67
5.14.3	Deskriptive Ergebnisse	68
5.15	L-Äpfelsäure [g/L]	69
5.15.1	Laborergebnisse	69
5.15.2	Deskriptive Ergebnisse	69
5.15.3	Methodenübersicht	69
5.16	Gesamte Milchsäure [g/L]	71
5.16.1	Laborergebnisse	71
5.16.2	Methodenübersicht	71
5.16.3	Deskriptive Ergebnisse	72

5.17	L-Milchsäure [g/L]	73
5.17.1	Laborergebnisse	73
5.17.2	Deskriptive Ergebnisse	73
5.17.3	Methodenübersicht	73
5.18	Citronensäure [mg/L]	75
5.18.1	Laborergebnisse	75
5.18.2	Deskriptive Ergebnisse	75
5.18.3	Methodenschlüssel	76
5.19	Acetat (als Essigsäure) [g/L]	77
5.19.1	Laborergebnisse	77
5.19.2	Methodenschlüssel	77
5.19.3	Deskriptive Ergebnisse	78
5.20	Flüchtige Säure [g/L]	79
5.20.1	Laborergebnisse	79
5.20.2	Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren	80
5.20.3	Deskriptive Ergebnisse	80
5.20.4	Methodenübersicht	81
5.21	Sorbinsäure	82
5.21.1	Laborergebnisse	82
5.21.2	Deskriptive Ergebnisse	82
5.21.3	Methodenübersicht	82
5.22	Reduktone [mg/L]	84
5.22.1	Laborergebnisse	84
5.22.2	Deskriptive Ergebnisse	85
5.22.3	Methodenübersicht	85
5.23	Freie Schweflige Säure [mg/L]	87
5.23.1	Laborergebnisse mit Destillations-, photometrischen und FTIR-Verfahren	87
5.23.2	Laborergebnisse: jodometrische Verfahren	87
5.23.3	Deskriptive Ergebnisse	88
5.23.4	Methodenübersicht	88
5.24	Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	91
5.24.1	Laborergebnisse (wie mitgeteilt)	91
5.24.2	Methodenübersicht	92
5.24.3	Deskriptive Ergebnisse	93
6	Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer	94

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 einer ausreichenden Anzahl der 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 15. August und dem 30. September 2017 ausgeschrieben wurde. Dieser Termin berücksichtigt die Empfehlung des Beirates des Verbandes einen optimalen zeitlichen Abstand von etwa sechs Monaten zu der Laborvergleichsuntersuchung der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz zu wählen. Zugleich gibt er den Teilnehmern die Möglichkeit vor Beginn der größten Nachfrage den aktuellen Stand ihrer Analytik zu überprüfen.

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Die Laborvergleichsuntersuchung 2017 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

Das Probematerial (Prüfgut) für die Untersuchungen wurde für eine spätere Verwendung als Standardlösung für die Weinanalytik ausgehend von 4250 L eines Verschnitts spätlesegeeigneter Weine der Rebsorten Scheurebe, Ortega und Müller-Thurgau des Jahrgangs 2015 aus dem Bereich Mittelhaardt des bestimmten Anbaugebietes Pfalz hergestellt. Ziel dieser Veränderungen war ein Erzeugnis, dessen analytische Beschaffenheit mit den bisherigen Standardlösungen für die Weinanalytik möglichst übereinstimmt und als Positivprobe für einige nicht natürliche Inhaltsstoffe geeignet ist. Nähere Angaben zu den Zusätzen und den Ergebnissen der produktionsbegleitenden Analysen werden in dem gesonderten Bericht zur Feststellung der Bezugswerte für die neue Charge der Standardlösung dokumentiert. Soweit die vorgenommenen Veränderungen für diese Laborvergleichsuntersuchung von Bedeutung sind, wird hierauf an den entsprechenden Stellen des Berichtes hingewiesen. Bereits hier ist

jedoch zu erwähnen, dass ein Anteil von 315 L Rückläufen aus früheren Standardlösungen mitverarbeitet wurde, durch die ebenfalls nicht natürliche Inhaltsstoffe eingebracht wurden.

2.1.2 Ergebnisse der Homogenitätsprüfung

Während der Füllung des Gesamtvolumens im August 2016 in 0,25-L-Flaschen wurde jede 20. Flasche als Probe entnommen und fortlaufend nummeriert. Insgesamt wurden so 960 Proben gezogen, von denen 48 Proben für die Homogenitätsprüfung ausgelost wurden. Die Reihenfolge entsprach bei der ersten Messung ihrer Ziehung aus der Gesamtheit der Proben. Für die wiederholte Messung wurde eine neue Reihenfolge ausgelost. Für beide Messungen unter Wiederholbedingungen ist die Reihenfolge also zufällig. Für jeden Durchgang wurden fünf Teilproben benutzt. An einer Teilprobe wurden mittels elektronischer Densitometrie (Biegeschwinger) die Relative Dichte, mittels Nahinfrarotspektroskopie der Vorhandene Alkohol und mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtsäure, pH-Wert, Glucose, Fructose, Gesamtzucker, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure und Flüchtige Säure ermittelt. Enzymatisch wurden mit Photometerautomat an zwei Teilproben Glucose, Fructose und L-Äpfelsäure sowie an einer weiteren Teilprobe colorimetrisch im Continuous-Flow-Verfahren Freie und Gesamte Schweflige Säure bestimmt: Mit Atomabsorptionsspektroskopie wurden Eisen und Kupfer gemessen. Die Untersuchungen zur Prüfung der Homogenität der Parameter unterschiedlicher Konzentrationsbereiche wurden am 24.11. 2016 durchgeführt.

Die einzelnen Messergebnisse der Homogenitätsprüfung werden in dem Bericht zur Feststellung der Bezugswerte für die neue Charge der Standardlösung dokumentiert. Die Auswertung der Messungen erfolgte unter graphischer Prüfung auf Anomalitäten und Korrelationen zur Abfolge der Messungen oder zu den Probennummern. Diese Prüfungen zeigten einen ausreißenden Messwert unter den Ergebnissen für Relative Dichte mittels Biegeschwinger, häufiger mäßige Korrelationen zur Messfolge sowie vereinzelt zur Probennummer. Die Ergebnisse der abschließenden Varianzanalyse der Messwerte sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Sie zeigen für keinen Parameter einen signifikanten Unterschied zwischen den Proben des Prüfgutes an. Soweit zugleich der Wert s_r/s_z unter 0,5 liegt, ist dieses Ergebnis der Varianzanalyse beweiskräftig. Nur bei den enzymatischen Messergebnissen des Parameters L-Äpfelsäure wurde dieser Betrag überschritten und nicht durch einzelne Ausreißer oder messbedingte Abhängigkeiten verursacht. Folglich wurde für diesen Parameter keine ausreichende Wiederholbarkeit erreicht. Daher tragen diese Messergebnisse nicht zur Entscheidung über die ausreichende Homogenität bei, ohne ihr jedoch zu widersprechen. Eine weitergehende Prüfung auf ausreichende Homogenität nach Fearn und Thompson (A New Test for Sufficient Homogeneity, Analyst 126 (2001), 1414-1417), d.h. die Prüfung ob eine zwischen den Proben beobachtete Streuung (s_{Pr}) größer ist als der maximal tolerierbare Wert, war somit nicht erforderlich. Damit ist eine ausreichende Homogenität des Prüfgutes für die Laborvergleichsuntersuchung nachgewiesen.

Tabelle 1: Ergebnisse der Varianzanalyse

	Mittelwert	N	F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für S_{Pr}
					Fehler (s_r)	Proben (s_{Pr})	Ziel (s_z)	s_r/s_z	s_{Pr}/s_z	
Rel. Dichte dens.	1,018791	48	1,1166	0,3523	0,000019	0,000005	0,000132	0,143	0,035	0,000047
Dichte FTIR	1,019306	48	1,2342	0,2352	0,000041	0,000014	0,000132	0,308	0,105	0,000051
Vorh. Alkohol NIR	94,197	48	1,4723	0,0928	0,044	0,021	0,535	0,083	0,040	0,1889
Vorh. Alkohol FTIR	91,328	48	1,0256	0,4651	0,144	0,016	0,535	0,270	0,031	0,2038
Gesamtzucker FTIR	53,429	48	0,4312	0,9977	0,241		1,485	0,162		0,5371
Glucose FTIR	29,002	48	0,5114	0,9885	0,299		0,826	0,362		0,3336
Fructose FTIR	29,108	48	0,9996	0,5002	0,143		0,829	0,173		0,3009
Glycerin FTIR	9,363	48	1,0230	0,4685	0,083	0,009	0,378	0,220	0,024	0,1402
pH-Wert FTIR	3,386	48	0,5246	0,9857	0,0100		0,0476	0,209		0,0176
Gesamtsäure FTIR	11,776	48	0,8929	0,6507	0,018		0,107	0,166		0,0387
Weinsäure FTIR	2,757	48	0,9044	0,6343	0,042		0,315	0,134		0,1126
Äpfelsäure FTIR	3,476	48	0,9580	0,5581	0,050		0,106	0,472		0,0465
Milchsäure FTIR	2,712	48	0,9721	0,5382	0,035		0,132	0,268		0,0502
Flüchtige Säure FTIR	0,864	48	0,8031	0,7733	0,0197		0,050	0,395		0,0207
Citronensäure FTIR	0,819	48	0,7031	0,8855	0,0032		0,048	0,067		0,0168
Glucose enzymat.	27,612	48	1,0543	0,4277	0,227	0,037	0,788	0,288	0,047	0,3035
Fructose enzymat.	30,363	48	1,0840	0,3907	0,196	0,040	0,863	0,227	0,046	0,3210
L-Äpfelsäure enz.	2,459	48	0,4266	0,9980	0,103		0,080	1,282		0,0638
Freie SO_2 mg/l	70,658	48	1,1190	0,3496	2,164	0,528	5,956	0,363	0,089	2,4073
Gesamte SO_2 mg/l	263,341	48	1,1794	0,2855	3,145	0,942	18,210	0,173	0,052	6,6106
Kupfer mg/l	1,306	48	1,2307	0,2382	0,097	0,033	0,201	0,482	0,164	0,0885
Eisen mg/l	4,400	48	0,6151	0,9511	0,196		0,563	0,347		0,2252

Maßeinheit – ausgenommen Dichte - g/L soweit nicht anders angegeben

2.1.3 Verteilung des Untersuchungsgutes

Jeder Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung erhielt je 3 Flaschen à 0,25 L des Untersuchungsmaterials. Diese wurden nach Ziehen eines für eine weitere Homogenitätsprüfung geeigneten Probensatzes verteilt über die oben genannte Menge der während der Produktion gezogenen Probeflaschen entnommen. Der Versand geschah in der Regel über einen Paketdienst. 9 Teilnehmer erhielten das Material durch Kurier. Insgesamt wurde 80 Laboratorien einschließlich 6 externer Teilnehmer Untersuchungsgut erfolgreich zugestellt.

2.2 Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang

Die Laboratorien erhielten mit den Proben ein Begleitschreiben. Mit diesem wurden sie insbesondere auf vermutlich von der Alltagspraxis abweichende Punkte aufmerksam gemacht. Dies betraf sowohl formale Anforderungen wie die Anzahl gültiger Ziffern oder die Vollständigkeit erbetener Zusatzauskünfte als auch fachliche Hinweise wie den maßgeblichen Zuckerbegriff oder die zweckmäßige Vorgehensweise bei der Bestimmung schwieriger Parameter wie Flüchtige Säure. Zur jodometrischen Bestimmung der Schwefligen Säure wurde darauf hingewiesen, dass wegen eines geringen Ascorbinsäuregehaltes im Grundwein die Bestimmung des Gehaltes an Reduktionen und die Mitteilung des Wertes notwendig war. Ferner wurde ausdrücklich darum gebeten, das Ergebnis abweichend von der bisherigen Vorgehensweise so mitzuteilen, wie dies gegenüber den Kunden nach guter fachlicher Praxis und/oder den Vorgaben des Qualitätsmanagementsystems des Labors zu geschehen pflegt. Schließlich war – vor allem als Arbeitshilfsmittel – ein Formblatt beigelegt, aus dem die sinnvoll zu bestimmenden Parameter ersichtlich waren.

Erstmalig wurde die vorrangig zur Ergebnismitteilung zu verwendende Exceldatei per E-Mail zugesandt. In dieser E-Mail wurden zugleich die Hinweise zur geänderten Verfahrensweise bei der Mitteilung jodometrischer Ergebnisse der Bestimmung der Schwefligen Säure nachdrücklich wiederholt. Die Exceldatei enthielt neben dem zentralen Registerblatt zur Ergebnismitteilung eine aktualisierte Fassung des Begleitschreibens mit der Empfehlung einer Reaktionszeit von 5 Minuten für die Bindung der freien Schwefligen Säure bei der Reduktionbestimmung. Weiterhin – verteilt auf mehrere Registerblätter – Benutzungshinweise, Hinweise zur Durchführung von FTIR-Messungen sowie zur Bestimmung der Flüchtigen Säure und ein Blatt für zusätzliche Mitteilungen. Durch die Gestaltung des Registerblattes für die Ergebnisse, insbesondere die Nennung des Bestimmungsprinzips nach Auswahl einer Kurzbezeichnung, eine Aufforderung zur Methodenangabe nach der Eingabe eines Ergebnisses und die Abfrage ergänzender Informationen, wurden korrekte und vollständige Angaben zur Untersuchungsmethodik unterstützt. Wie auf den Arbeitsformularen betrafen diese Abfragen Details zur Bestimmung der Parameter Vergärbare Zucker, Reduktone, Citronensäure und Flüchtige Säure. Zu den in der Regel mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder Photometerautomaten bestimmten Parametern wurden zusätzliche Informationen vor allem im Hinblick auf die zur Kalibrierung verwendeten Standards und Reagenziensätze abgefragt. Dies ermöglicht im Bedarfsfall eine Prüfung, ob die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung durch diese Faktoren beeinflusst sein können. Schließlich vermeidet die Verwendung der Exceldatei Fehler bei der Übernahme der Ergebnisse in die Auswertung. Das Arbeitsblatt und die Exceldatei wurden auch auf der Internetsite des Verbandes zum Herunterladen bereitgestellt.

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 in einem Labor zu vermeiden. Es wurde keine Beteiligung eines Unterauftragnehmers mitgeteilt.

Teilnehmern, die das Verfahren der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie im mittleren Infrarot (FTIR-Verfahren) zur Weinanalyse einsetzen, wurde eine zusätzliche Untersuchung mit diesem Verfahren angeboten und sie erhielten hierzu ergänzende Hinweise.

2.3 Ergebnisübermittlung und Behandlung

Als Abgabetermin wurde im Informationsschreiben der 30.09.2017 und – für den Fall, dass kein abweichender Termin vereinbar wurde, - als Ausschlusstermin der 05.10.2017 genannt. Die Übermittlung der Ergebnisse erfolgte nur eingeschränkt termingerecht. Bis zum regulären Abgabedatum trafen nur 54, bis zum Ausschlusstermin weitere 10 Ergebnismitteilungen ein. Obwohl der Versandtermin und die Abgabefrist so gewählt wurden, dass auch bei Berücksichtigung des schwer kalkulierbaren Herbstgeschehens eine pünktliche Ergebniserstel-

lung und Mitteilung möglich gewesen sein sollte, standen zum Ausschlussstermin noch 15 Laborergebnisse aus. Diese Teilnehmer wurden telefonisch erinnert und erhielten bei Bedarf eine individuelle Nachfrist. Erst zum 27.10.2017 lagen alle Ergebnisse vor. Ein nachgemeldeter Teilnehmer erhielt die Proben erst Mitte September und ist daher hier nicht berücksichtigt. Zwei Teilnehmer entschuldigten sich wegen Krankheit, ein Teilnehmer teilte nach Eingang der Proben mit, dass er nicht teilnehme und ein Teilnehmer war nicht erreichbar. Insgesamt sind von 76 Teilnehmern Ergebnisse eingegangen. Zehn Teilnehmer haben z.T. nur für einzelnen Parameter oder spezielle Methoden wie ^1H -Kernresonanzspektroskopie zusätzliche Ergebnisse mitgeteilt.

Zur Mitteilung der Ergebnisse machte mit 68 die überwiegende Zahl der Teilnehmer von der für die eigene Ergebniseingabe und die weitere Bearbeitung vorteilhaften Exceldatei Gebrauch. Die zur Verfügung gestellten Formulare oder deren im Internet bereitgestellte Varianten, die von 8 Teilnehmern verwendet wurden, verursachen einen wesentlich höheren Auswertungsaufwand. Insgesamt waren die Methodenangaben einschließlich der Kodierungen für die Parameter der Qualitätsweinprüfung ziemlich vollständig, so dass nur in begrenztem Umfang Rückfragen notwendig wurden.

25 Laboratorien teilten zusätzlich vollständige Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung mit und 10 Teilnehmer sandten auch die spektralen Rohdaten im CSV-Format ein. Bis zu drei Laboratorien teilten FTIR-Untersuchungsergebnisse, vor allem für die Parameter Vorhandener Alkohol, Vergärbare Zucker und Gesamtsäure gemischt mit den Ergebnissen der herkömmlichen Methoden mit. Soweit solche Laborergebnisse doppelt, d.h. sowohl als Bestandteil der normalen Ergebnisreihe als auch der Reihe der FTIR-Untersuchungsergebnisse mitgeteilt werden, ist dies nachteilig, weil solche Ergebnisse doppelt in die Auswertung der FTIR-Untersuchungsergebnisse eingehen können. Solche Doppelergebnisse wurden daher vor der Auswertung gelöscht.

Die mittels FTIR-Verfahren erhaltenen Ergebnisse wurden entsprechend der Empfehlung des Wissenschaftlichen Arbeitsausschusses FTIR-Kalibrierung stets unter Bezugnahme auf den Median der Ergebnisse der anderen Analyseverfahren ausgewertet. Soweit sie in einem Befund gemeinsam mit den Ergebnissen anderer Methoden mitgeteilt wurden, erfolgte die Bewertung mit dem – in der Regel strengeren – Leistungskriterium (Zielstandardabweichung), das auf die Bewertung der Ergebnisse aller anderen Methoden angewendet wurde. Somit wurden nur die als gesonderte Ergebnisreihen mitgeteilten FTIR-Untersuchungsergebnisse mit dem speziell empfohlenen, in der Regel großzügigeren Leistungskriterium der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichungen (s_0) bewertet. Dies berücksichtigt auch, dass die Methode, abgesehen von den für die amtliche Qualitätsweinanalyse zugelassenen Parametern, von vielen Teilnehmern nur zu orientierenden Untersuchungen benutzt wird und für einige Parameter nur orientierende Ergebnisse liefert. Weitere Erläuterungen finden sich im Abschnitt 4.11.

Tabelle 2: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung 2017

	Alle Werte	Gültige Werte	Minimal-Werte	Mittel-Wert	Median-Wert	Maximal-Wert	Labor-Stdabw. s_L	Labor-Stdfehler u_M	Zielstand.abweichung n. Horwitz s_H	experim. s_{exp}	s_L/s_H	Quotienten		
												s_L/s_{exp}	u_M/s_H	u_M/s_{exp}
Relative Dichte 20 °C/20 °C	70	70	1,0184	1,01875	1,01873	1,0191	0,000104	0,000012		0,000132		0,79		0,09
Gesamtalkohol (g/L)	69	69	118,10	120,72	120,70	125,70	1,197	0,144	3,319	1,063	0,36	1,13	0,04	0,14
Vorhandener Alkohol (g/L)														
- nur Destillationsverfahren	36	36	92,20	93,377	93,350	95,10	0,753	0,125	2,668	0,535	0,28	1,41	0,05	0,23
Gesamtextrakt (g/L)	69	69	88,0	89,195	89,300	90,30	0,432	0,052	2,569	0,594	0,17	0,73	0,02	0,09
Zuckerfreier Extrakt (g/L)	68	67	26,9	31,666	31,700	35,10	1,388	0,170	1,066	1,048	1,30	1,32	0,16	0,16
Vergärbare Zucker (g/L)	52	52	54,80	57,295	57,400	59,03	0,864	0,120	1,765	1,593	0,49	0,54	0,07	0,08
Glucose (g/L)	49	49	26,30	27,365	27,370	30,03	0,553	0,079	0,941	0,782	0,59	0,71	0,08	0,10
Fructose (g/L)	48	48	28,45	30,053	30,200	31,37	0,607	0,088	1,023	0,858	0,59	0,71	0,09	0,10
Glycerin (g/L)	25	25	8,43	8,739	8,730	9,05	0,151	0,030	0,356		0,42		0,08	
pH-Wert	62	62	3,05	3,201	3,200	3,34	0,0622	0,0079		0,0476		1,31		0,17
Gesamtsäure (g/L)	70	66	10,79	11,297	11,300	11,70	0,197	0,024	0,444	0,107	0,44	1,84	0,05	0,23
Weinsäure (g/L) z_{Max} [5]	38	37	1,66	2,170	2,200	2,40	0,190	0,031	0,111		1,72		0,28	
Weinsäure (g/L) z_{Max} [4,5]	38	34	1,97	2,213	2,213	2,40	0,124	0,021	0,111		1,11		0,19	
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	12	10	3,00	3,341	3,350	3,55	0,149	0,047	0,158	0,103	0,95	1,45	0,30	0,46
L-Äpfelsäure (g/L)	33	30	2,10	2,338	2,355	2,56	0,109	0,020	0,117	0,0777	0,93	1,40	0,17	0,26
Gesamte Milchsäure (g/L)	18	17	2,53	2,924	2,910	3,29	0,231	0,056	0,140		1,65		0,40	
L-Milchsäure (g/L)	28 (1)	26	1,52	1,948	1,940	2,36	0,163	0,032	0,099	0,104	1,64	1,57	0,32	0,31
Citronensäure (mg/L) z_{Max} [5]	14	11	1061	1124,5	1125,0	1237	45,15	13,61	62,52	23,21	0,72	1,95	0,22	0,59
Citronensäure (mg/L) z_{Max} [4,5]	14	10	1061	1113,3	1118,5	1150	26,83	8,48	62,21	23,21	0,43	1,16	0,14	0,37
Sorbinsäure (mg/L)	13	12	182,1	191,47	189,20	207	8,04	2,32	13,75	5,41	0,58	1,49	0,17	0,43
Acetat als Essigsäure (g/L)	34	34	0,790	1,016	1,048	1,120	0,076	0,013	0,059		1,29		0,22	
Flüchtige Säure (g/L), $s_{z exp}$	29	25	1,040	1,175	1,180	1,300	0,072	0,014	0,065	0,029	1,10	2,52	0,22	0,50
Flüchtige Säure (g/L) $s_{z Horw.}$	29	29	0,920	1,160	1,170	1,370	0,103	0,019	0,065		1,59		0,30	
Reduktone (mg/L)	62 (7)	62	4,00	8,60	8,80	12,80	2,35	0,30	1,01		2,32		0,29	
Freie Schweflige Säure (mg/L)														
- Destillation +Photometrie	17	17	48,0	56,15	55,20	69,0	5,867	1,423	4,829		1,21		0,29	
- incl. Reduktone (mg/L)	62 (1)	62	52,0	61,76	61,30	73,8	4,924	0,625	5,279		0,93		0,12	
- excl. Reduktone (mg/L)	43 (1)	43	32,0	52,94	53,50	66,0	6,029	0,919	4,703	5,279	1,28	1,14	0,20	0,17
Ges. Schweflige Säure (mg/L)														
- nur Destillationsverfahren	37	37	227,5	244,90	248,00	260,0	8,498	1,397	17,305	5,357	0,49	1,59	0,08	0,26

Erläuterungen zur Tabelle 2:Labor-Stdabw. (s_L) = Standardabweichung der Werte zwischen den LaboratorienLabor-Stdfehler (u_M) = Standardfehler des Mittelwertes der LaborergebnisseZielstdabw. 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-Stdabw. (s_L) und der Zielstandardabweichung n. HorwitzQuotient s_L/s_{exp} = Quotient aus Labor-Stdabw. (s_L) und der Zielstdabw. experim. (s_{exp})Quotient u_M/s_H = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. und der Zielstdabw. n. Horwitz (s_H)Quotient u_M/s_{exp} = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. 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.

3 Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung

Das Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung belegt die Zusammenstellung der deskriptiv-statistischen Daten in der vorstehenden Tabelle 2. Diese beruht auf den Ergebnissen der herkömmlichen, chemisch-physikalischen Bestimmungsverfahren, die für den Gesamterfolg der Laborvergleichsuntersuchung maßgeblich sind. Ein Einfluss der Ergebnisse des FTIR-Verfahrens wurde ausgeschlossen, da dessen Präzision – auch infolge von Matrixeffekten – in der Regel geringer ist als die der Ergebnisse herkömmlicher Verfahren. Deren Gesamtergebnis wird im Abschnitt 4.11 gesondert besprochen.

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 auftraten, ist ihre Anzahl in der Spalte "alle Werte" der Tabelle 2 in Klammern angegeben und in der davorstehenden Zahl nicht enthalten. Keine Ergebnisse wurden erkennbar in fehlerhaften Einheiten mitgeteilt. Einzelne mehr als 50 % vom Median abweichende Ergebnisse dürften auf versehentlich fehlerhaften Eintragungen (L-Milchsäure) oder einer Vertauschung von Ergebnissen (Freie Schweflige Säure, jodometrisch) beruhen, während das Auftreten mehrerer derartig abweichender Laborergebnisse nur bei dem Parameter Reduktone beobachtet wurde und auf generelle analytische Schwierigkeiten hinweist.

Bei den Parametern Weinsäure, Citronensäure, Flüchtige Säure und Freie Schweflige Säure sind jeweils die Ergebnisse mehrerer Auswertungsvarianten dargestellt. Die Gründe werden nachstehend diskutiert. Dies geschieht insbesondere, wenn eine differenzierte Betrachtung für die Bewertung des Gesamtergebnisses bzw. eine zutreffende Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Laboratorien oder zum Aufzeigen von Verbesserungspotential sinnvoll ist. Eine gemeinsame Bewertung mit den Ergebnissen aus einer anderen Gruppe von Laboratorien, die das identische Material untersucht hat, war nicht erforderlich.

Für die Bewertung des Gesamtergebnisses der Laborvergleichsuntersuchung anhand der Daten der Tabelle 2 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, dem 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 wich bei 18 von 23¹ ausgewerteten Parametern, nicht mehr als ein

¹ Die Varianten bei der Auswertung einzelner Parameter, insbesondere auch der Freien Schwefligen Säure werden hierbei nicht als eigenständige Parameter gewertet.

Ergebnis um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median ab. Hierbei blieben die von vornherein von den statistischen Berechnungen ausgeschlossenen Ergebnisse unberücksichtigt. Ein Ausschluss von jeweils zwei Laborergebnissen ergab sich bei den Parametern Gesamte Äpfelsäure und L-Milchsäure. Drei Laborergebnisse wurden bei dem Parameter L-Äpfelsäure und vier Laborergebnisse bei den Parametern Gesamtsäure, Weinsäure und Citronensäure ausgeschlossen. Die Ausschlussquote lag somit in der Regel deutlich unter 10 % aller Laborergebnisse. Der höchstzulässige Anteil von 22,2 % wurde nur bei dem Parameter Citronensäure überschritten.

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}) (zusammengefasst kurz als s_{Ziel} bezeichnet) von besonderer Bedeutung. Der Wert dieses Quotienten soll in der Regel unter 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. 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 17 der 23 Parameter ggf. nach Ausschluss der extrem abweichenden Ergebnisse unter 1,5 bzw. erreichte diesen Wert. Bei den Parametern Gesamtsäure, Weinsäure, Gesamte Milchsäure, L-Milchsäure, Citronensäure, Flüchtige Säure bei Bewertung mit der Zielstandardabweichung nach Horwitz und Gesamte Schweflige 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 bei ausreichend hoher Gesamtzahl an berücksichtigten Ergebnissen 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 erfasster Laborergebnisse. Als weitere Ursache ist eine Abhängigkeit der Laborstandardabweichung von der Stoffkonzentration in Betracht zu ziehen, wenn die Zielstandardabweichung als Konstante vorgegeben ist. Dieser Sachverhalt kann z.B. für die Bewertung des Gesamtergebnisses bei dem Parameter Gesamtsäure von Bedeutung sein.

Ein Betrag des Quotienten s_L/s_{Ziel} von 2,0 wurde nur bei der **informativischen** Bewertung der Ergebnisse für **Flüchtige Säure** mit der experimentellen Zielstandardabweichung und für den Parameter **Reduktone** in der für die Bewertung des Gesamterfolges ausschlaggebenden Auswertung deutlich überschritten. In diesen Fällen ist die Berechnung gültiger Z-Score nicht möglich. Um dies zu signalisieren werden die Daten für diese Parameter in Tabelle 2 sowie die entsprechenden Z-Score in den Laborergebnistabellen der Abschnitte 5.20.1 und 5.22.1 in grauer Schrift dargestellt.

Schließlich ist die Zuverlässigkeit des Bezugswertes zu beachten. Sie wird durch den Quotienten aus dem Standardfehler des Mittelwertes (u_M) der bereinigten Daten, der der einfachen Unsicherheit des Mittelwertes entspricht, und der Zielstandardabweichung (siehe Spalte 'Quotienten', Unterspalten ' u_M/s_H ' und ' u_M/s_{exp} ' der Tabelle 2) beschrieben. Liegt dessen auf eine Ziffer gerundeter Wert nicht über 0,3 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. Diese Bedingung war bei 16 von 21 Parametern erfüllt, wobei die Parameter **Citronensäure** und **Flüchtige Säure** wegen der in den Untergruppen hinsichtlich der Bewertung unterschiedlichen Ergebnisse hier unberücksichtigt bleiben. Mäßig erhöht, d.h. gerundet nicht über 0,4 ist der Quotient bei den Parametern **Gesamte Äpfelsäure** und **Sorbinsäure**. Dies zeigt eine **eingeschränkte Zuverlässigkeit** des Bezugswertes an, die bei der Bewertung der Z-Score zu beachten ist. Der Höchstwert von 0,5, mit dessen Überschreiten keine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes gegeben ist, wird bei der Bewertung der Ergebnisse für **Flüchtige Säure** mit der experimentellen Zielstandardabweichung erreicht aber nur für die Laborergebnisse der **Citronensäure** unter Anwendung eines absoluten Maximalwertes des Z-Score von 5 als Ausschlussgrenze überschritten.

Liegt der Quotient s_L/s_{Ziel} unter 1,5 und der Quotient u_M/s_{Ziel} unter 0,3 wird die Laborleistung durch den Z-Score uneingeschränkt zutreffend bewertet. Damit **ergibt sich zusammenfassend, dass die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien durch den Z-Score auf der Basis der jeweils einbezogenen Laborergebnisse und eingesetzten Zielstandardabweichung** – mit Ausnahme der vorstehend angesprochenen Ergebnisgruppen – **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 sowie mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIR), Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) im mittleren Infrarot und ^1H -Kernresonanzspektroskopie (^1H -NMR) bestimmt. Bereits eine Berechnung der deskriptiv-statistischen Kennzahlen auf der Grundlage der Ergebnisse aller herkömmli-

chen Methoden führt häufig zu einem merklich erhöhtem Wert des Quotienten aus Laborstandardabweichung (s_L) und experimenteller Zielstandardabweichung (s_{exp}). Da der "wahre Alkoholgehalt" in der Weinanalytik durch die Destillationsmethoden definiert ist, erfolgte die Bewertung der Laborergebnisse auf der Basis der Ergebnisse mit Destillationsverfahren, bei denen sich ein unauffälliger Wert des Quotienten s_L/s_{exp} von 1,4 und eine uneingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes ergab.

4.2 Vergärbare Zucker

Auch bei dem Parameter Vergärbare Zucker sind grundsätzlich methodenbedingte Unterschiede zwischen den Ergebnissen reduktometrischer und spezifischer, der gültigen Definition des Zuckerbegriffes genügender Untersuchungsmethoden, d.h. der Ergebnisse enzymatischer und hochleistungsflüssigkeitschromatographischer Verfahren zu erwarten. Daher wurden, wie seit der Laborvergleichsuntersuchung 2010 gehandhabt, der Bewertung der Laborergebnisse und damit der Laborleistung ausschließlich die Ergebnisse spezifischer Methoden zugrunde gelegt. Im vorliegenden Fall unterscheiden sich die reduktometrisch (vor allem nach Rebelein) bestimmten Werte noch nicht systematisch wohl aber durch eine in der graphischen Darstellung der Abweichungen vom Median im Abschnitt 5.7 erkennbaren größeren Streuung von den Ergebnissen der spezifischen Verfahren.

4.3 Gesamtsäure

In der Tabelle 2 fällt der Parameter Gesamtsäure durch eine überdurchschnittliche Anzahl wegen zu großer Z-Score ausgeschlossener Laborergebnisse (4 von 70) und auch nach diesem Ausschluss erhöhtem Quotienten s_L/s_{Ziel} von 1,8 auf. Eine Abhängigkeit der Laborergebnisse (siehe Abschnitt 5.12.3) vom Bestimmungsverfahren ist nicht gegeben. Jedoch lässt die Graphik der nach Größe sortierten Z-Score im Abschnitt 5.12 erkennen, dass die ausgeschlossenen Laborergebnisse sich nicht sprunghaft – und damit als Ausreißer – von den übrigen Ergebnissen abheben, sondern eher die Flügel einer breiten, im Wesentlichen symmetrischen Verteilung darstellen. Dies könnte darauf hinweisen, dass die im Bereich von Gesamtsäuregehalten zwischen 4 g/L und 6 g/L im methodenprüfenden Ringversuch als konstant ermittelten Vergleichsstandardabweichung tatsächlich doch vom Gehalt an Gesamtsäure abhängt und damit im vorliegenden Fall zu streng gewählt ist. Da jedoch in den wiederholten Überprüfungen der Standardlösungen für die Weinanalytik bei ähnlich hohen Gesamtsäuregehalten über 10 g/L eine Einhaltung der angewandten Zielstandardabweichung beobachtet wurde, ist die beobachtete erhöhte Standardabweichung (s_L) wohl eher auf mangelnde Sorgfalt bei der Bestimmung dieses im Allgemeinen als unproblematisch geltenden Parameters zurückzuführen. Erhöhte absolute Beträge der **Z-Score** sind somit als **uneingeschränkt gültige** Bewertung der Laborleistung zu betrachten.

4.4 Weinsäure

Zur Ermittlung des Gesamterfolges und Bewertung der Laborleistung durch Z-Score wurden die Ergebnisse der Bestimmungen mit HPLC und Photometrie zugrunde gelegt, unter denen die automatisiert photometrisch gefolgt von den mittels HPLC ermittelten Laborergebnissen die größten Gruppen darstellen. Für beide Ergebnisgruppen ist die robuste Standardabweichung, wie aus der Tabelle in dem Abschnitt 5.13.3 ersichtlich, vergleichbar und nicht wesentlich größer als die nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung. Die HPLC-Ergebnisse weisen aber einen zumindest tendenziell höheren Mittelwert auf. Bei Anwendung der üblichen Ausschlussgrenze $Z\text{-Score} > |5|$ ist der Quotient s_L/s_{Ziel} dennoch mit 1,72 eindeutig erhöht, die Zuverlässigkeit des Bezugswertes bei einem Wert des Quotienten u_M/s_{Ziel} von 0,28 jedoch nicht beeinträchtigt. Die Darstellung der Abweichungen der Laborergebnisse vom Median im Abschnitt 5.13 lässt erkennen, dass drei photometrische, von den übrigen Laborergebnissen deutlich abgesetzte Minderbefunde mit Z-Score zwischen - 4,5 und - 5 vorliegen, von denen zwei mit automatisiertem Verfahren und eines manuell erhalten wurden. Wird bei einer alternativen Auswertung eine Ausschlussgrenze von $Z\text{-Score} > |4,5|$ angewandt, so ergibt sich der unauffällige Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} zu 1,1. Das zunächst nicht befriedigende Gesamtergebnis ist somit durch die drei abweichenden Laborergebnisse geprägt. Die endgültige Bewertung der Laborergebnisse erfolgte unter zusätzlichem Ausschluss dieser Laborergebnisse. Die erhaltenen **Z-Score** sind **uneingeschränkt gültig**.

4.5 Gesamte Äpfelsäure

Zur Bewertung der Laborergebnisse zum Parameter **Gesamte Äpfelsäure** wird seit dem Jahr 2012 eine für **L-Äpfelsäure** für die enzymatische Bestimmungsmethode OIV-MA-AS313-11 angegebene, von der Konzentration des Analyten linear abhängige Vergleichsstandardabweichung als Zielstandardabweichung verwendet. Das Gesamtergebnis für den Parameter **Gesamte Äpfelsäure** ist mit einem Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} von 1,45 unauffällig. Wegen der geringen Anzahl von 10 berücksichtigten Laborergebnissen nach zwei Ausschlüssen ist der Quotient u_M/s_{Ziel} mit 0,46 jedoch erhöht und zeigt eine mäßige Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit des Bezugswertes an. Bei mäßig erhöhten absoluten Beträgen des Z-Score ist daher die eingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes zugunsten des Labors zu berücksichtigen.

4.6 Gesamte Milchsäure

Für Gesamte Milchsäure ergeben sich nach Ausschluss eines von 18 Laborergebnissen ein leicht erhöhter Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} von 1,65 und eine geringe Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit des Bezugswertes bei einem Quotienten u_M/s_{Ziel} von 0,40. Eine nähere Analyse der Ergebnisse zeigt neben dem ausgeschlossenen Laborergebnis keine weiteren Laborergebnisse mit auffällig erhöhtem Z-Score und sowohl die mit HPLC als auch die automatisiert erhaltenen enzymatischen Laborergebnisse weisen vergleichbare und gegenüber

der nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichung merklich erhöhte Standardabweichungen auf. Es ergeben sich damit keine Hinweise auf mögliche Ursachen der erhöhten Ergebnisstreuung. Die **Z-Score** sind bei Beachtung der geringen Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit des Bezugswertes grundsätzlich **gültig**.

4.7 Citronensäure

Für diesen Parameter zeigt die erste Auswertungsvariante auf der Basis der Vergleichsstandardabweichung aus der Methode OIV-MA-AS313-09 von 23,2 mg/L in Tabelle 2 einen Quotienten s_L/s_{Ziel} von 1,95, der nur knapp unterhalb des Höchstwertes 2,0 liegt. Dabei wurden 3 von 14 (21,4 %) erheblich zu hohe, mittels HPLC bestimmte Laborergebnisse wegen eines Z-Score > 5 ausgeschlossen. Bei der verbleibenden geringen Anzahl von 11 gültigen Laborergebnissen ist zugleich der Quotient u_M/s_{Ziel} auf den Betrag 0,59 erhöht. Damit wäre keine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes für die Ermittlung gültiger Bezugswerte gegeben. Eine nähere Analyse der verbleibenden Laborergebnisse zeigt, dass ein weiteres zu hohes, allerdings automatisiert enzymatisch ermitteltes Laborergebnis mit einem Z-Score knapp unter 5 vorliegt, das bei Anwendung der üblichen Ausschlussgrenze nicht erfasst wird. Bei Absenken der Ausschlussgrenze auf den Wert 4,5 wird auch dieses Ergebnis ausgeschlossen und ein Quotient s_L/s_{Ziel} von 1,16 sowie ein Quotient u_M/s_{Ziel} von 0,37 erhalten. Die Streuung der verbleibenden Laborergebnisse ist mit der Zielstandardabweichung vereinbar und der Bezugswert nur infolge der geringen Anzahl von 10 verbliebenen Laborergebnissen geringfügig beeinträchtigt. Ein ähnliches Gesamtergebnis wurde auch in anderen Laborvergleichsuntersuchungen erhalten, bei denen vor allem die robuste Standardabweichung der Laborergebnisse mittels HPLC ein hohes Vielfaches, hier rund das Achtfache, des Betrages der Zielstandardabweichung aufwies, während die Standardabweichung der enzymatisch erhaltenen Laborergebnisse unauffällig war. Es ist ferner bekannt, dass die Bestimmung der Citronensäure mittels HPLC durch die lange Retentionszeit und das Auftreten von Peaküberlagerungen beeinträchtigt wird. Daher werden im vorliegenden Fall die erhaltenen **Z-Score** als **gültig** bewertet, obwohl die Gesamtzahl der ausgeschlossenen Laborergebnisse mit 28,5 % den im Allgemeinen zulässigen Höchstanteil von 22,2 % überschreitet.

4.8 Sorbinsäure

Für das Gesamtergebnis dieses Parameters wurden 13 mittels UV-Spektroskopie oder HPLC erhaltene Laborergebnisse berücksichtigt. Nach Ausschluss eines dieser Laborergebnisse ergab sich mit 1,49 ein noch unauffälliger Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} . Die ermittelten **Z-Score** sind daher **gültig**. Die Zuverlässigkeit des Bezugswertes ist jedoch infolge der geringen Anzahl verbleibender Laborergebnissen bei einem Quotienten u_M/s_{Ziel} von 0,43 mäßig beeinträchtigt. Dies sollte bei geringfügiger Überschreitung der Z-Score-Grenzwerte berücksichtigt werden, da auch der Betrag der Zielstandardabweichung weniger als die Hälfte des nach Horwitz berechneten Wertes beträgt und damit recht streng ist.

4.9 Flüchtige Säure und Acetat

Die Flüchtige Säure ist ein konventioneller, d.h. durch die Bestimmung unter Einhaltung der Untersuchungsbedingungen der Methode OIV-MA-AS313-2 (Methode des Typs I) definierter Parameter. In der Praxis werden Verfahren angewendet, die im Prinzip der Abtrennung durch Destillation und anschließende acidimetrische Bestimmung mit dem Referenzverfahren übereinstimmen. Häufig werden aber die vorgeschriebene Überwachung von Blindwert und Wiederfindung sowie die Korrektur des Einflusses der Schwefligen Säure nicht berücksichtigt. Außerdem werden die Ergebnisse kolorimetrischer, enzymatischer und hochleistungsflüssigkeitschromatographischer Verfahren unter dem Namen 'Flüchtige Säure' mitgeteilt, obwohl diese Verfahren ausschließlich Essigsäure erfassen. Sie genügen nicht der Begriffsdefinition und können zu systematisch anderen Ergebnissen führen. 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

Acht Teilnehmer führten die Bestimmung des Acetats hochleistungsflüssigkeitschromatographisch durch. Überwiegend, d.h. von 25 Teilnehmern wurde ein automatisiertes Verfahren eingesetzt, dessen Ergebnisse eine deutliche Verbesserung gegenüber den Laborvergleichsuntersuchungen vorangegangener Jahre zeigen, d.h. keine Ausreißer enthalten und die Zielstandardabweichung einhalten. Dies kann auch durch eine Optimierung des automatisierten Verfahrens auf die Größenordnung des hier vorliegenden Gehaltes mitbedingt sein. Die Ergebnisse des automatisierten enzymatischen Verfahrens prägen den Median und die Gesamtauswertung. In je einem weiteren Fall wurde die Bestimmung manuell bzw. mit einem speziellen Kit durchgeführt. Letzteres Ergebnis sowie sieben FTIR-Untersuchungsergebnisse und sieben mittels ^1H -Kernresonanzspektroskopie ermittelte zusätzlich verfügbare Werte blieben bei der Ermittlung des Gesamterfolges und der Bewertung der Laborleistungen unberücksichtigt. Da keine experimentell ermittelte Zielstandardabweichung verfügbar ist, wurde diese nach Horwitz berechnet. Es ergaben sich kein Ausschluss von Laborergebnissen sowie unauffällige Werte der Quotienten s_L/s_{Ziel} und u_M/s_{Ziel} . Nach den **formalen** Auswertungsregeln für diese Laborvergleichsuntersuchung sind damit die auf dieser Grundlage ermittelten **Z-Score gültig**.

Die graphischen Darstellungen der Abweichungen vom Median und der nach aufsteigendem Z-Score sortierten Laborergebnisse im Abschnitt 5.19 lassen jedoch erkennen, dass alle kernresonanzspektroskopischen Ergebnisse ebenso wie das nach einem vom automatisierten Verfahren unterschiedlichen Reaktionsreaktionsprinzip ermittelte, manuell enzymatisch erhaltene Laborergebnis deutlich unterhalb des Median liegen. Die Untersuchung des Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung² mit überwiegend anderen Methoden

² Analytik von Wein (2017) Standardparameter, LVU Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen Ute & Ralf Lippold GbR, 79336 Herbolzheim

als der automatisierten enzymatischen Bestimmung ergab den Medianwert 0,849 g/L, der sich signifikant vom hier vorliegenden Medianwert 1,048 g/L unterscheidet. Wie in den Laborvergleichsuntersuchungen 2015 und 2016 stellt sich damit die Frage, welches Verfahren den wahren Gehalt an Essigsäure im Prüfgut ermittelt und damit zu den **"richtigen" Z-Score**-Werten führt.

4.9.2 Flüchtige Säure

Die wesentlichen Erfahrungen aus den Gemeinschaftsuntersuchungen zur Verbesserung der Analytik der Flüchtigen Säure wurden in einem Merkblatt zusammengefasst. Diese Empfehlungen wurden in die Begleitunterlagen zur Laborvergleichsuntersuchung, insbesondere die Exceldatei zur Ergebnismitteilung aufgenommen und um detaillierte Hinweise zur Durchführung der Korrektur des Einflusses der Schwefligen Säure auf die Ergebnisse der Destillationsverfahren ergänzt. Es wurden zwei Umrechnungsformeln für unterschiedliche Verfahrensweisen bei der Berechnung der Korrektur für Schweflige Säure mitgeteilt. Damit besteht für die Teilnehmer die Möglichkeit ihre Arbeitsweise an die Empfehlungen anzupassen.

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 Methode OIV-MA-AS313-2 ist, die diesen Parameter definiert. Abweichend von der OIV-Methode wurde jedoch auf eine Korrektur des Einflusses der Sorbinsäure verzichtet, weil diese in der Mehrzahl der teilnehmenden Laboratorien nicht bestimmt wird. Die Mitteilung der Korrekturbeträge im Falle der 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.

Einer besonderen Tabelle im Datenbereich (Abschnitt 5.20.2) kann entnommen werden, dass die zusätzlichen Angaben erheblich unvollständig waren. Nur zu 15 von 34 Ergebnissen von Destillationsverfahren erfolgte eine Angabe zur Wiederfindung, darunter waren in einem Fall die weiteren erbetenen Angaben unvollständig. Weiterhin fehlte zu 3 Ergebnissen mit Blindwertangabe und zu 6 Ergebnissen mit Angaben zur SO₂-Ergebniskorrektur die Mitteilung der Wiederfindung. Schließlich erfolgten die Angaben zum Blindwert nach den mitgeteilten Zahlenwerten mehrfach als Laugenverbrauch in der Einheit mL und nicht, wie erbeten, als Essigsäure in der Einheit g/L.

Von den 34 Laborergebnissen wurde entgegen den Vorgaben bei 4 Laborergebnissen der Einfluss der Schwefligen Säure nicht berücksichtigt und bei 2 Laborergebnissen – bei dem vorliegenden Prüfgut nach dem Ergebniswert erfolgreich – versucht, diesen durch Zusatz von Oxydationsmittel auszuschließen. Sie wurden daher gemeinsam mit den 27 Laborergebnissen, die unter striktem Einhalten der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen erstellt wurden, zunächst zur Information auf der Basis der Vergleichsstandardabweichung des Referenzverfahrens von $\pm 0,029$ g/L als Zielstandardabweichung bewertet. Wie die erste Zeile zu diesem Parameter in Tabelle 2 zeigt, waren vier Laborergebnisse auszuschließen. Es

ergab sich ein Quotient s_L/s_{Ziel} von 2,5, der den Höchstwert 2,0 für die Ermittlung gültiger Z-Score überschreitet und ein Quotient u_M/s_{Ziel} von 0,50, der den Höchstwert von 0,5 einstellt. Auf dieser Basis waren somit keine gültigen Z-Score zu erhalten. Die zweite Auswertungsvariante berücksichtigt die Ergebnisse der gemeinschaftlichen Untersuchungen der Verbandsmitglieder durch Verwendung der nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichung. Es werden keine Laborergebnisse ausgeschlossen, der Quotient s_L/s_{Ziel} ist mit 1,59 etwas erhöht und zeigt einen Bedarf zur Verbesserung der Vergleichbarkeit der Laborergebnisse an. Aber der Quotient u_M/s_{Ziel} beträgt 0,30. Damit ist eine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes gegeben. Die auf dieser Basis ermittelten **Z-Score** sind somit **uneingeschränkt gültig**.

4.10 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 und eventuell zugesetzte Ascorbinsäure, erfasst, die unter den Bedingungen des Untersuchungsverfahrens durch Jod oxidiert werden. Die Reduktone 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. Je nach dem Anteil der Reduktone am Gesamtwert, dem Vorgehen bei der Ergebnismitteilung und Berechnung der Zielstandardabweichung kann eine mangelnde Beherrschung der jodometrischen Bestimmung vorgetauscht werden. Daher wird den Teilnehmern bei Zusendung der Proben mitgeteilt, ob der Gehalt an Reduktionen zu bestimmen und vom Ergebnis jodometrischer Bestimmungen abzuziehen ist oder nicht.

Da bei dem Grundwein zur Herstellung des Prüfgutes dieser Laborvergleichsuntersuchung ein erhöhter Gehalt an Reduktionen beobachtet wurde, der auf die Verwendung von Ascorbinsäure bei der Herstellung zumindest eines Teiles des Grundweins deutete, war für den Fall der jodometrischen Bestimmung der Schwefligen Säure die Bestimmung der Reduktone (als SO_2) aufgegeben. Abweichend von der bisher zwecks Erhaltens einer einheitlichen Datenstruktur erbetenen Mitteilung der Untersuchungsergebnisse ohne Abzug der Reduktone wurde in diesem Jahr ausdrücklich, insbesondere auch bei der Übersendung der Datei zur Ergebnismitteilung, gebeten die Ergebnisse jodometrischer Bestimmungen der Schwefligen Säure so mitzuteilen, wie dies gegenüber den Kunden nach guter fachlicher Praxis und/oder den Vorgaben des Qualitätsmanagementsystem zu geschehen pflegt. Allerdings wurde dieser "Kundenauftrag" nicht immer beachtet.

4.10.1 Reduktone

Die Bestimmung der Reduktone wurde von 69 der 76 Teilnehmer durchgeführt. Die recht große Anzahl an Laborergebnissen ließ wie im Vorjahr eine nähere Untersuchung der vor-

liegenden Laborergebnisse sinnvoll erscheinen. Eine Aufgliederung nach dem zur Bindung der Schwefligen Säure eingesetzten Aldehyd und den beiden Hauptprinzipien der Endpunktbestimmung (optisch mittels Stärke als Indikator oder elektrometrisch durch Potentialmessung an einer Platinelektrode) ergab keine beweiskräftigen Hinweise auf die Streuungsursachen wie die Methodenübersicht im Abschnitt 5.22.3 ausweist. Als drittes Prinzip wurde in zwei Fällen die photometrische Bestimmung mit MTT³ als Farbreagenz angewandt. Die Häufigkeit der Aldehyde war mit 9 für Acetaldehyd, 9 für Propionaldehyd und 49 für Glyoxal sehr unterschiedlich, wobei sich die Anzahl der Ergebnisse für jede dieser Gruppen jeweils auf die beiden Prinzipien der Endpunktbestimmung mit der Folge verteilte, dass für die meisten Kombinationen nur wenige Laborergebnisse vorlagen und daher keine weitergehenden Schlussfolgerungen möglich erscheinen. Nur für den Aldehyd Glyoxal entfallen auf beide Hauptprinzipien je etwa die Hälfte der Ergebnisse, wobei die Standardabweichungen innerhalb beider Gruppen mit $\pm 2,6$ mg/L bzw. $\pm 3,1$ mg/L vergleichbar groß sind.

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind Daten die nach den Reaktionszeiten zur SO₂-Bindung gruppierten Mittelwerte und Standardabweichungen zusammengestellt. Zu vier Ergebnissen der Reduktonbestimmung wurde entgegen der Anforderung die verwendete Reaktionszeit nicht mitgeteilt.

Tabelle 3: Deskriptive Statistik der Laborergebnisse nach Reaktionszeit

Reaktionszeit [min]	Anzahl	Mittelwert mg/L	Standard- abweichung
2,0	1	10,70	
4,0	1	6,00	
5,0	21	9,19	3,077
6,0	2	8,50	2,121
7,0	1	10,00	
9,5	1	9,00	
10,0	18	9,05	5,318
12,0	2	3,40	1,980
15,0	6	8,00	1,897
20,0	6	9,50	2,168
25,0	1	8,00	
30,0	5	11,02	4,973
Alle	65	8,98	3,801

Auffällig ist die große Zahl und die Spanne unterschiedlicher Reaktionszeiten zur Bindung der Freien Schwefligen Säure durch den zugesetzten Aldehyd. Die – allerdings erst in der aktualisierten Fassung des Begleitschreibens – in der Exceldatei zur Mitteilung der Ergebnisse im Hinblick auf die leichte Oxidierbarkeit der Ascorbinsäure enthaltene Empfehlung eine Reaktionszeit von 5 Minuten zu verwenden wurde nur von rund einem Drittel der Teilnehmer beachtet. Es ist weder eine Abhängigkeit (Korrelation) der Einzelwerte noch der Standardabweichungen von der Reaktionszeit nachweisbar. Zwar ist die Standardabweichung der Laborergebnisse um etwa ein Drittel geringer als bei dem Rotwein-Prüfgut des Vorjahres, doch ist sie unter der Voraussetzung einer exakten Einhaltung der jeweiligen Re-

³ 3-(4,5-Dimethyl-thiazolyl-2)-2,5-diphenyl-tetrazoliumbromid

aktionszeit und einwandfrei beschaffener Lösungen des verwendeten Aldehyds zu hoch. Deshalb besteht im Interesse einer besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse die Notwendigkeit einer strikten Standardisierung und exakter Einhaltung der Arbeitsbedingungen.

Die bei der Bestimmung dieses empirischen Parameters bestehenden analytischen Probleme werden bei der üblichen Auswertung der Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung bereits daran erkennbar, dass 7 entsprechend knapp 10 % der eingesandten Laborergebnisse um mehr als 50 % vom Median 8,8 mg/L der verbleibenden Ergebnisse abwichen und daher von vornherein bei der statistischen Auswertung zur Ermittlung des 'wahren Wertes' und der Standardabweichung der Laborergebnisse nicht berücksichtigt wurden. Weitere Ausschlüsse ergaben sich mit der hier anzuwendenden, nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichung von $\pm 1,01$ mg/L nicht. Der Quotient s_L/s_H überschreitet dennoch mit knapp 2,3 den Höchstwert 2,0 deutlich. Nach den Regeln dieser Laborvergleichsuntersuchung konnten **keine gültigen Z-Score** ermittelt werden. Daher werden die Z-Score in der Tabelle im Abschnitt 5.22.1 ebenso wie in der Tabelle in der Laborergebnismitteilung die Zeilen zu diesem Parameter in grauer Schriftfarbe und in der Graphik der Laborergebnismitteilung die Z-Score nicht dargestellt. Infolge der hohen Anzahl von 62 berücksichtigten Laborergebnissen zeigt jedoch der Quotient u_M/s_H von 0,29 eine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes an. Daher haben die Z-Score mehr als nur informatorische Bedeutung und kennzeichnen die unbefriedigende Situation durchaus zutreffend.

4.10.2 Freie Schweflige Säure

Die durch **Destillations-, photometrische** oder **FTIR-Verfahren** bestimmten Laborergebnisse für Freie Schweflige Säure wurden durch Bezug auf den Median aller Bestimmungsergebnisse dieser Methoden, bei denen kein Einfluss der Reduktone gegeben ist, und die daraus nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung bewertet. Es konnten **gültige Z-Score** ermittelt werden, da die Standardabweichung der Ergebnisse die Zielstandardabweichung nur um als das 1,2-fache überstieg und der Quotient u_M/s_H von 0,29 anzeigt, dass ein zuverlässiger Bezugswert erhalten wurde. Wie die Methodenübersicht im Abschnitt 5.23.4 anzeigt, weist wiederum die Gruppe der mit dem Pararosanilin-Verfahren (LwK 7.3) erhaltenen Laborergebnisse die größte Streuung auf und prägt das Gesamtergebnis. Zu ihr gehören sowohl das höchste als auch das zweitniedrigste Laborergebnis in dieser Daten-
gruppe.

Da das Untersuchungsmaterial aus der Herstellung des Grundweines einen geringen Anteil an Ascorbinsäure enthielt, war aus fachlicher Sicht für **jodometrisch** bestimmte **Freie Schweflige Säure** nur eine Mitteilung des Ergebnisses jodometrischer Bestimmungen unter Abzug der Reduktone korrekt. Die Bewertung der Laborergebnisse erfolgte daher ausschließlich auf der Basis des **Median der nach Reduktonabzug** mitgeteilten Laborergebnisse als Vertreter des "wahren" Wertes. Das Leistungskriterium (Zielstandardabweichung) für diese Laborergebnisse wurde jedoch wie üblich nach Horwitz aus allen **jodometrisch** ermittelten Werten für **Freie Schweflige Säure einschließlich** des Beitrages der **Redukto-**

ne berechnet. Hierzu wurden in einer Hilfsberechnung auch die um den mitgeteilten Reduktionwert erhöhten Laborergebnisse nach Abzug der Reduktone herangezogen. Die Fehlerfortpflanzung durch die Differenzbildung wurde somit nicht berücksichtigt. Diese Verfahrensweise entspricht der Erfahrung, dass die Standardabweichung der Differenz, d.h. der Werte für Freie Schweflige Säure nach Abzug der Reduktone, in den Grenzen zufälliger Unterschiede denselben Wert wie bei der Bewertung der Ergebnisse einschließlich der Reduktone aufweist.

Mit den so gewählten Kriterien zeigt das Ergebnis für die Laborergebnisse der **jodometrisch bestimmten freien Schwefligen Säure** die Eignung und Beherrschung der Bestimmungsmethode und eine **zutreffende Bewertung** durch die **Z-Score** an.

4.10.3 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 von insgesamt 81 Laborergebnissen nur 37 nach Destillationsverfahren sowie weitere 8 Laborergebnisse nach photometrischen, Reduktone nicht erfassenden Verfahren ermittelt, während 36 Ergebnisse jodometrischer Bestimmung, davon 12 ohne Abzug der Reduktone mitgeteilt wurden.

Ungeachtet der im Einzelfalle angewendeten Bestimmungsmethode wurden alle Ergebnisse der Bestimmung der **Gesamten Schweflige Säure** wie mitgeteilt mit dem Median der Ergebnisse aus Destillationsverfahren und der Vergleichsstandardabweichung des Referenzverfahrens als Zielstandardabweichung bewertet. Diese Verfahrensweise berücksichtigt, dass die Erwartung an die Richtigkeit und Vergleichbarkeit der Laborergebnisse durch das Referenzverfahren OIV-MA-AS323-04A geprägt wird. Bei einem nur wenig erhöhten Quotienten s_L/s_{Ziel} von 1,59 und einem Quotienten u_M/s_{Ziel} von 0,26 sind die ausgewiesenen **Z-Score** als **gültige Bewertung** der Laborleistung zu betrachten.

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 von 24 Teilnehmern Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung eingesandt, wobei zwei Teilnehmer jeweils zwei Ergebnisreihen einsandten. Einer dieser Teilnehmer sandte überwiegend mittels des FTIR-Verfahrens erhaltene Ergebnisse ein. Vereinzelt 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 beruhenden 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, Gesamte Milchsäure und Flüchtige Säure hat der Wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung Zielstandardabweichungen (s_0) empfohlen, die den bei der FTIR-Untersuchung möglichen Matrixeinfluss berücksichtigen. Eine Tabelle dieser Zielstandardabweichungen ist veröffentlicht⁴. Sie wurden mit Ausnahme der Parameter Gesamtextrakt, Vergärbare Zucker, Glucose, Fructose und Glycerin zur Bewertung der Laborergebnisse verwendet. Für diese Parameter ist die zur Bewertung der Untersuchungsmethoden mit herkömmlichen Methoden verwendete Zielstandardabweichung größer als die Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung. Daher wurden diese Parameter mit den Zielstandardabweichungen für die Ergebnisse herkömmlicher Methoden bewertet.

Obwohl die Kalibrierungen zur Ermittlung des Vergärbaren Zuckers ursprünglich auf der Grundlage reduktometrischer Bestimmungen erstellt wurden, wurden diese Laborergebnisse entsprechend den geltenden Definitionen unter Bezug auf den Median der Ergebnisse spezifischer Zuckerbestimmungsmethoden bewertet. Einzelne FTIR-Messergebnisse für oben nicht genannte Parameter, insbesondere zuckerfreier Extrakt, Acetat sowie Freie und Gesamte Schweflige Säure wurden mit derselben Zielstandardabweichung wie die Ergebnisse herkömmlicher Verfahren bewertet, weil für diese Parameter keine Matrixeffekte berücksichtigenden Standardabweichungen bekannt sind. In derselben Weise wurde verfahren, wenn einzelne FTIR-Ergebnisse als Bestandteil von Ergebnisreihen herkömmlicher Verfahren, d.h. Ergebnisreihen mit Auswertenummern unter 100, mitgeteilt wurden. In diesen Fällen wurde angenommen, dass der Einsender diese Behandlung wünscht. Außerdem ist die Sonderbewertung derartiger "eingestreuter" Laborergebnisse mit der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichung sehr aufwendig. Für die Parameter Acetat, Citronensäure und Freie Schweflige Säure wurden die Zielstandardabweichungen nach Horwitz berechnet. Die Zuverlässigkeit der Bezugswerte und die Einhaltung des Höchstwertes für den Quotienten s_L/s_Z ist bei Vergleich mit den Ergebnissen der herkömmlichen Analytik auf der Grundlage der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichungen (s_0) für alle genannten Parameter gegeben. Die **Z-Score** stellen daher eine **gültige Bewertung** der Laborleistung dar.

⁴ Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz, Bericht über die Laborvergleichsuntersuchung Wein 2010, Teil 1, Seite 15 (anzufordern beim Auswerter oder der Landwirtschaftskammer)

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 der Regel in den Graphiken nicht dargestellt. Die Teilnahmebescheinigungen für die Laboratorien stellen das mittels FTIR-Verfahren erhaltene Laborergebnis im Vergleich zum Median der Ergebnisse herkömmlicher Analytik dar. Es wurde in der Regel mit der Zielstandardabweichung ($s_{\bar{U}}$) als Leistungskriterium bewertet.

Neben dem Vergleich der FTIR-Untersuchungsergebnisse mit den Ergebnissen der herkömmlichen Methoden ist der Vergleich dieser Ergebnisse untereinander von Interesse. Als experimentelle Zielstandardabweichung (s_{FTIR}) wird hierbei die Vergleichsstandardabweichung des FTIR-Verfahrens verwendet. Da deren Betrag nicht von Matrixeffekten beeinflusst wird, ist sie in der Regel deutlich kleiner als die Matrixeffekte berücksichtigende Zielstandardabweichung ($s_{\bar{U}}$) mit der überwiegend die FTIR-Laborergebnisse beim Vergleich mit den Ergebnissen herkömmlicher Untersuchungsverfahren bewertet werden. Die Quotienten s_L/s_{FTIR} zeigen, inwieweit die mit dieser Methode erzielbare Vergleichbarkeit von FTIR-Ergebnissen erreicht wurde. Darüber hinaus ermöglicht die Standardabweichung s_{FTIR} 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.

In der Tabelle 4 werden daher die wesentlichen beschreibenden Daten einer ausschließlich die FTIR-Ergebnisse berücksichtigenden Auswertung der von den Labors eingesandten, mit deren Produktkalibrierungen erhaltenen FTIR-Messergebnisse zusammengefasst.

Diese wurden nicht – wie bei vorangegangenen Laborvergleichsuntersuchungen und wie bei den Ergebnissen der herkömmlichen Untersuchungsverfahren – unter Ausschluss stark abweichender Laborergebnisse, sondern vereinfacht durch ein robustes Verfahren zur Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung erhalten. Der Median aller Messergebnisse einschließlich der Ausreißer bleibt unverändert. Ausreißer werden nicht ausgeschlossen aber ihr Einfluss auf Mittelwert und Standardabweichung wird vermindert.

Da wirkliche Ausreißer bei den Ergebnissen der FTIR-Messungen selten aber eine zu breite homogene Streuung häufiger ist, wird durch die robuste Berechnungsweise ein "Zuschneiden" der Ergebnisse auf die Zielstandardabweichung vermieden. Die Streuung der Laborergebnisse erhöhende Einflüsse wie die Verwendung ungeeigneter Kalibrierungen und Unterlassen von notwendigen Slope-Interzept-Korrekturen werden so im Gesamtergebnis deutlicher erkennbar, ohne die Ermittlung zutreffender Z-Score für einzelne Laborergebnisse zu beeinträchtigen sofern genügend Laborergebnisse für eine ausreichende Sicherheit des Bezugswertes vorliegen. Bei dieser Auswertung wurden die Parameter Freie und Gesamte Schweflige Säure nicht berücksichtigt, weil die Anzahl von jeweils zwei Laborergebnissen zu diesen Parametern für eine aussagekräftige Bewertung zu gering ist.

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

Parameter	Alle Werte	Mittel-Wert	Median-Wert	Labor-Stdabw. S _L	Zielstdabw n. Horwitz S _H	Zielstdabw exp. FTIR S _{FTIR}	Quotient S _L /S _H	Quotient S _L /S _{FTIR}	Quotient U _M /S _{FTIR}
Relative Dichte 20 °C/20 °C	26	1,01905	1,019105	0,000880		0,000146		6,03	1,18
Vorhandener Alkohol (g/L)	26	92,223	92,131	2,009	2,638	0,739	0,76	2,72	0,53
Gesamtextrakt (g/L)	7	89,510	89,500	1,887	2,574	0,415	0,73	4,55	1,72
Vergärbare Zucker(r) (g/L)	22	55,434	55,525	1,627	1,716	0,354	0,95	4,59	0,98
Glucose (g/L)	22	26,240	26,110	0,480	0,904	0,288	0,53	1,67	0,36
Fructose (g/L)	22	28,725	28,900	0,849	0,985	0,222	0,86	3,83	0,82
Glycerin (g/L)	19	9,029	8,810	0,728	0,359	0,265	2,03	2,75	0,63
pH-Wert	24	3,144	3,140	0,106		0,0188		5,62	1,15
Gesamtsäure (g/L)	28	11,422	11,435	0,393	0,448	0,0816	0,88	4,82	0,91
Weinsäure (g/L)	26	2,199	2,270	0,527	0,114	0,132	4,65	4,00	0,78
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	26	3,395	3,450	0,603	0,162	0,0975	3,73	6,19	1,21
Gesamte Milchsäure (g/L)	25	2,922	2,980	0,563	0,143	0,0805	3,93	6,99	1,40
Acetat (als Essigsäure) (g/L)	7	0,915	0,860	0,196	0,050	0,050	3,95	3,95	1,49
Flüchtige Säure (g/L)	22	1,002	1,002	0,149	0,057	0,0427	2,64	3,50	0,75

Kriterien für die erreichte Gesamtleistung der Laboratorien respektive der eingesetzten Kalibrierungen ergeben sich aus einem Vergleich der gefundenen robusten Standardabweichungen der Laborergebnisse (s_L) mit der nach Horwitz berechneten, im Allgemeinen von geeigneten analytischen und beherrschten Verfahren erreichten Vergleichsstandardabweichung sowie mit den Vergleichsstandardabweichungen (s_{FTIR}), die bei Ringversuchen zur Prüfung der FTIR-Methode erhalten wurden. Hierzu werden die Quotienten s_L/s_H und s_L/s_{FTIR} verwendet. Sind die Quotienten s_L/s_H bzw. s_L/s_{FTIR} blau (Wert > 1,5) bzw. rot (Wert > 2,0) markiert, wird die Vergleichsstandardabweichung durch die Laborstandardabweichung (s_L) für diese Parameter signifikant bzw. hoch signifikant überschritten.

Geht man davon aus, dass in der überwiegenden Zahl der teilnehmenden Laboratorien geeignete Kalibrierungen verwendet und somit gültige Medianwerte erhalten werden, kann jeder Teilnehmer selbst mit den Medianwerten und den experimentellen Zielstandardabweichungen (s_{FTIR}) Z-Score für den Vergleich der FTIR-Ergebnisse untereinander nach der Formel „Z-Score = (Messwert – Medianwert)/ s_{FTIR} “ berechnen. Diese werden daher im Abschnitt 5 in den Tabellen der Laborergebnisse für die einzelnen Parameter nicht wiedergeben und sind in den Ergebnismitteilungen für die einzelnen Laboratorien ebenfalls nicht enthalten. Die Streuung dieser Messergebnisse wird neben dem Pflegezustand der Geräte von den unterschiedlichen, eingesetzten Produktkalibrierungen und den ggf. durchgeführten Slope-Interzept-Korrekturen geprägt.

Systematische Abweichungen der eigenen Ergebnisse vom mittleren Ergebnis der FTIR-Untersuchungen geben unter Berücksichtigung der Ergebnisse der herkömmlichen Methoden Hinweise auf die Eignung der eigenen Kalibrierung bzw. ihrer Anpassung an das eigene Laborgerät und sollten falls unbefriedigend Anlass zu Verbesserungsmaßnahmen geben

Ein Vergleich der in dieser Laborvergleichsuntersuchung gefundenen Standardabweichung der Laborergebnisse (Spalte "Labor-Stdabw. s_L ") der Tabelle 4 mit den Vergleichsstandardabweichungen (Spalte "Zielstdabw. s_{FTIR} "), die in die FTIR-Methode prüfenden Ringversuchen erhalten wurden, zeigt wie an den Daten in der Spalte "Quotient s_L/s_{FTIR} " ablesbar ist, dass der Wert 1,5 bei keinem Parameter eingehalten wird. Nur bei einem von 14 Parametern liegt der Quotient unter dem Höchstwert von 2,0. Insgesamt zeigen diese Befunde sehr deutlich, dass bei den FTIR-Untersuchungen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens nicht erreicht wurde bzw. zumindest ein Teil der eingesetzten Produktkalibrierungen in hohem Maße gegenüber den vorliegenden Matrixveränderungen empfindlich ist. Darüber hinaus ist zu beachten, dass – vor allem infolge der im Verhältnis zu den großen Standardabweichungen der Laborergebnisse geringen Ergebnisanzahl – die Daten der Spalte "Quotient u_M/s_{FTIR} " auch eine unzureichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes (Mittelwert/Median) anzeigen.

Nur 10 Teilnehmer haben außer ihren FTIR-Messergebnissen die spektralen Rohdaten als CSV-Dateien eingesandt. Daher wurde auf eine Auswertung unter Neuberechnung der Laborergebnisse z.B. mit der empfohlenen Produktkalibrierung AP_2011e verzichtet.

Schließlich ist von Interesse, inwieweit die Zentralwerte (Mittelwerte bzw. Mediane) der Ergebnisse der Vergleichsverfahren und des FTIR-Verfahrens übereinstimmen respektive voneinander abweichen. Anhaltspunkte für das Auftreten und Ausmaß von Matrixeffekten liefert die Abweichung des Median der FTIR-Ergebnisse vom Median der Ergebnisse der Vergleichsmethoden sowie der Z-Score, der nach Division durch die Werte der Zielstandardabweichungen, in der Regel der Matrixeffekte berücksichtigenden Übereinstimmungsstandardabweichungen ($s_{\text{Ü FTIR}}$) erhalten wird. Diese Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Vergleich der Mediane der Untersuchungsergebnisse mit FTIR und herkömmlichen Verfahren (Produktkalibrierungen der Teilnehmer)

Parameter [Einheit]	Median FTIR	Median herk. Verf.	Abweichung	ZielStdAbw	Z-Score
Relative Dichte 20°C/20°C	1,019105	1,01873	0,000375	0,000190	1,97
Vorhandener Alkohol [g/L]	92,131	93,350	-1,219	0,886	-1,38
Gesamtextrakt [g/L]	89,500	89,300	0,200	0,594	0,34
Vergärbare Zucker (red.) [g/L]	55,525	57,400	-1,875	1,593	-1,18
Glucose [g/L]	26,110	27,370	-1,260	0,782	-1,61
Fructose [g/L]	28,900	30,200	-1,300	0,858	-1,51
Glycerin [g/L]	8,810	8,730	0,080	0,356	0,22
pH-Wert	3,140	3,200	-0,060	0,049	-1,22
Gesamtsäure [g/L]	11,435	11,300	0,135	0,145	0,93
Weinsäure [g/L]	2,270	2,200	0,070	0,227	0,31
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	3,450	3,350	0,100	0,218	0,46
Gesamte Milchsäure [g/L]	2,980	2,910	0,070	0,209	0,33
Flüchtige Säure [g/L]	1,002	1,170	-0,167	0,089	-1,88

Die absoluten Werte der Z-Score betragen bei 6 der 13 Parameter bis zu 1,0. Sie zeigen damit an, dass nur bei diesen Parametern kein wesentlicher Matrixeffekt vorgelegen hat. Derartige Differenzen werden auch zwischen den mittleren Ergebnissen herkömmlicher Verfahren beobachtet. Sie sind nicht ungewöhnlich bzw. für die praktische Nutzung der Untersuchungsergebnisse nicht relevant. Damit eignen sich die Z-Score für diese Parameter zur Prüfung auf die Eignung und Pflege der eingesetzten Kalibrierung. Die Z-Score für Vorhandener Alkohol, Vergärbare Zucker, Fructose und pH-Wert sind mäßig erhöht. Bei den übrigen Parametern weisen die hohen Z-Score darauf hin, dass bei den vorherrschend eingesetzten Parameterkalibrierungen, die diesen Befund prägen, Matrixeffekte so wirksam wurden, dass dies in jedem Fall bei der Bewertung der Laborergebnisse zu beachten ist.

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.

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, berücksichtigten Daten (Spalte: ber. Daten) be-

rechnet wurden. Falls es zweckmäßig ist, kann in dieser Tabelle eine Spalte oder Zeile entfallen oder diese um zusätzliche Spalten erweitert werden.

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, z.B. mittels „(*)“

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 (einfache Unsicherheit) der gültigen Laborergebniswerte (u_M)		
Zeile 8:	Zielstandardabweichung: berechnet nach Horwitz (s_H)		
Zeile 9:	Zielstandardabweichung: experimentelle Vergleichsstandardabweichung ($s_{\text{exp herk.}}$)		
Zeile 10:	Zielstandardabweichung: experimentelle Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung für Ergebnisse des FTIR-Verfahrens (s_{FTIR})		
Zeile 11	Horrat-Wert (s_L/s_H): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 8		
Zeile 12	Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 9		
Zeile 13	Quotient (s_L/s_{FTIR}): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 10		
Zeile 14	Quotient (u_M/s_H): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 8		
Zeile 15	Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 9		
Zeile 16	Quotient (u_M/s_{FTIR}): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 10		

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

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.

5.1.4 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 der 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, stark abweichenden Ergebnissen erhalten werden, nicht vollständig dargestellt werden.

5.2 Relative Dichte 20 °C/20 °C

5.2.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 8.4	1,01880	0,000070	0,53	
2	LwK 8.1	1,01870	-0,000030	-0,23	
3	LwK 8.4	1,01877	0,000040	0,30	
4	LwK 8.4	1,01889	0,000160	1,21	
5	LwK 8.4	1,01864	-0,000090	-0,68	
6	LwK 8.4	1,01880	0,000070	0,53	
7	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
8	LwK 8.4	1,01871	-0,000020	-0,15	
9	LwK 8.4	1,01879	0,000060	0,45	
10	LwK 8.4	1,01881	0,000080	0,61	
11	LwK 8.4	1,01900	0,000270	2,05	
13	LwK 8.4	1,01876	0,000030	0,23	
14	LwK 8.4	1,01872	-0,000010	-0,08	
15	LwK 8.4	1,01880	0,000070	0,53	
16	LwK 8.4	1,01872	-0,000010	-0,08	
17	LwK 8.4	1,01890	0,000170	1,29	
18	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
19	LwK 8.4	1,01879	0,000060	0,45	
20	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
21	LwK 8.4	1,01880	0,000070	0,53	
22	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
23	LwK 8.4	1,01883	0,000100	0,76	
24	LwK 8.1	1,01860	-0,000130	-0,98	
26	LwK 8.4	1,01873	0,000000	0,00	
27	LwK 8.4	1,01872	-0,000010	-0,08	
28	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
29	LwK 8.4	1,01873	0,000000	0,00	
30	LwK 8.4	1,01873	0,000000	0,00	
31	LwK 8.4	1,01880	0,000070	0,53	
32	LwK 8.4	1,01864	-0,000090	-0,68	
33	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
35	LwK 8.4	1,01879	0,000060	0,45	
36	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
37	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
38	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
39	LwK 8.4	1,01891	0,000180	1,36	
40	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
41	LwK 8.4	1,01868	-0,000050	-0,38	
42	LwK 8.4	1,01880	0,000070	0,53	
43	LwK 8.4	1,01861	-0,000116	-0,88	
44	LwK 8.4	1,01874	0,000010	0,08	
45	LwK 8.4	1,01874	0,000010	0,08	
46	LwK 8.4	1,01875	0,000020	0,15	
48	LwK 8.4	1,01869	-0,000040	-0,30	
49	LwK 8.4	1,01883	0,000100	0,76	
50	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
51	LwK 8.4	1,01873	0,000000	0,00	
52	LwK 8.4	1,01880	0,000070	0,53	
53	LwK 8.4	1,01874	0,000010	0,08	
54	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
55	LwK 8.4	1,01910	0,000370	2,80	
56	LwK 8.4	1,01875	0,000020	0,15	
57	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
58	LwK 8.4	1,01868	-0,000050	-0,38	
59	LwK 8.4	1,01840	-0,000330	-2,50	
60	LwK 8.4	1,01880	0,000070	0,53	
61	LwK 8.4	1,01874	0,000010	0,08	
62	LwK 8.4	1,01860	-0,000130	-0,98	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
63	LwK 8.4	1,01880	0,000070	0,53	
64	LwK 8.1	1,01870	-0,000030	-0,23	
65	LwK 8.4	1,01865	-0,000080	-0,61	
66	LwK 8.4	1,01872	-0,000010	-0,08	
67	LwK 8.4	1,01893	0,000200	1,52	
69	LwK 8.4	1,01905	0,000320	2,42	
70	LwK 8.4	1,01880	0,000070	0,53	
71	LwK 8.4	1,01876	0,000030	0,23	
72	LwK 8.4	1,01868	-0,000050	-0,38	
73	FTIR	1,01869	-0,000040	-0,30	
74	LwK 8.4	1,01870	-0,000030	-0,23	
75	LwK 8.4	1,01873	-0,000004	-0,03	
76	LwK 8.4	1,01896	0,000230	1,74	
105	FTIR	1,01890	0,000170	0,89	
106	FTIR	1,01917	0,000440	2,32	
108	FTIR	1,01750	-0,001230	-6,47	(**)
111	FTIR	1,02040	0,001670	8,79	(**)
112	FTIR	1,01863	-0,000100	-0,52	
114	FTIR	1,01870	-0,000030	-0,16	
117	FTIR	1,02010	0,001370	7,21	(**)
118	FTIR	1,01850	-0,000230	-1,21	
123	FTIR	1,01780	-0,000930	-4,89	
125	FTIR	1,02094	0,002206	11,61	(**)
126	FTIR	1,01900	0,000270	1,42	
130	FTIR	1,01920	0,000470	2,47	
134	FTIR	1,01880	0,000070	0,37	
136	FTIR	1,01980	0,001070	5,63	(**)
144	FTIR	1,01934	0,000610	3,21	
149	FTIR	1,01879	0,000060	0,32	
150	FTIR	1,01920	0,000470	2,47	
153	FTIR	1,01944	0,000710	3,74	
158	FTIR	1,01732	-0,001410	-7,42	(**)
163	FTIR	1,01940	0,000670	3,53	
165	FTIR	1,01940	0,000670	3,53	
171	FTIR	1,01920	0,000470	2,47	
173	FTIR	1,01904	0,000310	1,63	
175	FTIR	1,02037	0,001640	8,63	(**)
212	FTIR	1,01687	-0,001863	-9,81	(**)

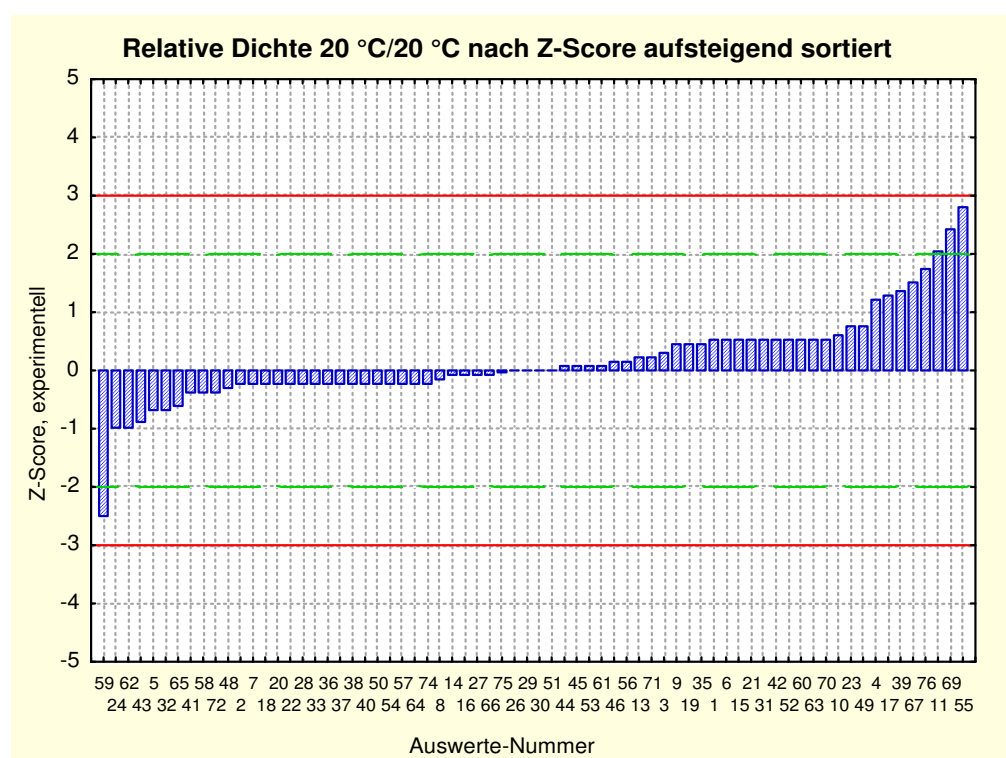
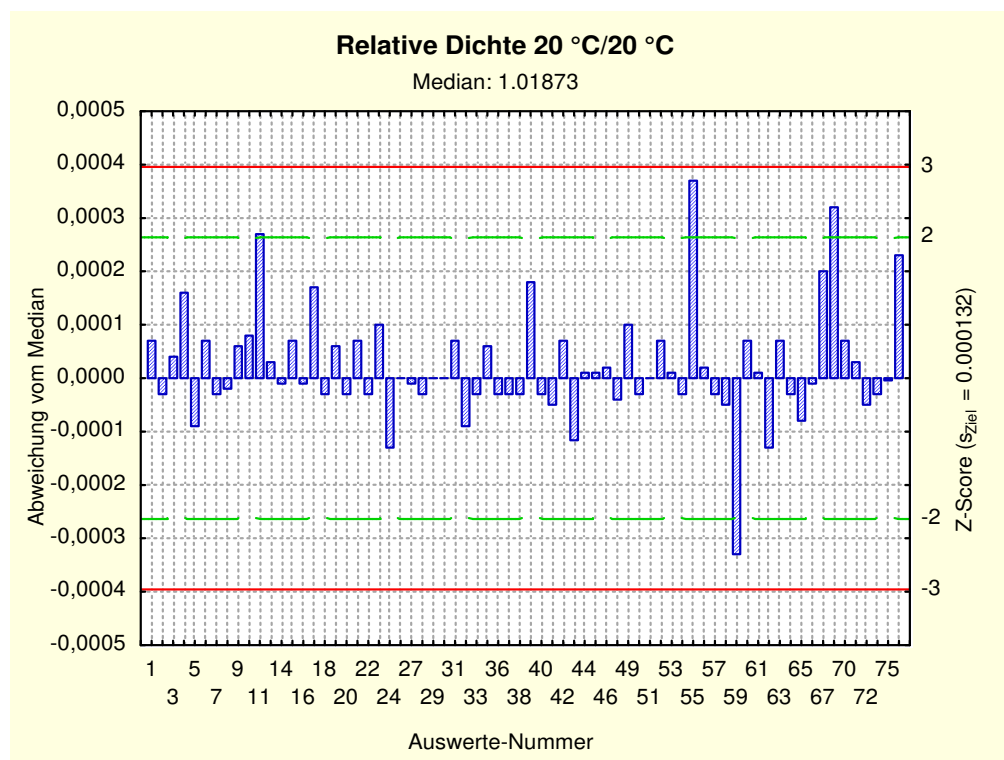
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{FTIR} berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete FTIR- Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

5.2.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Relative Dichte 20°C/20°C	alle Daten
Gültige Werte	70
Minimalwert	1,01840
Mittelwert	1,018752
Median	1,018730
Maximalwert	1,01910
Standardabweichung (s_L)	0,000104
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,000012
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,000132
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{FTIR})	0,000190
Quotient (s_L/s_{exp})	0,79
Quotient (s_L/s_{FTIR})	0,55
Quotient (u_M/s_{exp})	0,09
Quotient (u_M/s_{FTIR})	0,07

5.2.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 8.1	Pyknometrische Methode; OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2A	3	1,01867	0,000064
LwK 8.4	Biegeschwinger-Methode, OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2b	67	1,01875	0,000071
	herkömmliche Verfahren	70	1,01875	0,000071
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	1,01905	0,000880



5.3 Gesamter Alkohol [g/L]

5.3.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,23	0,530	0,16	0,50	
2	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	120,67	-0,030	-0,01	-0,03	
3	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,62	0,920	0,28	0,87	
4	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,14	-1,560	-0,47	-1,47	
5	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	119,90	-0,800	-0,24	-0,75	
7	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,00	0,300	0,09	0,28	
8	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	119,60	-1,100	-0,33	-1,03	
9	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,10	0,400	0,12	0,38	
10	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,90	-0,800	-0,24	-0,75	
11	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,70	-1,000	-0,30	-0,94	
13	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,99	-0,710	-0,21	-0,67	
14	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,00	-1,700	-0,51	-1,60	
15	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	123,50	2,800	0,84	2,63	
16	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,06	0,360	0,11	0,34	
17	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,20	-1,500	-0,45	-1,41	
18	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,54	-1,160	-0,35	-1,09	
19	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,35	-0,350	-0,11	-0,33	
20	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,20	0,500	0,15	0,47	
21	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,80	0,100	0,03	0,09	
22	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	120,70	0,000	0,00	0,00	
24	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	121,70	1,000	0,30	0,94	
26	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,50	-0,200	-0,06	-0,19	
27	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,41	0,710	0,21	0,67	
28	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	122,69	1,990	0,60	1,87	
29	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,70	0,000	0,00	0,00	
30	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,00	-0,700	-0,21	-0,66	
32	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,90	-0,800	-0,24	-0,75	
33	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	118,50	-2,200	-0,66	-2,07	
35	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	120,20	-0,500	-0,15	-0,47	
36	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,30	-0,400	-0,12	-0,38	
37	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,55	-1,150	-0,35	-1,08	
38	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	120,20	-0,500	-0,15	-0,47	
39	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	121,39	0,690	0,21	0,65	
40	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	120,10	-0,600	-0,18	-0,56	
41	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,40	0,700	0,21	0,66	
42	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,90	1,200	0,36	1,13	
43	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	120,61	-0,090	-0,03	-0,08	
44	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,00	-0,700	-0,21	-0,66	
45	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,39	0,690	0,21	0,65	
46	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,90	-0,800	-0,24	-0,75	
47	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,75	1,054	0,32	0,99	
48	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,60	-1,100	-0,33	-1,03	
49	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,23	-0,470	-0,14	-0,44	
50	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	121,50	0,800	0,24	0,75	
51	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,20	0,500	0,15	0,47	
52	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,20	0,500	0,15	0,47	
53	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,90	-0,800	-0,24	-0,75	
54	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,40	0,700	0,21	0,66	
55	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	122,80	2,100	0,63	1,98	
56	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	118,10	-2,600	-0,78	-2,45	
57	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,60	-1,100	-0,33	-1,03	
58	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,96	0,260	0,08	0,24	
59	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	125,70	5,000	1,51	4,70	
60	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,20	0,500	0,15	0,47	
61	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,60	0,900	0,27	0,85	
62	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,90	0,200	0,06	0,19	
63	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,90	1,200	0,36	1,13	
64	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,80	-0,900	-0,27	-0,85	
65	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	119,40	-1,300	-0,39	-1,22	
66	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	122,10	1,400	0,42	1,32	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
67	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,65	-1,050	-0,32	-0,99	
69	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,90	1,200	0,36	1,13	
70	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,90	1,200	0,36	1,13	
71	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	121,70	1,000	0,30	0,94	
72	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,90	0,200	0,06	0,19	
73	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,60	-1,100	-0,33	-1,03	
74	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	121,40	0,700	0,21	0,66	
75	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	120,60	-0,100	-0,03	-0,09	
76	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	119,74	-0,960	-0,29	-0,90	
106	LwK 1.1 (Zucker FTIR)	117,50	-3,200	-0,96	-3,01	
134	LwK 1.1 (Zucker FTIR)	113,20	-7,500	-2,26	-7,06	(**)
136	LwK 1.1 (Zucker FTIR)	118,81	-1,890	-0,57	-1,78	
175	LwK 1.1 (Zucker FTIR)	117,40	-3,300	-0,99	-3,10	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 106 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet.

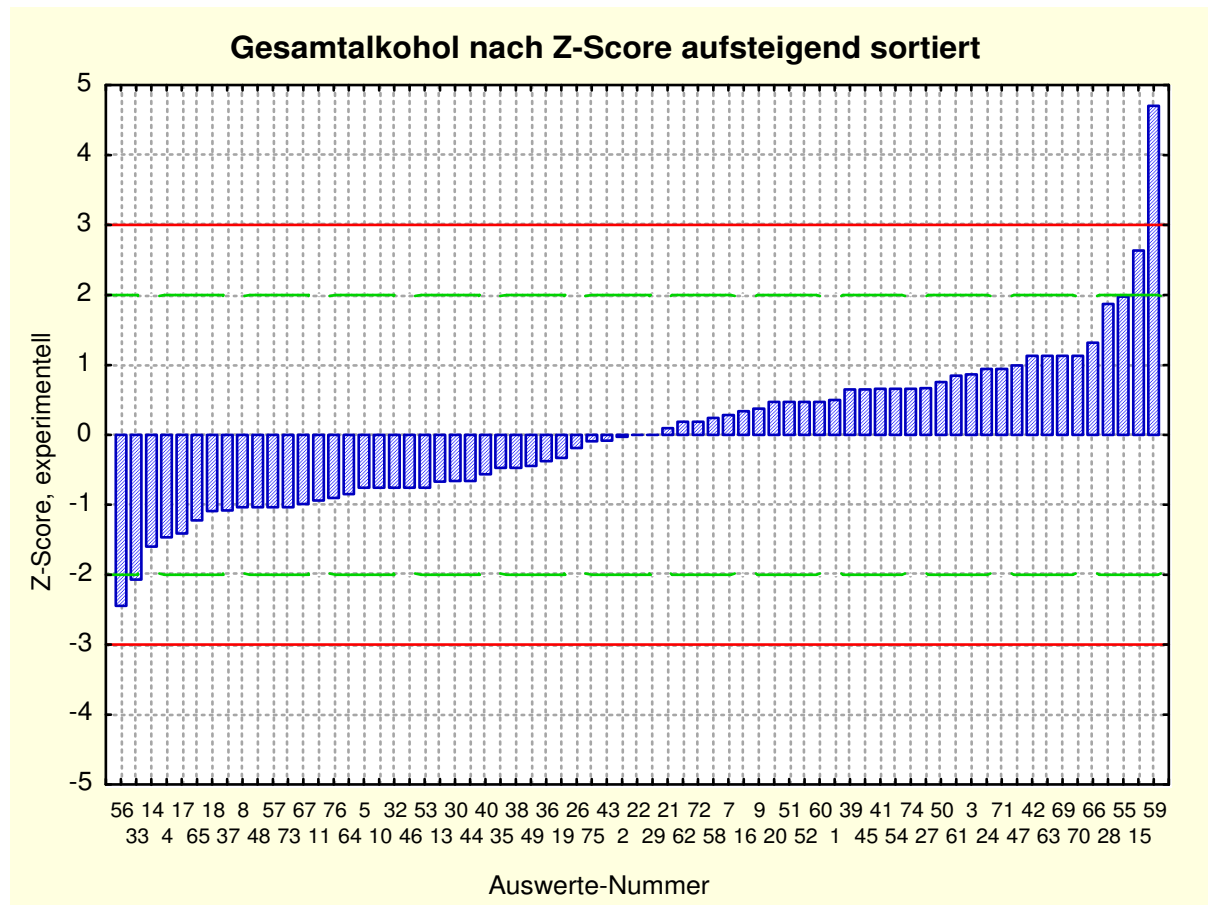
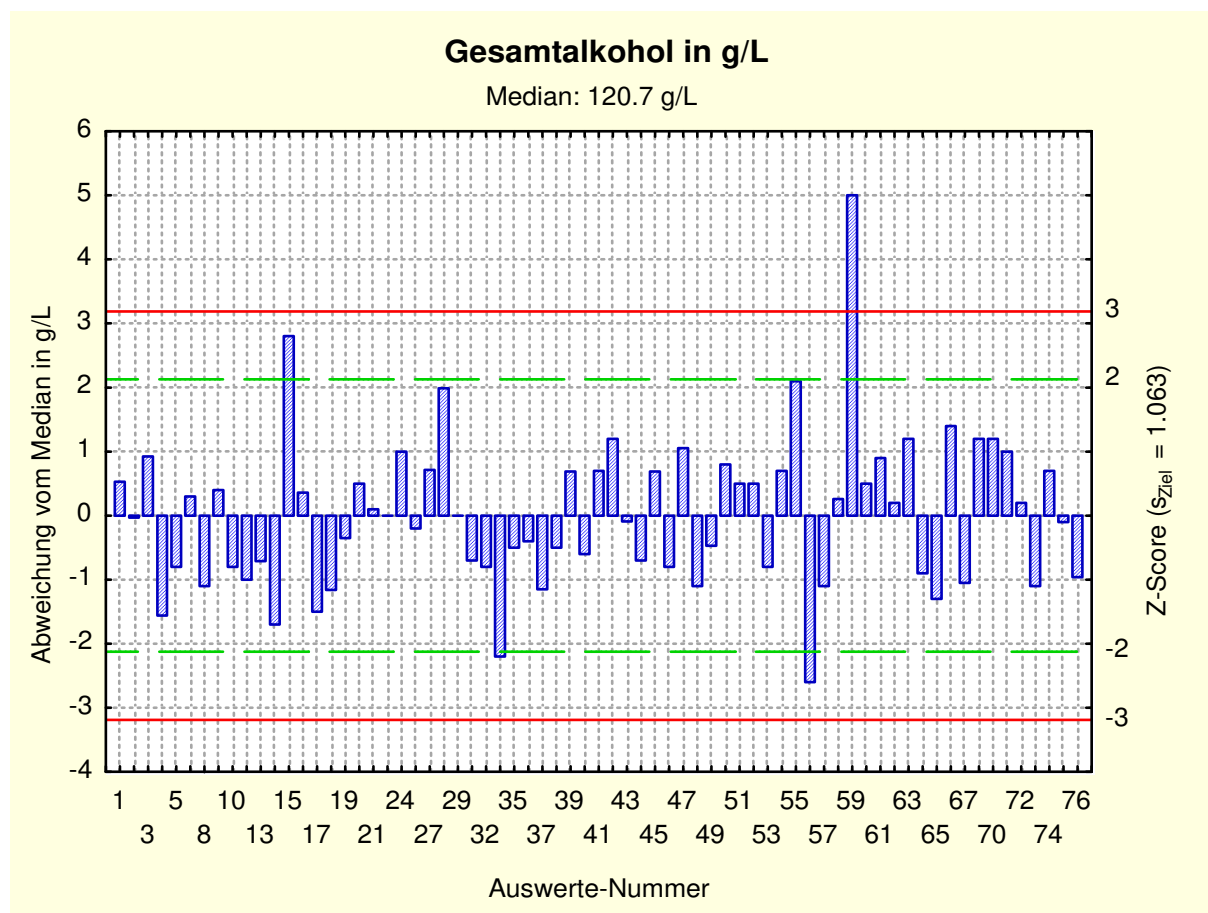
(**) Dieser Wert weicht um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

5.3.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamten Alkohol [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	69
Minimalwert	118,10
Mittelwert	120,721
Median	120,700
Maximalwert	125,70
Standardabweichung (s_L)	1,197
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,144
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	3,319
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	1,063
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,36
Quotient (s_L/s_{exp})	1,13
Quotient (u_M/s_H)	0,04
Quotient (u_M/s_{exp})	0,14

5.3.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	(Gesamtzucker [Glucose + Fructose]*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	51	120,59	1,006
LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	((Gesamtzucker[reduktometrisch]-1)*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	18	120,96	1,435
LwK 1.1 (Zucker FTIR)	(Gesamtzucker [FTIR]*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	4	116,87	2,456
	alle Verfahren	73	120,56	1,150



5.4 Vorhandener Alkohol [g/L]

5.4.1 Laborergebnisse

(Bewertungsbasis: Werte aus Destillationsverfahren)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 2.1	94,66	1,310	0,49	2,45	
2	LwK 2.4	93,80	0,450	0,17	0,84	
3	LwK 2.5	94,55	1,200	0,45	2,24	
4	LwK 2.1	92,57	-0,780	-0,29	-1,46	
5	LwK 2.1	92,60	-0,750	-0,28	-1,40	
7	LwK 2.9	94,10	0,750	0,28	1,40	
8	LwK 2.4	93,70	0,350	0,13	0,65	
9	LwK 2.9	94,16	0,806	0,30	1,51	
10	LwK 2.4	92,70	-0,650	-0,24	-1,21	
11	LwK 2.9	92,80	-0,550	-0,21	-1,03	
13	LwK 2.1	94,18	0,830	0,31	1,55	
14	LwK 2.1	92,20	-1,150	-0,43	-2,15	
15	LwK 2.1	94,10	0,750	0,28	1,40	
16	LwK 2.1	93,80	0,450	0,17	0,84	
17	LwK 2.4	92,40	-0,950	-0,36	-1,78	
18	LwK 2.2	92,51	-0,840	-0,31	-1,57	
19	LwK 2.9	94,65	1,300	0,49	2,43	
20	LwK 2.7	94,11	0,760	0,28	1,42	
21	LwK 2.9	93,90	0,550	0,21	1,03	
22	LwK 2.4	92,60	-0,750	-0,28	-1,40	
23	LwK 2.4	93,47	0,120	0,04	0,22	
24	LwK 2.4	93,30	-0,050	-0,02	-0,09	
26	LwK 2.9	94,10	0,750	0,28	1,40	
27	LwK 2.7	94,34	0,990	0,37	1,85	
28	LwK 2.1	94,40	1,050	0,39	1,96	
29	LwK 2.4	92,40	-0,950	-0,36	-1,78	
30	LwK 2.4	93,40	0,050	0,02	0,09	
31	LwK 2.9	94,40	1,047	0,39	1,96	
32	LwK 2.9	93,60	0,250	0,09	0,47	
33	LwK 2.4	92,90	-0,450	-0,17	-0,84	
35	LwK 2.4	92,64	-0,710	-0,27	-1,33	
36	LwK 2.7	93,00	-0,350	-0,13	-0,65	
37	LwK 2.4	92,60	-0,750	-0,28	-1,40	
38	LwK 2.1	93,00	-0,350	-0,13	-0,65	
39	LwK 2.5	93,27	-0,080	-0,03	-0,15	
40	LwK 2.1	94,00	0,650	0,24	1,21	
41	LwK 2.9	94,20	0,850	0,32	1,59	
42	LwK 2.5	94,50	1,150	0,43	2,15	
43	LwK 2.1	94,05	0,700	0,26	1,31	
44	LwK 2.1	92,60	-0,750	-0,28	-1,40	
45	LwK 2.9	94,24	0,885	0,33	1,65	
46	LwK 2.4	93,20	-0,150	-0,06	-0,28	
47	LwK 2.9	94,87	1,519	0,57	2,84	
48	LwK 2.4	93,40	0,050	0,02	0,09	
49	LwK 2.9	93,94	0,590	0,22	1,10	
50	LwK 2.4	93,80	0,450	0,17	0,84	
51	LwK 2.7	93,90	0,550	0,21	1,03	
52	LwK 2.9	93,80	0,450	0,17	0,84	
53	LwK 2.1	92,70	-0,650	-0,24	-1,21	
54	LwK 2.9	94,35	1,000	0,37	1,87	
55	LwK 2.5	94,20	0,850	0,32	1,59	
56	LwK 2.5	91,50	-1,850	-0,69	-3,46	
57	LwK 2.1	92,81	-0,535	-0,20	-1,00	
58	LwK 2.9	94,24	0,890	0,33	1,66	
59	LwK 2.9	98,00	4,650	1,74	8,69	(**)
60	LwK 2.1	94,20	0,850	0,32	1,59	
61	LwK 2.7	94,40	1,050	0,39	1,96	
62	LwK 2.9	94,30	0,950	0,36	1,78	
63	LwK 2.7	94,80	1,450	0,54	2,71	
64	LwK 2.1	94,00	0,650	0,24	1,21	
65	LwK 2.5	92,90	-0,450	-0,17	-0,84	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
66	LwK 2.4	95,10	1,750	0,66	3,27	
67	LwK 2.8	92,58	-0,770	-0,29	-1,44	
69	LwK 2.5	94,20	0,850	0,32	1,59	
70	LwK 2.4	94,50	1,150	0,43	2,15	
71	LwK 2.9	94,50	1,150	0,43	2,15	
72	LwK 2.1	93,90	0,550	0,21	1,03	
73	LwK 2.4	93,00	-0,350	-0,13	-0,65	
74	LwK 2.5	94,00	0,650	0,24	1,21	
75	LwK 2.9	94,40	1,050	0,39	1,96	
76	LwK 2.1	92,90	-0,450	-0,17	-0,84	
81	LwK 2.9	94,40	1,050	0,39	1,96	
82	LwK 2.7	96,62	3,272	1,23	6,12	(**)
90	NMR	94,80	1,450	0,54	2,71	
91	NMR	92,73	-0,615	-0,23	-1,15	
92	NMR	97,80	4,454	1,67	8,33	(**)
93	NMR	96,73	3,384	1,27	6,32	(**)
94	NMR	98,04	4,687	1,76	8,76	(**)
105	LwK 2.8	92,40	-0,950	-0,36	-1,07	
106	LwK 2.8	90,50	-2,850	-1,07	-3,22	
108	LwK 2.8	97,80	4,450	1,67	5,02	(**)
111	LwK 2.8	91,20	-2,150	-0,81	-2,43	
114	LwK 2.8	90,74	-2,610	-0,98	-2,95	
117	LwK 2.8	89,04	-4,310	-1,62	-4,86	
118	LwK 2.8	92,00	-1,350	-0,51	-1,52	
123	LwK 2.8	91,40	-1,950	-0,73	-2,20	
125	LwK 2.8	92,26	-1,088	-0,41	-1,23	
126	LwK 2.8	96,20	2,850	1,07	3,22	
130	LwK 2.8	93,20	-0,150	-0,06	-0,17	
134	LwK 2.8	86,90	-6,450	-2,42	-7,28	(**)
136	LwK 2.8	93,10	-0,250	-0,09	-0,28	
144	LwK 2.8	91,92	-1,430	-0,54	-1,61	
149	LwK 2.8	94,95	1,596	0,60	1,80	
150	LwK 2.8	90,90	-2,450	-0,92	-2,77	
153	LwK 2.8	90,92	-2,430	-0,91	-2,74	
158	LwK 2.8	94,00	0,650	0,24	0,73	
163	LwK 2.8	95,30	1,950	0,73	2,20	
165	LwK 2.8	89,60	-3,750	-1,41	-4,23	
171	LwK 2.8	91,93	-1,420	-0,53	-1,60	
173	LwK 2.8	92,70	-0,650	-0,24	-0,73	
175	LwK 2.8	91,30	-2,050	-0,77	-2,31	
205	LwK 2.8	92,34	-1,010	-0,38	-1,14	
212	LwK 2.8	93,79	0,438	0,16	0,49	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{FTIR} berechnet.

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

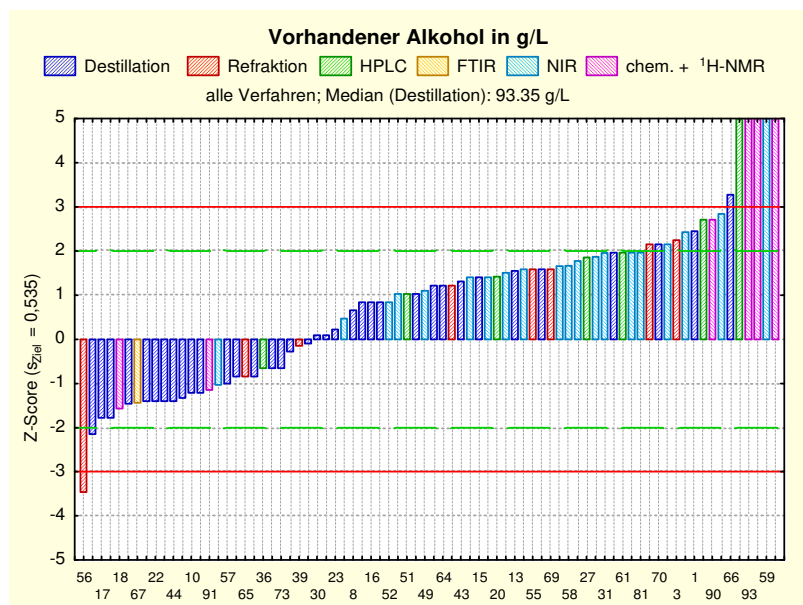
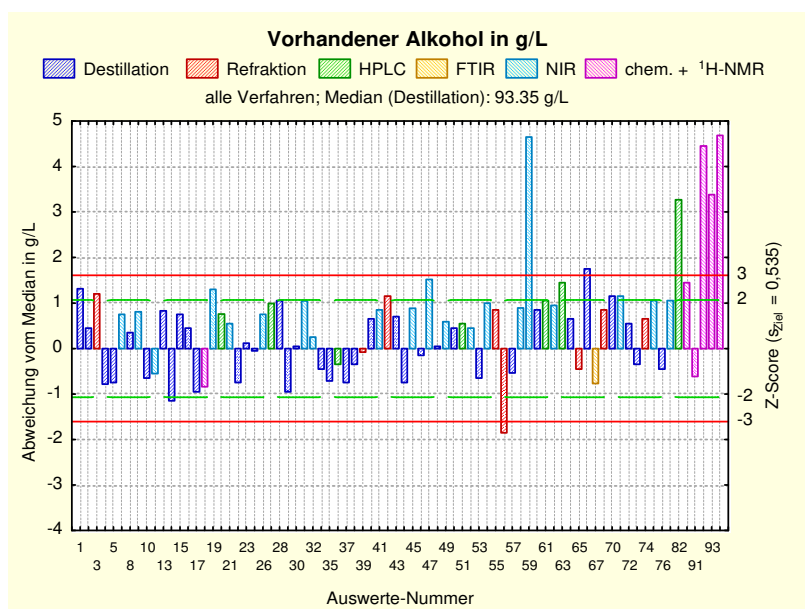
Rot markierte Werte wurden vom Auswerter aus der Einheit %vol mit dem Faktor 7,8924 umgerechnet.

5.4.2 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 2.1	Destillation nach Neutralisation; OIV-MA-AS312-01A Nr. 4A oder Nr. 4B	18	93,49	0,873
LwK 2.4	Einfache direkte Destillation n. AVV V2 Destillationsverfahren	18 36	93,21 93,36	0,665 0,816
LwK 2.2	Chemische Alkoholbestimmung n. Dr. Jakob	1	92,51	
LwK 2.5	Berechnung aus relativer Dichte und Refraktion	8	93,81	0,808
LwK 2.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	7	94,33	0,950
LwK 2.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	92,22	2,009
LwK 2.9	Nah-Infrarotspektroskopie	20	94,23	0,354
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	5	96,09	2,395

5.4.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vorhandenen Alkohol [g/L] nur Destillationsverfahren	alle Daten
Gültige Werte	36
Minimalwert	92,20
Mittelwert	93,377
Median	93,350
Maximalwert	95,10
Standardabweichung (s_L)	0,753
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,125
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,668
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,535
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ FTIR}$)	0,886
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,28
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,41
Quotient (s_L/s_{FTIR})	0,85
Quotient (u_M/s_H)	0,05
Quotient (u_M/s_{exp})	0,23
Quotient (u_M/s_{FTIR})	0,14



5.5 Gesamtextrakt [g/L]

5.5.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.2	89,7	0,40	0,16	0,67	
2	LwK 3.3	89,1	-0,20	-0,08	-0,34	
3	LwK 3.3	89,5	0,20	0,08	0,34	
4	LwK 3.2	89,2	-0,13	-0,05	-0,22	
5	LwK 3.2	88,5	-0,80	-0,31	-1,35	
6	LwK 3.3	88,2	-1,10	-0,43	-1,85	
7	LwK 3.3	89,2	-0,10	-0,04	-0,17	
8	LwK 3.3	89,1	-0,20	-0,08	-0,34	
9	LwK 3.3	89,5	0,20	0,08	0,34	
10	LwK 3.3	89,0	-0,30	-0,12	-0,51	
11	LwK 3.3	89,6	0,30	0,12	0,51	
13	LwK 3.3	89,7	0,40	0,16	0,67	
14	LwK 3.3	88,6	-0,70	-0,27	-1,18	
15	LwK 3.2	89,5	0,20	0,08	0,34	
16	LwK 3.2	89,2	-0,10	-0,04	-0,17	
17	LwK 3.3	89,1	-0,20	-0,08	-0,34	
18	LwK 3.3	88,8	-0,50	-0,19	-0,84	
19	LwK 3.3	89,6	0,30	0,12	0,51	
20	LwK 3.3	89,7	0,40	0,16	0,67	
21	LwK 3.3	89,4	0,10	0,04	0,17	
22	LwK 3.3	88,6	-0,70	-0,27	-1,18	
24	LwK 3.3	88,8	-0,50	-0,19	-0,84	
26	LwK 3.3	89,3	0,00	0,00	0,00	
27	LwK 3.2	89,4	0,10	0,04	0,17	
28	LwK 3.2	89,4	0,10	0,04	0,17	
29	LwK 3.1	88,9	-0,40	-0,16	-0,67	
30	LwK 3.3	89,1	-0,20	-0,08	-0,34	
32	LwK 3.3	88,8	-0,50	-0,19	-0,84	
33	LwK 3.3	88,0	-1,30	-0,51	-2,19	
35	LwK 3.3	88,9	-0,40	-0,16	-0,67	
36	LwK 3.3	88,8	-0,50	-0,19	-0,84	
37	LwK 3.3	88,7	-0,60	-0,23	-1,01	
38	LwK 3.2	88,8	-0,50	-0,19	-0,84	
39	LwK 3.3	89,5	0,20	0,08	0,34	
40	LwK 3.3	89,2	-0,10	-0,04	-0,17	
41	LwK 3.3	89,5	0,20	0,08	0,34	
42	LwK 3.3	89,6	0,30	0,12	0,51	
43	LwK 3.2	89,1	-0,20	-0,08	-0,34	
44	LwK 3.3	88,8	-0,50	-0,19	-0,84	
45	LwK 3.3	89,4	0,10	0,04	0,17	
46	LwK 3.3	89,0	-0,30	-0,12	-0,51	
48	LwK 3.3	88,9	-0,40	-0,16	-0,67	
49	LwK 3.3	89,5	0,20	0,08	0,34	
50	LwK 3.3	89,1	-0,20	-0,08	-0,34	
51	LwK 3.3	89,3	0,00	0,00	0,00	
52	LwK 3.3	89,4	0,10	0,04	0,17	
53	LwK 3.3	88,8	-0,50	-0,19	-0,84	
54	LwK 3.3	89,4	0,10	0,04	0,17	
55	LwK 3.3	90,3	1,00	0,39	1,68	
56	LwK 3.3	88,3	-1,00	-0,39	-1,68	
57	LwK 3.3	88,7	-0,60	-0,23	-1,01	
58	LwK 3.3	89,3	0,00	0,00	0,00	
59	LwK 3.3	89,8	0,50	0,19	0,84	
60	LwK 3.2	89,4	0,10	0,04	0,17	
61	LwK 3.3	89,4	0,10	0,04	0,17	
62	LwK 3.2	89,3	0,00	0,00	0,00	
63	LwK 3.3	89,9	0,60	0,23	1,01	
64	LwK 3.2	89,3	0,00	0,00	0,00	
65	LwK 3.3	88,7	-0,60	-0,23	-1,01	
66	LwK 3.3	88,9	-0,40	-0,16	-0,67	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
67	LwK 3.3	89,4	0,10	0,04	0,17	
69	LwK 3.3	90,2	0,90	0,35	1,52	
70	LwK 3.3	89,6	0,30	0,12	0,51	
71	LwK 3.3	89,6	0,30	0,12	0,51	
72	LwK 3.2	89,3	0,00	0,00	0,00	
73	LwK 3.3	88,8	-0,50	-0,19	-0,84	
74	LwK 3.3	89,2	-0,10	-0,04	-0,17	
75	LwK 3.3	89,4	0,10	0,04	0,17	
76	LwK 3.2	89,5	0,20	0,08	0,34	
123	FTIR (gemessen)	86,7	-2,60	-1,01	-4,38	
134	FTIR (gemessen)	88,2	-1,10	-0,43	-1,85	
136	LwK 3.3	91,7	2,40	0,93	4,04	
144	FTIR (gemessen)	91,4	2,13	0,83	3,59	
153	FTIR (gemessen)	91,2	1,93	0,75	3,25	
163	FTIR (gemessen)	90,1	0,80	0,31	1,35	
165	FTIR (gemessen)	89,5	0,20	0,08	0,34	
175	LwK 3.3	88,3	-1,00	-0,39	-1,68	
212	FTIR (gemessen)	89,4	0,11	0,04	0,19	

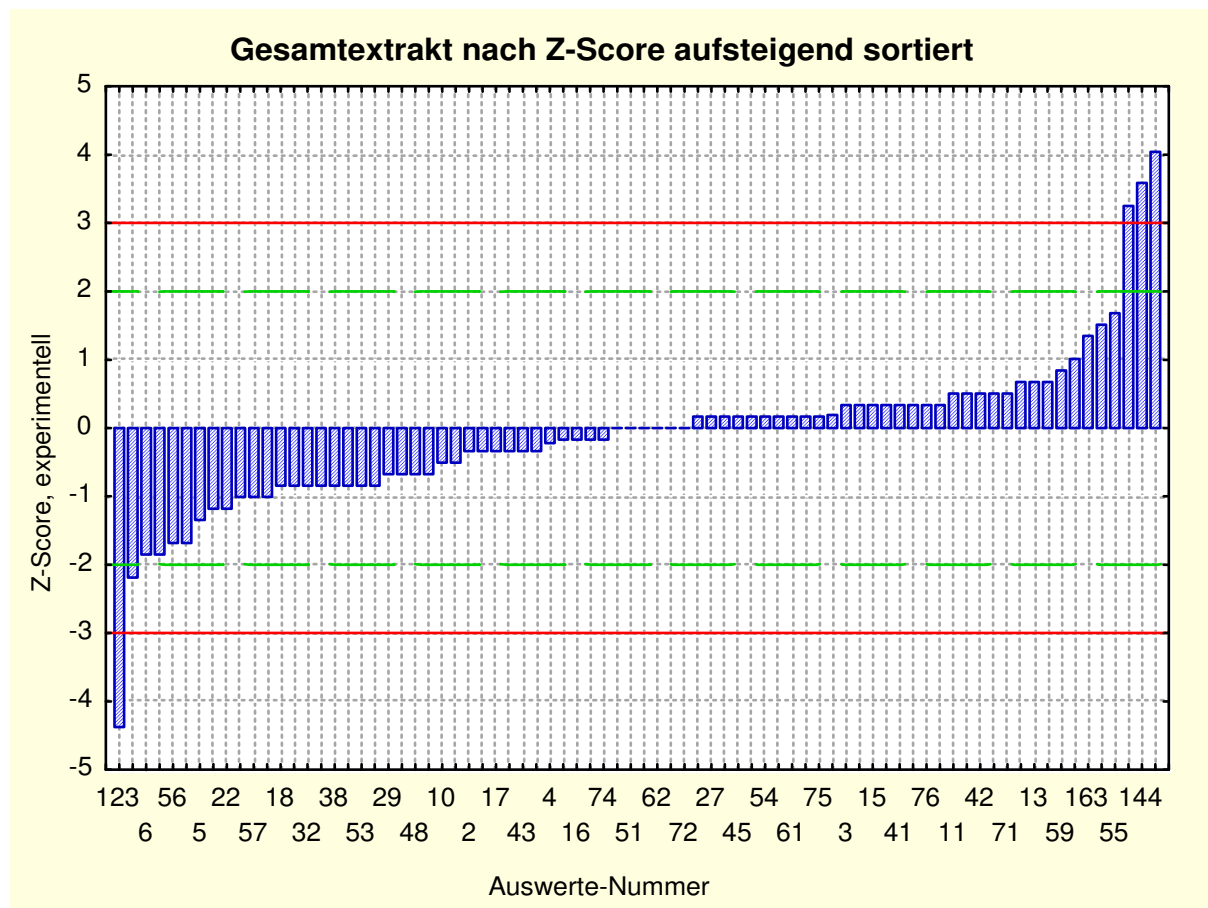
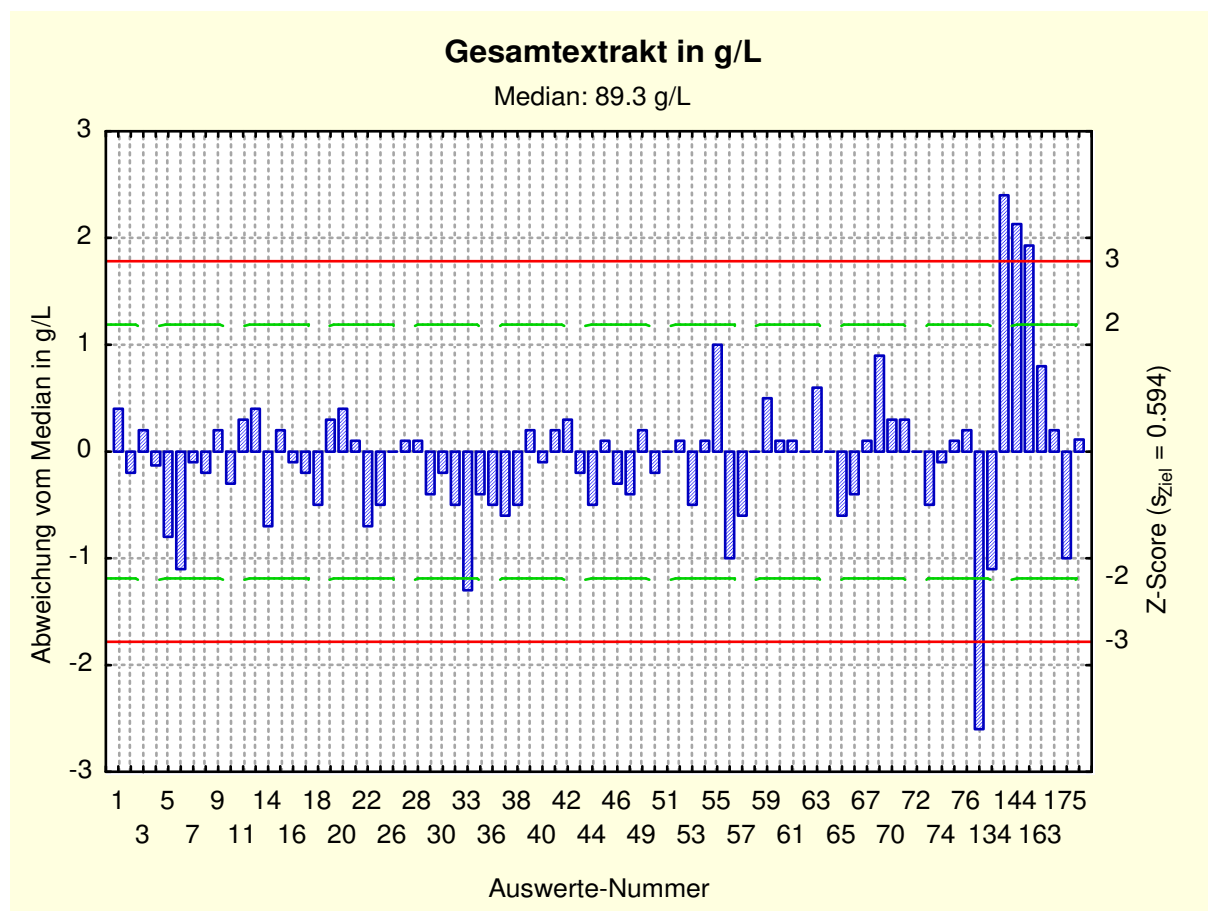
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 123 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet.

5.5.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtextrakt [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	69
Minimalwert	88,0
Mittelwert	89,20
Median	89,30
Maximalwert	90,3
Standardabweichung (s_L)	0,432
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,052
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,569
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,594
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,17
Quotient (s_L/s_{exp})	0,73
Quotient (u_M/s_H)	0,02
Quotient (u_M/s_{exp})	0,09

5.5.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.1	Indirekte pyknometrische Bestimmung (Alkohol nach LwK 2.4)	1	88,90	
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	14	89,29	0,232
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebene Methode)	56	89,19	0,467
	herkömmliche Verfahren	69	89,20	0,408
FTIR (gemessen)	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	7	89,51	1,887



5.6 Zuckerfreier Extrakt [g/L]

5.6.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.2	33,2	1,50	1,41	1,43	
2	LwK 3.3	31,9	0,20	0,19	0,19	
3	LwK 3.3	31,9	0,20	0,19	0,19	
4	LwK 3.2	32,7	1,00	0,94	0,95	
5	FTIR	30,6	-1,10	-1,03	-1,05	
6	LwK 3.3	30,8	-0,90	-0,84	-0,86	
7	LwK 3.3	31,7	0,00	0,00	0,00	
8	LwK 3.3	33,7	2,00	1,88	1,91	
9	LwK 3.3	32,2	0,50	0,47	0,48	
10	LwK 3.3	31,2	-0,50	-0,47	-0,48	
11	LwK 3.3	32,2	0,50	0,47	0,48	
13	LwK 3.3	34,9	3,20	3,00	3,05	
14	LwK 3.3	31,7	0,00	0,00	0,00	
15	LwK 3.2	26,9	-4,80	-4,50	-4,58	
16	LwK 3.2	31,2	-0,50	-0,47	-0,48	
17	LwK 3.3	31,9	0,20	0,19	0,19	
18	LwK 3.3	31,2	-0,50	-0,47	-0,48	
19	LwK 3.3	35,1	3,40	3,19	3,24	
20	LwK 3.3	31,5	-0,20	-0,19	-0,19	
21	LwK 3.3	32,2	0,50	0,47	0,48	
22	LwK 3.3	28,8	-2,90	-2,72	-2,77	
24	LwK 3.3	28,4	-3,30	-3,10	-3,15	
26	LwK 3.3	33,3	1,60	1,50	1,53	
27	LwK 3.2	31,8	0,10	0,09	0,10	
28	LwK 3.2	29,2	-2,50	-2,35	-2,39	
29	LwK 3.1	28,7	-3,00	-2,81	-2,86	
30	LwK 3.3	32,4	0,70	0,66	0,67	
32	LwK 3.3	32,8	1,10	1,03	1,05	
33	LwK 3.3	33,0	1,30	1,22	1,24	
35	LwK 3.3	30,3	-1,40	-1,31	-1,34	
36	LwK 3.3	30,6	-1,10	-1,03	-1,05	
37	LwK 3.3	31,3	-0,36	-0,34	-0,34	
38	LwK 3.2	30,9	-0,80	-0,75	-0,76	
39	LwK 3.3	29,7	-2,00	-1,88	-1,91	
40	LwK 3.3	33,7	2,00	1,88	1,91	
41	LwK 3.2	31,3	-0,40	-0,38	-0,38	
42	LwK 3.3	31,4	-0,30	-0,28	-0,29	
43	LwK 3.2	31,6	-0,10	-0,09	-0,10	
44	LwK 3.3	30,5	-1,20	-1,13	-1,14	
45	LwK 3.3	31,6	-0,10	-0,09	-0,10	
46	LwK 3.3	32,1	0,40	0,38	0,38	
48	LwK 3.3	32,9	1,20	1,13	1,14	
49	LwK 3.3	32,4	0,70	0,66	0,67	
50	LwK 3.3	30,1	-1,60	-1,50	-1,53	
51	LwK 3.3	31,3	-0,40	-0,38	-0,38	
52	LwK 3.3	31,3	-0,40	-0,38	-0,38	
53	LwK 3.3	30,9	-0,80	-0,75	-0,76	
54	LwK 3.3	32,1	0,40	0,38	0,38	
55	LwK 3.3	20,3	-11,40	-10,70	-10,88	(**)
56	LwK 3.3	31,8	0,10	0,09	0,10	
57	LwK 3.3	31,9	0,20	0,19	0,19	
58	LwK 3.3	32,4	0,70	0,66	0,67	
59	LwK 3.3	31,0	-0,70	-0,66	-0,67	
60	LwK 3.2	32,0	0,30	0,28	0,29	
61	LwK 3.3	31,6	-0,10	-0,09	-0,10	
62	LwK 3.2	32,8	1,10	1,03	1,05	
63	LwK 3.3	32,2	0,50	0,47	0,48	
64	LwK 3.2	34,4	2,70	2,53	2,58	
65	LwK 3.3	32,2	0,50	0,47	0,48	

Der mit (**) gekennzeichnete Wert wurde bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
66	LwK 3.3	31,5	-0,20	-0,19	-0,19	
67	LwK 3.3	31,2	-0,50	-0,47	-0,48	
69	LwK 3.3	31,2	-0,50	-0,47	-0,48	
70	LwK 3.3	31,3	-0,40	-0,38	-0,38	
71	LwK 3.3	31,7	0,00	0,00	0,00	
72	LwK 3.2	31,7	0,00	0,00	0,00	
73	LwK 3.3	32,3	0,60	0,56	0,57	
74	LwK 3.3	31,0	-0,70	-0,66	-0,67	
75	LwK 3.3	32,5	0,80	0,75	0,76	
76	LwK 3.2	32,4	0,70	0,66	0,67	
123	FTIR	30,3	-1,40	-1,31	-1,34	
134	LwK 3.3	32,1	0,40	0,38	0,38	
136	LwK 3.3	37,9	6,15	5,77	5,87	(**)
175	LwK 3.3	32,7	1,00	0,94	0,95	

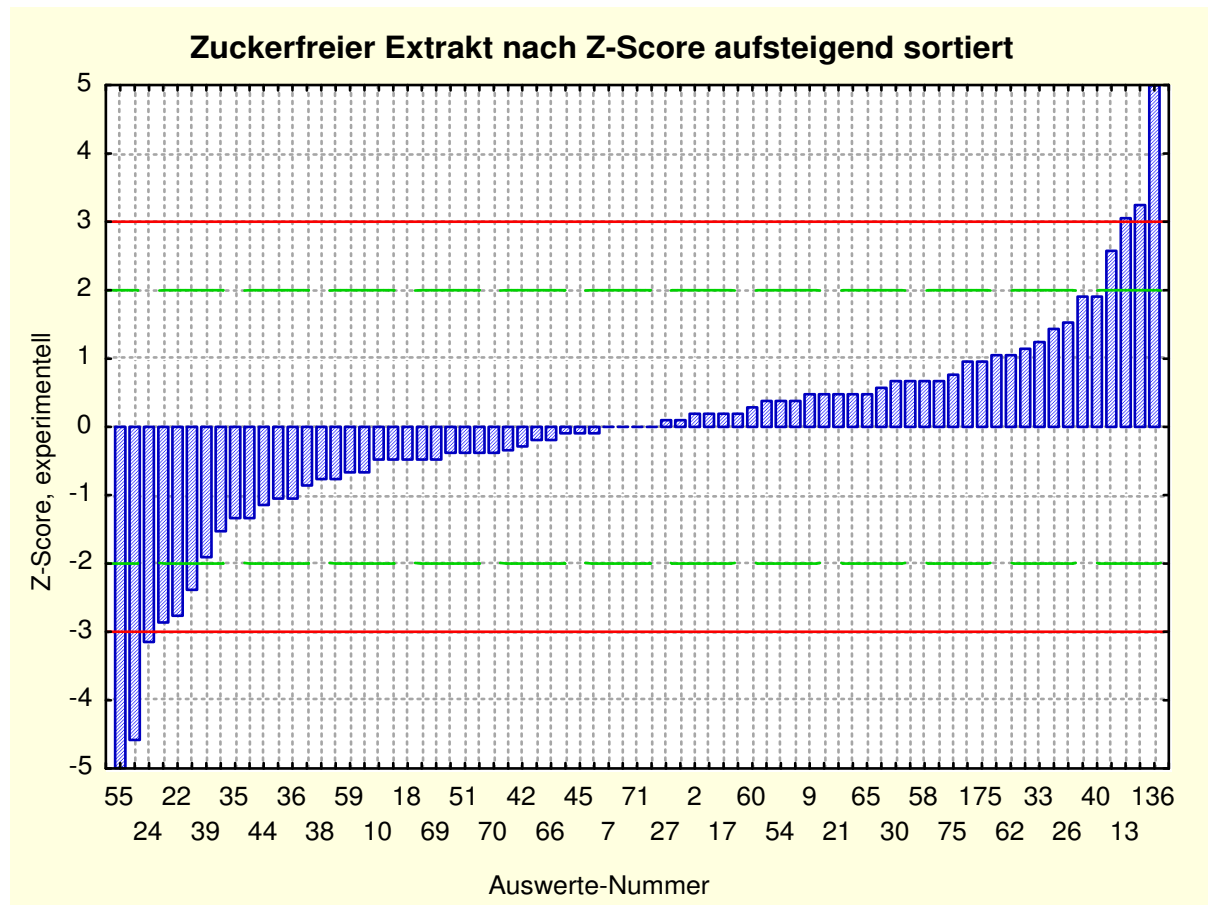
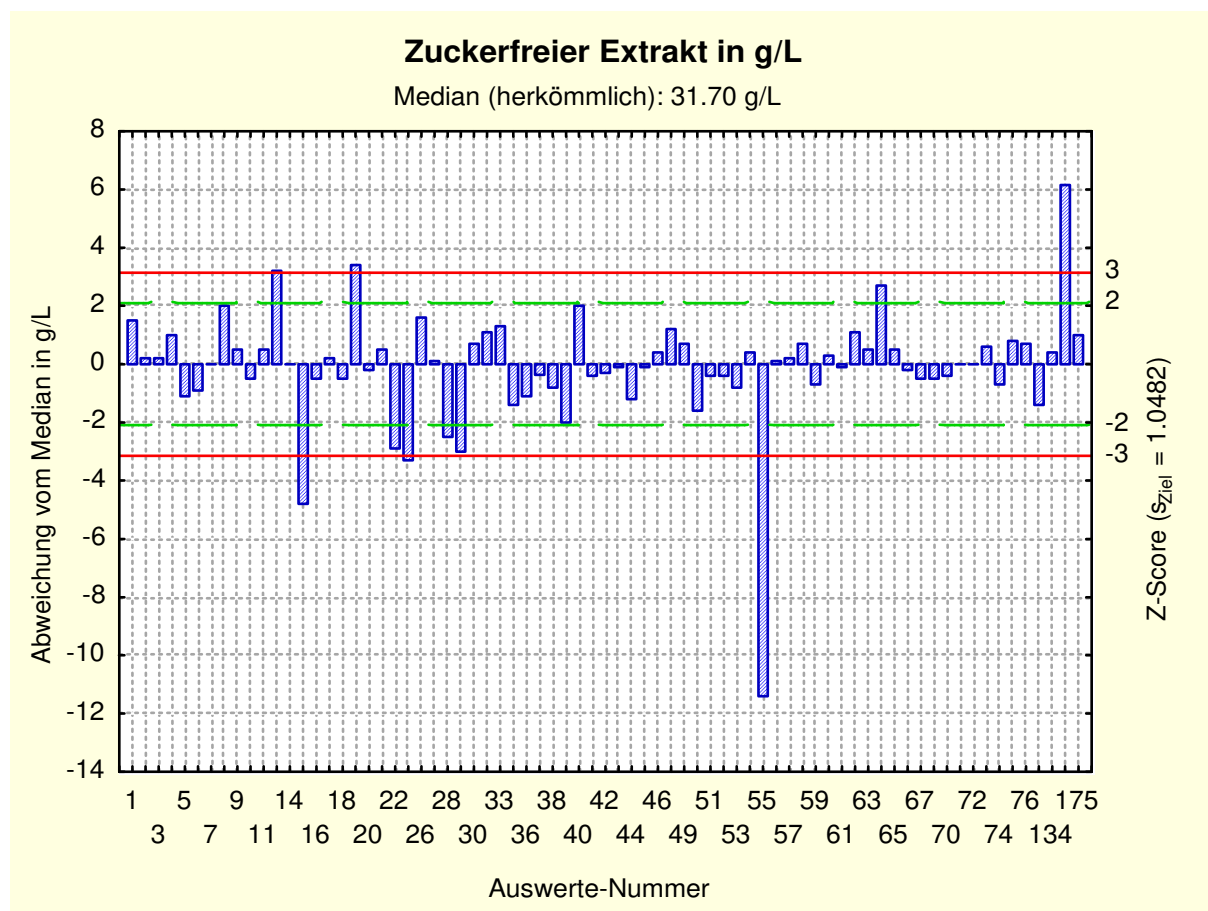
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 123 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet.
Der mit (**) gekennzeichnete Wert weicht um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

5.6.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Zuckerfreien Extrakt [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	68	67
Minimalwert	20,3	26,9
Mittelwert	31,50	31,67
Median	31,70	31,70
Maximalwert	35,1	35,1
Standardabweichung (s_L)	1,949	1,388
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,236	0,170
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,066	1,066
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	1,048	1,048
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,83	1,30
Quotient (s_L/s_{exp})	1,86	1,32
Quotient (u_M/s_H)	0,22	0,16
Quotient (u_M/s_{exp})	0,23	0,16

5.6.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.1	Indirekte pyknometrische Bestimmung (Alkohol nach LwK 2.4)	1	28,70	
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	14	31,79	1,300
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebene Methode)	56	31,77	1,009
	herkömmliche Verfahren	68	31,69	1,058
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	2	30,45	0,241



5.7 Vergärbare Zucker [g/L]**5.7.1 Laborergebnisse**

(Bewertungsbasis: enzymatische und HPLC-Verfahren)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 4.5	56,50	-0,900	-0,51	-0,57	
2	LwK 4.1	57,20	-0,200	-0,11	-0,13	
3	LwK 4.7	57,60	0,200	0,11	0,13	
4	LwK 4.5	56,47	-0,930	-0,53	-0,58	
5	LwK 4.4	58,00	0,600	0,34	0,38	
7	LwK 4.7	57,40	0,000	0,00	0,00	
8	LwK 4.4	55,40	-2,000	-1,13	-1,26	
9	LwK 4.7	57,30	-0,100	-0,06	-0,06	
10	LwK 4.5	57,90	0,500	0,28	0,31	
11	LwK 4.5	57,30	-0,100	-0,06	-0,06	
13	LwK 4.5	54,80	-2,600	-1,47	-1,63	
14	LwK 4.5	56,92	-0,480	-0,27	-0,30	
15	LwK 4.4	62,60	5,200	2,95	3,26	
16	LwK 4.5	58,04	0,640	0,36	0,40	
17	LwK 4.5	58,20	0,800	0,45	0,50	
18	LwK 4.5	57,52	0,120	0,07	0,08	
19	NMR	55,50	-1,900	-1,08	-1,19	
20	LwK 4.7	57,64	0,240	0,14	0,15	
21	LwK 4.5	57,14	-0,260	-0,15	-0,16	
22	LwK 4.4	59,80	2,400	1,36	1,51	
24	LwK 4.4	60,40	3,000	1,70	1,88	
26	LwK 4.5	56,10	-1,300	-0,74	-0,82	
27	LwK 4.7	57,59	0,190	0,11	0,12	
28	LwK 4.4	61,20	3,800	2,15	2,39	
29	LwK 4.4	60,20	2,800	1,59	1,76	
30	LwK 4.5	56,70	-0,700	-0,40	-0,44	
31	LwK 4.5	55,44	-1,960	-1,11	-1,23	
32	LwK 4.5	56,40	-1,000	-0,57	-0,63	
33	LwK 4.4	55,00	-2,400	-1,36	-1,51	
35	LwK 4.4	58,60	1,200	0,68	0,75	
36	LwK 4.5	58,18	0,780	0,44	0,49	
37	LwK 4.5	57,36	-0,040	-0,02	-0,03	
38	LwK 4.5	57,90	0,500	0,28	0,31	
39	LwK 4.4	59,90	2,500	1,42	1,57	
40	LwK 4.4	55,50	-1,900	-1,08	-1,19	
41	LwK 4.7	58,20	0,800	0,45	0,50	
42	LwK 4.5	58,20	0,800	0,45	0,50	
43	LwK 4.4	57,50	0,100	0,06	0,06	
44	LwK 4.5	58,30	0,900	0,51	0,57	
45	LwK 4.7	57,80	0,400	0,23	0,25	
46	LwK 4.5	56,90	-0,500	-0,28	-0,31	
47	LwK 4.7	57,20	-0,200	-0,11	-0,13	
48	LwK 4.7	55,97	-1,430	-0,81	-0,90	
49	LwK 4.7	57,15	-0,250	-0,14	-0,16	
50	LwK 4.4	59,00	1,600	0,91	1,00	
51	LwK 4.7	58,00	0,600	0,34	0,38	
52	LwK 4.5	58,10	0,700	0,40	0,44	
53	LwK 4.5	57,94	0,540	0,31	0,34	
54	LwK 4.5	57,23	-0,170	-0,10	-0,11	
55	LwK 4.6	60,90	3,500	1,98	2,20	
56	LwK 4.5	56,50	-0,900	-0,51	-0,57	
57	LwK 4.5	56,90	-0,500	-0,28	-0,31	
58	LwK 4.5	56,86	-0,540	-0,31	-0,34	
59	LwK 4.4	58,90	1,500	0,85	0,94	
60	LwK 4.5	57,40	0,000	0,00	0,00	
61	LwK 4.7	57,80	0,400	0,23	0,25	
62	LwK 4.5	56,60	-0,800	-0,45	-0,50	
63	LwK 4.7	57,70	0,300	0,17	0,19	
64	LwK 4.5	54,90	-2,500	-1,42	-1,57	
65	LwK 4.4	56,00	-1,400	-0,79	-0,88	
66	LwK 4.5	57,40	0,000	0,00	0,00	

Fortsetzung Laborergebnisse

(Bewertungsbasis: enzymatische und HPLC-Verfahren)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
67	LwK 4.5	58,21	0,810	0,46	0,51	
69	LwK 4.5	59,03	1,630	0,92	1,02	
70	LwK 4.5	58,30	0,900	0,51	0,57	
71	LwK 4.7	57,90	0,500	0,28	0,31	
72	LwK 4.7	57,60	0,200	0,11	0,13	
73	LwK 4.5	56,50	-0,900	-0,51	-0,57	
74	LwK 4.4	58,20	0,800	0,45	0,50	
75	LwK 4.5	56,97	-0,430	-0,24	-0,27	
76	LwK 4.5	57,10	-0,300	-0,17	-0,19	
82	LwK 4.7	58,26	0,855	0,48	0,54	
90	NMR	51,70	-5,700	-3,23	-3,58	
91	NMR	54,25	-3,150	-1,78	-1,98	
92	NMR	59,12	1,716	0,97	1,08	
93	NMR	51,02	-6,377	-3,61	-4,00	
94	NMR	55,05	-2,354	-1,33	-1,48	
105	LwK 4.8	58,10	0,700	0,40	0,44	
106	LwK 4.8	57,47	0,070	0,04	0,04	
108	LwK 4.8	55,10	-2,300	-1,30	-1,44	
111	LwK 4.8	54,11	-3,290	-1,86	-2,07	
112	LwK 4.8	53,50	-3,900	-2,21	-2,45	
114	LwK 4.8	53,73	-3,670	-2,08	-2,30	
117	LwK 4.8	55,49	-1,910	-1,08	-1,20	
118	LwK 4.8	56,20	-1,200	-0,68	-0,75	
125	LwK 4.8	54,73	-2,670	-1,51	-1,68	
130	LwK 4.8	56,90	-0,500	-0,28	-0,31	
134	LwK 4.8	56,10	-1,300	-0,74	-0,82	
136	LwK 4.8	53,80	-3,600	-2,04	-2,26	
144	LwK 4.8	53,56	-3,840	-2,18	-2,41	
149	LwK 4.8	60,21	2,810	1,59	1,76	
150	LwK 4.8	56,00	-1,400	-0,79	-0,88	
153	LwK 4.8	55,56	-1,840	-1,04	-1,16	
158	LwK 4.8	53,30	-4,100	-2,32	-2,57	
163	LwK 4.8	54,90	-2,500	-1,42	-1,57	
165	LwK 4.8	56,20	-1,200	-0,68	-0,75	
171	LwK 4.8	54,37	-3,030	-1,72	-1,90	
173	LwK 4.8	56,58	-0,820	-0,46	-0,51	
175	LwK 4.8	56,19	-1,210	-0,69	-0,76	

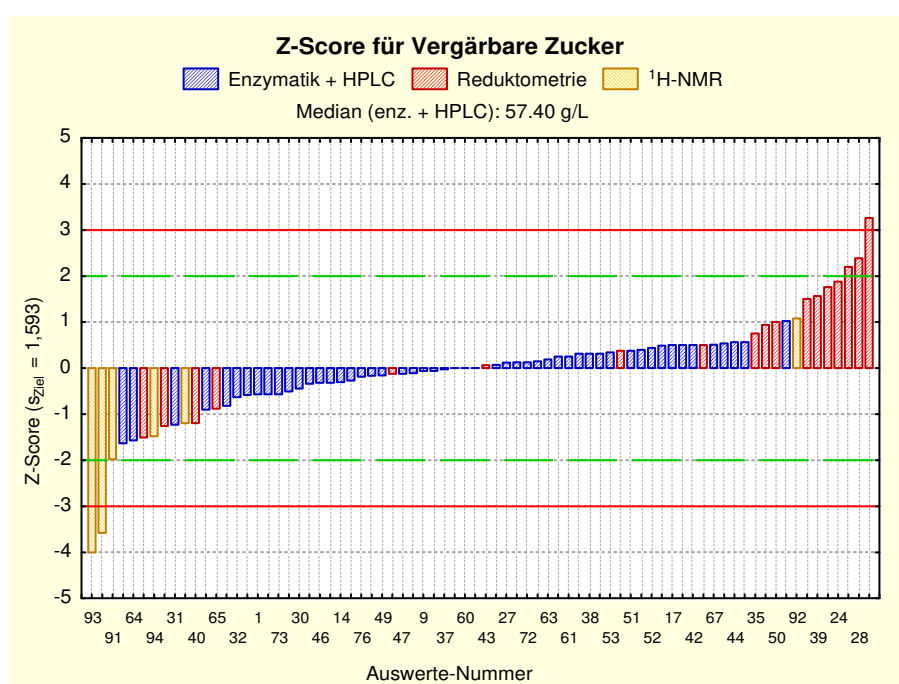
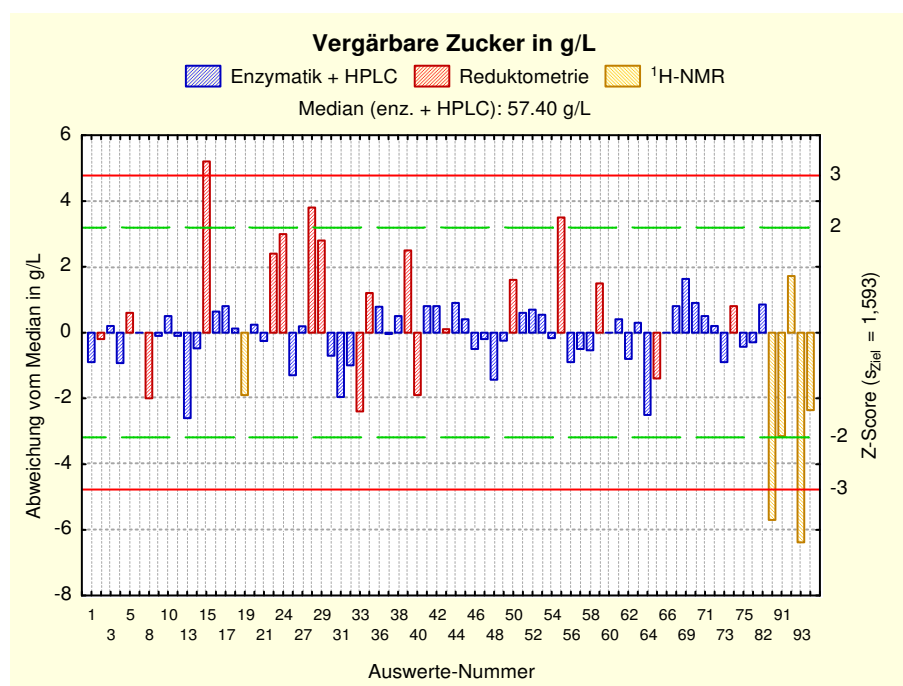
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet.

5.7.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vergärbare Zucker [g/L] nur enzymatische + HPLC-Verfahren	alle Daten
Gültige Werte	52
Minimalwert	54,80
Mittelwert	57,295
Median	57,400
Maximalwert	59,03
Standardabweichung (s_L)	0,864
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,120
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,765
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	1,593
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{FTIR})	0,584
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,49
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	0,54
Quotient (s_L/s_{FTIR})	1,48
Quotient (u_M/s_H)	0,07
Quotient (u_M/s_{exp})	0,08
Quotient (u_M/s_{FTIR})	0,21

5.7.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 4.1	Bestimmung n. Luff-Schoorl; OIV-MA-AS311-01A	1	57,20	
LwK 4.4	Schnellmethode n. Dr. Rebelein	16	58,52	2,368
LwK 4.6	Neocuproinmethode	1	60,90	
LwK 4.5	reduktometrische Verfahren	18	58,55	2,412
LwK 4.7	Enzymatische Methode; OIV-MA-AS311-02	36	57,23	0,889
LwK 4.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	16	57,63	0,401
LwK 4.7	enzymatische und HPLC-Verfahren	52	57,36	0,774
LwK 4.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	22	55,43	1,627
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	6	54,40	3,222



5.8 Glucose [g/L]

5.8.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enzymat. autom.	26,83	-0,540	-0,57	-0,69	
3	HPLC	27,54	0,170	0,18	0,22	
7	HPLC	27,20	-0,170	-0,18	-0,22	
9	HPLC	27,28	-0,090	-0,10	-0,12	
10	enzymat. autom.	27,20	-0,170	-0,18	-0,22	
11	enzymat. autom.	28,10	0,730	0,78	0,93	
13	enzymat. autom.	26,35	-1,020	-1,08	-1,30	
14	enzymat. autom.	27,69	0,320	0,34	0,41	
16	enzymat. autom.	27,24	-0,130	-0,14	-0,17	
17	enzymat. autom.	27,32	-0,055	-0,06	-0,07	
18	enzymat. autom.	27,32	-0,050	-0,05	-0,06	
19	NMR	26,45	-0,920	-0,98	-1,18	
20	HPLC	27,52	0,150	0,16	0,19	
21	enzymat. autom.	27,30	-0,070	-0,07	-0,09	
23	enzymat. autom.	26,96	-0,411	-0,44	-0,53	
26	enzymat. autom.	26,55	-0,817	-0,87	-1,04	
27	HPLC	27,31	-0,060	-0,06	-0,08	
30	enzymat. autom.	26,80	-0,568	-0,60	-0,73	
31	enzymat. autom.	27,56	0,190	0,20	0,24	
36	enzymat. autom.	27,57	0,200	0,21	0,26	
37	enzymat. autom.	27,63	0,260	0,28	0,33	
38	enzymat. autom.	27,60	0,230	0,24	0,29	
41	HPLC	27,43	0,060	0,06	0,08	
42	enzymat. autom.	27,80	0,430	0,46	0,55	
43	HPLC	30,03	2,664	2,83	3,41	
44	enzymat. autom.	27,63	0,260	0,28	0,33	
45	HPLC	27,60	0,230	0,24	0,29	
46	enzymat. autom.	27,30	-0,070	-0,07	-0,09	
47	HPLC	27,90	0,530	0,56	0,68	
48	HPLC	26,55	-0,820	-0,87	-1,05	
49	HPLC	27,00	-0,370	-0,39	-0,47	
51	HPLC	27,43	0,060	0,06	0,08	
52	enzymat. autom.	27,60	0,230	0,24	0,29	
53	enzymat. autom.	27,68	0,310	0,33	0,40	
57	enzymat. autom.	26,70	-0,670	-0,71	-0,86	
58	enzymat. autom.	27,01	-0,360	-0,38	-0,46	
60	enzymat. autom.	27,60	0,230	0,24	0,29	
61	HPLC	27,40	0,030	0,03	0,04	
63	HPLC	27,40	0,030	0,03	0,04	
64	enzymat. Hand	26,30	-1,070	-1,14	-1,37	
66	enzymat. autom.	27,37	0,000	0,00	0,00	
68	enzymat. Hand	27,10	-0,270	-0,29	-0,35	
69	enzymat. autom.	27,66	0,290	0,31	0,37	
70	enzymat. autom.	27,67	0,300	0,32	0,38	
71	HPLC	27,62	0,250	0,27	0,32	
72	HPLC	27,35	-0,018	-0,02	-0,02	
73	enzymat. autom.	26,83	-0,537	-0,57	-0,69	
75	enzymat. autom.	27,08	-0,290	-0,31	-0,37	
81	enzymat. autom.	27,68	0,310	0,33	0,40	
82	HPLC	27,28	-0,087	-0,09	-0,11	
90	NMR	24,20	-3,170	-3,37	-4,05	
91	NMR	25,87	-1,502	-1,60	-1,92	
92	NMR	27,90	0,534	0,57	0,68	
93	NMR	23,94	-3,429	-3,64	-4,39	
94	NMR	26,42	-0,948	-1,01	-1,21	
105	FTIR	26,78	-0,590	-0,63	-0,75	
106	FTIR	25,87	-1,500	-1,59	-1,92	
108	FTIR	26,00	-1,370	-1,46	-1,75	
111	FTIR	25,71	-1,660	-1,76	-2,12	
114	FTIR	26,12	-1,250	-1,33	-1,60	
117	FTIR	25,80	-1,570	-1,67	-2,01	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet.

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
118	FTIR	26,30	-1,070	-1,14	-1,37	
126	FTIR	26,30	-1,070	-1,14	-1,37	
130	FTIR	27,01	-0,360	-0,38	-0,46	
134	FTIR	25,70	-1,670	-1,77	-2,14	
136	FTIR	25,80	-1,570	-1,67	-2,01	
144	FTIR	25,79	-1,580	-1,68	-2,02	
149	FTIR	27,12	-0,250	-0,27	-0,32	
150	FTIR	26,00	-1,370	-1,46	-1,75	
153	FTIR	26,32	-1,050	-1,12	-1,34	
158	FTIR	26,10	-1,270	-1,35	-1,62	
163	FTIR	25,90	-1,470	-1,56	-1,88	
165	FTIR	26,60	-0,770	-0,82	-0,98	
171	FTIR	26,88	-0,490	-0,52	-0,63	
173	FTIR	26,10	-1,270	-1,35	-1,62	
175	FTIR	26,69	-0,680	-0,72	-0,87	
205	FTIR	26,68	-0,690	-0,73	-0,88	

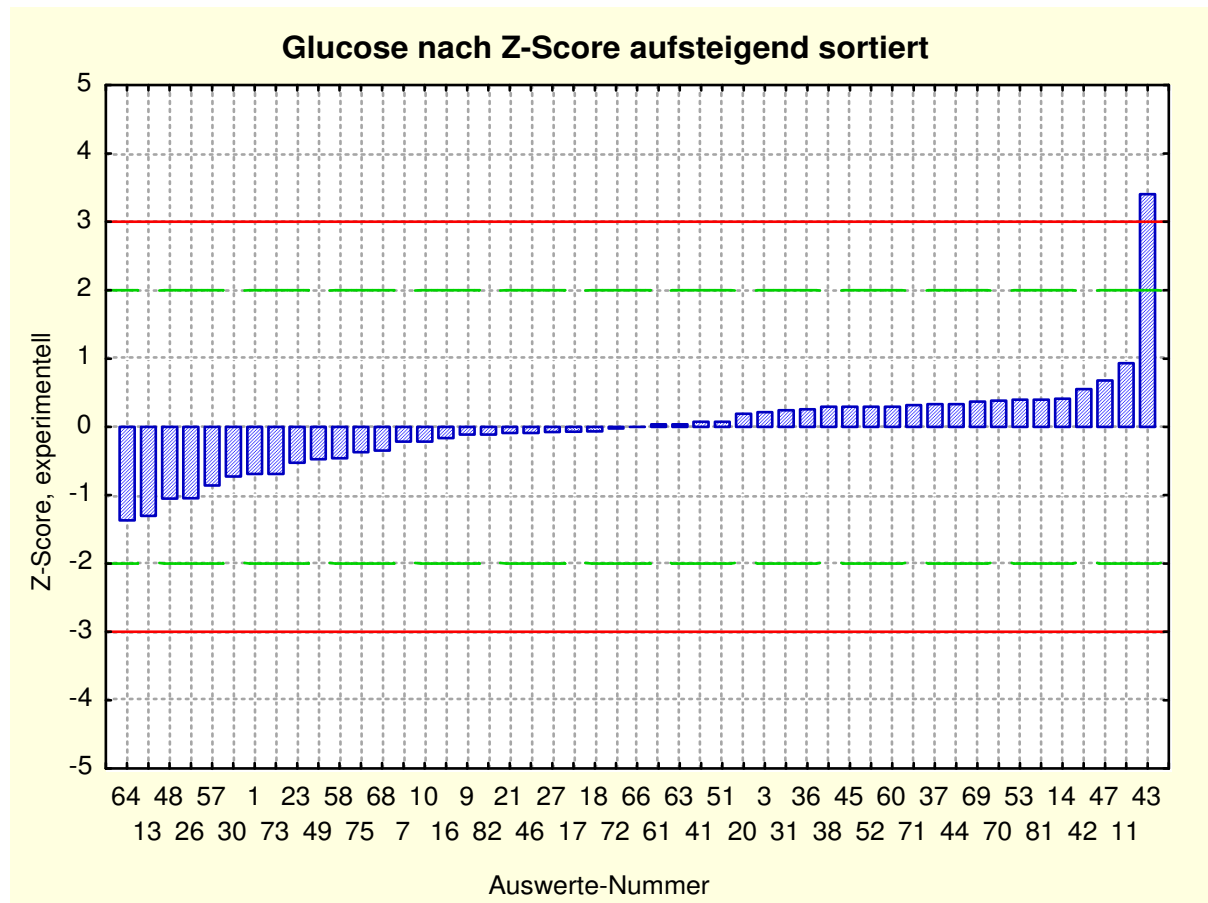
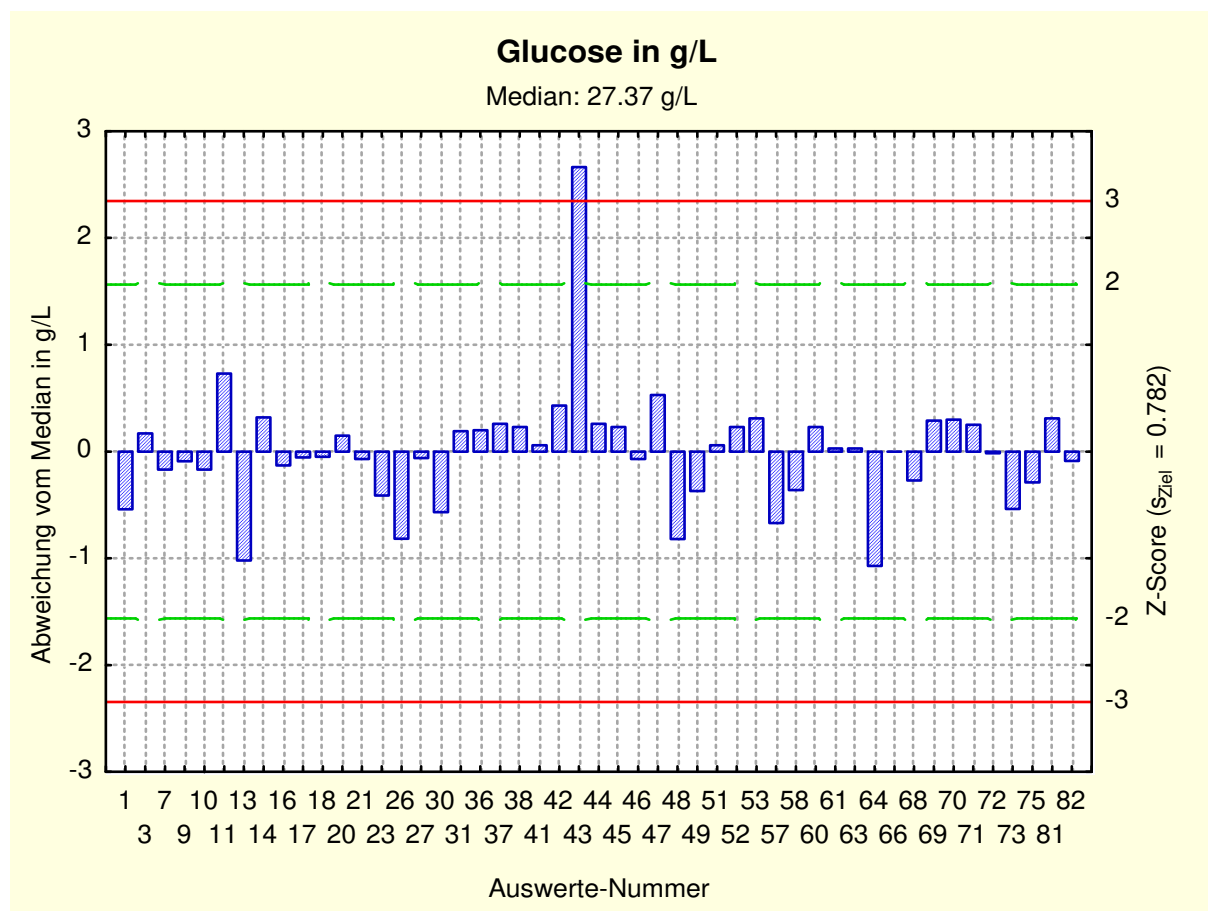
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet.

5.8.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glucose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	49
Minimalwert	26,30
Mittelwert	27,365
Median	27,370
Maximalwert	30,03
Standardabweichung (s_L)	0,553
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,079
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,941
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,782
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\bar{U}\ FTIR}$)	0,408
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,59
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,71
Quotient ($s_L/s_{\bar{U}\ FTIR}$)	1,36
Quotient (u_M/s_H)	0,08
Quotient (u_M/s_{exp})	0,10
Quotient ($u_M/s_{\bar{U}\ FTIR}$)	0,19

5.8.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	17	27,41	0,241
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiertes Verfahren	30	27,33	0,423
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 von Hand	2	26,70	0,641
	herkömmliche Verfahren	49	27,35	0,381
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	22	26,24	0,480
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	6	25,80	1,701



5.9 Fructose [g/L]

5.9.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enzymat. autom.	29,56	-0,640	-0,63	-0,75	
3	HPLC	30,15	-0,050	-0,05	-0,06	
7	HPLC	30,20	0,000	0,00	0,00	
9	HPLC	30,05	-0,150	-0,15	-0,17	
10	enzymat. autom.	30,70	0,500	0,49	0,58	
11	enzymat. autom.	29,30	-0,900	-0,88	-1,05	
13	enzymat. autom.	28,45	-1,750	-1,71	-2,04	
14	enzymat. autom.	29,23	-0,970	-0,95	-1,13	
16	enzymat. autom.	30,81	0,610	0,60	0,71	
17	enzymat. autom.	30,64	0,439	0,43	0,51	
18	enzymat. autom.	30,20	0,000	0,00	0,00	
19	NMR	29,05	-1,150	-1,12	-1,34	
20	HPLC	30,13	-0,070	-0,07	-0,08	
21	enzymat. autom.	29,84	-0,360	-0,35	-0,42	
23	enzymat. autom.	30,64	0,441	0,43	0,51	
26	enzymat. autom.	29,51	-0,687	-0,67	-0,80	
27	HPLC	30,28	0,080	0,08	0,09	
30	enzymat. autom.	29,86	-0,338	-0,33	-0,39	
31	enzymat. autom.	29,42	-0,780	-0,76	-0,91	
36	enzymat. autom.	30,61	0,410	0,40	0,48	
37	enzymat. autom.	29,73	-0,470	-0,46	-0,55	
38	enzymat. autom.	30,30	0,100	0,10	0,12	
41	HPLC	30,74	0,540	0,53	0,63	
42	enzymat. autom.	30,40	0,200	0,20	0,23	
43	HPLC	28,66	-1,541	-1,51	-1,80	
44	enzymat. autom.	30,61	0,405	0,40	0,47	
45	HPLC	30,30	0,100	0,10	0,12	
46	enzymat. autom.	29,60	-0,600	-0,59	-0,70	
47	HPLC	29,30	-0,900	-0,88	-1,05	
48	HPLC	29,42	-0,780	-0,76	-0,91	
49	HPLC	30,20	0,000	0,00	0,00	
51	HPLC	30,57	0,370	0,36	0,43	
52	enzymat. autom.	30,50	0,300	0,29	0,35	
53	enzymat. autom.	30,26	0,060	0,06	0,07	
57	enzymat. autom.	30,20	0,000	0,00	0,00	
58	enzymat. autom.	29,85	-0,350	-0,34	-0,41	
60	enzymat. autom.	29,80	-0,400	-0,39	-0,47	
61	HPLC	30,40	0,200	0,20	0,23	
63	HPLC	30,30	0,100	0,10	0,12	
64	enzymat. Hand	28,60	-1,600	-1,56	-1,86	
66	enzymat. autom.	30,04	-0,160	-0,16	-0,19	
68	enzymat. Hand	30,14	-0,060	-0,06	-0,07	
69	enzymat. autom.	31,37	1,170	1,14	1,36	
70	enzymat. autom.	30,66	0,460	0,45	0,54	
71	HPLC	30,25	0,050	0,05	0,06	
72	HPLC	30,22	0,023	0,02	0,03	
73	enzymat. autom.	29,67	-0,531	-0,52	-0,62	
75	enzymat. autom.	29,89	-0,310	-0,30	-0,36	
53a	HPLC	30,97	0,772	0,75	0,90	
90	NMR	27,40	-2,800	-2,74	-3,26	
91	NMR	28,38	-1,818	-1,78	-2,12	
92	NMR	31,21	1,012	0,99	1,18	
93	NMR	27,08	-3,117	-3,05	-3,63	
94	NMR	28,62	-1,577	-1,54	-1,84	
105	FTIR	28,70	-1,500	-1,47	-1,75	
106	FTIR	28,37	-1,830	-1,79	-2,13	
108	FTIR	28,10	-2,100	-2,05	-2,45	
111	FTIR	27,48	-2,720	-2,66	-3,17	
114	FTIR	27,61	-2,590	-2,53	-3,02	
117	FTIR	29,35	-0,850	-0,83	-0,99	
118	FTIR	26,40	-3,800	-3,72	-4,43	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet.

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
126	FTIR	28,50	-1,700	-1,66	-1,98	
130	FTIR	28,91	-1,290	-1,26	-1,50	
134	FTIR	30,20	0,000	0,00	0,00	
136	FTIR	28,90	-1,300	-1,27	-1,51	
144	FTIR	28,41	-1,790	-1,75	-2,09	
149	FTIR	29,71	-0,490	-0,48	-0,57	
150	FTIR	29,10	-1,100	-1,08	-1,28	
153	FTIR	29,44	-0,760	-0,74	-0,89	
158	FTIR	25,90	-4,300	-4,20	-5,01	(**)
163	FTIR	29,50	-0,700	-0,68	-0,82	
165	FTIR	28,30	-1,900	-1,86	-2,21	
171	FTIR	29,13	-1,070	-1,05	-1,25	
173	FTIR	28,90	-1,300	-1,27	-1,51	
175	FTIR	29,50	-0,700	-0,68	-0,82	
205	FTIR	29,02	-1,180	-1,15	-1,37	

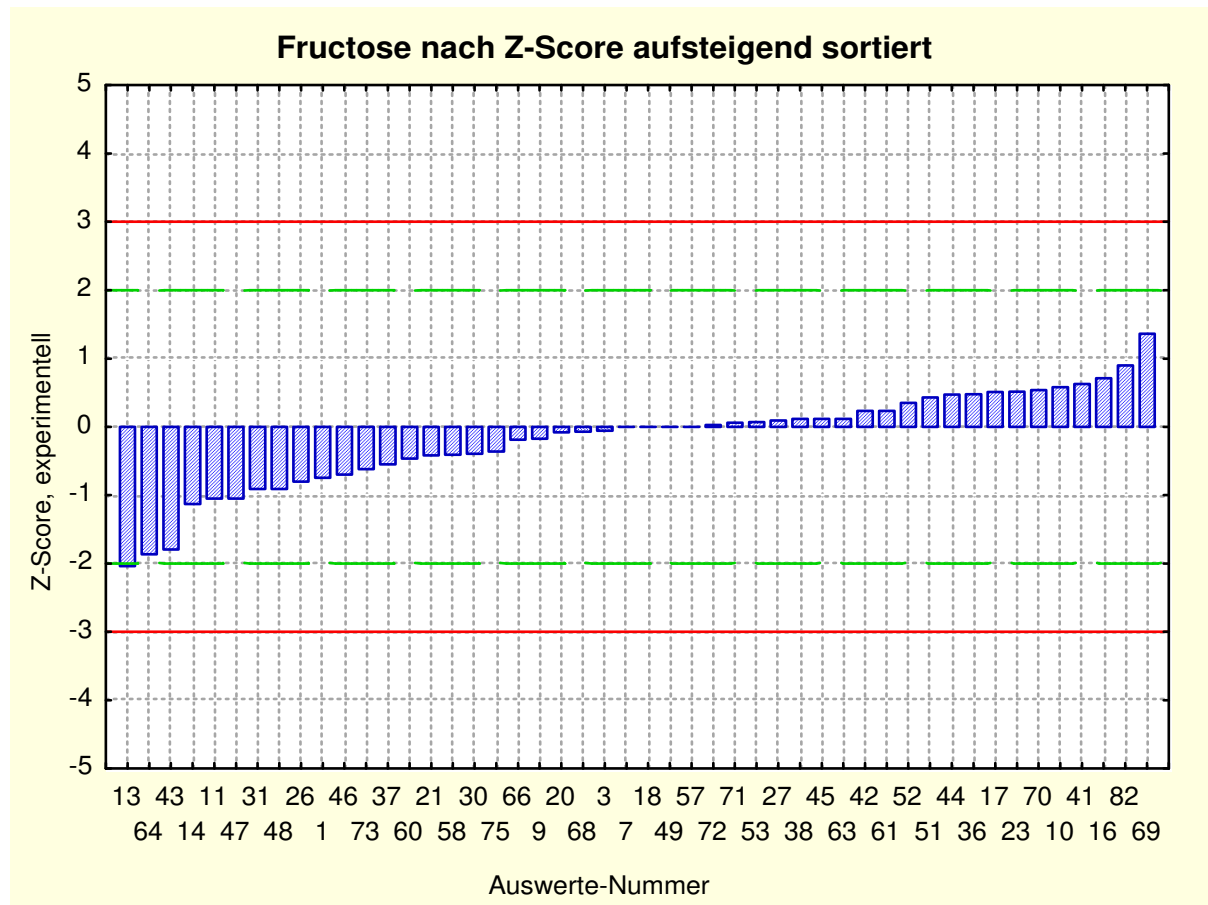
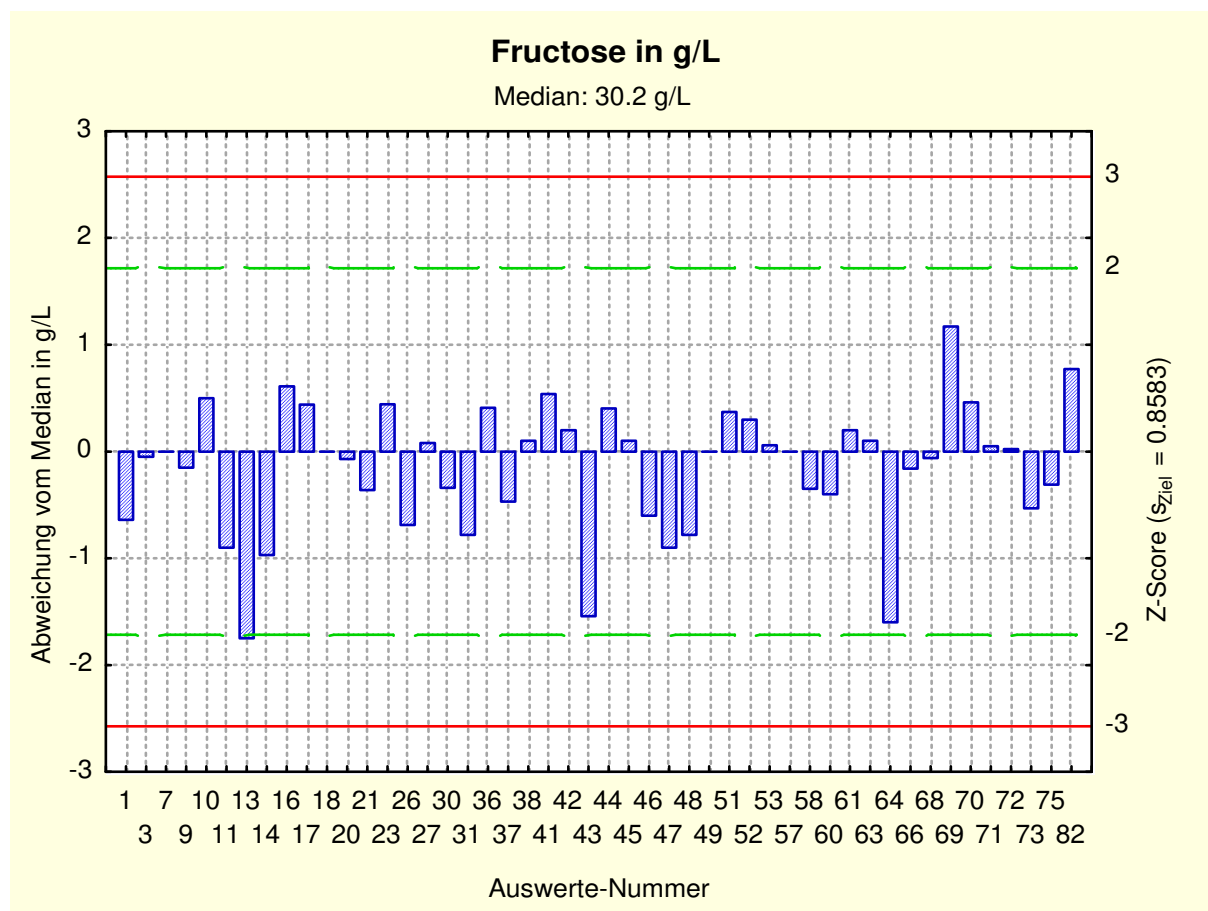
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet.
 (**) Dieser Wert weicht um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

5.9.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Fructose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	48
Minimalwert	28,45
Mittelwert	30,053
Median	30,200
Maximalwert	31,37
Standardabweichung (s_L)	0,607
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,088
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,023
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,858
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\bar{U}\ FTIR}$)	0,330
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,59
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,71
Quotient ($s_L/s_{\bar{U}\ FTIR}$)	1,84
Quotient (u_M/s_H)	0,09
Quotient (u_M/s_{exp})	0,10
Quotient ($u_M/s_{\bar{U}\ FTIR}$)	0,27

5.9.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	17	30,20	0,384
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiertes Verfahren	29	30,07	0,588
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 von Hand	2	29,37	1,235
	herkömmliche Verfahren	48	30,09	0,557
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	22	28,73	0,849
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	6	28,56	1,526



5.10 Glycerin [g/L]

5.10.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	HPLC	8,83	0,100	0,28		
7	HPLC	8,81	0,080	0,22		
9	HPLC	8,67	-0,060	-0,17		
10	HPLC	8,72	-0,010	-0,03		
13	enzymat. autom.	8,73	0,000	0,00		
16	enzymat. autom.	8,48	-0,250	-0,70		
19	NMR	8,83	0,100	0,28		
20	HPLC	8,71	-0,020	-0,06		
27	HPLC	8,64	-0,090	-0,25		
36	enzymat. autom.	8,70	-0,030	-0,08		
41	HPLC	8,83	0,100	0,28		
43	HPLC	8,69	-0,040	-0,11		
45	HPLC	8,80	0,070	0,20		
46	enzymat. autom.	8,86	0,130	0,36		
47	HPLC	9,05	0,320	0,90		
48	HPLC	8,56	-0,170	-0,48		
49	enzymat. autom.	8,50	-0,230	-0,65		
51	HPLC	9,00	0,270	0,76		
58	enzymat. autom.	8,88	0,151	0,42		
61	HPLC	8,60	-0,130	-0,36		
63	HPLC	8,80	0,070	0,20		
69	HPLC	8,86	0,130	0,36		
71	HPLC	8,83	0,100	0,28		
72	HPLC	8,70	-0,030	-0,08		
76	enzymat. Hand	8,43	-0,300	-0,84		
53a	HPLC	8,80	0,070	0,20		
90	NMR	9,00	0,270	0,76		
91	NMR	8,68	-0,047	-0,13		
92	NMR	9,76	1,033	2,90		
93	NMR	8,80	0,075	0,21		
94	NMR	8,74	0,013	0,04		
106	FTIR	9,84	1,110	3,11		
108	FTIR	9,80	1,070	3,00		
111	FTIR	8,48	-0,250	-0,70		
112	FTIR	8,77	0,037	0,10		
117	FTIR	8,81	0,080	0,22		
126	FTIR	8,32	-0,410	-1,15		
130	FTIR	8,07	-0,660	-1,85		
134	FTIR	10,20	1,470	4,12		
136	FTIR	9,20	0,470	1,32		
144	FTIR	9,32	0,590	1,66		
149	FTIR	8,78	0,050	0,14		
150	FTIR	8,45	-0,280	-0,79		
153	FTIR	9,48	0,750	2,10		
158	FTIR	10,90	2,170	6,09		(**)
163	FTIR	9,20	0,470	1,32		
165	FTIR	8,60	-0,130	-0,36		
171	FTIR	9,32	0,590	1,66		
173	FTIR	8,10	-0,630	-1,77		
212	FTIR	8,77	0,037	0,10		

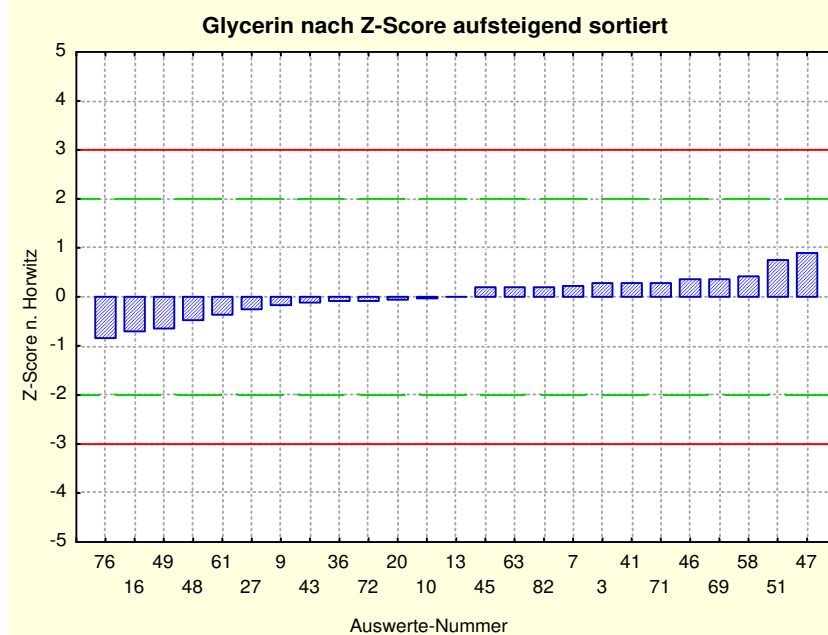
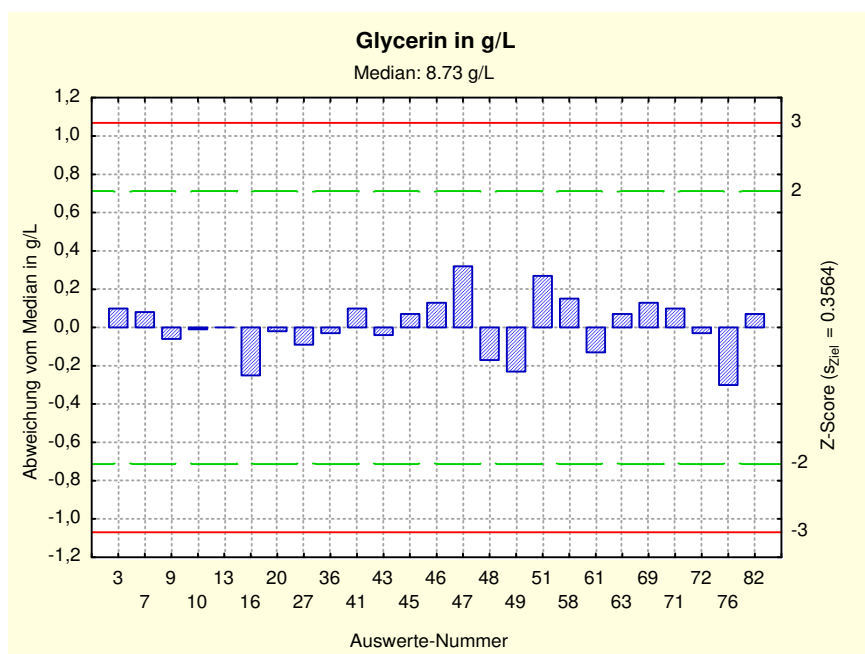
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 106 wurden mit der Zielstandardabweichung s_H berechnet.

5.10.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	18	8,765	0,119
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	6	8,692	0,195
enzymat. Hand	enzymatisch, manuell	1	8,430	
	herkömmliche Verfahren	25	8,740	0,148
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	19	9,029	0,728
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	6	8,878	0,219

5.10.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glycerin [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	25
Minimalwert	8,43
Mittelwert	8,739
Median	8,730
Maximalwert	9,05
Standardabweichung (s_L)	0,151
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,030
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,356
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\bar{U}}^{FTIR}$)	0,348
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,42
Quotient ($s_L/s_{\bar{U}}^{FTIR}$)	0,44
Quotient (u_M/s_H)	0,08
Quotient ($u_M/s_{\bar{U}}^{FTIR}$)	0,09



5.11 pH-Wert

5.11.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	potentiometr.	3,16	-0,040	-0,84	
2	potentiometr.	3,11	-0,090	-1,89	
3	potentiometr.	3,33	0,130	2,73	
4	colorimetr.	3,21	0,010	0,21	
5	potentiometr.	3,20	0,000	0,00	
7	potentiometr.	3,34	0,140	2,94	
8	potentiometr.	3,32	0,120	2,52	
9	potentiometr.	3,12	-0,080	-1,68	
10	potentiometr.	3,16	-0,040	-0,84	
11	potentiometr.	3,23	0,030	0,63	
13	potentiometr.	3,24	0,040	0,84	
14	potentiometr.	3,14	-0,060	-1,26	
16	potentiometr.	3,18	-0,020	-0,42	
17	potentiometr.	3,09	-0,108	-2,27	
18	potentiometr.	3,23	0,030	0,63	
19	potentiometr.	3,18	-0,020	-0,42	
20	potentiometr.	3,16	-0,040	-0,84	
21	potentiometr.	3,17	-0,030	-0,63	
22	potentiometr.	3,20	0,000	0,00	
23	potentiometr.	3,12	-0,080	-1,68	
24	potentiometr.	3,28	0,080	1,68	
27	potentiometr.	3,17	-0,030	-0,63	
28	potentiometr.	3,26	0,060	1,26	
29	potentiometr.	3,14	-0,060	-1,26	
30	potentiometr.	3,23	0,030	0,63	
31	potentiometr.	3,24	0,040	0,84	
33	potentiometr.	3,12	-0,080	-1,68	
35	potentiometr.	3,08	-0,120	-2,52	
36	potentiometr.	3,26	0,060	1,26	
37	potentiometr.	3,21	0,010	0,21	
38	potentiometr.	3,10	-0,100	-2,10	
39	potentiometr.	3,32	0,120	2,52	
40	potentiometr.	3,30	0,100	2,10	
41	potentiometr.	3,18	-0,020	-0,42	
42	potentiometr.	3,20	0,000	0,00	
43	potentiometr.	3,20	0,000	0,00	
44	potentiometr.	3,17	-0,030	-0,63	
45	potentiometr.	3,19	-0,010	-0,21	
46	potentiometr.	3,17	-0,030	-0,63	
47	potentiometr.	3,21	0,010	0,21	
48	potentiometr.	3,20	0,000	0,00	
49	potentiometr.	3,23	0,030	0,63	
50	potentiometr.	3,19	-0,010	-0,21	
51	potentiometr.	3,20	0,000	0,00	
52	potentiometr.	3,05	-0,150	-3,15	
53	potentiometr.	3,23	0,030	0,63	
54	potentiometr.	3,20	0,000	0,00	
56	potentiometr.	3,25	0,050	1,05	
57	potentiometr.	3,23	0,030	0,63	
58	potentiometr.	3,19	-0,010	-0,21	
60	potentiometr.	3,19	-0,010	-0,21	
62	potentiometr.	3,30	0,100	2,10	
63	potentiometr.	3,20	0,000	0,00	
64	potentiometr.	3,30	0,100	2,10	
66	potentiometr.	3,22	0,020	0,42	
67	potentiometr.	3,17	-0,030	-0,63	
68	potentiometr.	3,26	0,060	1,26	
69	potentiometr.	3,24	0,040	0,84	
70	potentiometr.	3,17	-0,030	-0,63	
71	potentiometr.	3,19	-0,010	-0,21	
72	potentiometr.	3,19	-0,010	-0,21	

Fortsetzung: Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
73	potentiometr.	3,13	-0,070	-1,47	
75	k. A.	3,04	-0,160	-3,36	
76	potentiometr.	3,19	-0,010	-0,21	
105	FTIR	3,09	-0,110	-2,31	
106	FTIR	3,26	0,060	1,26	
108	FTIR	2,93	-0,270	-5,67	(**)
111	FTIR	3,23	0,030	0,63	
112	FTIR	3,10	-0,100	-2,10	
114	FTIR	3,08	-0,120	-2,52	
117	FTIR	3,24	0,040	0,84	
118	FTIR	3,31	0,110	2,31	
123	FTIR	3,30	0,100	2,10	
125	FTIR	3,20	0,000	0,00	
126	FTIR	3,15	-0,050	-1,05	
130	FTIR	3,05	-0,150	-3,15	
134	FTIR	3,11	-0,090	-1,89	
136	FTIR	3,19	-0,010	-0,21	
144	FTIR	3,10	-0,100	-2,10	
149	FTIR	3,14	-0,060	-1,26	
150	FTIR	3,17	-0,030	-0,63	
153	FTIR	3,09	-0,110	-2,31	
158	FTIR	3,23	0,030	0,63	
163	FTIR	2,93	-0,270	-5,67	(**)
165	FTIR	3,14	-0,060	-1,26	
171	FTIR	3,22	0,020	0,42	
173	FTIR	2,79	-0,410	-8,61	(**)
175	k. A.	3,03	-0,170	-3,57	
212	FTIR	3,10	-0,100	-2,10	

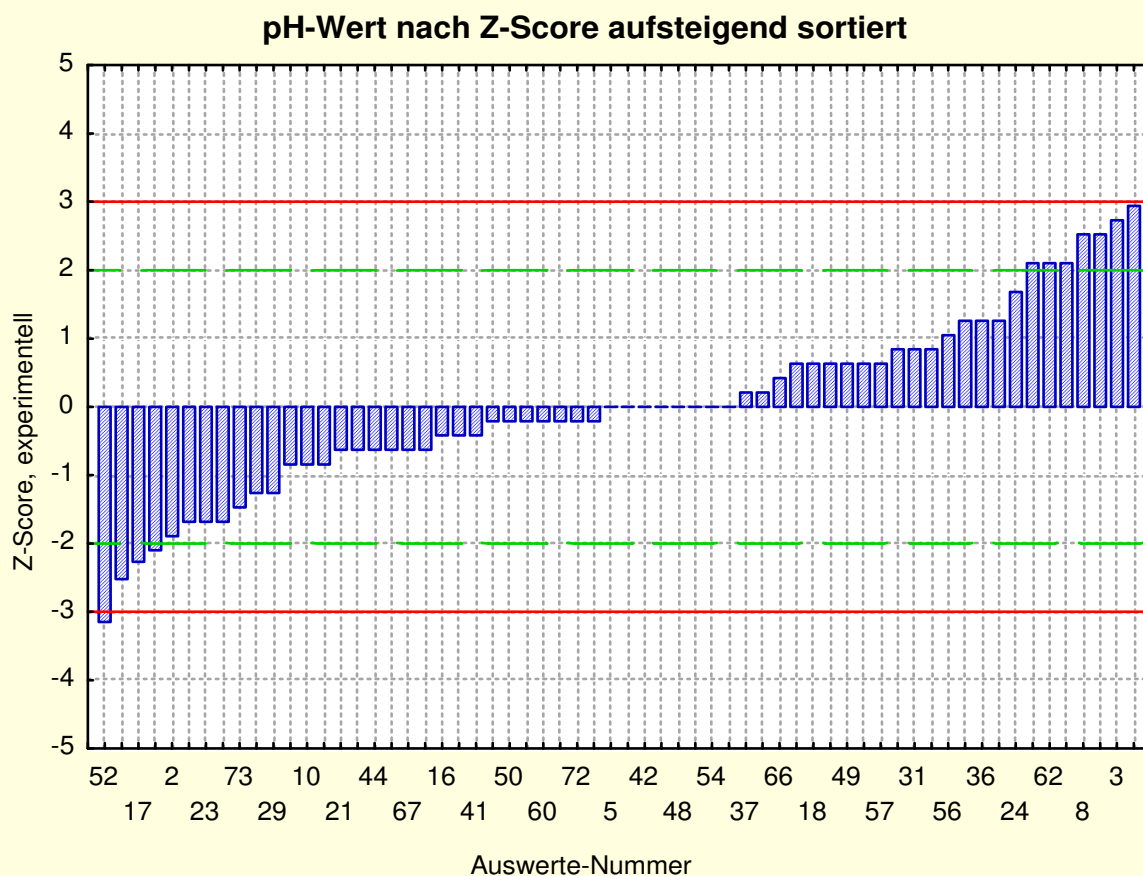
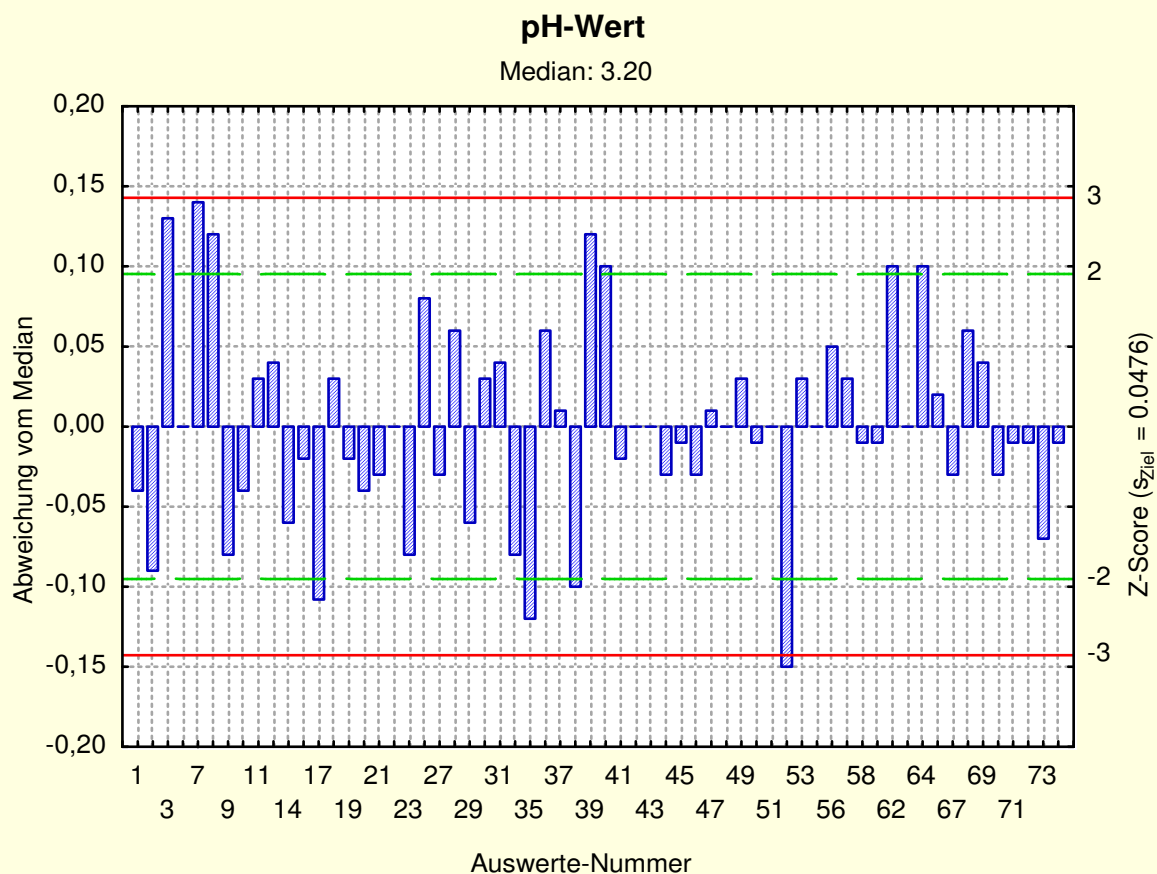
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{exp} berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete FTIR-Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

5.11.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für pH-Wert	alle Daten
Gültige Werte	62
Minimalwert	3,05
Mittelwert	3,201
Median	3,200
Maximalwert	3,34
Standardabweichung (s_L)	0,0622
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,0079
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,0476
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,0493
Horrat-Wert (s_L/s_H)	
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,31
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	1,26
Quotient (u_M/s_H)	
Quotient (u_M/s_{exp})	0,17
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,16

5.11.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
potentiometr.	potentiometrisch	62	3,200	0,0587
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie	24	3,144	0,1057
colorimetr.	Colorimetrisch	1	3,210	
k. A.	keine Angabe	2	3,035	0,0080



5.12 Gesamtsäure [g/L]

5.12.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 5.2.1	11,60	0,300	0,68	2,80	
2	LwK 5.1	11,10	-0,200	-0,45	-1,87	
3	LwK 5.1	10,70	-0,600	-1,35	-5,60	(**)
4	LwK 5.3	11,80	0,500	1,13	4,67	
5	LwK 5.1	11,35	0,050	0,11	0,47	
6	LwK 5.2.1	11,00	-0,300	-0,68	-2,80	
7	LwK 5.1	11,10	-0,200	-0,45	-1,87	
8	LwK 5.1	11,38	0,080	0,18	0,75	
9	LwK 5.1	11,32	0,020	0,05	0,19	
10	LwK 5.1	11,40	0,100	0,23	0,93	
11	LwK 5.1	11,40	0,100	0,23	0,93	
13	LwK 5.2.1	11,22	-0,080	-0,18	-0,75	
14	LwK 5.1	10,41	-0,890	-2,01	-8,31	(**)
15	LwK 5.1	10,80	-0,500	-1,13	-4,67	
16	LwK 5.1	11,41	0,110	0,25	1,03	
17	LwK 5.1	11,16	-0,140	-0,32	-1,31	
18	LwK 5.2.1	11,25	-0,050	-0,11	-0,47	
19	LwK 5.1	11,45	0,150	0,34	1,40	
20	LwK 5.1	11,30	0,000	0,00	0,00	
21	LwK 5.1	11,31	0,010	0,02	0,09	
22	LwK 5.1	12,10	0,800	1,80	7,47	(**)
23	LwK 5.1	11,50	0,200	0,45	1,87	
24	LwK 5.1	11,25	-0,050	-0,11	-0,47	
26	LwK 5.1	11,40	0,100	0,23	0,93	
27	LwK 5.1	11,62	0,320	0,72	2,99	
28	LwK 5.2.1	11,42	0,120	0,27	1,12	
29	LwK 5.1	12,10	0,800	1,80	7,47	(**)
30	LwK 5.1	11,07	-0,230	-0,52	-2,15	
31	LwK 5.2.1	11,60	0,300	0,68	2,80	
32	LwK 5.1	11,40	0,100	0,23	0,93	
33	LwK 5.1	11,30	0,000	0,00	0,00	
35	LwK 5.1	11,30	0,000	0,00	0,00	
36	LwK 5.1	11,30	0,000	0,00	0,00	
37	LwK 5.1	11,26	-0,040	-0,09	-0,37	
38	LwK 5.1	11,50	0,200	0,45	1,87	
39	LwK 5.1	10,79	-0,510	-1,15	-4,76	
40	LwK 5.1	11,30	0,000	0,00	0,00	
41	LwK 5.1	11,30	0,000	0,00	0,00	
42	LwK 5.1	11,20	-0,100	-0,23	-0,93	
43	LwK 5.2.1	11,20	-0,100	-0,23	-0,93	
44	LwK 5.1	11,51	0,210	0,47	1,96	
45	LwK 5.2.1	11,45	0,150	0,34	1,40	
46	LwK 5.1	11,00	-0,300	-0,68	-2,80	
47	LwK 5.1	11,40	0,100	0,23	0,93	
48	LwK 5.2.1	11,29	-0,010	-0,02	-0,09	
49	LwK 5.1	11,18	-0,120	-0,27	-1,12	
50	LwK 5.1	11,20	-0,100	-0,23	-0,93	
51	LwK 5.1	11,36	0,060	0,14	0,56	
52	LwK 5.3	11,50	0,200	0,45	1,87	
53	LwK 5.1	11,48	0,180	0,41	1,68	
54	LwK 5.2.1	11,20	-0,100	-0,23	-0,93	
55	LwK 5.1	11,70	0,400	0,90	3,73	
56	LwK 5.1	11,55	0,250	0,56	2,33	
57	LwK 5.1	11,30	0,000	0,00	0,00	
58	LwK 5.2.1	11,40	0,100	0,23	0,93	
59	LwK 5.1	11,10	-0,200	-0,45	-1,87	
60	LwK 5.1	11,45	0,150	0,34	1,40	
61	LwK 5.1	11,00	-0,300	-0,68	-2,80	
62	LwK 5.1	11,40	0,100	0,23	0,93	

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

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
63	LwK 5.2.1	11,00	-0,300	-0,68	-2,80	
64	LwK 5.2.1	11,60	0,300	0,68	2,80	
65	LwK 5.2.2	11,20	-0,100	-0,23	-0,93	
66	LwK 5.1	10,90	-0,400	-0,90	-3,73	
67	LwK 5.1	11,30	0,000	0,00	0,00	
69	LwK 5.1	11,46	0,160	0,36	1,49	
70	LwK 5.1	11,30	0,000	0,00	0,00	
71	LwK 5.1	11,32	0,020	0,05	0,19	
72	LwK 5.1	11,50	0,200	0,45	1,87	
73	LwK 5.1	11,15	-0,150	-0,34	-1,40	
74	LwK 5.1	10,90	-0,400	-0,90	-3,73	
75	LwK 5.2.1	11,50	0,200	0,45	1,87	
76	LwK 5.2.1	11,21	-0,090	-0,20	-0,84	
105	LwK 5.3	11,10	-0,200	-0,45	-1,38	
106	LwK 5.3	11,46	0,160	0,36	1,10	
108	LwK 5.3	11,40	0,100	0,23	0,69	
111	LwK 5.3	11,68	0,380	0,86	2,62	
112	LwK 5.3	11,80	0,503	1,13	3,47	
114	LwK 5.3	11,55	0,250	0,56	1,72	
117	LwK 5.3	11,31	0,010	0,02	0,07	
118	LwK 5.3	11,30	0,000	0,00	0,00	
123	LwK 5.3	12,20	0,900	2,03	6,21	(**)
125	LwK 5.3	11,96	0,660	1,49	4,55	
126	LwK 5.3	11,24	-0,060	-0,14	-0,41	
130	LwK 5.3	11,93	0,630	1,42	4,34	
134	LwK 5.3	10,70	-0,600	-1,35	-4,14	
136	LwK 5.3	11,00	-0,300	-0,68	-2,07	
144	LwK 5.3	11,63	0,330	0,74	2,28	
149	LwK 5.3	10,93	-0,370	-0,83	-2,55	
150	LwK 5.3	11,90	0,600	1,35	4,14	
153	LwK 5.3	11,15	-0,150	-0,34	-1,03	
158	LwK 5.3	11,51	0,210	0,47	1,45	
163	LwK 5.3	11,30	0,000	0,00	0,00	
165	LwK 5.3	10,80	-0,500	-1,13	-3,45	
171	LwK 5.3	11,46	0,160	0,36	1,10	
173	LwK 5.3	11,41	0,110	0,25	0,76	
175	LwK 5.3	11,60	0,300	0,68	2,07	
205	LwK 5.3	11,40	0,100	0,23	0,69	
212	LwK 5.3	11,80	0,503	1,13	3,47	

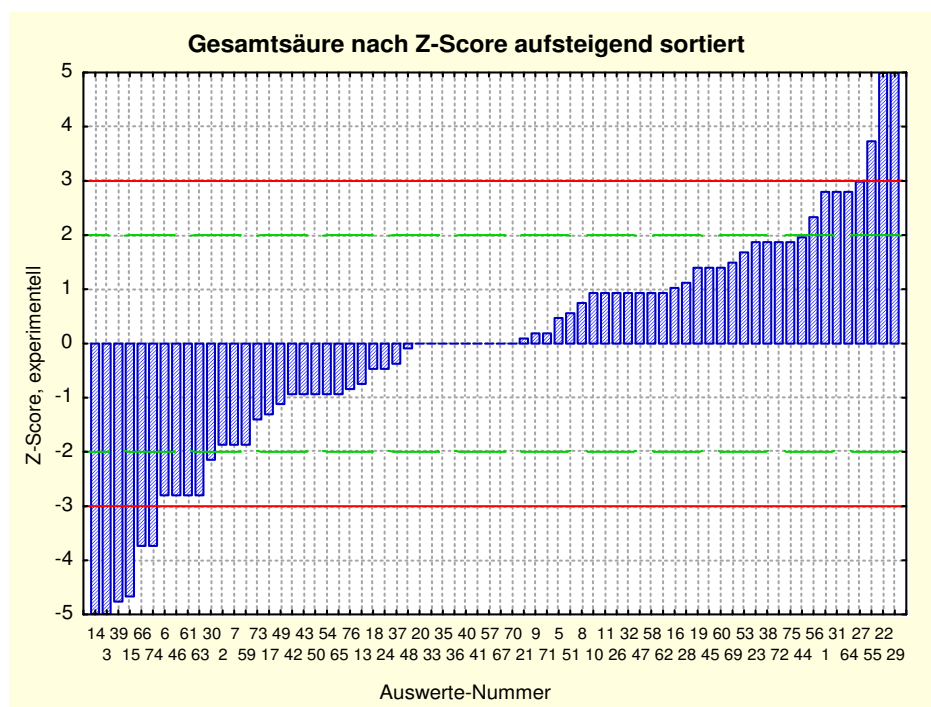
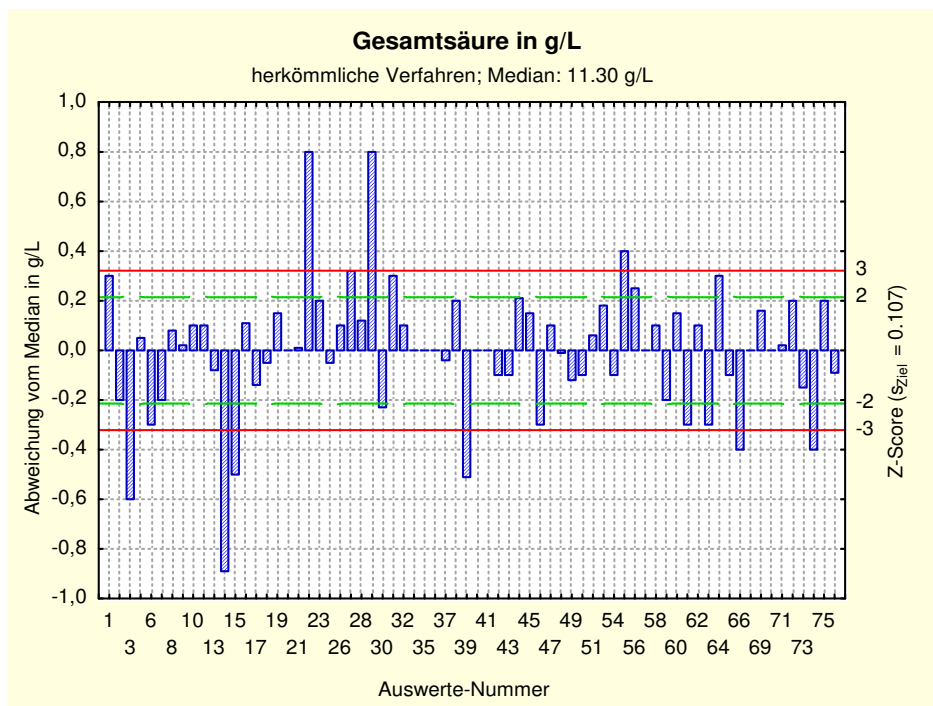
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete FTIR-Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

5.12.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	70	66
Minimalwert	10,41	10,79
Mittelwert	11,298	11,297
Median	11,300	11,300
Maximalwert	12,10	11,70
Standardabweichung (s_L)	0,268	0,197
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,032	0,024
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,444	0,444
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,107	0,107
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,145	0,145
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,60	0,44
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	2,50	1,84
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	1,85	1,44
Quotient (u_M/s_H)	0,07	0,05
Quotient (u_M/s_{exp})	0,30	0,23
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,22	0,18

5.12.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 5.1	Potentiometrische Bestimmung n. AVV	54	11,30	0,211
LwK 5.2.1	Potentiometrische Bestimmung; OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.2	15	11,33	0,220
LwK 5.2.2	Endpunktbestimmung mit Indikator; OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.3	1	11,20	
	herkömmliche Verfahren	70	11,30	0,211
LwK 5.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	11,46	0,371
LwK 5.1m1	Titration mit 1/3 n NaOH auf pH 7,0	1	4,500	
LwK 5.1m2	Handtitration mit 1 molarer NaOH	1	4,300	



5.13 Weinsäure [g/L]

5.13.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	phot.autom.	2,17	-0,043	-0,39		
5	FTIR	1,76	-0,453	-4,08		
7	HPLC	3,00	0,787	7,09		(**)
9	HPLC	2,36	0,147	1,32		
10	phot.autom.	2,22	0,007	0,06		
11	FTIR	2,00	-0,213	-1,92		
13	phot.autom.	1,67	-0,543	-4,89		(***)
14	phot.autom.	2,38	0,167	1,50		
16	phot.autom.	2,25	0,037	0,33		
17	phot.autom.	2,03	-0,183	-1,65		
18	phot.autom.	2,06	-0,153	-1,38		
19	NMR	2,37	0,157	1,41		
20	HPLC	2,32	0,107	0,96		
21	phot.autom.	2,13	-0,083	-0,75		
22	photometr.	2,32	0,107	0,96		
23	phot.autom.	2,23	0,017	0,15		
26	phot.autom.	2,24	0,027	0,24		
27	HPLC	2,19	-0,023	-0,21		
30	phot.autom.	2,18	-0,033	-0,30		
36	phot.autom.	2,10	-0,113	-1,02		
37	phot.autom.	2,37	0,157	1,41		
41	photometr.	2,40	0,187	1,68		
43	HPLC	2,38	0,165	1,49		
44	phot.autom.	1,66	-0,553	-4,98		(***)
46	HPLC	2,09	-0,123	-1,11		
47	GC-FID	2,07	-0,143	-1,29		
48	HPLC	2,26	0,047	0,42		
49	HPLC	2,11	-0,103	-0,93		
51	HPLC	2,30	0,087	0,78		
52	phot.autom.	2,01	-0,203	-1,83		
53	phot.autom.	1,97	-0,243	-2,19		
54	phot.autom.	2,11	-0,103	-0,93		
57	phot.autom.	2,30	0,087	0,78		
58	phot.autom.	2,21	-0,007	-0,06		
63	phot.autom.	2,10	-0,113	-1,02		
67	phot.autom.	2,19	-0,023	-0,21		
69	phot.autom.	2,20	-0,013	-0,12		
70	phot.autom.	2,38	0,167	1,50		
71	HPLC	2,40	0,187	1,68		
73	phot.autom.	2,04	-0,173	-1,56		
74	photometr.	1,70	-0,513	-4,62		(***)
53a	HPLC	2,25	0,038	0,34		
90	NMR	2,10	-0,113	-1,02		
91	NMR	1,49	-0,720	-6,49		(****)
92	NMR	2,33	0,119	1,07		
93	NMR	1,56	-0,650	-5,85		(****)
94	NMR	1,81	-0,402	-3,62		
105	FTIR	1,66	-0,553	-4,98	-2,44	
106	FTIR	2,47	0,257	2,31	1,13	
108	FTIR	1,50	-0,713	-6,42	-3,14	
111	FTIR	2,02	-0,193	-1,74	-0,85	
112	FTIR	2,51	0,297	2,67	1,31	
114	FTIR	1,66	-0,553	-4,98	-2,44	
117	FTIR	2,07	-0,143	-1,29	-0,63	
118	FTIR	1,40	-0,813	-7,32	-3,58	
123	FTIR	2,11	-0,103	-0,93	-0,45	
125	FTIR	1,78	-0,433	-3,90	-1,91	
126	FTIR	1,56	-0,653	-5,88	-2,88	
130	FTIR	2,21	-0,003	-0,03	-0,01	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{FTIR} berechnet. Die mit (**) bzw. (***) gekennzeichneten herkömmlichen Werte wurden bei den wiederholten Berechnungen nicht berücksichtigt. Die mit (****) gekennzeichnete NMR-Werte weichen um mehr als 5 Z-Score vom Bezugswert ab.

Fortsetzung: Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
134	FTIR	2,50	0,287	2,58	1,26	
136	FTIR	2,70	0,487	4,38	2,15	
144	FTIR	2,45	0,237	2,13	1,04	
149	FTIR	1,59	-0,623	-5,61	-2,74	
150	FTIR	3,30	1,087	9,79	4,79	
153	FTIR	2,56	0,347	3,12	1,53	
158	FTIR	2,33	0,117	1,05	0,52	
163	FTIR	2,40	0,187	1,68	0,82	
171	FTIR	2,61	0,397	3,57	1,75	
173	FTIR	3,44	1,227	11,05	5,41	(*)
175	FTIR	2,75	0,537	4,83	2,37	
212	FTIR	2,50	0,284	2,55	1,25	

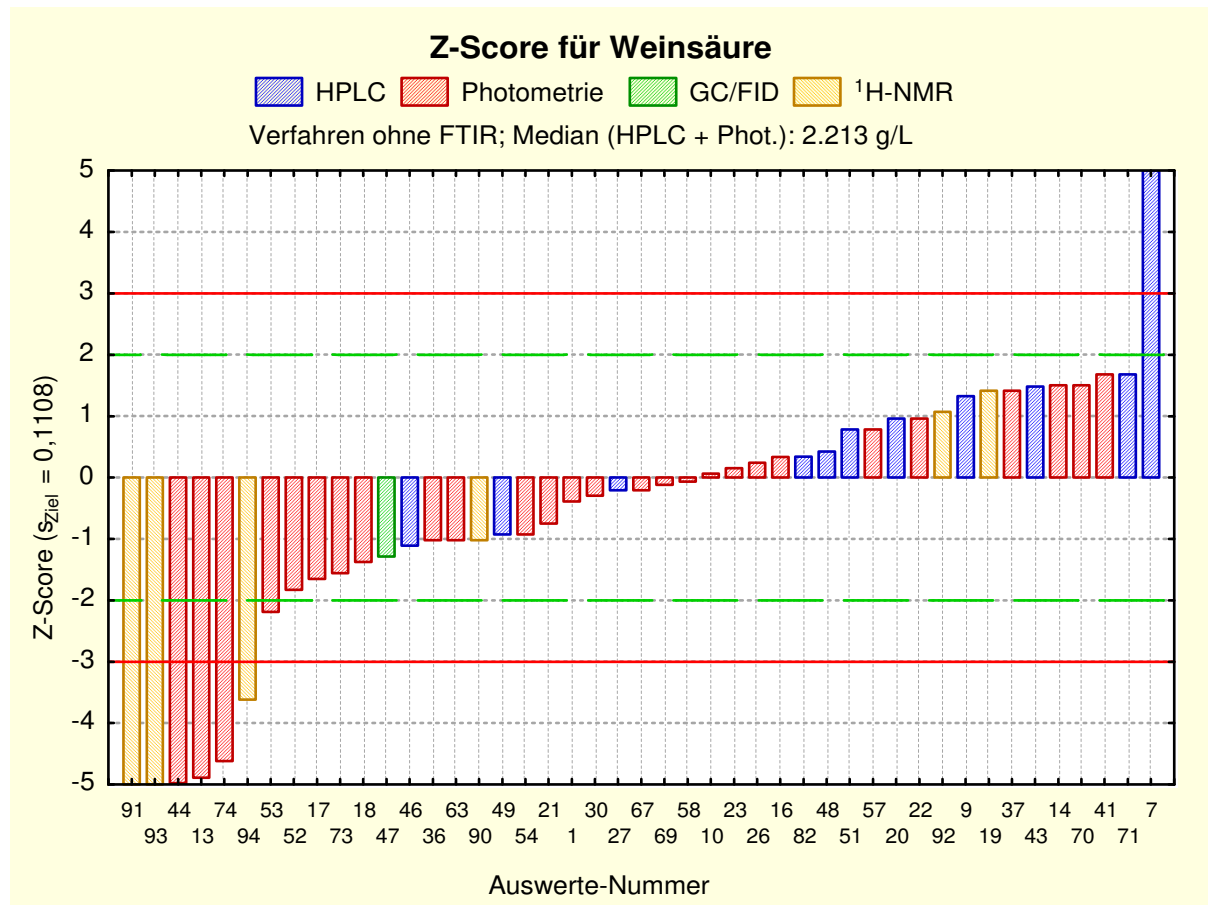
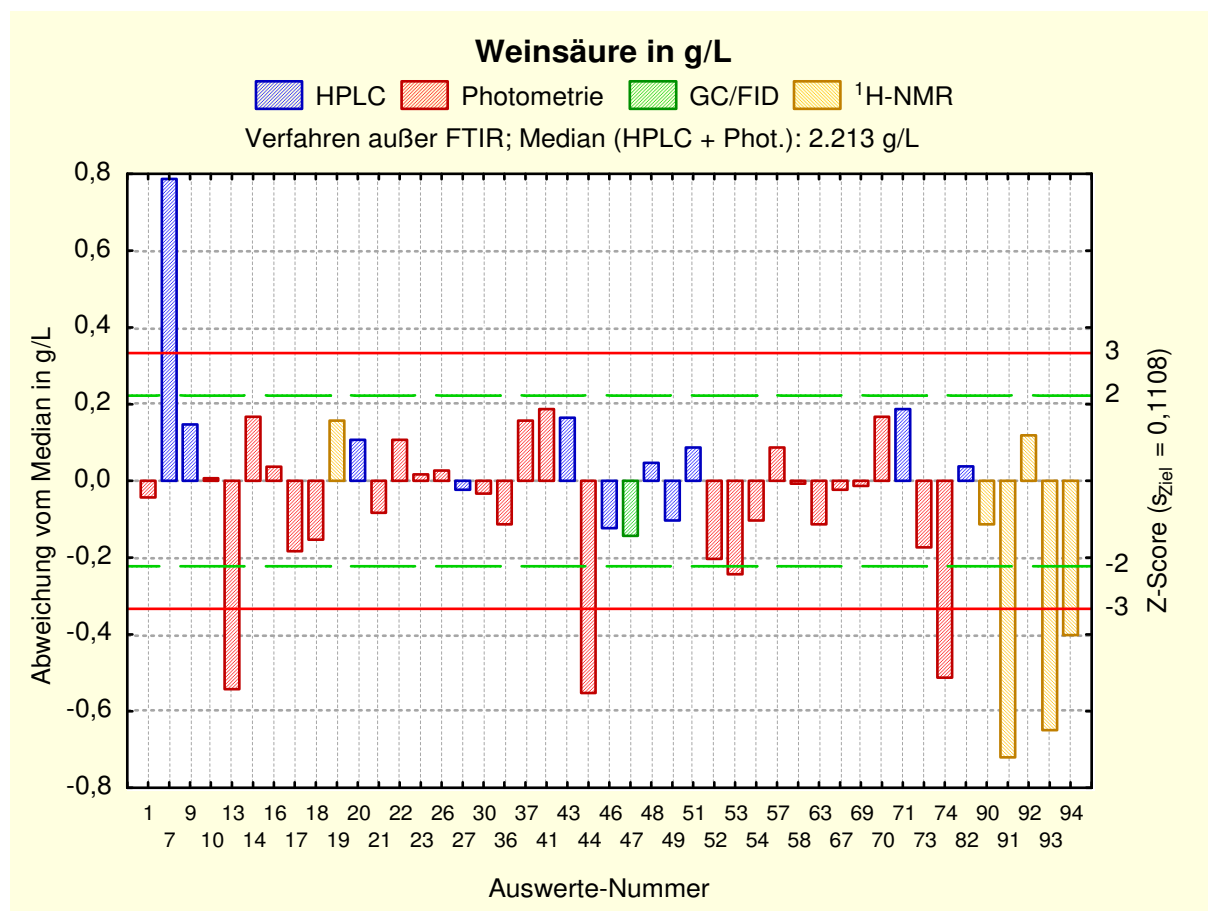
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\bar{U}_{FTIR}}$ berechnet. Der mit (*) gekennzeichnete FTIR-Wert weicht um mehr als 50 % vom Bezugswert ab.

5.13.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Weinsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten $Z_{Max} 5 $	ber. Daten $Z_{Max} 4,5 $
Gültige Werte	38	37	34
Minimalwert	1,66	1,66	1,97
Mittelwert	2,191	2,170	2,213
Median	2,203	2,200	2,213
Maximalwert	3,00	2,40	2,40
Standardabweichung (s_L)	0,231	0,190	0,124
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,037	0,031	0,021
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,111	0,111	0,111
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})			
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\bar{U}_{FTIR}}$)	0,227	0,227	0,227
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,08	1,72	1,11
Quotient (s_L/s_{exp})			
Quotient ($s_L/s_{\bar{U}_{FTIR}}$)	1,02	0,83	0,54
Quotient (u_M/s_H)	0,34	0,28	0,19
Quotient (u_M/s_{exp})			
Quotient ($u_M/s_{\bar{U}_{FTIR}}$)	0,16	0,14	0,09

5.13.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	11	2,289	0,135
photometr.	photometrisch nach Rebelein	3	2,183	0,350
phot. autom.	photometrisch, automatisiert	24	2,157	0,145
	HPLC- und photometrische Verfahren	38	2,199	0,161
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	2,199	0,527
GC-FID	Gaschromatographie mit FID	1	2,070	
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	6	1,945	0,431



5.14 Gesamte Äpfelsäure [g/L]**5.14.1 Laborergebnisse**

(Bewertungsbasis: HPLC-Verfahren)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
5	FTIR	2,70	-0,650	-4,11	-6,31	(**)
7	HPLC	4,00	0,650	4,11	6,31	(**)
9	HPLC	3,44	0,090	0,57	0,87	
19	NMR	3,17	-0,180	-1,14	-1,75	
20	HPLC	3,40	0,050	0,32	0,49	
27	HPLC	3,35	0,000	0,00	0,00	
36	HPLC	3,00	-0,350	-2,22	-3,40	
43	HPLC	4,09	0,740	4,68	7,19	(**)
46	HPLC	3,35	0,000	0,00	0,00	
47	GC-FID	3,09	-0,260	-1,65	-2,52	
48	HPLC	3,34	-0,010	-0,06	-0,10	
49	HPLC	3,20	-0,150	-0,95	-1,46	
51	HPLC	3,35	0,000	0,00	0,00	
71	HPLC	3,55	0,200	1,27	1,94	
82	HPLC	3,43	0,078	0,49	0,76	
90	NMR	3,40	0,050	0,32	0,49	
91	NMR	3,37	0,022	0,14	0,21	
92	NMR	3,34	-0,010	-0,06	-0,10	
93	NMR	3,04	-0,306	-1,94	-2,98	
94	NMR	2,79	-0,562	-3,56	-5,45	(**)
105	FTIR	2,64	-0,710	-4,49	-3,26	
106	FTIR	3,54	0,190	1,20	0,87	
108	FTIR	4,00	0,650	4,11	2,98	
111	FTIR	4,07	0,720	4,56	3,30	
112	FTIR	3,14	-0,210	-1,33	-0,96	
114	FTIR	4,96	1,610	10,19	7,39	(**)
117	FTIR	3,86	0,510	3,23	2,34	
118	FTIR	3,20	-0,150	-0,95	-0,69	
123	FTIR	4,97	1,620	10,25	7,43	(**)
125	FTIR	2,97	-0,380	-2,41	-1,74	
126	FTIR	2,62	-0,730	-4,62	-3,35	
130	FTIR	3,59	0,240	1,52	1,10	
134	FTIR	2,90	-0,450	-2,85	-2,06	
136	FTIR	4,00	0,650	4,11	2,98	
144	FTIR	3,53	0,180	1,14	0,83	
149	FTIR	3,79	0,440	2,79	2,02	
150	FTIR	3,20	-0,150	-0,95	-0,69	
153	FTIR	2,28	-1,070	-6,77	-4,91	
158	FTIR	3,61	0,260	1,65	1,19	
163	FTIR	3,70	0,350	2,22	1,61	
165	FTIR	3,70	0,350	2,22	1,61	
171	FTIR	3,37	0,020	0,13	0,09	
173	FTIR	2,76	-0,590	-3,73	-2,71	
175	FTIR	3,14	-0,210	-1,33	-0,96	
212	FTIR	3,14	-0,210	-1,33	-0,96	

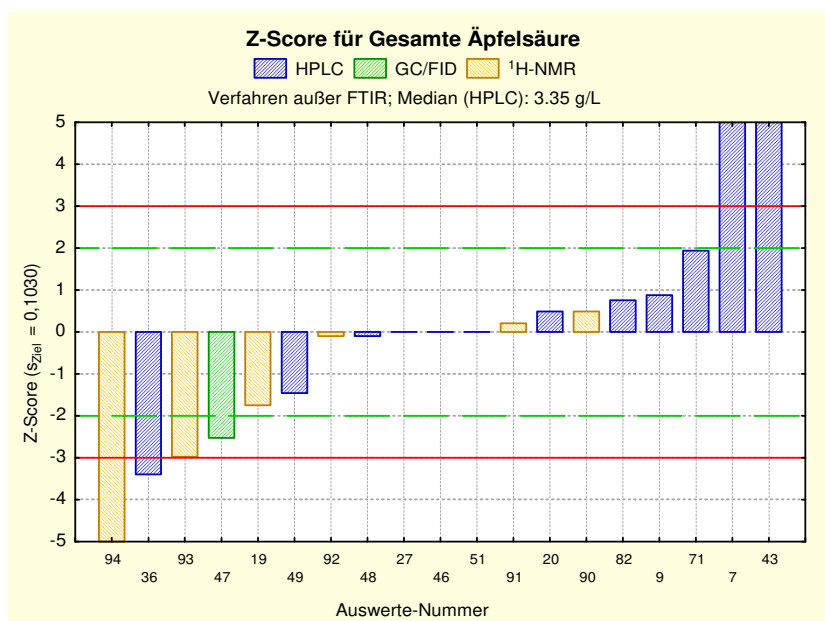
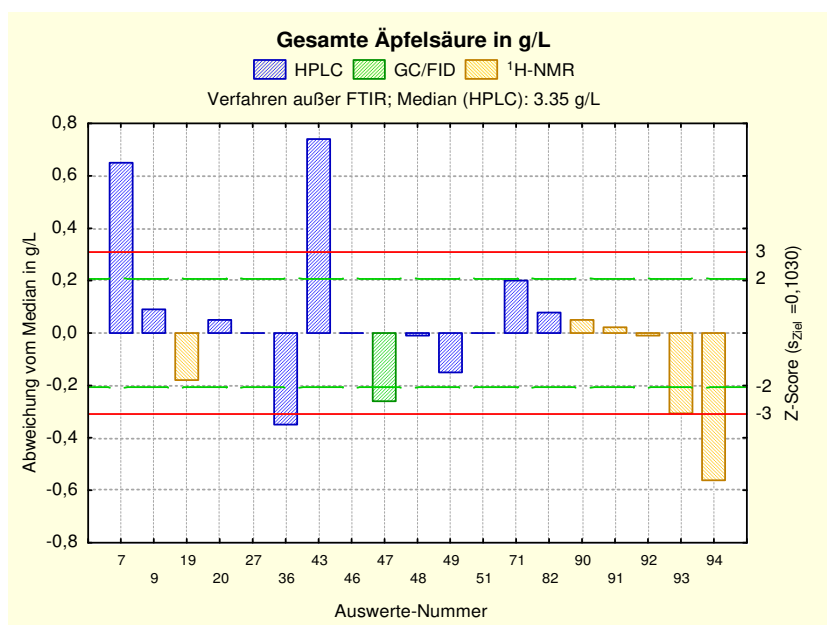
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{FTIR} berechnet. Mit (**) gekennzeichnete herkömmliche Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt. So gekennzeichnete Werte anderer Verfahren weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

5.14.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	12	3,414	0,208
GC-FID	GC-FID nach Silylierung	1	3,090	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	3,395	0,603
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	6	3,186	0,269

5.14.3 Deskriptive Ergebnisse

HPLC-Ergebnisse für Gesamte Äpfelsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	12	10
Minimalwert	3,00	3,00
Mittelwert	3,458	3,341
Median	3,375	3,350
Maximalwert	4,09	3,55
Standardabweichung (s_L)	0,306	0,149
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,088	0,047
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,159	0,158
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,104	0,103
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\ddot{U}\ FTIR}$)	0,218	0,218
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,93	0,95
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	2,96	1,45
Quotient ($s_L/s_{\ddot{U}\ FTIR}$)	1,40	0,69
Quotient (u_M/s_H)	0,56	0,30
Quotient (u_M/s_{exp})	0,85	0,46
Quotient ($u_M/s_{\ddot{U}\ FTIR}$)	0,40	0,22



5.15 L-Äpfelsäure [g/L]

5.15.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enz.(L-) autom.	2,34	-0,015	-0,13	-0,19	
10	enz.(L-) autom.	2,17	-0,185	-1,58	-2,38	
11	enz.(L-) autom.	2,43	0,075	0,64	0,97	
13	enz.(L-) autom.	2,11	-0,245	-2,09	-3,15	
14	enz.(L-) autom.	2,56	0,205	1,75	2,64	
16	enz.(L-) autom.	2,31	-0,045	-0,38	-0,58	
17	enz.(L-) autom.	2,34	-0,015	-0,13	-0,19	
18	enz.(L-) autom.	2,38	0,025	0,21	0,32	
21	enz.(L-) autom.	2,32	-0,035	-0,30	-0,45	
23	enz.(L-) autom.	2,46	0,104	0,89	1,34	
26	enz.(L-) autom.	2,77	0,415	3,54	5,34	(**)
30	enz.(L-) autom.	2,23	-0,125	-1,07	-1,61	
35	enz.(L-) Hand	2,18	-0,175	-1,49	-2,25	
36	enz.(L-) autom.	2,40	0,045	0,38	0,58	
37	enz.(L-) autom.	2,30	-0,055	-0,47	-0,71	
42	enz.(L-) autom.	2,46	0,105	0,90	1,35	
44	enz.(L-) autom.	2,42	0,065	0,56	0,84	
46	enz.(L-) autom.	2,29	-0,065	-0,56	-0,84	
49	enz.(L-) autom.	2,29	-0,068	-0,58	-0,87	
52	enz.(L-) autom.	2,10	-0,255	-2,18	-3,28	
53	enz.(L-) autom.	2,46	0,105	0,90	1,35	
54	enz.(L-) autom.	2,46	0,105	0,90	1,35	
57	enz.(L-) autom.	2,39	0,035	0,30	0,45	
58	enz.(L-) autom.	2,22	-0,133	-1,14	-1,71	
63	enz.(L-) autom.	2,36	0,005	0,04	0,06	
66	enz.(L-) autom.	2,36	0,005	0,04	0,06	
67	enz.(L-) autom.	2,26	-0,095	-0,81	-1,22	
68	enz.(L-) Hand	1,48	-0,875	-7,47	-11,26	(**)
69	enz.(L-) autom.	2,35	-0,005	-0,04	-0,06	
70	enz.(L-) autom.	2,39	0,035	0,30	0,45	
73	enz.(L-) autom.	2,39	0,035	0,30	0,45	
74	enz.(L-) Hand	1,82	-0,535	-4,57	-6,88	(**)
75	enz.(L-) autom.	2,40	0,045	0,38	0,58	

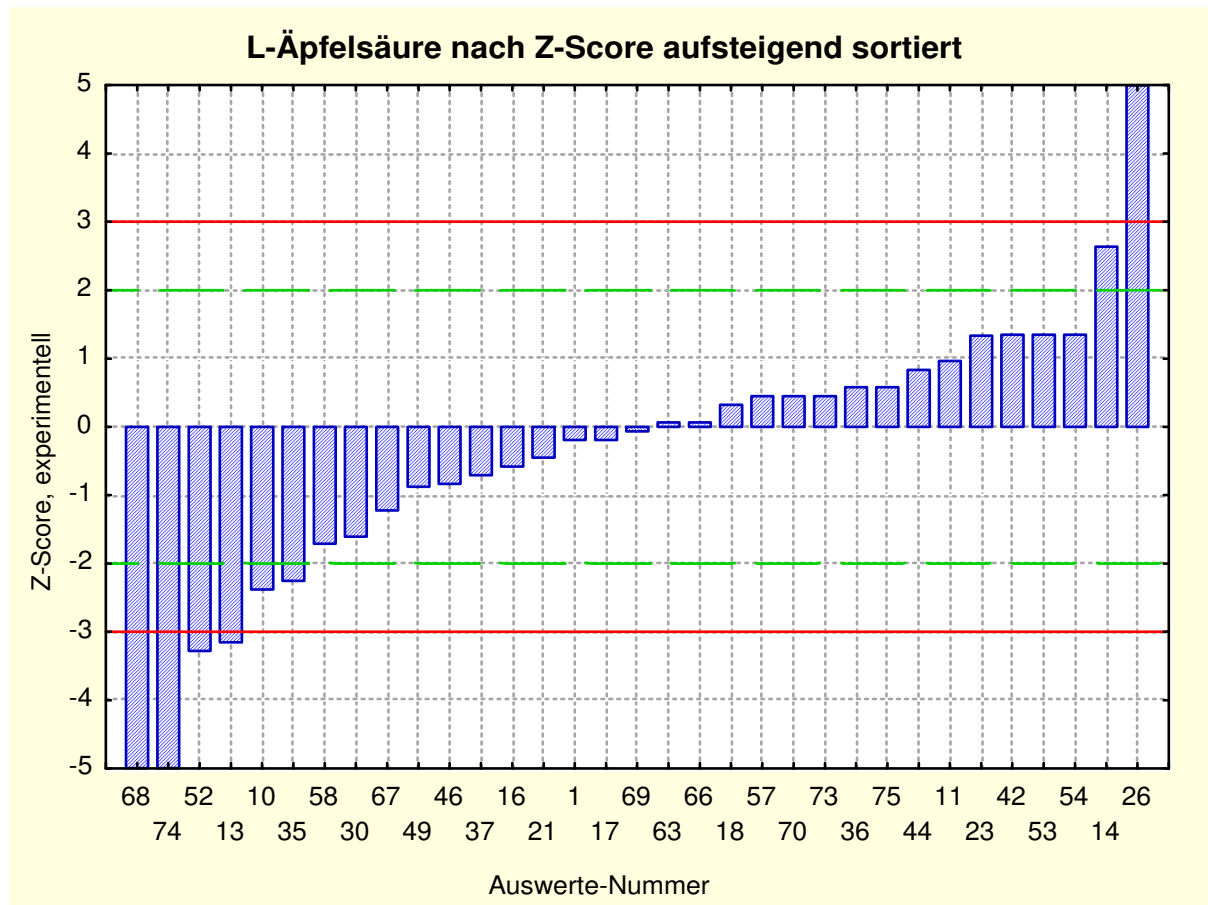
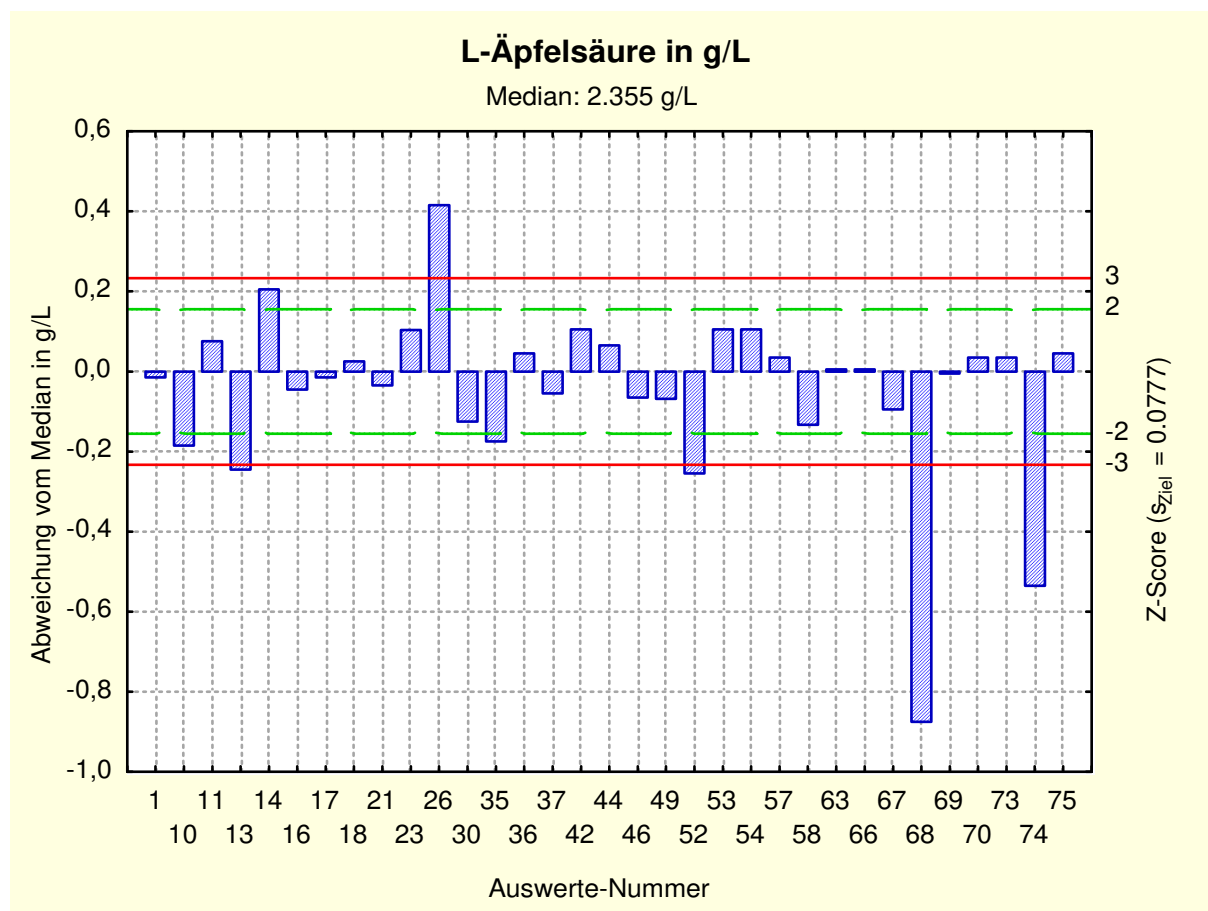
Die mit (**) gekennzeichneten Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

5.15.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Äpfelsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	33	30
Minimalwert	1,48	2,10
Mittelwert	2,309	2,338
Median	2,350	2,355
Maximalwert	2,77	2,56
Standardabweichung (s_L)	0,217	0,109
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,038	0,020
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,117	0,117
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,078	0,078
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,86	0,93
Quotient (s_L/s_{exp})	2,80	1,40
Quotient (u_M/s_H)	0,32	0,17
Quotient (u_M/s_{exp})	0,49	0,26

5.15.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-), autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	30	2,354	0,103
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form n. Boehringer	3	1,827	0,397
	alle Verfahren	33	2,333	0,127



5.16 Gesamte Milchsäure [g/L]**5.16.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
7	HPLC	3,10	0,1900	1,36		
9	HPLC	3,25	0,3450	2,46		
13	enzymat. autom.	3,12	0,2110	1,51		
16	enzymat. autom.	2,82	-0,0930	-0,66		
19	NMR	2,89	-0,0200	-0,14		
20	HPLC	2,96	0,0500	0,36		
21	enzymat. autom.	2,94	0,0300	0,21		
23	enzymat. autom.	2,13	-0,7800	-5,56		(**)
27	HPLC	2,87	-0,0410	-0,29		
36	HPLC	2,70	-0,2100	-1,50		
43	HPLC	2,82	-0,0900	-0,64		
46	enzymat. autom.	3,05	0,1400	1,00		
47	HPLC	3,23	0,3200	2,28		
48	HPLC	2,55	-0,3600	-2,57		
49	HPLC	2,53	-0,3800	-2,71		
51	HPLC	2,69	-0,2200	-1,57		
52	enzymat. autom.	3,29	0,3800	2,71		
71	HPLC	2,91	0,0000	0,00		
82	HPLC	2,88	-0,0320	-0,23		
90	NMR	2,70	-0,2100	-1,50		
91	NMR	2,72	-0,1868	-1,33		
92	NMR	2,44	-0,4658	-3,32		
93	NMR	2,49	-0,4183	-2,98		
94	NMR	2,18	-0,7339	-5,24		(**)
105	FTIR	2,18	-0,7140	-5,12	-3,42	
106	FTIR	2,88	-0,0140	-0,10	-0,07	
108	FTIR	3,10	0,2060	1,48	0,99	
111	FTIR	3,13	0,2360	1,69	1,13	
112	FTIR	3,40	0,5060	3,63	2,42	
114	FTIR	2,79	-0,1040	-0,75	-0,50	
117	FTIR	2,08	-0,8140	-5,83	-3,89	
118	FTIR	2,90	0,0060	0,04	0,03	
123	FTIR	2,83	-0,0640	-0,46	-0,31	
125	FTIR	3,09	0,1960	1,40	0,94	
126	FTIR	2,75	-0,1440	-1,03	-0,69	
130	FTIR	3,62	0,7260	5,20	3,47	
134	FTIR	2,10	-0,7940	-5,69	-3,80	
136	FTIR	3,10	0,2060	1,48	0,99	
144	FTIR	2,71	-0,1840	-1,32	-0,88	
149	FTIR	3,87	0,9760	7,00	4,67	
150	FTIR	3,40	0,5060	3,63	2,42	
153	FTIR	2,51	-0,3840	-2,75	-1,84	
158	FTIR	3,77	0,8760	6,28	4,19	
163	FTIR	1,90	-0,9940	-7,12	-4,76	
165	FTIR	2,30	-0,5940	-4,26	-2,84	
171	FTIR	2,98	0,0860	0,62	0,41	
173	FTIR	3,06	0,1660	1,19	0,79	
175	FTIR	3,06	0,1660	1,19	0,79	
212	FTIR	3,41	0,5160	3,70	2,47	

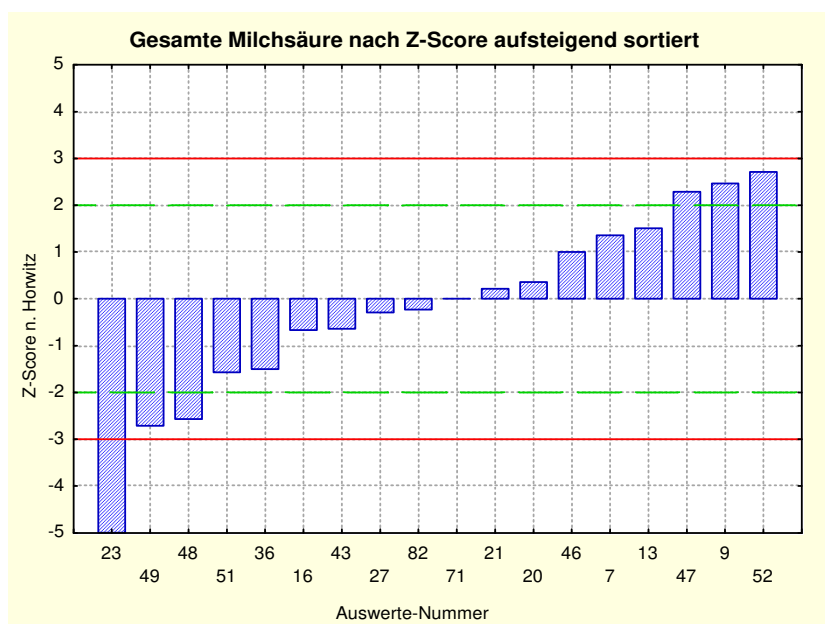
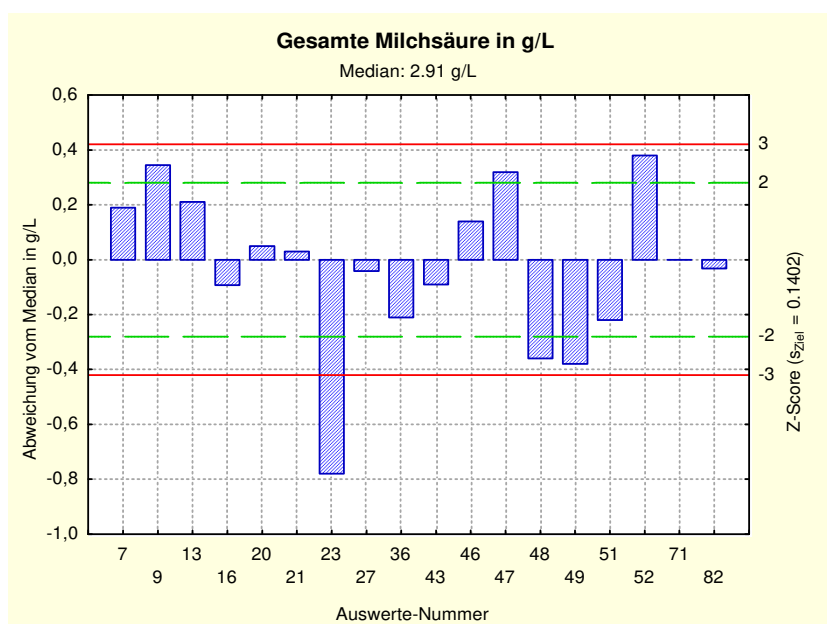
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{FTIR} berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete herkömmliche Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.
So gekennzeichnete Werte anderer Verfahren weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

5.16.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	12	2,874	0,270
enzymat. autom.	D- und L-Milchsäure, enzymatisch, automatisiert	6	2,945	0,328
	herkömmliche Verfahren	18	2,899	0,280
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	25	2,922	0,563
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	6	2,577	0,274

5.16.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Milchsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	18	17
Minimalwert	2,130	2,530
Mittelwert	2,8800	2,9241
Median	2,8940	2,9100
Maximalwert	3,290	3,290
Standardabweichung (s_L)	0,292	0,231
Standardfehler des Mittelwertes	0,069	0,056
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,140	0,140
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\bar{U}}^{FTIR}$)	0,209	0,209
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,09	1,65
Quotient (s_L/s_{exp})		
Quotient ($s_L/s_{\bar{U}}^{FTIR}$)	1,40	1,11
Quotient (u_M/s_H)	0,49	0,40
Quotient (u_M/s_{exp})		
Quotient ($u_M/s_{\bar{U}}^{FTIR}$)	0,33	0,27



5.17 L-Milchsäure [g/L]**5.17.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enz.(L-) autom.	2,03	0,0900	0,91	0,86	
10	enz.(L-) autom.	1,98	0,0400	0,40	0,38	
11	enz.(L-) autom.	2,14	0,2000	2,01	1,92	
13	enz.(L-) autom.	2,15	0,2130	2,14	2,05	
14	enz.(L-) autom.	2,36	0,4200	4,23	4,03	
16	enz.(L-) autom.	1,87	-0,0700	-0,70	-0,67	
17	enz.(L-) autom.	2,08	0,1400	1,41	1,34	
18	enz.(L-) autom.	2,02	0,0800	0,81	0,77	
21	enz.(L-) autom.	1,93	-0,0100	-0,10	-0,10	
23	enz.(L-) autom.	1,32	-0,6217	-6,26	-5,97	(**)
26	enz.(L-) autom.	1,93	-0,0100	-0,10	-0,10	
30	enz.(L-) autom.	1,93	-0,0100	-0,10	-0,10	
36	enz.(L-) autom.	2,10	0,1600	1,61	1,54	
37	enz.(L-) autom.	1,52	-0,4200	-4,23	-4,03	
44	enz.(L-) autom.	1,63	-0,3100	-3,12	-2,98	
46	enz.(L-) autom.	1,98	0,0400	0,40	0,38	
49	enz.(L-) autom.	1,86	-0,0800	-0,81	-0,77	
52	enz.(L-) autom.	1,90	-0,0400	-0,40	-0,38	
53	enz.(L-) autom.	2,02	0,0800	0,81	0,77	
54	enz.(L-) autom.	1,86	-0,0800	-0,81	-0,77	
57	enz.(L-) Hand	1,84	-0,1000	-1,01	-0,96	
58	enz.(L-) autom.	1,98	0,0350	0,35	0,34	
63	enz.(L-) autom.	1,10	-0,8400	-8,46	-8,07	(**)
66	enz.(L-) autom.	1,80	-0,1400	-1,41	-1,34	
67	enz.(L-) autom.	2,03	0,0870	0,88	0,84	
68	enz.(L-) Hand	0,04	-1,9040	-19,17	-18,29	(*)
69	enz.(L-) autom.	1,95	0,0100	0,10	0,10	
70	enz.(L-) autom.	1,88	-0,0600	-0,60	-0,58	
73	enz.(L-) autom.	1,88	-0,0600	-0,60	-0,58	

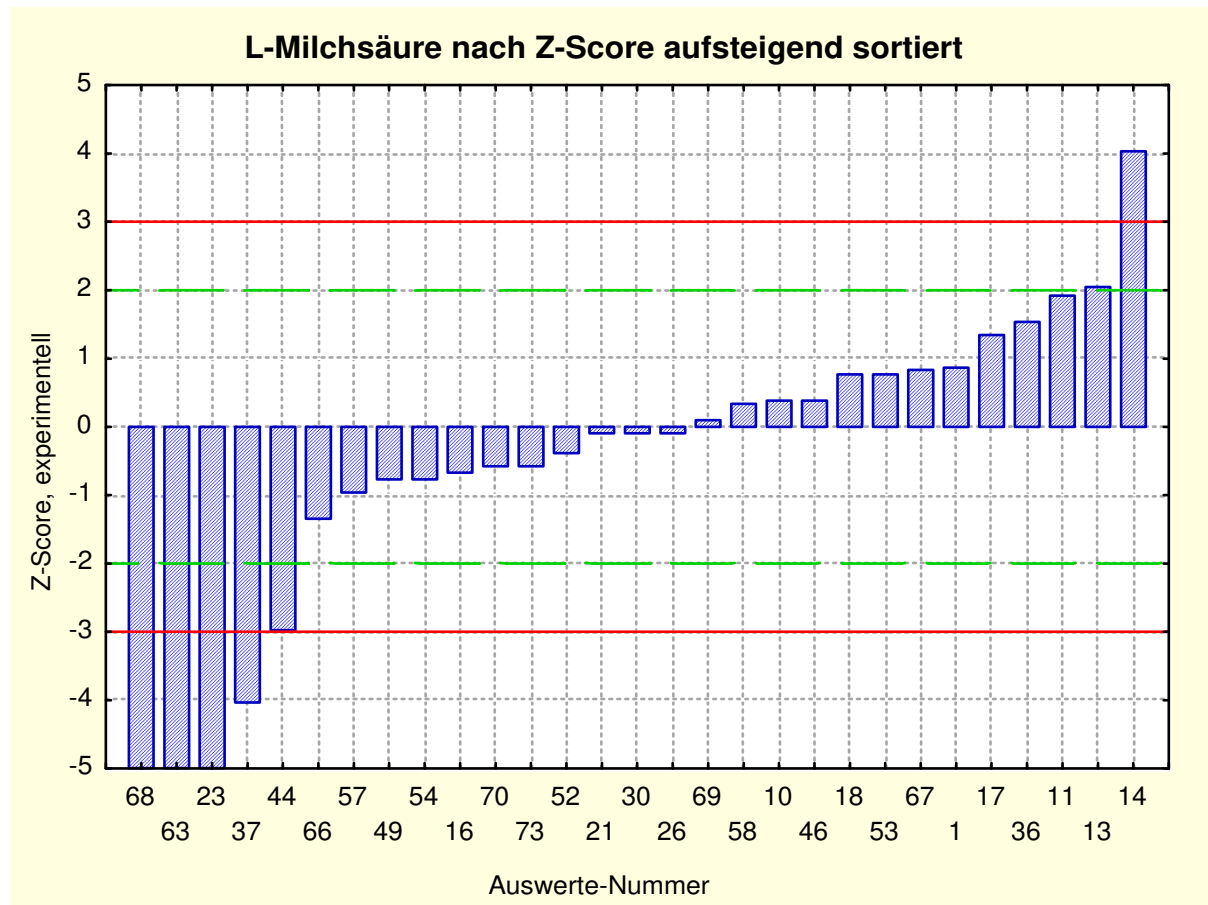
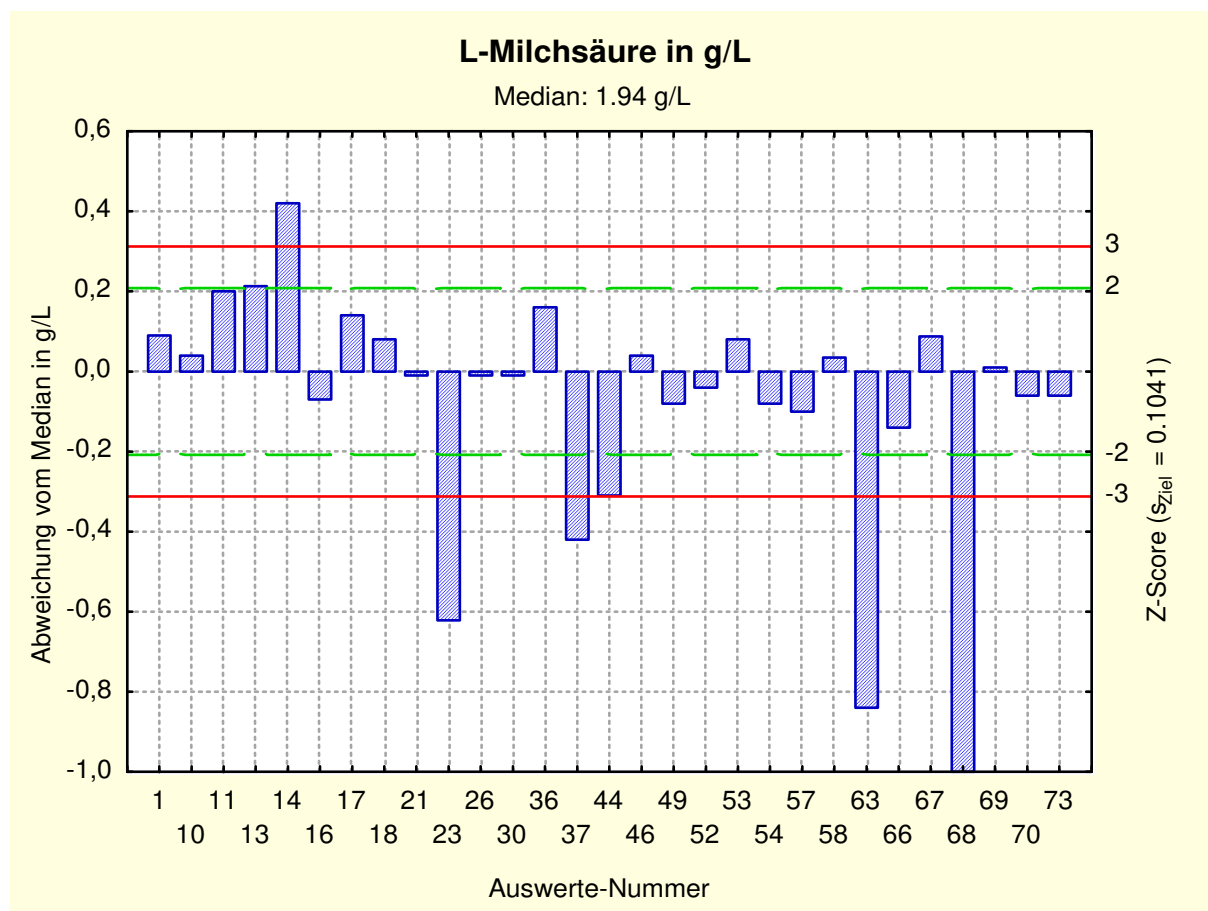
Der mit (*) gekennzeichnete Wert weicht um mehr als 50 % vom Bezugswert ab und bleibt unberücksichtigt.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

5.17.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Milchsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	28	26
Minimalwert	1,100	1,520
Mittelwert	1,8951	1,9479
Median	1,9300	1,9400
Maximalwert	2,360	2,360
Standardabweichung (s_L)	0,251	0,163
Standardfehler des Mittelwertes	0,047	0,032
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,099	0,099
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,104	0,104
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,54	1,64
Quotient (s_L/s_{exp})	2,42	1,57
Quotient (u_M/s_H)	0,48	0,32
Quotient (u_M/s_{exp})	0,46	0,31

5.17.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	27	1,936	0,153
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form, manuell	2	0,938	1,447
	alle Verfahren	29	1,917	0,173



5.18 Citronensäure [mg/L]

5.18.1 Laborergebnisse

(Bewertungsbasis: HPLC- und enzymatische Verfahren)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
7	HPLC	1500	381,50	6,13	16,43	(**)
13	enzymat. autom.	1237	118,50	1,90	5,10	(***)
16	enzymat. autom.	1150	31,50	0,51	1,36	
19	NMR	119 ¹⁾	-999,50	-16,07	-43,06	(*)
27	HPLC	1061	-57,50	-0,92	-2,48	
36	HPLC	1100	-18,50	-0,30	-0,80	
46	enzymat. autom.	1096	-22,50	-0,36	-0,97	
47	GC-FID	1050	-68,50	-1,10	-2,95	
48	HPLC	1112	-6,50	-0,10	-0,28	
49	HPLC	1140	21,50	0,35	0,93	
51	HPLC	1436	317,50	5,10	13,68	(**)
57	enzymat. autom.	1129	10,50	0,17	0,45	
58	enzymat. autom.	1125	6,50	0,10	0,28	
71	HPLC	1334	215,50	3,46	9,28	(**)
76	enzymat. Hand	1130	11,50	0,18	0,50	
82	HPLC	1090	-28,50	-0,46	-1,23	
90	NMR	1100	-18,50	-0,30	-0,80	
91	NMR	849	-269,52	-4,33	-11,61	(****)
92	NMR	717	-401,89	-6,46	-17,31	(****)
93	NMR	787	-331,51	-5,33	-14,28	(****)
94	NMR	669	-449,28	-7,22	-19,35	(****)
105	FTIR	710	-408,50	-6,57		(**)
112	FTIR	800	-318,50	-5,12		(**)
123	FTIR	410	-708,50	-11,39		(*)
130	FTIR	830	-288,50	-4,64		
149	FTIR	1350	231,50	3,72		
150	FTIR	1090	-28,50	-0,46		
153	FTIR	870	-248,50	-3,99		
212	FTIR	800	-318,50	-5,12		(**)

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden nur mit der Zielstandardabweichung s_H berechnet.

Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom Bezugswert ab.

Die mit (**) bzw. (***) gekennzeichneten herkömmlichen Werte wurden bei den wiederholten Berechnungen nicht berücksichtigt. Die mit (****) gekennzeichnete NMR-Werte weichen um mehr als 5 Z-Score vom Bezugswert ab.

¹⁾ Übertragungsfehler; korrigierter Wert: 1167 mg/L

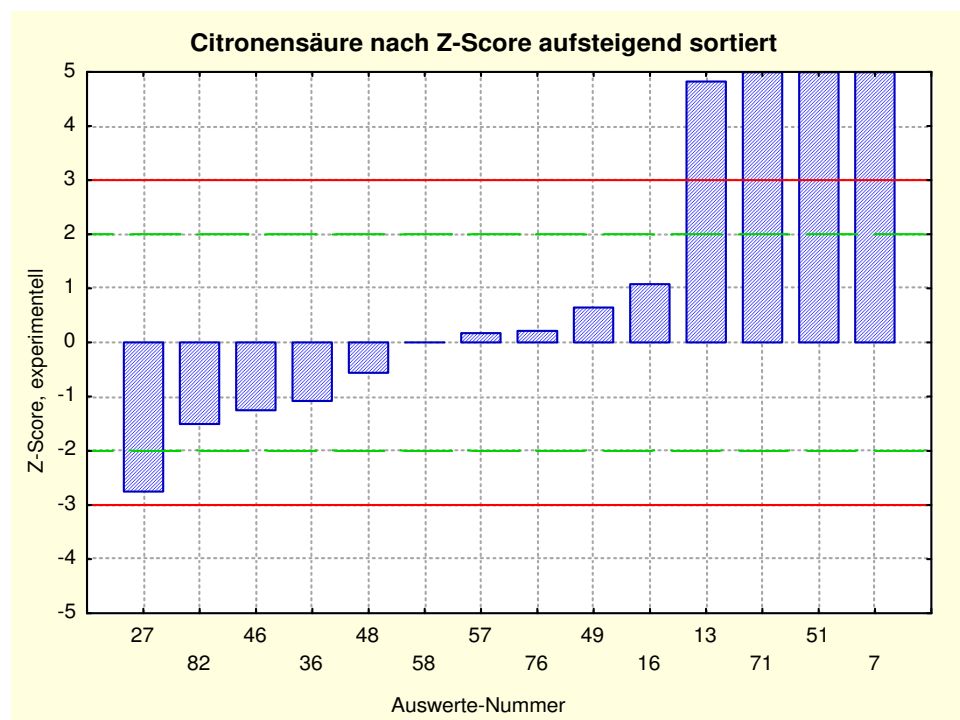
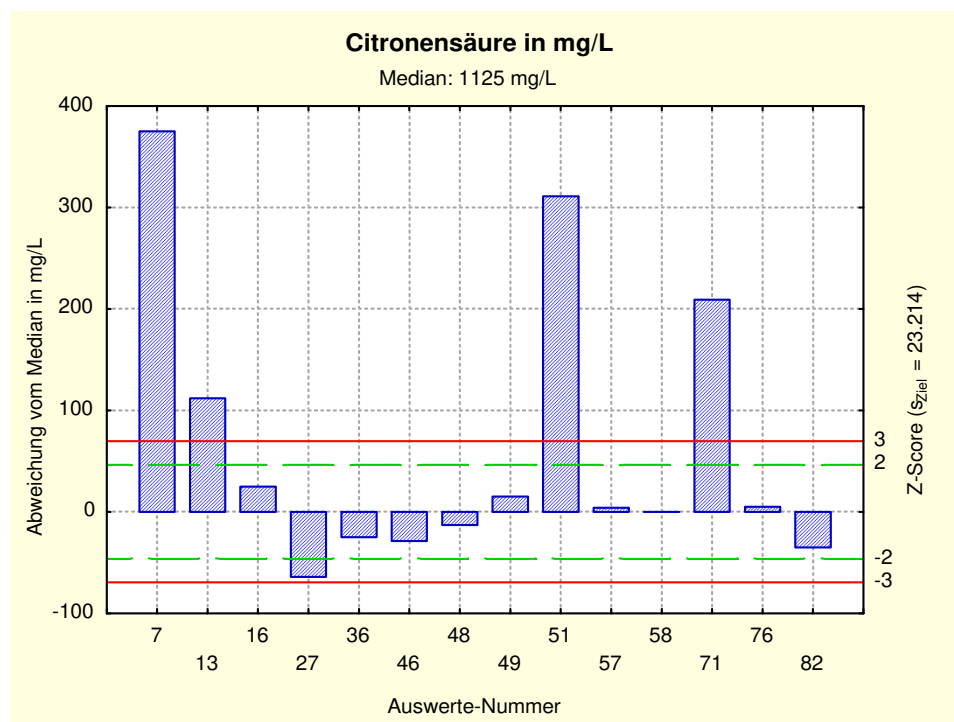
5.18.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Citronensäure [mg/L]	alle Daten	ber. Daten $z_{Max} 5 $	ber. Daten $z_{Max} 4,5 $
Gültige Werte	14	11	10
Minimalwert	1061,0	1061,0	1061,0
Mittelwert	1188,57	1124,55	1113,30
Median	1129,50	1125,00	1118,50
Maximalwert	1500,0	1237,0	1150,0
Standardabweichung (s_L)	137,24	45,15	26,83
Standardfehler des Mittelwertes	36,68	13,61	8,48
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	62,73	62,52	62,21
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	23,21	23,21	23,21
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,19	0,72	0,43
Quotient (s_L/s_{exp})	5,91	1,95	1,16
Quotient (u_M/s_H)	0,58	0,22	0,14
Quotient (u_M/s_{exp})	1,58	0,59	0,37

5.18.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	8	1214,9	187,68
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	5	1147,0	60,02
enzymat. Hand	enzymatisch, manuell	1	1130,0	
	HPLC- und enzymatische Verfahren	14	1169,3	110,74
GC-FID	GC-FID nach Silylierung	1	1050,0	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	8	849,8	293,52
NMR ^{*)}	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	6	869,0	211,25

^{*)} Diese Kennzahlen wurden nach Korrektur eines Übertragungsfehlers bei Auswerte-Nummer 19 berechnet.



5.19 Acetat (als Essigsäure) [g/L]**5.19.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
1	enzymat. autom.	1,010	-0,038	-0,64	
7	HPLC	1,100	0,052	0,89	
10	enzymat. autom.	1,040	-0,008	-0,13	
11	enzymat. autom.	1,050	0,002	0,04	
14	enzymat. autom.	1,020	-0,028	-0,47	
16	enzymat. autom.	1,060	0,012	0,21	
17	enzymat. autom.	1,060	0,012	0,21	
18	enzymat. autom.	1,060	0,012	0,21	
19	NMR	0,899	-0,149	-2,52	
21	enzymat. autom.	1,010	-0,038	-0,64	
23	enzymat. autom.	1,046	-0,001	-0,02	
26	enzymat. autom.	1,080	0,032	0,55	
30	enzymat. autom.	1,060	0,012	0,21	
36	enzymat. autom.	0,918	-0,130	-2,20	
43	HPLC	0,997	-0,051	-0,86	
44	enzymat. autom.	1,050	0,002	0,04	
46	enzymat. autom.	1,050	0,002	0,04	
47	HPLC	0,790	-0,258	-4,38	
48	HPLC	1,002	-0,046	-0,77	
49	HPLC	0,962	-0,086	-1,45	
51	HPLC	1,049	0,001	0,02	
52	enzymat. autom.	0,980	-0,068	-1,15	
53	enzymat. autom.	1,096	0,048	0,82	
56	RidaCube	1,050	0,002	0,04	
57	enzymat. autom.	0,980	-0,068	-1,15	
58	enzymat. autom.	1,078	0,030	0,52	
63	enzymat. autom.	1,050	0,002	0,04	
66	enzymat. autom.	1,080	0,032	0,55	
67	enzymat. autom.	0,960	-0,088	-1,49	
69	enzymat. autom.	0,910	-0,138	-2,34	
70	enzymat. autom.	1,106	0,058	0,99	
71	HPLC	1,003	-0,045	-0,76	
73	enzymat. autom.	1,120	0,072	1,23	
76	enzymat. autom.	1,050	0,002	0,04	
82	HPLC	0,882	-0,165	-2,80	
86	enzymat. Hand	0,841	-0,207	-3,51	
90	NMR	0,855	-0,193	-3,27	
91	NMR	0,849	-0,198	-3,37	
92	NMR	0,981	-0,067	-1,14	
93	NMR	0,846	-0,202	-3,43	
94	NMR	0,942	-0,106	-1,80	
95	NMR	0,903	-0,145	-2,46	
112	FTIR	0,790	-0,258	-4,38	
118	FTIR	1,090	0,042	0,72	
130	FTIR	0,710	-0,338	-5,74	(**)
136	FTIR	0,860	-0,188	-3,19	
150	FTIR	1,170	0,122	2,08	
158	FTIR	1,000	-0,048	-0,81	
212	FTIR	0,787	-0,261	-4,43	

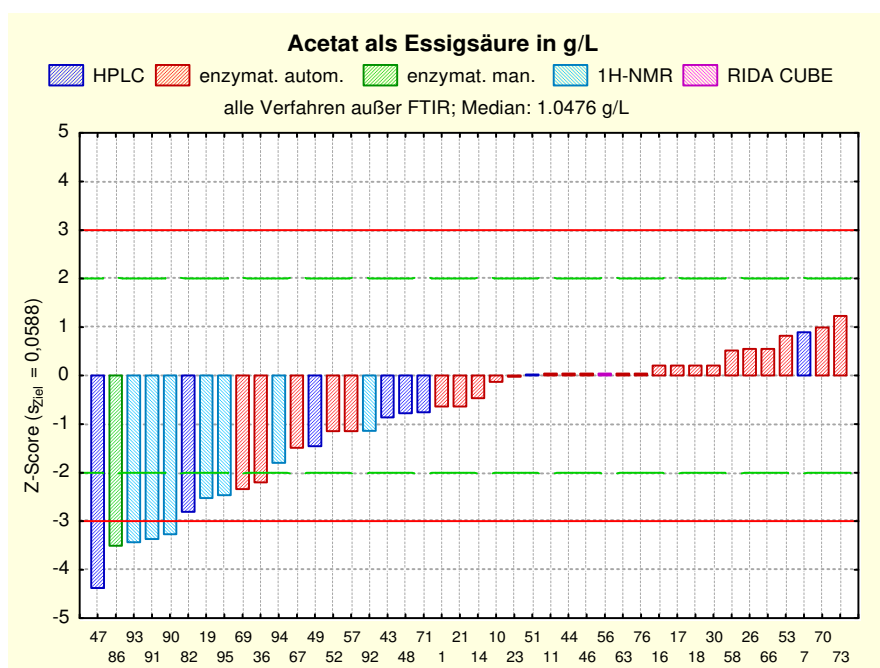
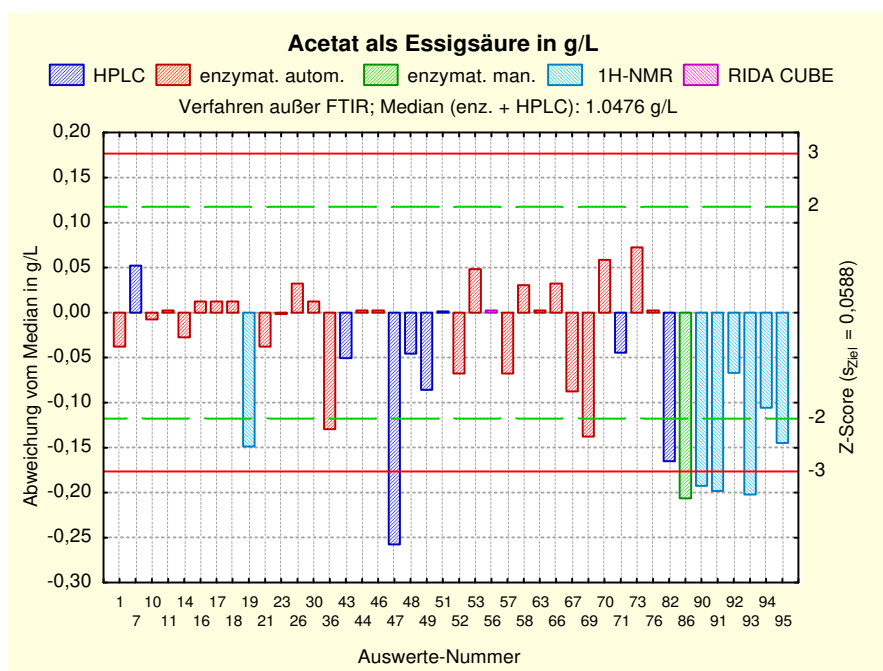
Der mit (**) gekennzeichnete FTIR-Wert weicht um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

5.19.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	8	0,9828	0,0886
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	25	1,0418	0,0480
enzymat. Hand	enzymatisch, manuell	1	0,8410	
	HPLC- und enzymatische Verfahren	34	1,0256	0,0631
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	7	0,9152	0,1964
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	7	0,8963	0,0581
Rida Cube	Rida Cube enzymatischer Analysenkit	1	1,0500	

5.19.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Acetat [g/L] (nur Enzymatik und HPLC)	alle Daten
Gültige Werte	34
Minimalwert	0,790
Mittelwert	1,016
Median	1,048
Maximalwert	1,120
Standardabweichung (s_L)	0,076
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,013
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,059
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,29
Quotient (s_L/s_{exp})	
Quotient (u_M/s_H)	0,22
Quotient (u_M/s_{exp})	



5.20 Flüchtige Säure [g/L]**5.20.1 Laborergebnisse**Bewertungsbasis: Destillationsverfahren mit SO₂-Korrektur, s_{Ziel} berechnet nach Horwitz

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
5	Gerhardt SO ₂ korr.	1,189	0,0190	0,29	0,67	
6	FTIR	0,990	-0,1800	-2,78	-6,30	(***)
8	Gerhardt SO ₂ korr.	0,995	-0,1750	-2,71	-6,12	(**)
9	Halbmikro SO ₂ unber.	1,320	0,1500	2,32	5,25	(***)
10	Gerhardt SO ₂ korr.	1,199	0,0290	0,45	1,02	
11	Halbmikro SO ₂ korr.	1,100	-0,0700	-1,08	-2,45	
13	Halbmikro SO ₂ korr.	1,279	0,1090	1,69	3,81	
14	Halbmikro SO ₂ korr.	1,300	0,1300	2,01	4,55	
16	Gerhardt SO ₂ korr.	1,370	0,2000	3,09	7,00	(**)
17	Halbmikro SO ₂ korr.	1,240	0,0700	1,08	2,45	
18	Gerhardt SO ₂ ausg.	1,153	-0,0170	-0,26	-0,59	
20	Halbmikro SO ₂ korr.	1,110	-0,0600	-0,93	-2,10	
22	Halbmikro SO ₂ korr.	1,065	-0,1050	-1,62	-3,67	
23	Gerhardt SO ₂ unber.	2,360	1,1900	18,41	41,65	(*)
24	Rentschler, mod. korr.	1,200	0,0300	0,46	1,05	
27	Halbmikro SO ₂ unber.	1,276	0,1060	1,64	3,71	
28	Halbmikro SO ₂ korr.	0,967	-0,2030	-3,14	-7,10	(**)
30	Gerhardt SO ₂ ausg.	1,071	-0,0990	-1,53	-3,46	
31	Gerhardt SO ₂ korr.	1,130	-0,0402	-0,62	-1,41	
37	Wädenswil SO ₂ korr.	1,267	0,0970	1,50	3,39	
41	Gerhardt SO ₂ korr.	1,180	0,0100	0,15	0,35	
43	Cazenave	1,120	-0,0500	-0,77	-1,75	
44	Gerhardt SO ₂ korr.	1,160	-0,0100	-0,15	-0,35	
45	Gerhardt SO ₂ korr.	1,190	0,0200	0,31	0,70	
46	Gerhardt SO ₂ korr.	1,120	-0,0500	-0,77	-1,75	
48	Gerhardt SO ₂ korr.	1,240	0,0700	1,08	2,45	
50	Halbmikro SO ₂ korr.	1,040	-0,1300	-2,01	-4,55	
53	Gerhardt SO ₂ korr.	1,160	-0,0100	-0,15	-0,35	
54	Gerhardt SO ₂ korr.	0,920	-0,2500	-3,87	-8,75	(**)
58	Rentschler, mod. korr.	1,090	-0,0800	-1,24	-2,80	
60	Gerhardt SO ₂ korr.	1,220	0,0500	0,77	1,75	
64	Halbmikro SO ₂ unber.	1,270	0,1000	1,55	3,50	
70	Gerhardt SO ₂ korr.	1,266	0,0960	1,49	3,36	
72	Gerhardt SO ₂ korr.	1,242	0,0720	1,11	2,52	
74	Halbmikro SO ₂ korr.	1,170	0,0000	0,00	0,00	
105	FTIR	1,005	-0,1650	-2,55	-1,85	
106	FTIR	0,990	-0,1800	-2,78	-2,02	
108	FTIR	0,980	-0,1900	-2,94	-2,13	
111	FTIR	0,850	-0,3200	-4,95	-3,59	
114	FTIR	0,970	-0,2000	-3,09	-2,24	
117	FTIR	1,130	-0,0400	-0,62	-0,45	
118	FTIR	1,090	-0,0800	-1,24	-0,90	
123	FTIR	0,740	-0,4300	-6,65	-4,83	
125	FTIR	1,070	-0,1000	-1,55	-1,12	
126	FTIR	0,860	-0,3100	-4,80	-3,48	
130	FTIR	1,000	-0,1700	-2,63	-1,91	
134	FTIR	1,100	-0,0700	-1,08	-0,79	
144	FTIR	0,571	-0,5990	-9,27	-6,72	(*)
149	FTIR	0,700	-0,4700	-7,27	-5,27	(***)
150	FTIR	1,440	0,2700	4,18	3,03	
153	FTIR	1,080	-0,0900	-1,39	-1,01	
163	FTIR	1,010	-0,1600	-2,48	-1,80	
165	FTIR	1,100	-0,0700	-1,08	-0,79	
171	FTIR	1,240	0,0700	1,08	0,79	
173	FTIR	1,100	-0,0700	-1,08	-0,79	
175	FTIR	0,930	-0,2400	-3,71	-2,69	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 105 wurden mit der Zielstandardabweichung s_{FTIR} berechnet.
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom Bezugswert ab und bleiben unberücksichtigt.
Die mit (**) gekennzeichneten Werte wurden bei der wiederholten Berechnung mit s_{exp} nicht berücksichtigt.
Die mit (***) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 5 Z-Score vom Bezugswert ab.

5.20.2 Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Wiederfindung %	Destillatblindwert (als Essigsäure) g/L	SO ₂ -Korrekturbetrag (als Essigsäure) g/L
5	Gerhardt SO ₂ korr.	94	0,036	0,251
8	Gerhardt SO ₂ korr.		1,400	
9	Halbmikro SO ₂ unber.			
10	Gerhardt SO ₂ korr.	96	0,077	0,244
11	Halbmikro SO ₂ korr.			
13	Halbmikro SO ₂ korr.			
14	Halbmikro SO ₂ korr.	98	0,066	0,258
16	Gerhardt SO ₂ korr.	99		0,180
17	Halbmikro SO ₂ korr.	96	0,036	0,235
18	Gerhardt SO ₂ ausg.	100	0,038	
20	Halbmikro SO ₂ korr.			
22	Halbmikro SO ₂ korr.			0,015
23	Gerhardt SO ₂ unber.			
24	Rentschler, mod. korr.			
27	Halbmikro SO ₂ unber.	95	0,040	
28	Halbmikro SO ₂ korr.		0,060	0,125
30	Gerhardt SO ₂ ausg.		0,024	
31	Gerhardt SO ₂ korr.			
37	Wädenswil SO ₂ korr.			
41	Gerhardt SO ₂ korr.	104	0,050	0,240
43	Cazenave			0,080
44	Gerhardt SO ₂ korr.			
45	Gerhardt SO ₂ korr.	99	0,100	0,229
46	Gerhardt SO ₂ korr.	96	0,074	0,225
48	Gerhardt SO ₂ korr.	>95	0,080	0,239
50	Halbmikro SO ₂ korr.			
53	Gerhardt SO ₂ korr.			
54	Gerhardt SO ₂ korr.	90	0,020	0,550
58	Rentschler, mod. korr.	100	0,004	0,292
60	Gerhardt SO ₂ korr.	95	0,800	0,065
64	Halbmikro SO ₂ unber.			
70	Gerhardt SO ₂ korr.	99	0,130	0,347
72	Gerhardt SO ₂ korr.			0,240
74	Halbmikro SO ₂ korr.			0,261

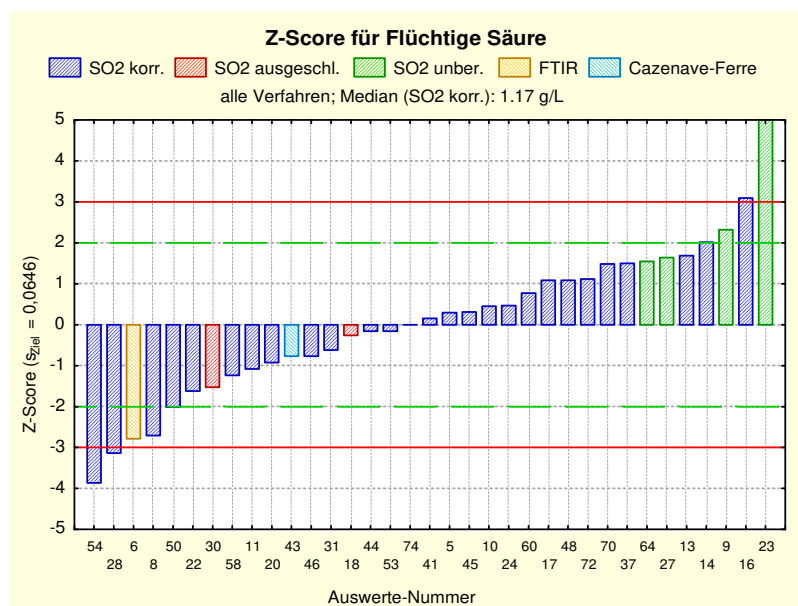
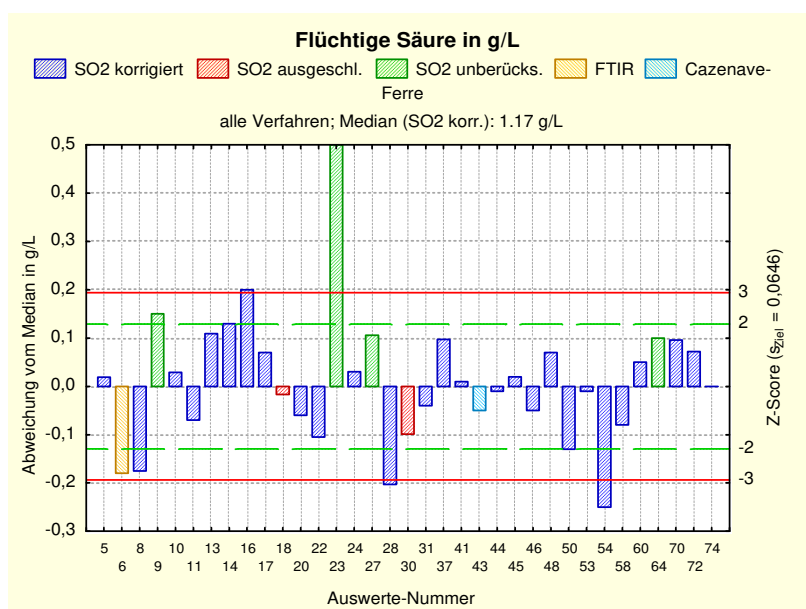
SO₂-Korrekturbetrag und Destillationsblindwert in g/L sollten als Essigsäure berechnet werden. Dies wurde bei den blau markierten Destillationsblindwerten dem Augenschein nach nicht beachtet.

5.20.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Flüchtige Säure [g/L] SO ₂ -Einfluss korrigiert	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	29	25
Minimalwert	0,920	1,040
Mittelwert	1,1598	1,1752
Median	1,1700	1,1800
Maximalwert	1,370	1,300
Standardabweichung (s _L)	0,103	0,072
Standardfehler des Mittelwertes (u _M)	0,019	0,014
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H)	0,065	0,065
Zielstandardabweichung, experimentell (s _{exp} herk.)	0,029	0,029
Zielstandardabweichung, experimentell (s _Ü FTIR)	0,089	0,089
Horrat-Wert (s _L /s _H)	1,59	1,10
Quotient (s _L /s _{exp} herk.)	3,60	2,52
Quotient (s _L /s _Ü FTIR)	1,15	0,81
Quotient (u _M /s _H)	0,30	0,22
Quotient (u _M /s _{exp})	0,67	0,50
Quotient (u _M /s _Ü FTIR)	0,21	0,16

5.20.4 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Halbmikro SO ₂ unber.	Halbmikrodestillation n. AVV, SO ₂ -Einfluss nicht berücksichtigt	3	1,286	0,0263
Halbmikro SO ₂ korr.	Halbmikrodestillation n. AVV, SO ₂ -Einfluss korrigiert	9	1,136	0,1206
Wädenswil SO ₂ korr.	Verfahren n. Rentschler(Wädenswil), SO ₂ -Einfluss korrigiert	1	1,267	
Gerhardt SO ₂ unber.	Destillationsapparat Gerhardt, SO ₂ -Einfluss unberücksichtigt	1	2,360	
Gerhardt SO ₂ ausg.	Destillationsapparat Gerhardt, SO ₂ -Einfluss ausgeschlossen	2	1,112	0,0658
Gerhardt SO ₂ korr.	Destillationsapparat Gerhardt, SO ₂ -Einfluss korrigiert	15	1,182	0,0746
Rentschler SO ₂ korr.	Verfahren n. Rentschler, modifiziert n. Dr. Nilles; SO ₂ korr.; Bestimmung im Destillat	2	1,145	0,0882
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29	1,163	0,1000
Cazenave	Destillationsverfahren nach Cazenave-Ferré	22	1,002	0,1495
		1	1,120	



5.21 Sorbinsäure

5.21.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
5	UV-Phot.(OIV)	207	17,8	1,29	3,29	
7	HPLC divers	207	17,8	1,29	3,29	
10	HPLC (OIV)	192	2,6	0,19	0,48	
13	HPLC (OIV)	188	-1,3	-0,09	-0,24	
16	HPLC (OIV)	184	-4,9	-0,36	-0,91	
19	HPLC (OIV)	191	1,3	0,09	0,24	
27	HPLC (OIV)	187	-2,2	-0,16	-0,41	
46	HPLC divers	187	-2,2	-0,16	-0,41	
47	GC-FID	330	140,8	10,24	26,05	(*)
48	HPLC (OIV)	187	-2,4	-0,17	-0,44	
49	HPLC divers	195	6,0	0,44	1,11	
58	color..aut.	200	10,8	0,79	2,00	
60	HPLC (OIV)	191	1,9	0,14	0,35	
76	HPLC divers	182	-7,1	-0,52	-1,31	
82	HPLC divers	124	-64,8	-4,71	-11,99	(**)
90	NMR	181	-8,2	-0,60	-1,52	
91	NMR	186	-3,6	-0,26	-0,66	
92	NMR	201	12,0	0,87	2,22	
93	NMR	174	-15,6	-1,14	-2,89	
94	NMR	181	-8,3	-0,60	-1,54	
105	FTIR	178	-11,2	-0,81	-2,07	

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

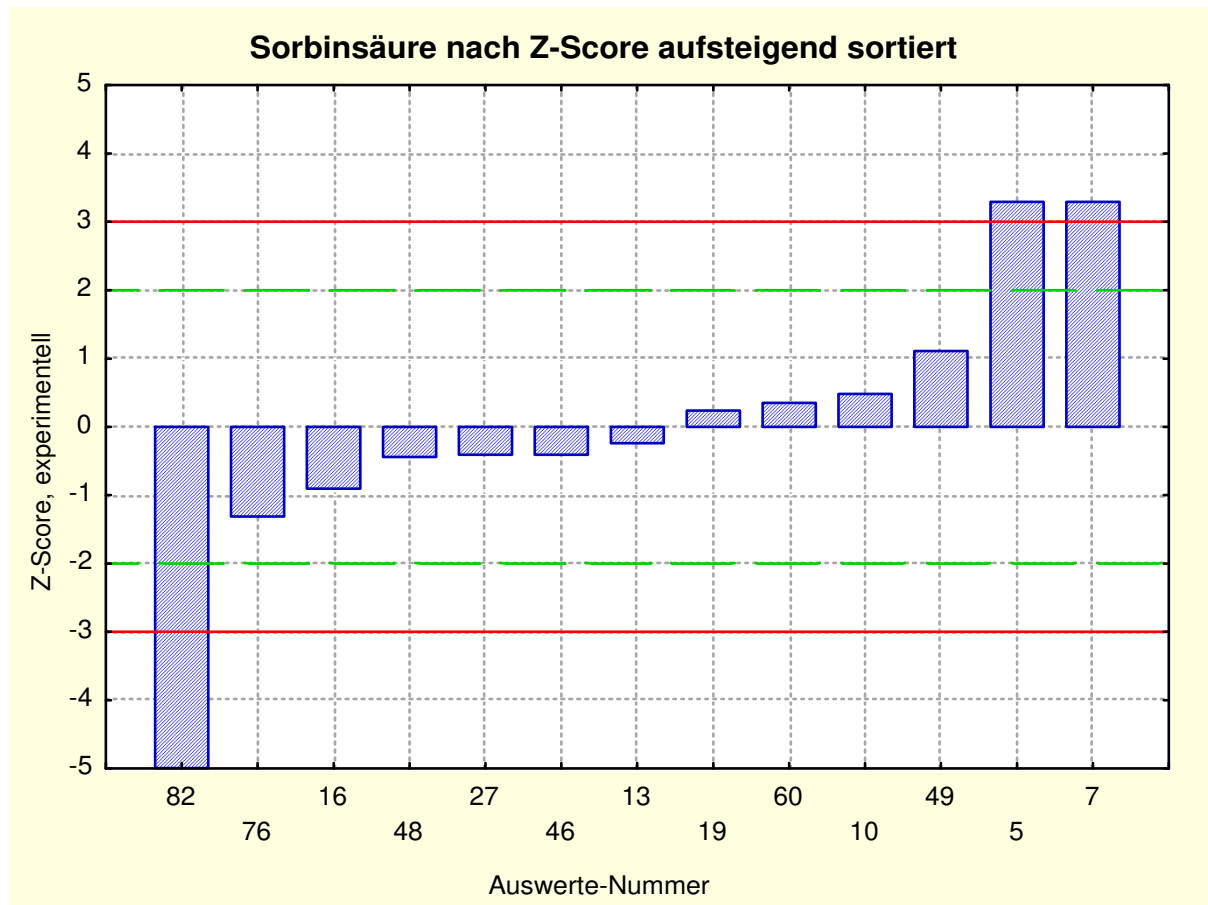
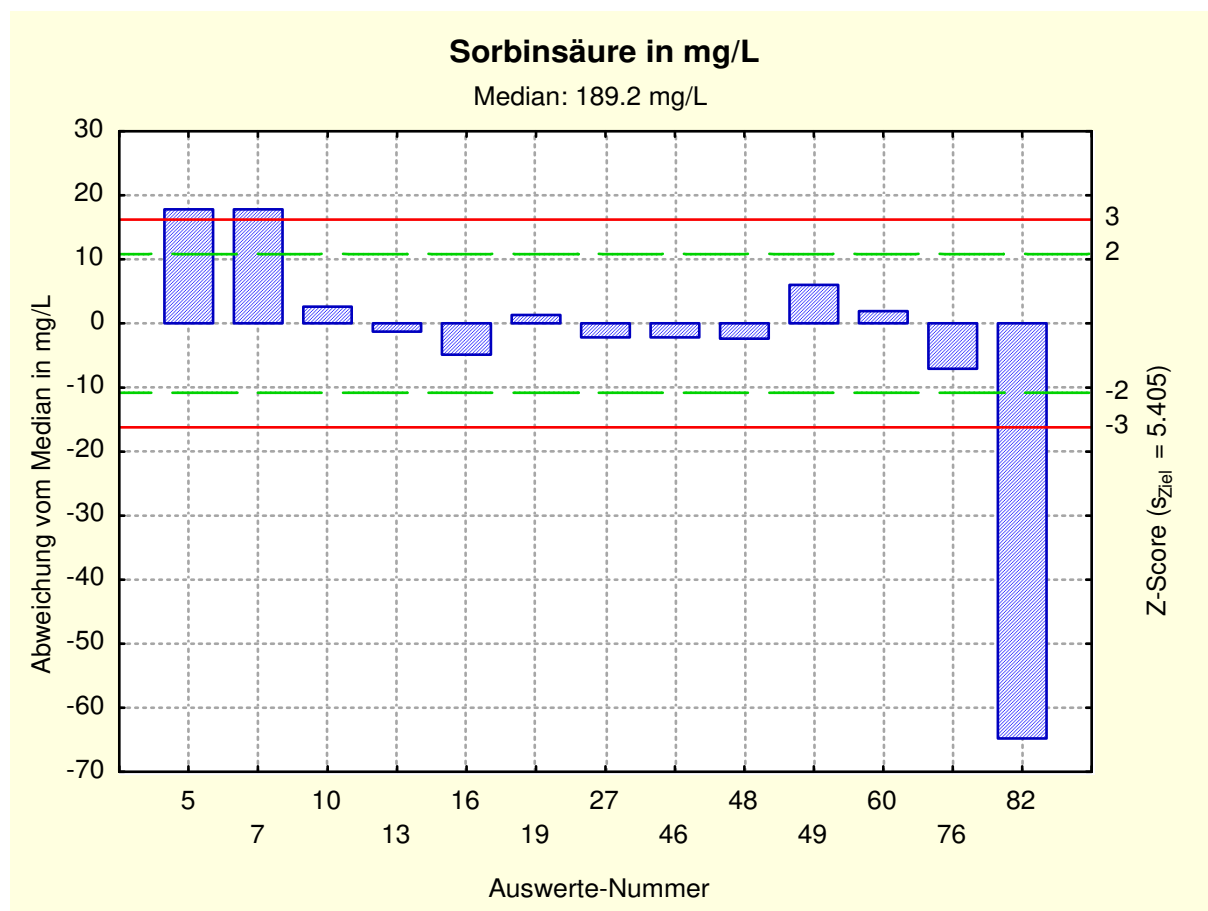
Mit (**) gekennzeichneten Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

5.21.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Sorbinsäure [mg/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	13	12
Minimalwert	124	182
Mittelwert	186,3	191,5
Median	187,9	189,2
Maximalwert	207	207
Standardabweichung (s_L)	20,1	8,0
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	5,6	2,3
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	13,7	13,8
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	5,4	5,4
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,47	0,58
Quotient (s_L/s_{exp})	3,75	1,49
Quotient (u_M/s_H)	0,41	0,17
Quotient (u_M/s_{exp})	1,04	0,43

5.21.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
UV-Phot.(OIV)	UV-Spektrometrie nach Wasserdampfdestillation; OIV-MA-AS313-14A	1	207,0	
HPLC (OIV)	isokratische HPLC an RP-Säule mit UV-Detektion; OIV-MA-AS313-20	7	188,5	3,10
HPLC divers	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, verschiedene sonstige Ausführungsformen	5	180,5	31,77
	photometrische und HPLC-Verfahren	13	189,5	7,49
color. aut.	colorimetrisch, automatisiert	1	200,0	
GC-FID	GC-FID nach Silylierung	1	330,0	
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	5	184,3	11,37
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	1	178,0	



5.22 Reduktone [mg/L]

5.22.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Reaktionszeit [min]	Hinweis
1	Glyoxal/Stärke	7,0	-1,80	-1,77	15	
2	Acetaldehyd/Stärke	10,0	1,20	1,18	15	
3	Propionaldehyd/Stärke	8,0	-0,80	-0,79	10	
5	Glyoxal/Stärke	7,0	-1,80	-1,77	5	
6	Glyoxal/Stärke	11,0	2,20	2,17	10	
7	Glyoxal/potentiometr.	0,0	-8,80	-8,67	10	(*)
8	Glyoxal/Stärke	6,0	-2,80	-2,76	10	
9	Glyoxal/potentiometr.	11,3	2,50	2,46	10	
10	Glyoxal/Stärke	6,0	-2,80	-2,76	4	
11	Glyoxal/potentiometr.	11,0	2,20	2,17	20	
14	Glyoxal/Stärke	10,0	1,20	1,18	10	
15	Glyoxal/Stärke	6,0	-2,80	-2,76	10	
17	Glyoxal/Stärke	10,0	1,20	1,18	6	
18	Glyoxal/Stärke	5,0	-3,80	-3,74	5	
19	Glyoxal/Stärke	16,0	7,20	7,09	5	(*)
20	Propionaldehyd/Stärke	4,0	-4,80	-4,73	10	
21	Propionaldehyd/potent.	12,5	3,70	3,65	5	
22	Acetaldehyd/Stärke	8,0	-0,80	-0,79	30	
23	Glyoxal/potentiometr.	10,6	1,77	1,74	10	
24	Glyoxal/Stärke	6,0	-2,80	-2,76	20	
25	Glyoxal/potentiometr.	12,4	3,60	3,55	5	
26	Glyoxal/Stärke	12,0	3,20	3,15	10	
27	Glyoxal/potentiometr.	9,7	0,87	0,86	5	
28	Glyoxal/Stärke	5,0	-3,80	-3,74	5	
29	Propionaldehyd/potent.	12,8	4,00	3,94	30	
30	Glyoxal/Stärke	8,0	-0,80	-0,79	15	
31	Glyoxal/potentiometr.	9,0	0,20	0,20	10	
32	Glyoxal/potentiometr.	11,5	2,70	2,66	5	
33	Glyoxal/Stärke	9,0	0,20	0,20	5	
34	Glyoxal/potentiometr.	14,0	5,20	5,12	5	(*)
35	Propionaldehyd/potent.	14,0	5,20	5,12	10	(*)
36	Propionaldehyd/Stärke	25,0	16,20	15,96	10	(*)
37	Glyoxal/Stärke	8,0	-0,80	-0,79	5	
38	Acetaldehyd/Stärke	12,0	3,20	3,15	10	
39	Glyoxal/Stärke	7,3	-1,50	-1,48	30	
40	Glyoxal/potentiometr.	11,0	2,20	2,17		
41	Glyoxal/potentiometr.	2,0	-6,80	-6,70	12	(*)
42	Glyoxal/potentiometr.	12,0	3,20	3,15	20	
43	Acetaldehyd/potent.	6,0	-2,80	-2,76	10	
44	Glyoxal/Stärke	8,0	-0,80	-0,79	30	
45	Glyoxal/Stärke	10,7	1,90	1,87	2	
46	Acetaldehyd/potent.	19,0	10,20	10,05	30	(*)
47	Glyoxal/potentiometr.	5,0	-3,80	-3,74	5	
48	Glyoxal/potentiometr.	4,8	-4,00	-3,94	12	
49	Acetaldehyd/potent.	8,8	0,00	0,00	5	
50	Acetaldehyd/Stärke	6,0	-2,80	-2,76	10	
51	Glyoxal/potentiometr.	8,0	-0,80	-0,79	5	
52	MTT/Glyoxal	9,0	0,20	0,20		
53	Glyoxal/potentiometr.	8,0	-0,80	-0,79	25	
54	Glyoxal/potentiometr.	8,9	0,08	0,08		
55	Glyoxal/Stärke	8,0	-0,80	-0,79	20	
56	Glyoxal/Stärke	6,0	-2,80	-2,76	5	
57	Propionaldehyd/Stärke	5,0	-3,80	-3,74	10	
58	MTT/Glyoxal	8,8	0,00	0,00	5	
59	Glyoxal/potentiometr.	8,0	-0,80	-0,79	15	
60	Glyoxal/potentiometr.	10,0	1,20	1,18	20	
61	Acetaldehyd/Stärke	5,0	-3,80	-3,74	15	
63	Glyoxal/Stärke	11,0	2,20	2,17		
64	Acetaldehyd/Stärke	10,0	1,20	1,18	20	
65	Glyoxal/Stärke	6,0	-2,80	-2,76	10	

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

Fortsetzung Laborergebnisse

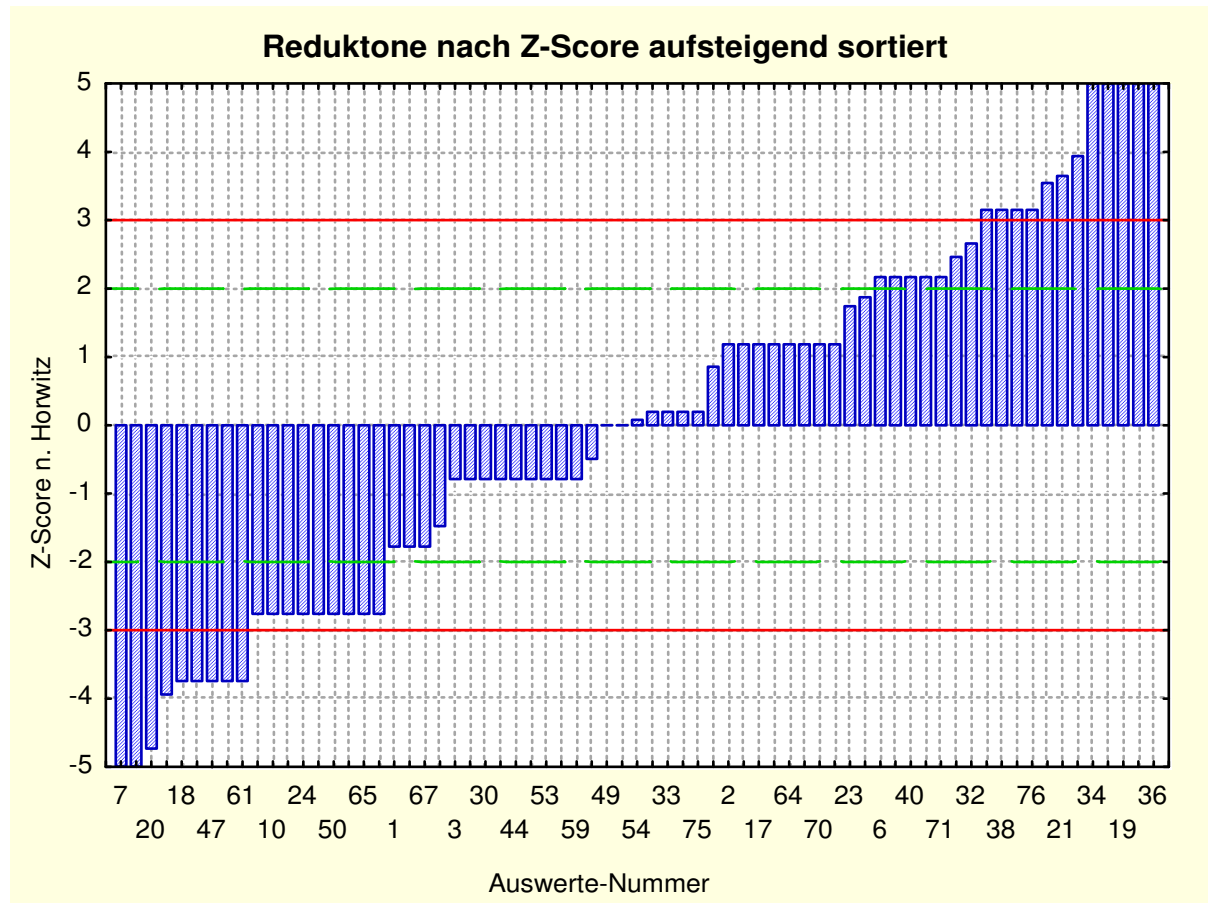
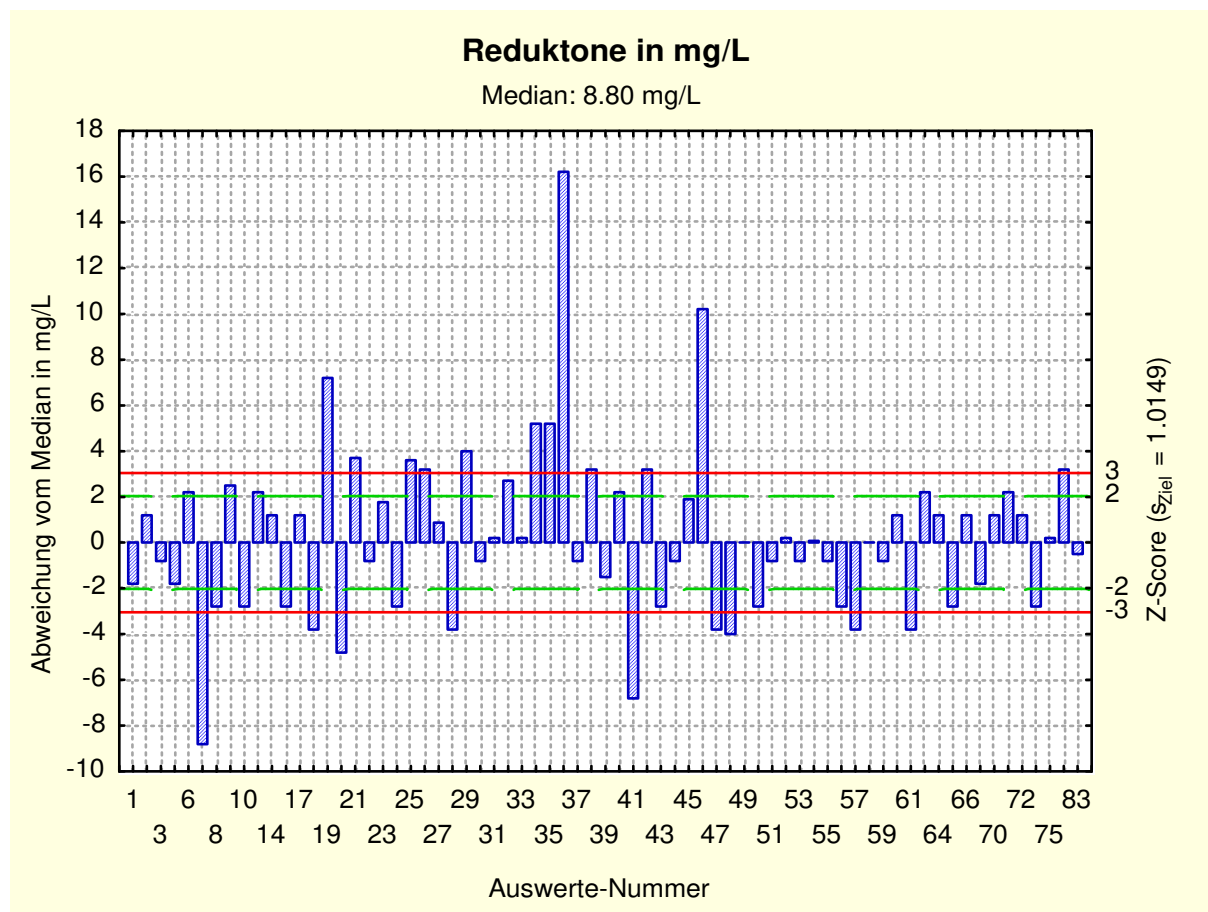
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Reaktionszeit [min]	Hinweis
66	Propionaldehyd/Stärke	10,0	1,20	1,18	15	
67	Glyoxal/potentiometr.	7,0	-1,80	-1,77	6	
70	Glyoxal/Stärke	10,0	1,20	1,18	7	
71	Glyoxal/Stärke	11,0	2,20	2,17	5	
72	Glyoxal/potentiometr.	10,0	1,20	1,18	10	
73	Glyoxal/Stärke	6,0	-2,80	-2,76	5	
75	Propionaldehyd/Stärke	9,0	0,20	0,20	5	
76	Glyoxal/Stärke	12,0	3,20	3,15	5	
83	Glyoxal/Stärke	8,3	-0,50	-0,49	5	

5.22.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Reduktone [mg/L]	alle Daten
Gültige Werte	62
Minimalwert	4,0
Mittelwert	8,60
Median	8,80
Maximalwert	12,8
Standardabweichung (s_L)	2,354
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,299
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,015
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,32
Quotient (s_L/s_{exp})	
Quotient (u_M/s_H)	0,29
Quotient (u_M/s_{exp})	

5.22.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Acetaldehyd/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Acetaldehyd; Stärke als Indikator	6	8,50	3,022
Acetaldehyd/potent.	SO ₂ -Bindung mit Acetaldehyd, Platinelektrode	3	10,87	6,994
Propionaldehyd/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Propionaldehyd; Stärke als Indikator	6	8,62	4,736
Propionaldehyd/potent.	SO ₂ -Bindung mit Propionaldehyd; Platinelektrode	3	13,02	0,749
Glyoxal/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; Stärke als Indikator	28	8,30	2,611
Glyoxal/potentiometr.	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; Platinelektrode	21	9,10	3,066
MTT/Glyoxal	automatisierte Methode mit Glyoxal und MTT	2	8,90	0,160
	alle Verfahren	69	8,83	3,019



5.23 Freie Schweflige Säure [mg/L]**5.23.1 Laborergebnisse mit Destillations-, photometrischen und FTIR-Verfahren**

Bewertungsbasis sind die Ergebnisse aus Destillations-, photometrischen und FTIR-Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
4	LwK 6.4	54,0	-1,20	-0,25	
13	LwK 6.2	55,4	0,20	0,04	
14	LwK 6.3	69,0	13,80	2,86	
16	LwK 6.3	56,0	0,80	0,17	
18	LwK 6.3	52,0	-3,20	-0,66	
46	LwK 6.2	51,2	-4,00	-0,83	
52	LwK 6.3	64,0	8,80	1,82	
57	LwK 6.3	49,0	-6,20	-1,28	
58	LwK 6.4	55,9	0,70	0,14	
62	LwK 6.3	54,0	-1,20	-0,25	
63	LwK 6.3	53,0	-2,20	-0,46	
69	LwK 6.3	67,0	11,80	2,44	
76	LwK 6.2	55,2	0,00	0,00	
84	LwK 6.3	58,4	3,20	0,66	
85	LwK 6.2	59,5	4,30	0,89	
108	LwK 6.5	53,0	-2,20	-0,46	
175	LwK 6.5	48,0	-7,20	-1,49	

5.23.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren

Bewertungsbasis sind die Ergebnisse jodometrischer Verfahren exclusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score SH incl.	Hinweis
1	LwK 6.1(excl.Red.)	58,0	4,50	0,96	0,85	
2	LwK 6.1(excl.Red.)	44,0	-9,50	-2,02	-1,80	
3	LwK 6.1(excl.Red.)	53,0	-0,50	-0,11	-0,09	
5	LwK 6.1(excl.Red.)	51,0	-2,50	-0,53	-0,47	
6	LwK 6.1(incl.Red.)	67,0	13,50	2,87	2,56	
7	LwK 6.1(excl.Red.)	66,0	12,50	2,66	2,37	
8	LwK 6.1(excl.Red.)	55,0	1,50	0,32	0,28	
9	LwK 6.1(excl.Red.)	58,0	4,50	0,96	0,85	
10	LwK 6.1(excl.Red.)	57,0	3,50	0,74	0,66	
11	LwK 6.1(incl.Red.)	70,0	16,50	3,51	3,13	
12	LwK 6.1(incl.Red.)	67,0	13,50	2,87	2,56	
15	LwK 6.1(excl.Red.)	47,0	-6,50	-1,38	-1,23	
17	LwK 6.1(excl.Red.)	54,0	0,50	0,11	0,09	
19	LwK 6.1(excl.Red.)	44,0	-9,50	-2,02	-1,80	
20	LwK 6.1(excl.Red.)	55,0	1,50	0,32	0,28	
21	LwK 6.1(excl.Red.)	50,0	-3,50	-0,74	-0,66	
22	LwK 6.1(excl.Red.)	48,0	-5,50	-1,17	-1,04	
23	LwK 6.1(incl.Red.)	59,9	6,40	1,36	1,21	
24	LwK 6.1(incl.Red.)	61,0	7,50	1,59	1,42	
25	LwK 6.1(incl.Red.)	60,9	7,40	1,57	1,40	
26	LwK 6.1(excl.Red.)	49,0	-4,50	-0,96	-0,85	
27	LwK 6.1(incl.Red.)	65,7	12,17	2,59	2,31	
28	LwK 6.1(incl.Red.)	59,5	6,00	1,28	1,14	
29	LwK 6.1(excl.Red.)	61,0	7,50	1,59	1,42	
30	LwK 6.1(incl.Red.)	59,0	5,50	1,17	1,04	
31	LwK 6.1(incl.Red.)	54,0	0,50	0,11	0,09	
32	LwK 6.1(excl.Red.)	56,0	2,50	0,53	0,47	
33	LwK 6.1(incl.Red.)	59,0	5,50	1,17	1,04	
34	LwK 6.1(excl.Red.)	51,0	-2,50	-0,53	-0,47	
35	LwK 6.1(excl.Red.)	56,0	2,50	0,53	0,47	
36	LwK 6.1(excl.Red.)	32,0	-21,50	-4,57	-4,07	
37	LwK 6.1(excl.Red.)	54,0	0,50	0,11	0,09	
38	LwK 6.1(excl.Red.)	52,0	-1,50	-0,32	-0,28	
39	LwK 6.1(excl.Red.)	53,5	0,00	0,00	0,00	
40	LwK 6.1(excl.Red.)	52,0	-1,50	-0,32	-0,28	
41	LwK 6.1(excl.Red.)	64,0	10,50	2,23	1,99	

Fortsetzung Laborergebnisse: jodometrische Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score s _H incl.	Hinweis
42	LwK 6.1 (excl.Red.)	51,0	-2,50	-0,53	-0,47	
43	LwK 6.1 (excl.Red.)	58,0	4,50	0,96	0,85	
44	LwK 6.1 (incl.Red.)	52,0	-1,50	-0,32	-0,28	
45	LwK 6.1 (excl.Red.)	52,3	-1,20	-0,26	-0,23	
47	LwK 6.1 (excl.Red.)	192,0	138,50	29,45	26,24	(*)
48	LwK 6.1 (excl.Red.)	54,2	0,70	0,15	0,13	
49	LwK 6.1 (excl.Red.)	46,2	-7,30	-1,55	-1,38	
50	LwK 6.1 (excl.Red.)	48,0	-5,50	-1,17	-1,04	
51	LwK 6.1 (excl.Red.)	55,0	1,50	0,32	0,28	
53	LwK 6.1 (excl.Red.)	53,6	0,10	0,02	0,02	
54	LwK 6.1 (incl.Red.)	62,3	8,80	1,87	1,67	
55	LwK 6.1 (incl.Red.)	60,0	6,50	1,38	1,23	
56	LwK 6.1 (excl.Red.)	61,0	7,50	1,59	1,42	
59	LwK 6.1 (excl.Red.)	50,0	-3,50	-0,74	-0,66	
60	LwK 6.1 (excl.Red.)	54,0	0,50	0,11	0,09	
61	LwK 6.1 (excl.Red.)	50,0	-3,50	-0,74	-0,66	
64	LwK 6.1 (excl.Red.)	47,0	-6,50	-1,38	-1,23	
65	LwK 6.1 (incl.Red.)	55,0	1,50	0,32	0,28	
66	LwK 6.1 (incl.Red.)	69,0	15,50	3,30	2,94	
67	LwK 6.1 (incl.Red.)	63,0	9,50	2,02	1,80	
70	LwK 6.1 (excl.Red.)	49,0	-4,50	-0,96	-0,85	
71	LwK 6.1 (excl.Red.)	61,0	7,50	1,59	1,42	
72	LwK 6.1 (incl.Red.)	60,2	6,66	1,42	1,26	
73	LwK 6.1 (excl.Red.)	49,0	-4,50	-0,96	-0,85	
74	LwK 6.1 (incl.Red.)	59,0	5,50	1,17	1,04	
75	LwK 6.1 (excl.Red.)	59,0	5,50	1,17	1,04	
83	LwK 6.1 (excl.Red.)	57,7	4,20	0,89	0,80	

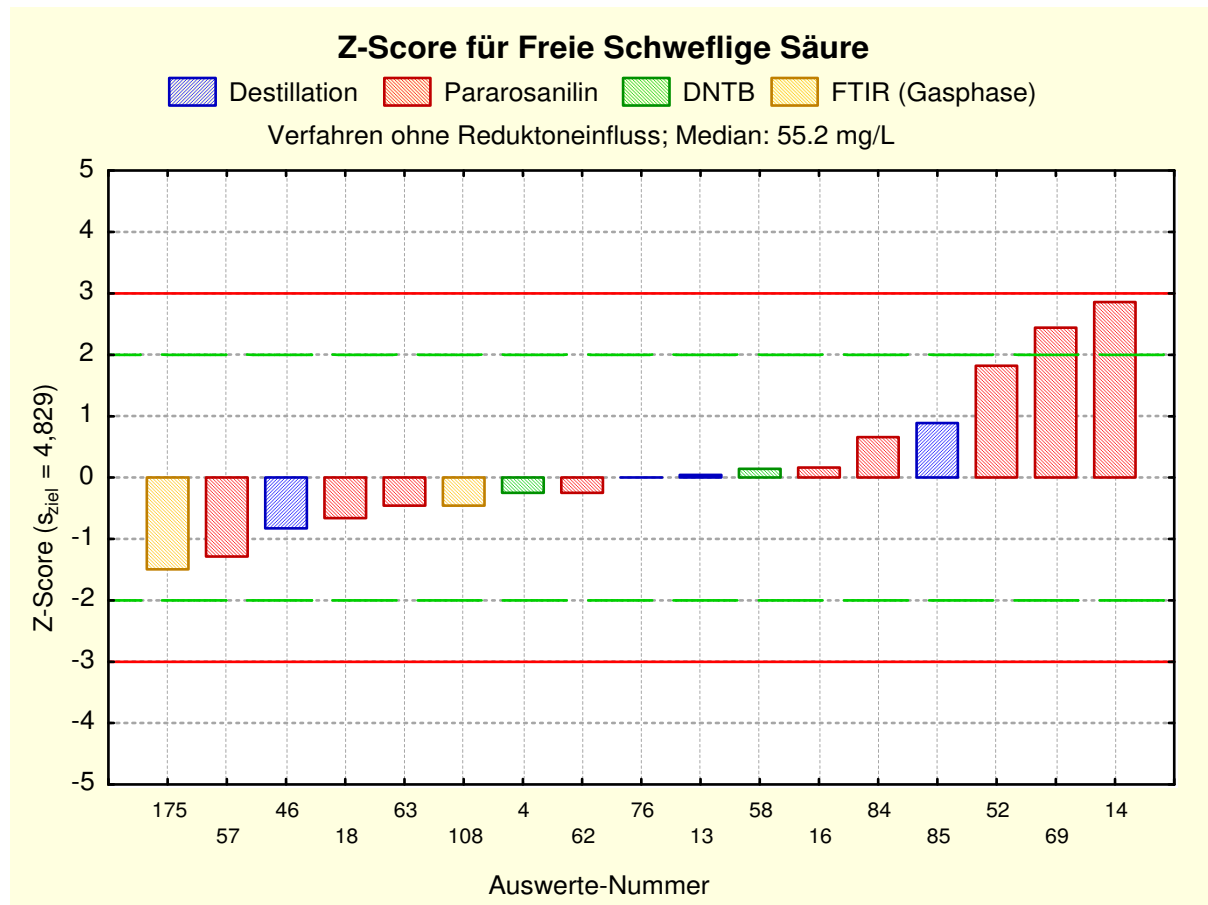
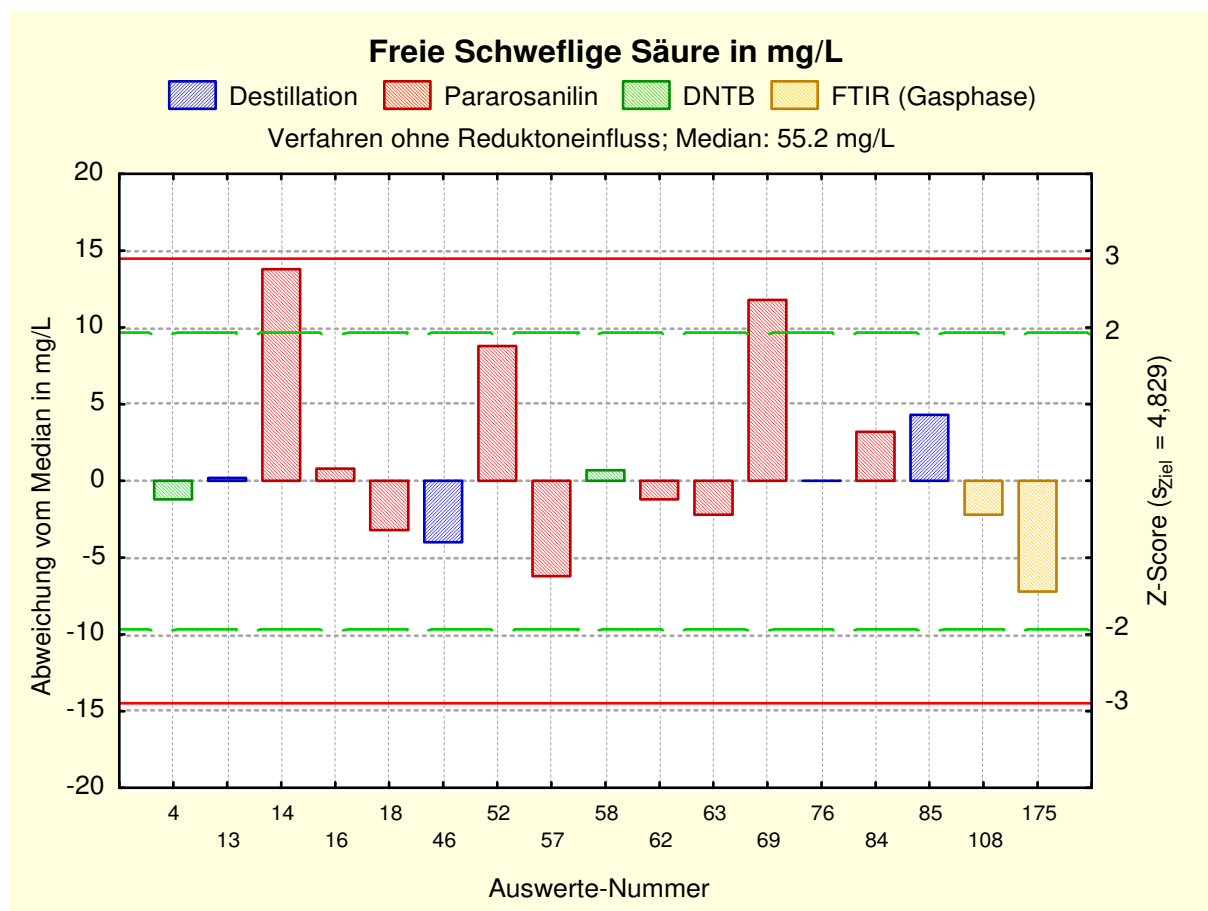
(*) Dieser Wert weicht um mehr als 50 % vom Median ab und bleibt unberücksichtigt.

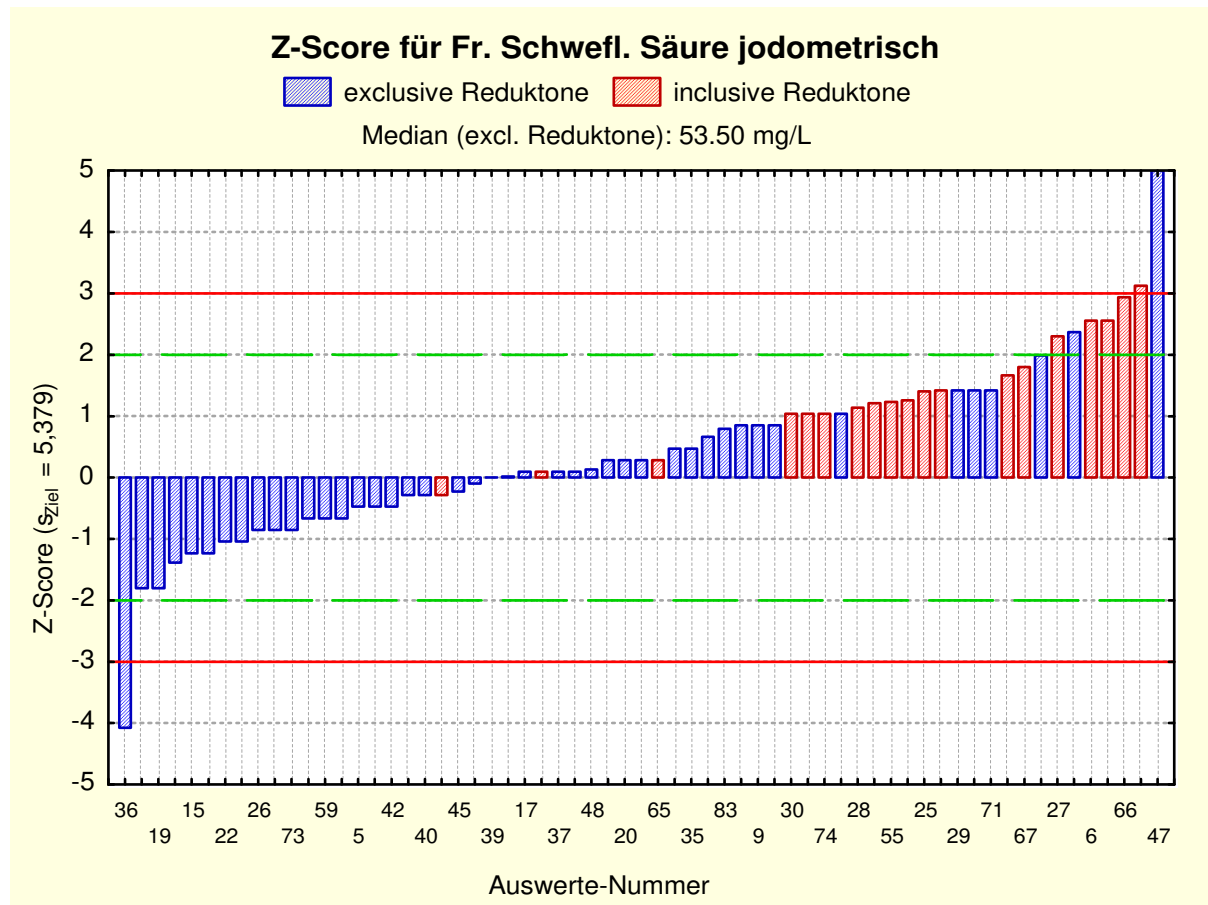
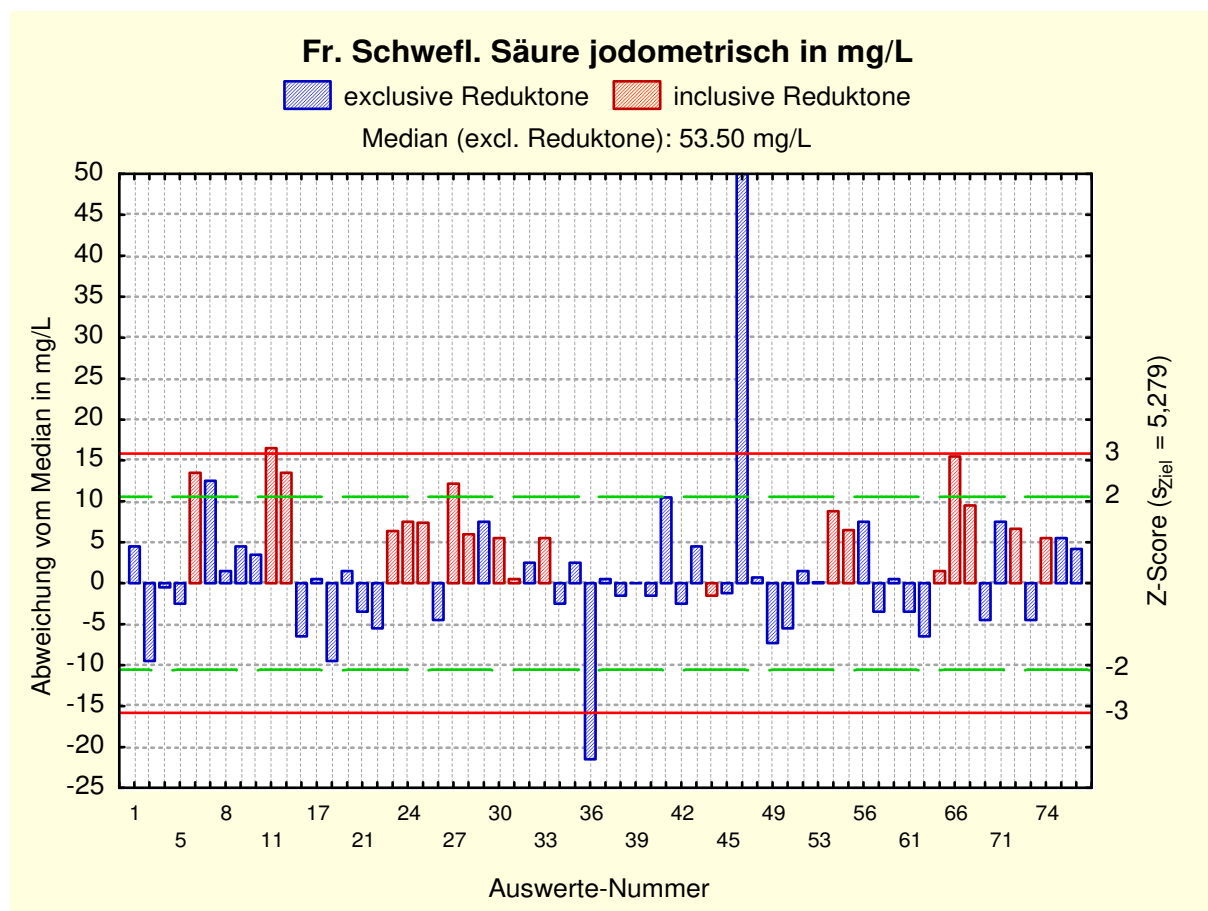
5.23.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Freie Schweflige Säure [mg/L]	Destillation etc.	Jodometrie	
	alle Daten	incl. Reduktone. alle Daten	excl. Reduktone alle Daten
Gültige Werte	17	62	43
Minimalwert	48,0	52,0	32,0
Mittelwert	56,15	61,76	52,94
Median	55,20	61,30	53,50
Maximalwert	69,0	73,8	66,0
Standardabweichung (s _L)	5,867	4,924	6,029
Standardfehler des Mittelwertes (u _M)	1,423	0,625	0,919
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H)	4,829	5,279	4,703
Zielstandardabweichung incl. Reduktone (s _{Hincl.})			5,279
Horrat-Wert (s _L /s _H)	1,21	0,93	1,28
Quotient (s _L /s _{exp})			1,14
Quotient (u _M /s _H)	0,29	0,12	0,20
Quotient (u _M /s _{exp})			0,17

5.23.4 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 6.1	Direkte jodometrische Titration OIV-MA-AS323-04B			
- incl. Red.	- ohne Abzug der Reduktone,	19	61,14	4,926
- excl. Red.	- mit Abzug der Reduktone	44	53,33	5,623
LwK 6.2	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	4	55,32	3,844
LwK 6.3	Pararosanilinmethode	9	57,78	7,602
LwK 6.4	DNTB-Verfahren	2	54,95	1,524
LwK 6.5	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	2	50,50	4,009
	alle Verfahren ohne Reduktoneinfluss	17	55,69	5,582





5.24 Gesamte Schweflige Säure [mg/L]**5.24.1 Laborergebnisse** (wie mitgeteilt)

Bewertungsbasis sind die Ergebnisse aus Destillationsverfahren)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 7.5.1(excl. Red.)	249,0	1,00	0,06	0,19	(**)
2	LwK 7.5.2(excl. Red.)	205,0	-43,00	-2,48	-8,03	
3	LwK 7.5.1(excl. Red.)	245,0	-3,00	-0,17	-0,56	
4	LwK 7.7	222,3	-25,70	-1,49	-4,80	
5	LwK 7.5.1(excl. Red.)	251,0	3,00	0,17	0,56	
6	LwK 7.4.1	245,0	-3,00	-0,17	-0,56	
7	LwK 7.5.2(excl. Red.)	254,0	6,00	0,35	1,12	
8	LwK 7.4.2	251,0	3,00	0,17	0,56	
9	LwK 7.5.1(excl. Red.)	257,0	9,00	0,52	1,68	
10	LwK 7.4.1	233,0	-15,00	-0,87	-2,80	
11	LwK 7.5.1(incl. Red.)	263,0	15,00	0,87	2,80	
12	LwK 7.5.1(incl. Red.)	262,0	14,00	0,81	2,61	
13	LwK 7.3	239,5	-8,50	-0,49	-1,59	
14	LwK 7.4.1	258,0	10,00	0,58	1,87	
15	LwK 7.5.2(excl. Red.)	256,0	8,00	0,46	1,49	
16	LwK 7.4.2	250,0	2,00	0,12	0,37	
17	LwK 7.4.2	235,0	-13,00	-0,75	-2,43	
18	LwK 7.6	247,0	-1,00	-0,06	-0,19	
19	LwK 7.4.2m	244,0	-4,00	-0,23	-0,75	
20	LwK 7.3	253,0	5,00	0,29	0,93	
21	LwK 7.5.2(excl. Red.)	233,1	-14,90	-0,86	-2,78	
22	LwK 7.3	240,0	-8,00	-0,46	-1,49	
23	LwK 7.5.1(incl. Red.)	244,1	-3,93	-0,23	-0,73	
24	LwK 7.5.1(incl. Red.)	252,0	4,00	0,23	0,75	
25	LwK 7.2	227,5	-20,50	-1,18	-3,83	
26	LwK 7.4.1	248,0	0,00	0,00	0,00	
27	LwK 7.5.2(incl. Red.)	233,0	-15,00	-0,87	-2,80	
28	LwK 7.4.2	251,0	3,00	0,17	0,56	
29	LwK 7.5.1(excl. Red.)	224,0	-24,00	-1,39	-4,48	
30	LwK 7.4.1	250,0	2,00	0,12	0,37	
31	LwK 7.4.2	240,0	-8,00	-0,46	-1,49	
32	LwK 7.5.1(excl. Red.)	223,0	-25,00	-1,44	-4,67	
33	LwK 7.4.1	248,0	0,00	0,00	0,00	
34	LwK 7.5.1(excl. Red.)	230,0	-18,00	-1,04	-3,36	
35	LwK 7.4.1	249,0	1,00	0,06	0,19	
36	LwK 7.4.1	249,0	1,00	0,06	0,19	
37	LwK 7.5.1(excl. Red.)	238,0	-10,00	-0,58	-1,87	
38	LwK 7.5.1(excl. Red.)	255,0	7,00	0,40	1,31	
39	LwK 7.5.1(excl. Red.)	258,2	10,20	0,59	1,90	
40	LwK 7.4.2	240,0	-8,00	-0,46	-1,49	
41	LwK 7.5.2(excl. Red.)	245,0	-3,00	-0,17	-0,56	
42	LwK 7.5.1(excl. Red.)	253,0	5,00	0,29	0,93	
43	LwK 7.5.1(excl. Red.)	239,0	-9,00	-0,52	-1,68	
44	LwK 7.4.1	258,0	10,00	0,58	1,87	
45	LwK 7.5.1(excl. Red.)	228,8	-19,20	-1,11	-3,58	
46	LwK 7.3	260,0	12,00	0,69	2,24	
47	LwK 7.5.1(excl. Red.)	51,0	-197,00	-11,38	-36,77	(*)
48	LwK 7.4.2	239,0	-9,00	-0,52	-1,68	
49	LwK 7.5.1(excl. Red.)	253,7	5,70	0,33	1,06	
50	LwK 7.4.2	230,0	-18,00	-1,04	-3,36	
51	LwK 7.4.2	248,0	0,00	0,00	0,00	
52	LwK 7.4.2	240,0	-8,00	-0,46	-1,49	
53	LwK 7.4.2	251,2	3,20	0,18	0,60	
54	LwK 7.5.1(incl. Red.)	239,0	-9,00	-0,52	-1,68	
55	LwK 7.5.1(incl. Red.)	245,0	-3,00	-0,17	-0,56	
56	LwK 7.5.1(incl. Red.)	261,0	13,00	0,75	2,43	
57	LwK 7.4.2	250,0	2,00	0,12	0,37	
58	LwK 7.7	253,9	5,90	0,34	1,10	

Der mit (*) gekennzeichnete Wert weicht um mehr als 50 % vom Bezugswert ab und bleiben unberücksichtigt.
Der mit (**) gekennzeichnete Wert weicht um Mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

Fortsetzung Laborergebnisse (wie mitgeteilt)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
59	LwK 7.5.1(excl. Red.)	239,0	-9,00	-0,52	-1,68	
60	LwK 7.1	231,0	-17,00	-0,98	-3,17	
61	LwK 7.4.1	248,0	0,00	0,00	0,00	
62	LwK 7.6	232,0	-16,00	-0,92	-2,99	
63	LwK 7.4.2	230,0	-18,00	-1,04	-3,36	
64	LwK 7.5.1(excl. Red.)	235,0	-13,00	-0,75	-2,43	
65	LwK 7.5.1(incl. Red.)	257,0	9,00	0,52	1,68	
66	LwK 7.5.1(excl. Red.)	243,0	-5,00	-0,29	-0,93	
67	LwK 7.7	233,0	-15,00	-0,87	-2,80	
69	LwK 7.4.2	244,5	-3,50	-0,20	-0,65	
70	LwK 7.4.2	238,0	-10,00	-0,58	-1,87	
71	LwK 7.4.2	240,0	-8,00	-0,46	-1,49	
72	LwK 7.4.2	240,0	-8,00	-0,46	-1,49	
73	LwK 7.4.2	256,0	8,00	0,46	1,49	
74	LwK 7.5.1(incl. Red.)	262,0	14,00	0,81	2,61	
75	LwK 7.5.2(incl. Red.)	255,0	7,00	0,40	1,31	
76	LwK 7.3	253,0	5,00	0,29	0,93	
81	LwK 7.5.1(incl. Red.)	244,0	-4,00	-0,23	-0,75	
83	LwK 7.5.1(excl. Red.)	230,0	-18,00	-1,04	-3,36	
84	LwK 7.7	254,0	6,00	0,35	1,12	
85	LwK 7.3	253,5	5,50	0,32	1,03	
108	LwK 7.8	255,0	7,00	0,40	1,31	
175	LwK 7.8	255,0	7,00	0,40	1,31	

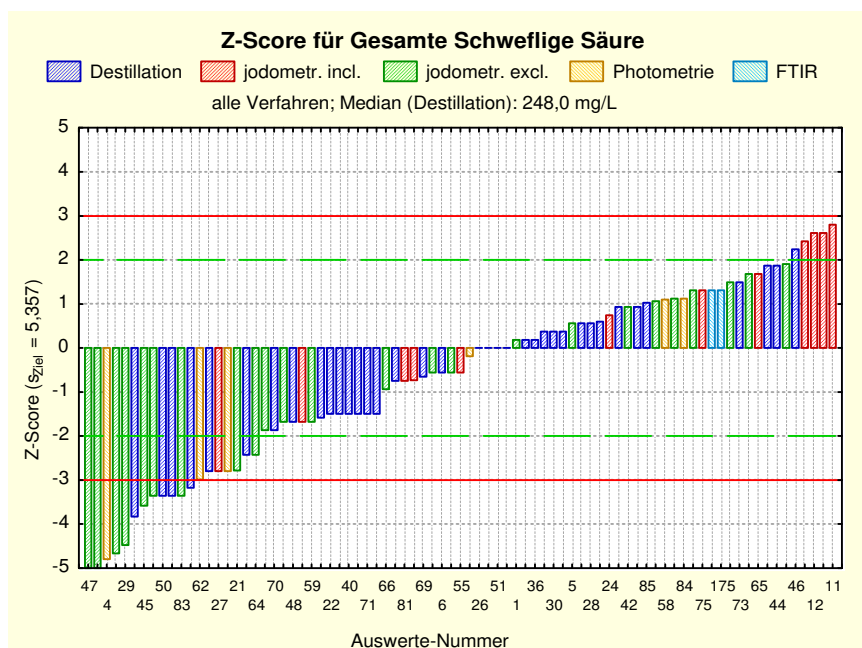
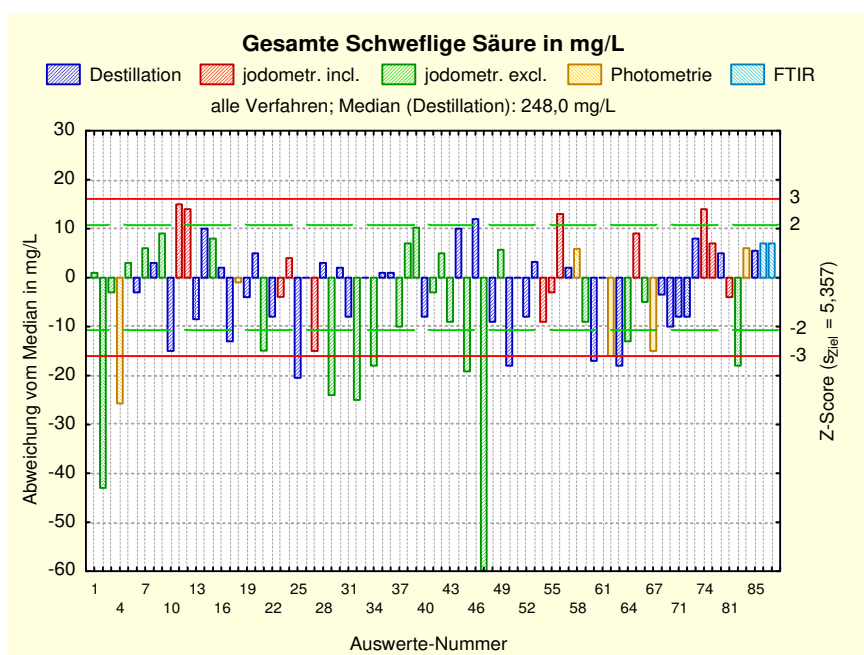
5.24.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 7.1	Methode n. AVV V2	1	231,00	
LwK 7.2	Methode n. Tanner	1	227,50	
LwK 7.3	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	6	250,39	8,432
LwK 7.4.1	Destillationsmethode n. Dr. Jakob	10	249,37	5,975
LwK 7.4.2	Destillationsmethode n. Dr. Rebelein	18	242,99	8,524
LwK 7.4.2m	modifizierte Destillationsmethode nach Rebelein	1	244,00	
	alle Destillationsverfahren	37	245,04	9,213
LwK 7.5.1 incl.	jodometrisch n. einfacher Hydrolyse ohne Abzug der Reduktone	10	252,91	10,446
LwK 7.5.2 incl.	jodometrisch n. doppelter Hydrolyse ohne Abzug der Reduktone	2	244,00	17,641
	jodometrisch ohne Abzug der Reduktone	12	251,57	11,222
LwK 7.5.1 excl.	jodometrisch n. einfacher Hydrolyse unter Abzug der Reduktone	19	240,59	14,021
LwK 7.5.2 excl.	jodometrisch n. doppelter Hydrolyse unter Abzug der Reduktone	5	238,70	23,458
	jodometrisch unter Abzug der Reduktone	24	240,75	14,431
LwK 7.6	Pararosanilinmethode	2	239,50	12,028
LwK 7.7	DNTB-Verfahren	4	240,80	17,917
LwK 7.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	2	255,00	0,000

5.24.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Schweflige Säure [mg/L] alle Daten
nur Destillationsverfahren

Gültige Werte	37
Minimalwert	227,5
Mittelwert	244,90
Median	248,00
Maximalwert	260,0
Standardabweichung (s_L)	8,498
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	1,397
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	17,305
Zielstandardabweichung experim. (s_{exp})	5,357
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,49
Quotient (s_L/s_{exp})	1,59
Quotient (u_M/s_H)	0,08
Quotient (u_M/s_{exp})	0,26



6 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

ABC-Labor	D 54486	Mülheim
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
Bayer. Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit	D 97082	Würzburg
BREKO GmbH	D28217	Bremen
Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe	D 76187	Karlsruhe
Chemisches Weinlabor	D 67483	Edesheim
Dienstleistungszentrum Ländl. Raum Rheinhessen-Nahe-Hunsrück	D 55276	Oppenheim
Dienstleistungszentrum Ländl. Raum Rheinpfalz	D 67435	Neustadt/Weinstr.
E. Begerow GmbH & Co	D 55450	Langenlonsheim
Gebietswinzergenossenschaft Dt. Weintor	D 76831	Ilbesheim
Haut Ecole de Viticulture et Oenologie	CH-1260	Nyon
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
Jacques Wein-Depot Wein-Einzelhandel GmbH	D 40219	Düsseldorf
Jordan Analytik	D 97246	Eibelsstadt
Kost GmbH & Co. KG	D 55459	Aspelsheim
Kost GmbH & Co. KG	D-56856	Zell (Mosel)
Kunzmann Weinkellerei -Mineralbrunnen-Fruchtsaft GmbH&Co KG	D 86453	Dasing
Laboratorium Lacher	D 79238	Ehrenkirchen
Landesuntersuchungsamt		
Inst. f. Lebensmittelchemie und Arzneimittelprüfung	D 67346	Speyer
Les Domaines de VinsMoselle Centrallaboratoire	L 5404	Bech-Kleinmacher
Oenologie und Weinanalytik Krauß	D 55291	Saulheim
PK-Weinlabor	D 67273	Weisenheim/Berg
Rimuss- und Weinkellerei Rahm AG / Tierarztpraxis Tomaszek	CH-8215	Hallau
Rotkäppchen Mumm Sektkellereien GmbH&Co KG	D 65343	Eltville/Rhein
Schöller Wein & Analytik	D 55294	Bodenheim
Sektkellerei Schloß Wachenheim AG	D 67157	Wachenheim
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 Sektkellerei Ostrau GmbH	D 04749	Ostrau
Wein- und Sektkellerei Zimmermann-Graeff & Müller GmbH & Co	D 56856	Zell
Wein-Bodenlabor Peitz	D 55595	Wallhausen
Weinchemisches Labor Rohde	D 54340	Longuich
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 Bollig	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Braun e.K.	D 67435	Neustadt-Mußbach
Weinlabor Briegel	D 67146	Deidesheim
Weinlabor Carl Klein GmbH	D 97318	Kitzingen
Weinlabor Emmel	D 67483	Edesheim
Weinlabor Franzen	D 56814	Bremm
Weinlabor Geissel	D 67169	Kallstadt
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 Mittelhaardt	D 67098	Bad Dürkheim
Weinlabor Mündel-Börtzler	D 67487	Maikammer
Weinlabor Müller	D 72070	Tübingen
Weinlabor Neumann	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinlabor Pfitzenmaier	D 76831	Birkweiler
Weinlabor Porten	D 56814	Bruttig

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2017

Weinlabor R. Meyer	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Schmitt	D 55450	Langenlonsheim
Weinlabor Schumacher	D 53474	Bad Neuenahr-Ahrweiler
Weinlabor Wirtz	D 54340	Leiwen
Weinlabor Wolfgang Schreml	D 55452	Guldental
Weinlaboratorien Dr. E.M. Kleinknecht	D 55232	Alzey
Weinlaboratorien Dr. E.M. Kleinknecht	D 55543	Bad Kreuznach
WINE ANALYTICS	D 54346	Mehring
WSB Labor Ruzycki	D 55278	Hahnheim
WSB Labor Ruzycki, Zwgst. Nierstein	D 55283	Nierstein
Zentrallabor Witowski	D 55232	Alzey
Zentrallabor, Zwgst. Bechtheim	D 67595	Bechtheim