



DEUTSCHE WEINANALYTIKER E.V.

VERBAND DER AMTLICH ZUGELASSENEN WEINLABORATORIEN

## Laborvergleichsuntersuchung 2016

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

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

Stand: 20.02.2017



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung</b>	<b>7</b>
2.1	Untersuchungsmaterial	7
2.1.1	Herstellung des Untersuchungsgutes	7
2.1.2	Ergebnisse der Homogenitätsprüfung	8
2.1.3	Verteilung des Untersuchungsgutes	10
2.2	Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang	10
2.3	Ergebnisübermittlung und Behandlung	11
<b>3</b>	<b>Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung</b>	<b>12</b>
<b>4</b>	<b>Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden</b>	<b>16</b>
4.1	Relative Dichte 20°/20° C	16
4.2	Vorhandener Alkohol	16
4.3	Vergärbare Zucker	17
4.4	Schweflige Säure und Reduktone	17
4.4.1	Reduktone	18
4.4.2	Freie Schweflige Säure	21
4.4.3	Gesamte Schweflige Säure	22
4.5	Fructose	23
4.6	Weinsäure	24
4.7	Gesamte und L-Äpfelsäure	24
4.7.1	Gesamte Äpfelsäure	24
4.7.2	L-Äpfelsäure	25
4.8	Flüchtige Säure und Acetat	25
4.8.1	Acetat	25
4.8.2	Flüchtige Säure	27
4.9	Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28
<b>5</b>	<b>Ergebnisse zu den einzelnen Parametern</b>	<b>33</b>
5.1	Darstellung der analytischen Ergebnisse	33
5.1.1	Aufbau der Laborergebnistabelle	33
5.1.2	Aufbau der Tabellen der deskriptiven Ergebnisse	33
5.1.3	Aufbau der Tabelle der Angaben zu den Analyseverfahren	34
5.1.4	Aufbau der Graphiken	34
5.2	Relative Dichte 20 °C/20 °C	35
5.2.1	Laborergebnisse	35
5.2.2	Methodenübersicht	36
5.2.3	Deskriptive Ergebnisse	37
5.3	Gesamter Alkohol [g/L]	38
5.3.1	Laborergebnisse	38
5.3.2	Deskriptive Ergebnisse	39
5.3.3	Methodenübersicht	39
5.4	Vorhandener Alkohol [g/L]	41
5.4.1	Laborergebnisse	41
5.4.2	Methodenübersicht	42
5.4.3	Deskriptive Ergebnisse	43

## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

5.5	Gesamtextrakt [g/L]	44
5.5.1	Laborergebnisse	44
5.5.2	Deskriptive Ergebnisse	45
5.5.3	Methodenübersicht	45
5.6	Zuckerfreier Extrakt [g/L]	47
5.6.1	Laborergebnisse	47
5.6.2	Deskriptive Ergebnisse	48
5.6.3	Methodenübersicht	48
5.7	Vergärbare Zucker [g/L]	50
5.7.1	Laborergebnisse	50
5.7.2	Methodenübersicht	51
5.7.3	Deskriptive Ergebnisse	52
5.8	Gesamtsäure [g/L]	53
5.8.1	Laborergebnisse	53
5.8.2	Methodenübersicht	54
5.8.3	Deskriptive Ergebnisse	55
5.9	Reduktone [mg/L]	56
5.9.1	Laborergebnisse	56
5.9.2	Deskriptive Ergebnisse	57
5.9.3	Methodenübersicht	57
5.10	Freie Schweflige Säure [mg/L]	59
5.10.1	Laborergebnisse mit Destillations-, photometrischen und FTIR-Verfahren	59
5.10.2	Laborergebnisse: jodometrische Verfahren inklusive Reduktone	59
5.10.3	Laborergebnisse: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone	60
5.10.4	Deskriptive Ergebnisse	61
5.10.5	Methodenübersicht	62
5.11	Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	65
5.11.1	Laborergebnisse (wie mitgeteilt)	65
5.11.2	Laborergebnisse: jodometrische Verfahren inklusive Reduktone	66
5.11.3	Laborergebnisse: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone	67
5.11.4	Deskriptive Ergebnisse	68
5.11.5	Methodenübersicht	68
5.12	Glucose [g/L]	70
5.12.1	Laborergebnisse	70
5.12.2	Deskriptive Ergebnisse	71
5.12.3	Methodenübersicht	71
5.13	Fructose [g/L]	73
5.13.1	Laborergebnisse	73
5.13.2	Deskriptive Ergebnisse	74
5.13.3	Methodenübersicht	74
5.14	Glycerin [g/L]	76
5.14.1	Laborergebnisse	76
5.14.2	Methodenübersicht	77
5.14.3	Deskriptive Ergebnisse	77
5.15	pH-Wert	78
5.15.1	Laborergebnisse	78
5.15.2	Deskriptive Ergebnisse	79
5.15.3	Methodenübersicht	79
5.16	Weinsäure [g/L]	81
5.16.1	Laborergebnisse	81
5.16.2	Deskriptive Ergebnisse	82
5.16.3	Methodenübersicht	82

## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

5.17	Gesamte Äpfelsäure [g/L]	84
5.17.1	Laborergebnisse	84
5.17.2	Methodenübersicht	84
5.17.3	Deskriptive Ergebnisse	85
5.18	L-Äpfelsäure [g/L]	86
5.18.1	Laborergebnisse	86
5.18.2	Deskriptive Ergebnisse	86
5.18.3	Methodenübersicht	86
5.19	Gesamte Milchsäure [g/L]	88
5.19.1	Laborergebnisse	88
5.19.2	Methodenübersicht	88
5.19.3	Deskriptive Ergebnisse	89
5.20	L-Milchsäure [g/L]	90
5.20.1	Laborergebnisse	90
5.20.2	Deskriptive Ergebnisse	90
5.20.3	Methodenübersicht	90
5.21	Citronensäure [mg/L]	92
5.21.1	Laborergebnisse	92
5.21.2	Deskriptive Ergebnisse	92
5.21.3	Methodenschlüssel	92
5.22	Acetat (als Essigsäure) [g/L]	93
5.22.1	Laborergebnisse	93
5.22.2	Deskriptive Ergebnisse	94
5.22.3	Methodenschlüssel	94
5.23	Flüchtige Säure [g/L]	96
5.23.1	Laborergebnisse	96
5.23.2	Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren	97
5.23.3	Deskriptive Ergebnisse	98
5.23.4	Methodenübersicht	98
<b>6</b>	<b>Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer</b>	<b>100</b>



## **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 29. August und dem 30. September 2016 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 2016 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) bestand aus einem trockenen 2014er Dornfelder Rotwein aus Rheinhessen. Das Prüfgut stammte aus der laufenden Produktion einer Kellerei. Es wurde eine Gesamtmenge von 720 0,25L-Flaschen, verkaufsfertig in 60 Kartons zu je 12 Flaschen verpackt, bezogen und daher ohne Einstellung der geprüften Parameter auf bestimmte Zielgrößen eingesetzt. Das Prüfgut wurde ausgewählt, weil es einen für die Laborvergleichsuntersuchung "Analytik von Wein (2016) Anthocyane" der LVU Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen, Ute und Ralf Lippold GbR, Herbolzheim geeigneten Gehalt an Malvidin-3,5-diglucosid aufwies.

## 2.1.2 Ergebnisse der Homogenitätsprüfung

Zur Prüfung der Homogenität wurden die bezogenen Kartons durchnummeriert und aus 12 mittels Zufallsgenerator ausgewählten Kartons jeweils eine Flasche als Probe entnommen. Die Untersuchungen zur Prüfung der Homogenität wurden am 11. und 12. April 2016 durchgeführt. An insgesamt 8 Serien von Teilvolumina der Proben wurden durch Doppelbestimmung unter Wiederholbedingungen bei für jede der Wiederholungen eigener Zufallsfolge mit elektronischem Densitometer (Biegeschwinger) die Dichte, mittels Nahinfrarotspektroskopie Vorhandener Alkohol, mittels Titrationsautomaten Gesamtsäure, pH-Wert, Freie und Gebundene sowie daraus berechnet Gesamte Schweflige Säure und mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtzucker, Glucose, Fructose, Saccharose, pH-Wert, Gesamtsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure und Flüchtige Säure ermittelt. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 1 und der Tabelle 2 dokumentiert. Die Messergebnisse für Gesamte Äpfelsäure sind in diese Tabellen nicht aufgenommen, weil die Gehalte unter der Grenze der Anwendbarkeit des Verfahrens liegen.

**Tabelle 1: Messergebnisse zur Homogenitätsprüfung, Teil 1**

Lfd. Nr.	Probe-Nr.	Relative Dichte		Vorh. Alkohol		Gesamtextrakt		pH-Wert		Gesamtsäure	
		dens.	FTIR	NIR g/L	FTIR g/L	dens/NIR g/L	FTIR g/L	pot.	FTIR	acid. g/L	FTIR g/L
1	7	0,99439	0,99446	95,68	96,19	26,8	27,02	3,47	3,51	4,57	4,43
2	44	0,99441	0,99447	95,60	96,16	26,8	27,02	3,46	3,51	4,59	4,41
3	24	0,99441	0,99446	95,60	96,31	26,8	27,00	3,47	3,51	4,56	4,42
4	3	0,99438	0,99451	95,68	96,37	26,7	27,02	3,50	3,51	4,57	4,42
5	38	0,99439	0,99449	95,68	96,31	26,8	27,05	3,49	3,51	4,51	4,42
6	30	0,99441	0,99449	95,60	96,26	26,8	27,04	3,50	3,52	4,56	4,43
7	12	0,99440	0,99450	95,68	96,27	26,8	27,04	3,53	3,51	4,55	4,42
8	5	0,99441	0,99451	95,60	96,17	26,8	27,07	3,49	3,52	4,51	4,43
9	26	0,99441	0,99454	95,60	96,30	26,8	27,09	3,51	3,51	4,52	4,44
10	56	0,99440	0,99455	95,68	96,44	26,8	27,11	3,53	3,51	4,52	4,44
11	54	0,99438	0,99453	95,84	96,13	26,8	27,08	3,53	3,51	4,55	4,43
12	55	0,99440	0,99453	95,60	96,28	26,8	27,09	3,51	3,51	4,53	4,45
13	26	0,99435	0,99443	95,76	95,97	26,7	27,03	3,44	3,52	4,59	4,42
14	38	0,99438	0,99450	95,76	96,33	26,8	27,06	3,46	3,51	4,55	4,43
15	24	0,99438	0,99447	95,76	96,36	26,8	27,01	3,46	3,51	4,60	4,44
16	44	0,99439	0,99451	95,68	96,47	26,8	27,11	3,46	3,52	4,55	4,44
17	54	0,99435	0,99451	95,84	96,43	26,7	27,12	3,46	3,51	4,56	4,42
18	30	0,99433	0,99450	95,76	96,39	26,6	26,98	3,48	3,51	4,54	4,43
19	3	0,99439	0,99453	95,68	96,37	26,8	27,12	3,48	3,51	4,54	4,43
20	55	0,99439	0,99451	95,76	96,41	26,8	27,05	3,51	3,51	4,55	4,43
21	5	0,99440	0,99452	95,60	96,17	26,8	27,05	3,52	3,51	4,55	4,42
22	56	0,99441	0,99457	95,60	96,28	26,8	27,10	3,49	3,51	4,56	4,43
23	12	0,99436	0,99456	95,76	96,23	26,7	27,13	3,49	3,51	4,56	4,42
24	7	0,99439	0,99457	95,68	96,30	26,8	27,15	3,50	3,51	4,55	4,44

Die Auswertung der Messungen erfolgte unter graphischer Prüfung auf Anomalitäten und Korrelationen zur Abfolge der Messungen (Ld. Nr.) oder zu den Probennummern. Diese Prüfungen zeigten keinen ausreißenden Messwert und keine Korrelationen zu den Probennummern. Mäßige Korrelationen zur Messfolge wurden vereinzelt beobachtet, führten jedoch, wie die abschließende Varianzanalyse zeigte, nicht zu wesentlichen Störungen der Wiederholbarkeit.

**Tabelle 2: Messergebnisse zur Homogenitätsprüfung, Teil 2 (FTIR und Jodometrie)**

Lfd. Nr.	Probe-Nr.	Vergärb. Zucker (r) g/L	Glucose g/L	Fructose g/L	Glycerin g/L	Weinsäure g/L	Milchsäure g/L	Flüchtige Säure g/L	Freie SO <sub>2</sub> mg/L	Gebundene SO <sub>2</sub> mg/L	Gesamte SO <sub>2</sub> mg/L
1	7	6,30	3,64	2,83	5,69	1,88	2,31	0,675	51,04	53,13	104,17
2	44	6,31	3,65	2,81	5,77	1,91	2,32	0,681	52,60	50,00	102,60
3	24	6,20	3,62	2,88	5,81	1,92	2,27	0,656	52,08	50,00	102,08
4	3	6,33	3,66	2,88	5,81	1,89	2,31	0,664	54,17	47,92	102,09
5	38	6,10	3,49	2,73	5,86	1,89	2,29	0,666	53,65	47,92	101,57
6	30	6,24	3,54	2,82	5,82	1,90	2,26	0,657	50,00	52,08	102,08
7	12	6,38	3,70	2,76	5,68	1,83	2,35	0,673	50,52	51,04	101,56
8	5	6,33	3,66	2,86	5,83	1,87	2,32	0,665	51,56	50,00	101,56
9	26	6,38	3,50	2,87	5,80	1,87	2,31	0,664	50,52	52,08	102,60
10	56	6,40	3,55	2,83	5,74	1,89	2,34	0,655	52,60	47,92	100,52
11	54	6,37	3,67	2,87	5,73	1,91	2,29	0,663	53,13	50,00	103,13
12	55	6,26	3,55	2,81	5,78	1,87	2,33	0,657	53,65	50,00	103,65
13	26	6,21	3,62	2,80	5,78	1,93	2,27	0,687	52,08	52,08	104,16
14	38	6,42	3,43	2,86	5,79	1,88	2,32	0,674	49,48	50,00	99,48
15	24	6,32	3,55	2,84	5,76	1,90	2,28	0,666	51,56	51,04	102,60
16	44	6,42	3,76	2,86	5,69	1,90	2,28	0,655	53,13	50,00	103,13
17	54	6,43	3,66	2,87	5,79	1,86	2,31	0,663	51,04	51,04	102,08
18	30	6,31	3,48	2,84	5,83	1,86	2,30	0,670	54,17	50,00	104,17
19	3	6,35	3,66	2,83	5,74	1,91	2,25	0,649	51,04	51,04	102,08
20	55	6,46	3,70	2,79	5,86	1,86	2,31	0,670	51,04	52,08	103,12
21	5	6,24	3,63	2,77	5,79	1,84	2,30	0,670	51,04	51,04	102,08
22	56	6,30	3,59	2,81	5,89	1,87	2,30	0,669	50,00	48,96	98,96
23	12	6,23	3,56	2,81	5,87	1,85	2,28	0,657	51,04	51,04	102,08
24	7	6,47	3,68	2,81	5,66	1,83	2,34	0,649	50,52	51,04	101,56

Die Ergebnisse der Varianzanalyse der Messwerte und die Prüfung auf ausreichende Homogenität nach Fearn und Thompson (A New Test for Sufficient Homogeneity, Analyst 126 (2001), 1414-1417) sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3: Ergebnisse der Varianzanalyse der Messergebnisse**

	Mittelwert	N	F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für S <sub>Pr</sub>
					Fehler (S <sub>r</sub> )	Proben (S <sub>Pr</sub> )	Ziel (S <sub>Z</sub> )	S <sub>r</sub> /S <sub>Z</sub>	S <sub>Pr</sub> /S <sub>Z</sub>	
Rel. Dichte dens. (d)	0,994388	24	0,5563	0,8297	0,000024		0,000132	0,185		0,000058
Dichte FTIR	0,994509	24	0,9369	0,5396	0,000036		0,000132	0,274		0,000063
Vorh. Alkohol NIR (N)	95,700	24	0,6545	0,7547	0,0913		0,535	0,171		0,230720
Vorh. Alkohol FTIR	96,288	24	0,7195	0,7035	0,124		0,535	0,232		0,2436
Gesamtextrakt (d/N)	26,775	24	0,6818	0,7332	0,0577		0,594	0,097		0,2443
Gesamtextrakt FTIR	27,064	24	0,8407	0,6097	0,0475		0,594	0,080		0,2424
pH-Wert potentiometr.	3,489	24	0,9047	0,5624	0,0263		0,0476	<b>0,553</b>		0,0310
pH-Wert FTIR	3,512	24	0,7273	0,6974	0,0041		0,0476	0,086		0,0195
Gesamtsäure acidim.	4,552	24	0,7081	0,7125	0,0252		0,107	0,235		0,0489
Gesamtsäure FTIR	4,429	24	0,5758	0,8152	0,0106		0,107	0,099		0,0440
Vergärbare Zucker (r)	6,323	24	0,4221	0,9180	0,107		0,214	0,502		0,1313
Glucose	3,606	24	2,8760	<b>0,0414</b>	0,0595	0,0576	0,140	0,424	<b>0,411</b>	0,0788
Fructose	2,827	24	0,8186	0,6264	0,0411		0,119	0,345		0,0612
Glycerin	5,782	24	1,0546	0,4615	0,0613	0,0101	0,251	0,244	0,040	0,1157
Weinsäure	1,880	24	1,8294	0,1570	0,0233	0,0150	0,0967	0,241	0,155	0,0444
Milchsäure	2,302	24	0,7919	0,6469	0,0274		0,115	0,238		0,0526
Flüchtige Säure	0,665	24	0,3745	0,9428	0,0113		0,0286	0,396		0,0156
Freie SO <sub>2</sub>	51,736	24	0,3342	0,9602	1,662		4,570	0,364		2,3948
Gebundene SO <sub>2</sub>	50,477	24	1,9150	0,1397	1,144	0,774	4,476	0,256	0,173	2,0853
Gesamte SO <sub>2</sub>	102,213	24	2,6454	0,0545	0,977	0,886	5,357	0,182	0,165	2,3321

Die Ergebnisse der Varianzanalyse zeigen für fast alle Parameter keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben des Prüfgutes an. Für die Beweiskraft eines nicht signifikanten

ten Ergebnisses der Varianzanalyse, und damit für die Homogenität des Prüfgutes, ist der Quotient  $s_r/s_z$  maßgeblich. Er soll den Betrag 0,5 nicht überschreiten. Nur bei den potentiometrischen Messergebnissen des Parameters pH-Wert wurde dieser Betrag überschritten und folglich keine ausreichende Wiederholbarkeit erreicht. Daher tragen diese Messergebnisse nicht zur Entscheidung über die ausreichende Homogenität bei, ohne ihr jedoch zu widersprechen. Lediglich bei dem Parameter Glucose ergab die Varianzanalyse einen schwach signifikanten Befund ( $p < 0,05$ ) und zeigt damit eine mögliche Inhomogenität an. Auch der Quotient  $s_{Pr}/s_z$  liegt über 0,3 aber der letztentscheidende Wert  $s_{Pr-Max}$  ist größer als  $s_{Pr}$ . Insgesamt belegt die statistische Prüfung somit eine ausreichende Homogenität für die Laborvergleichsuntersuchung.

### **2.1.3 Verteilung des Untersuchungsgutes**

Jeder Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung erhielt je 3 Flaschen a 0,25 L des Untersuchungsmaterials. Der Versand geschah in der Regel über einen Paketdienst. 9 Teilnehmer erhielten das Material durch Kurier. Insgesamt wurde 83 Laboratorien einschließlich 8 externer Teilnehmer Untersuchungsgut zugestellt. Bis auf einen Teilnehmer erreichten alle Sendungen den Empfänger. Diesem Teilnehmer wurde nachträglich Prüfgut zugestellt.

## **2.2 Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang**

Die Laboratorien erhielten mit den Proben ein Begleitschreiben, mit dem sie insbesondere auf von der Alltagspraxis unter Umständen abweichende Punkte aufmerksam gemacht wurden. 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 jodometrischer Bestimmung der Schwefligen Säure wurde aufgrund der Beobachtungen bei der Laborvergleichsuntersuchung der Landwirtschaftskammer im Frühjahr des Jahres besonders darauf hingewiesen, dass bei der notwendigen Bestimmung des Gehaltes an Reduktionen eine Mindestzeit von 20 Minuten für die Abbindung der Freien Schwefligen Säure erforderlich ist. Der ermittelte Wert sollte aber nicht vom Rohwert abgezogen werden, um einheitliche Daten zu erhalten und eine sachgerechte Zielstandardabweichung ermitteln zu können.

Die sinnvoll zu bestimmenden Parameter ergaben sich aus dem Formblatt zur Ergebnismitteilung, das dem Informationsschreiben beigelegt war. Gegenüber dem Vorjahr wurde der Parameter Sorbinsäure gestrichen, weil dieser Stoff nicht zugesetzt war. Weiterhin wurden Formblätter und eine Exceldatei zur Mitteilung der Ergebnisse auf der Internetseite des Verbandes zum Herunterladen bereitgestellt. 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, werden korrekte Angaben zur Untersuchungs-

methode unterstützt. Zugleich vermeidet die Verwendung der Exceldatei Fehler bei der Übernahme der Ergebnisse in die Auswertung. Die Formulare enthielten zu den Parametern Vergärbare Zucker, Reduktone, Citronensäure, Flüchtige Säure und zu den in der Regel mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie oder Photometer Automaten bestimmten Parametern zusätzliche Abfragen zur Methodik vor allem im Hinblick auf die zur Kalibrierung verwendeten Standards. Dies ermöglicht im Bedarfsfall eine Prüfung, ob die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung durch die Auswahl der Kalibrierstandards beeinflusst sein können.

Grundsätzlich sollen nur Ergebnisse aus dem eigenen Labor mitgeteilt werden. Es wurde aber angeboten, Ergebnisse, die in einem anderen als dem einsendenden Labor ermittelt wurden, bei Nennung des Unterauftragnehmers zu bewerten. Diese Nennung ist wichtig, um eine Beeinträchtigung der Auswertung durch mehrfache Berücksichtigung einer eventuellen systematischen Abweichung 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 30.09.2016 und als Ausschlussstermin der 05.10.2016 genannt. Die Übermittlung der Ergebnisse erfolgte nur eingeschränkt termingerecht. Bis zum regulären Abgabedatum trafen nur 54, bis zum Ausschlussstermin weitere 13 Ergebnismitteilungen ein. Obwohl der Versandtermin und die Abgabefrist so gewählt wurden, dass auch bei Berücksichtigung des schwer kalkulierbaren Herbstgeschehens eine pünktliche Ergebniserstellung und Mitteilung möglich gewesen sein sollte, standen zum Ausschlussstermin noch 13 Laborergebnisse aus. Diese Teilnehmer wurden telefonisch erinnert und erhielten bei Bedarf eine individuelle Nachfrist. Erst zum 25.10.2016 lagen alle Ergebnisse vor. Zwei Teilnehmer entschuldigten sich wegen anderweitiger Inanspruchnahme und ein Teilnehmer teilte nach Eingang der Proben mit, dass er sein Labor geschlossen habe. Insgesamt sind von 80 Teilnehmern Ergebnisse eingegangen. Sechs Teilnehmer haben z.T. nur für einzelnen Parameter oder spezielle Methoden wie  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie zusätzliche Ergebnisse mitgeteilt.

Zur Mitteilung der Ergebnisse machte mit 69 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 11 Teilnehmern verwendet wurden, verursachen einen wesentlich höheren Auswertungsaufwand. Insgesamt waren die Methodenangaben einschließlich der Kodierungen für die Parameter der Qualitätsweinprüfung fast vollständig, so dass nur wenige Rückfragen notwendig wurden.

26 Laboratorien teilten zusätzlich vollständige Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung mit und 17 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.

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 ( $s_{\bar{0}}$ ) 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 4.9.

### **3 Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung**

Das Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung belegt die Zusammenstellung der deskriptiv-statistischen Daten in der folgenden Tabelle 4. 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 4.9 gesondert besprochen.

Für den Parameter Citronensäure wurden die Laborergebnisse lediglich im Abschnitt 5.21 dokumentiert aber keine Auswertung durchgeführt, da eine erhebliche Anzahl der Teilnehmer ein Ergebnis unterhalb der Bestimmungsgrenze mitteilte. Dieser Befund ist nicht ungewöhnlich bei einem Rotwein, bei dem eine vollständige malolactische Gärung stattgefunden hat und dem kaum Süßreserve zugesetzt wurde.

Tabelle 4: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung 2016

	Alle Werte	Gültige Werte	Minimal-Werte	Mittel-Wert	Median-Wert	Maximal-Wert	Labor-Stdbaw. s <sub>L</sub>	Labor-Stdfehler u <sub>M</sub>	Zielstand.abweichung n. Horwitz s <sub>H</sub>	experim. s <sub>exp</sub>	s <sub>L</sub> /s <sub>H</sub>	Quotienten		
												s <sub>L</sub> /s <sub>exp</sub>	u <sub>M</sub> /s <sub>H</sub>	u <sub>M</sub> /s <sub>exp</sub>
Relative Dichte 20 °C/20 °C	77	75	0,9939	0,99433	0,99431	0,9948	0,000103	0,000012		0,000132		0,78		0,09
Gesamtalkohol (g/L)	72 (1)	72	95,10	97,970	98,015	100,30	0,909	0,107	2,781	1,063	0,33	0,85	0,04	0,10
Vorhandener Alkohol (g/L); nur Destillationsverfahren	32	32	93,21	95,180	95,150	97,20	0,786	0,139	2,711	0,535	0,29	1,47	0,05	0,26
Gesamtextrakt (g/L)	75	74	23,5	26,34	26,40	27,6	0,586	0,068	0,912	0,594	0,64	0,99	0,07	0,11
Zuckerfreier Extrakt (g/L)	72	71	18,1	20,59	20,70	25,5	0,938	0,111	0,742	1,048	1,26	0,90	0,15	0,11
Vergärbare Zucker (g/L)	52	52	5,16	5,751	5,755	6,40	0,310	0,043	0,250	0,198	1,24	1,57	0,17	0,22
Gesamtsäure (g/L)	73	70	4,10	4,369	4,355	4,65	0,109	0,013	0,197	0,107	0,55	1,02	0,07	0,12
Reduktone (mg/L)	63 (10)	63	7,0	14,64	14,00	22,0	4,20	0,53	1,51		2,79		0,35	
Freie Schweflige Säure (mg/L)														
Destillation, Photometrie, FTIR	17	17	24,0	37,37	37,60	53,0	8,02	1,94	3,49		2,30		0,56	
- incl. Reduktone (mg/L)	65 (1)	65	27,5	44,78	44,00	59,0	5,17	0,64	3,98		1,30		0,16	
- excl. Reduktone (mg/L)	67	67	13,0	29,94	29,37	43,8	5,42	0,66	2,83	3,98	1,92	1,36	0,23	0,17
Ges. Schweflige Säure (mg/L); - nur Destillationsverfahren.	29	29	67,0	79,41	79,00	95,0	6,94	1,29	6,55	5,36	1,06	1,30	0,20	0,24
- incl. Reduktone	43 (1)	41	62,0	84,18	82,00	107,8	11,33	1,77	6,76	5,36	1,68	2,11	0,26	0,33
- excl. Reduktone	44 (1)	43	44,0	70,08	69,00	95,0	13,69	2,09	5,84	5,36	2,35	2,56	0,36	0,39
Glucose (g/L)	51 (1)	50	2,30	2,703	2,700	3,08	0,148	0,021	0,132	0,116	1,13	1,28	0,16	0,18
Fructose (g/L)	50 (1)	49	2,53	2,984	2,985	3,47	0,221	0,032	0,143	0,123	1,54	1,79	0,22	0,26
Fructose (g/L); nur HPLC	22 (1)	22	2,73	3,184	3,164	3,80	0,219	0,047	0,150	0,128	1,46	1,71	0,31	0,36
Fructose (g/L); nur enzymatisch	28	28	2,53	2,857	2,860	3,19	0,158	0,030	0,138	0,120	1,15	1,32	0,22	0,25
Glycerin (g/L)	30	30	5,42	6,202	6,180	7,26	0,312	0,057	0,266		1,17		0,21	
pH-Wert	63	59	3,35	3,538	3,540	3,67	0,0610	0,0079		0,0476		1,28		0,17
Weinsäure (g/L)	39	38	1,30	1,693	1,740	2,09	0,197	0,032	0,091		2,18		0,35	
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	13 (5)	13	0,072	0,1381	0,1400	0,190	0,0348	0,0096	0,0106	0,0215	3,27	1,62	0,91	0,45
L-Äpfelsäure (g/L)	31 (1)	31	0,080	0,1596	0,1640	0,220	0,0314	0,0056	0,0122	0,0221	2,58	1,42	0,46	0,26
Gesamte Milchsäure (g/L)	20	20	2,25	2,535	2,504	3,00	0,182	0,041	0,123		1,48		0,33	
L-Milchsäure (g/L)	29	28	1,94	2,169	2,155	2,60	0,157	0,030	0,109	0,114	1,45	1,38	0,27	0,26
Acetat als Essigsäure (g/L)	31 (3)	29	0,240	0,3245	0,3200	0,401	0,0432	0,0080	0,0215		2,01		0,37	
- kombinierte Daten	42 (4)	40	0,210	0,3126	0,3100	0,401	0,0461	0,0073	0,0209		2,20		0,35	
- kombinierte Daten z <sub>Max</sub> =4,5	42 (4)	39	0,240	0,3152	0,3100	0,401	0,0435	0,0070	0,0209		2,08		0,33	
Flüchtige Säure (g/L)	27	27	0,305	0,3690	0,3670	0,430	0,0398	0,0077	0,0241	0,0286	1,65	1,39	0,32	0,27

## Erläuterungen zur Tabelle 4:

Labor-Stdbaw. (s<sub>L</sub>) = Standardabweichung der Werte zwischen den LaboratorienLabor-Stdfehler (u<sub>M</sub>) = Standardfehler des Mittelwertes der LaborergebnisseZielstdbaw. n. Horwitz (s<sub>H</sub>) = Zielstandardabweichung berechnet nach HorwitzZielstdbaw. experim. (s<sub>exp</sub>) = Zielstandardabweichung aus experimentellen Daten (z.B. OIV-Methoden)Quotient s<sub>L</sub>/s<sub>H</sub> = Quotient aus Labor-Stdbaw. (s<sub>L</sub>) und der Zielstandardabweichung n. HorwitzQuotient s<sub>L</sub>/s<sub>exp</sub> = Quotient aus Labor-Stdbaw. (s<sub>L</sub>) und der Zielstdbaw. experim. (s<sub>exp</sub>)Quotient u<sub>M</sub>/s<sub>H</sub> = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. und der Zielstdbaw. n. Horwitz (s<sub>H</sub>)Quotient u<sub>M</sub>/s<sub>exp</sub> = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. und der Zielstdbaw. experim. (s<sub>exp</sub>)**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.

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 4 in Klammern angegeben und in der davorstehenden Zahl nicht enthalten. Erkennbar in fehlerhaften Einheiten wurden keine Ergebnisse mitgeteilt. Einzelne mehr als 50 % vom Median abweichende Ergebnisse dürften auf versehentlich fehlerhaften Eintragungen oder groben Fehlbestimmungen beruhen, während das Auftreten mehrerer derartig abweichender Laborergebnisse wie bei den Parametern Reduktone, Gesamte Äpfelsäure und Acetat auf generelle analytische Schwierigkeiten hinweist.

Bei den Parametern Freie und Gesamte Schweflige Säure, Fructose und Acetat 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, wurde aber ergänzend mit den Ergebnissen für den Parameter Acetat durchgeführt.

Für die Bewertung des Gesamtergebnisses der Laborvergleichsuntersuchung anhand der Daten der Tabelle 4 ist, ggf. in der für die Bewertung maßgeblichen Auswertungsvariante, zunächst auf den Anteil der Ergebnisse zu achten, die extrem, d.h. um mehr als den fünffachen Absolutbetrag der Zielstandardabweichung vom Bezugswert Median abweichen ( $|z| > 5$ ) und daher von den weiteren Auswertungen ausgeschlossen werden. In der Tabelle unterscheiden sich bei Auftreten solcher Laborergebnisse die Werte in den Spalten „Alle Werte“ und „Gültige Werte“. Die für die Bewertung des Gesamterfolges der Laborvergleichsuntersuchung maßgebliche Auswertungsalternative ist dies in der Regel auch für die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien. Auf der Basis der jeweils maßgeblichen Auswertungsalternative wick bei 17 von 21<sup>1</sup> ausgewerteten Parametern, nicht mehr als ein 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 Relative Dichte und Acetat, drei Laborergebnisse wurden bei dem Parameter Gesamtsäure und vier Laborergebnisse bei dem Parameter pH-Wert ausgeschlossen. Die Ausschlussquote lag somit in der Regel deutlich unter 10 % aller Laborergebnisse. Der höchstzulässige Anteil von 22,2 % wurde somit nur bei Berücksichtigung der um mehr als 50 % vom Median abweichenden Laborergebnisse bei dem Parameter Gesamte Äpfelsäure 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

---

<sup>1</sup> Die Varianten der Auswertung bei den Parametern Freie und Gesamte Schweflige Säure werden hierbei nicht als eigenständige Parameter gewertet.

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 Analyseverfahren 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 15 der 21 Parameter ggf. nach Ausschluss der extrem abweichenden Ergebnisse unter 1,5 bzw. erreichte diesen Wert. Bei den Parametern Vergärbare Zucker, Fructose und Gesamte Äpfelsäure 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, wie z.B. bei dem Parameter Fructose, sowie auf das Vorliegen einzelner stark abweichender aber von den Ausschlussregeln nicht erfasster Laborergebnisse, wie z.B. bei dem Parameter Acetat, bei dem der Quotient  $s_L/s_{Ziel}$  den Höchstbetrag 2,0 erreichte. 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 bei den Parametern **Reduktone** und **Weinsäure** sowie bei Untergruppen der Ergebnisse für die Parameter **Freie und Gesamte Schweflige Säure** 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 4 sowie die entsprechenden Z-Score in den Laborergebnistabellen der Abschnitte 5.9.1, 5.16.1 sowie 5.10.1, 5.11.2 und 5.11.3 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 4) 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 14 von 18 Parametern erfüllt, wobei die Parameter **Freie** und **Gesamte Schweflige Säure** sowie **Fructose** wegen der unterschiedlichen Ergebnisse in den Untergruppen hier unberücksichtigt bleiben. Mäßig erhöht, d.h. gerundet nicht über 0,4 ist der Quotient bei den Parametern **Reduktone**, **Gesamte und L-Äpfelsäure** sowie **Acetat**. 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 Erreichen keine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes gegeben ist, wird nur bei der Gruppe der Ergebnisse für Freie Schweflige Säure überschritten, die durch Destillations-, photometrische oder FTIR-Verfahren erhalten wurden.

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 Relative Dichte 20°/20° C

Bei diesem, in der Regel durch hohe Präzision der Laborergebnisse gekennzeichneten Parameter ist der Ausschluss von zwei Laborergebnissen wegen eines Z-Score kleiner - 5 auffällig. Beide Ergebnisse stammen aus Schweizer Laboratorien. Dort ist im Tagesgeschäft nicht die Verwendung der Relativen Dichte 20°/20°C üblich, sondern der absoluten Dichte, d.h. der Dichte des Weines bezogen auf die Dichte des Wassers bei 4° C. Eine Umrechnung ist durch Division mit 0,99802 (Dichte des Wassers bei 20 °C) möglich und ergibt unauffällige Werte. Beide Fehlergebnisse dürften daher nicht auf Messfehlern sondern auf den unterschiedlichen Gepflogenheiten zur Angabe der Dichte beruhen. Dieses Versehen wird unter den geschilderten Voraussetzungen in den Laborvergleichsuntersuchungen häufiger beobachtet.

##### 4.2 Vorhandener Alkohol

Der Parameter Vorhandener Alkohol wurde nach verschiedenen Destillationsverfahren, chemisch, refraktometrisch, hochleistungsflüssigkeitschromatographisch sowie mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Nahinfrarotspektroskopie (NIR) bestimmt. Eine Berechnung der deskriptiv-statistischen Kennzahlen auf der Grundlage der Ergebnisse aller herkömmlichen 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 (noch) unauffälliger Wert des Quotienten  $s_L/s_{exp}$  von knapp 1,5 ergab.

### **4.3 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 in für Rotweine typischer Weise die reduktometrisch (vor allem nach Rebelein) bestimmten Werte und die auf einer Kalibrierung mit den Ergebnissen reduktometrischer Zuckerbestimmungen beruhenden Ergebnisse mittels FTIR systematisch von den Ergebnissen der spezifischen Verfahren.

### **4.4 Schweflige Säure und Reduktone**

Die jodometrische Bestimmung der Schwefligen Säure ist in der Praxis das überwiegend eingesetzte Bestimmungsprinzip. Allerdings werden hierbei auch andere Stoffe, die Reduktone, erfasst, die unter den Bedingungen des Untersuchungsverfahrens durch Jod oxidiert werden. Sie werden daher bei Weinen mit erhöhtem Gehalt gesondert bestimmt und in Abzug gebracht, um zutreffendere Ergebnisse für den wahren Gehalt an Schwefliger Säure zu erhalten. Zugleich ist aus Laborvergleichsuntersuchungen und anderen Ringversuchen bekannt, dass die Bestimmung der Reduktone eine große Streuung der Ergebnisse aufweist. Je nach dem Anteil der Reduktone am Gesamtwert, dem Vorgehen bei der Ergebnismitteilung und Berechnung der Zielstandardabweichung kann eine mangelnde Beherrschung der jodometrischen Bestimmung vorgetäuscht werden. Daher wird den Teilnehmern bei Zusendung der Proben mitgeteilt, ob der Gehalt an Reduktonen zu bestimmen und vom Ergebnis jodometrischer Bestimmungen abzuziehen ist oder nicht.

Da als Prüfgut in dieser Laborvergleichsuntersuchung ein Rotwein verwendet wurde, war für den Fall der jodometrischen Bestimmung der Schwefligen Säure die Bestimmung der Reduktone (als  $SO_2$ ) aufgegeben. Für diesen Fall war zwecks Erhaltens einer einheitlichen Datenstruktur die Mitteilung der Untersuchungsergebnisse ohne Abzug der Reduktone erbeten. Allerdings wurde dieser "Kundenauftrag" nicht immer beachtet.

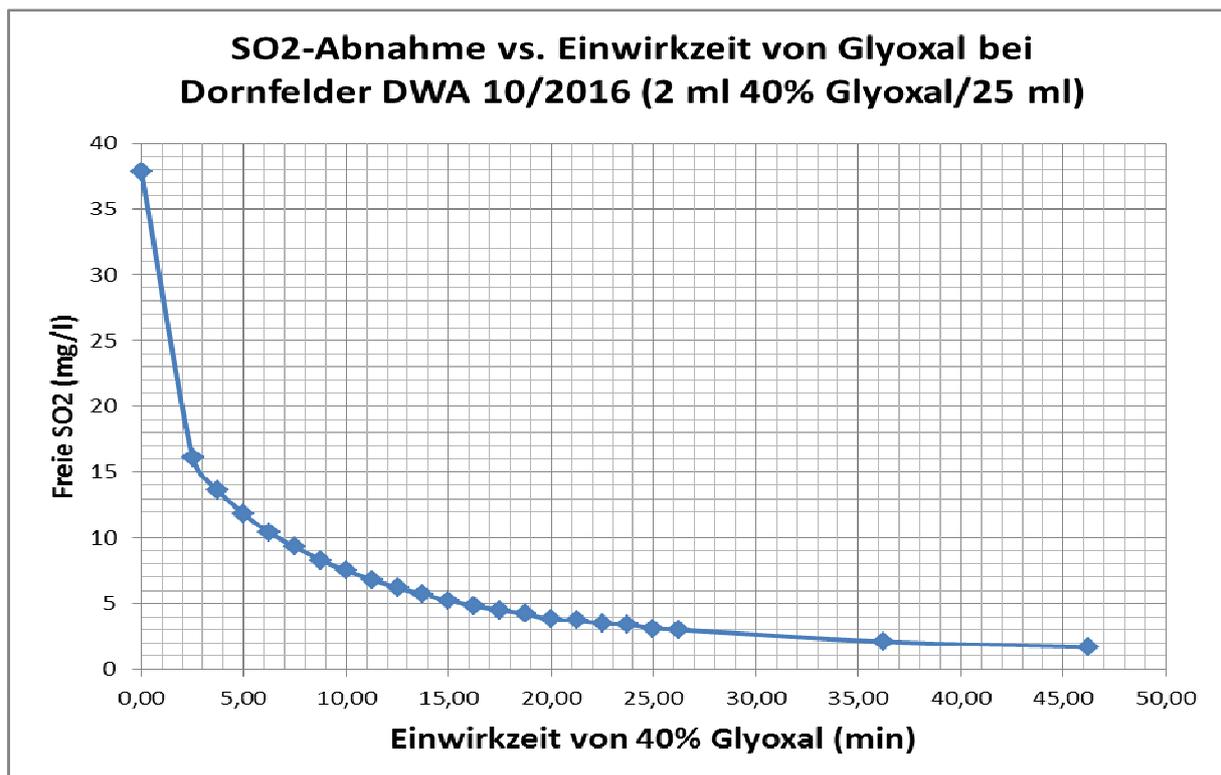
Da die aufgebene Verfahrensweise der üblichen Praxis bei Rotweinen und den Festlegungen im laboreigenen Qualitätsmanagementsystem widersprechen kann, wurden die Ergebnisse soweit möglich jeweils doppelt, d.h. sowohl unter Einschluss des Beitrages der Reduktone als auch nach deren Abzug bewertet. Die Bewertung erfolgte in beiden Varianten durch Vergleich mit dem zugehörigen Medianwert. Gültiger Z-Score zur Bewertung der ana-

lytischen Richtigkeit im Sinne des Qualitätsmanagementsystems ist der Wert, der dessen Vorgaben entspricht. Das weitere Ergebnis ist lediglich für eine fachliche Orientierung, z.B. im Rahmen einer Fehlerursachensuche bestimmt.

#### 4.4.1 Reduktone

Wie bereits im Abschnitt 2.2 mitgeteilt, wurden in den Unterlagen zur Laborvergleichsuntersuchung besondere Hinweise zur Bestimmung der Reduktone gegeben. Diese hatten ihre Grundlage darin, dass an einem Rotwein bei der Laborvergleichsuntersuchung der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz im Frühjahr 2016 mit einem Medianwert der Reduktone von 18 mg/L bei einem Median der jodometrischen Bestimmungen der Freien Schwefligen Säure einschließlich der Reduktone von 58 mg/L und einem Median der Bestimmungsergebnisse mit Methoden, bei denen Reduktone nicht erfasst werden, von 53,5 mg/L im Mittel eindeutig zu hohe Werte für Reduktone erhalten wurden. Die Reaktionszeit zur Bindung der Freien Schwefligen Säure wurde für 46 % der Werte mit bis zu 5 Minuten und für 80 % der Werte mit bis zu 10 Minuten angegeben. Dr. Nilles, Volkach, hat in einem Seminar zur automatisierten photometrischen Bestimmung der Reduktone am Beispiel mehrerer Rebsorten Ergebnisse des Restgehaltes an Freier Schwefliger Säure in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mitgeteilt und gezeigt, dass bei einem Ausgangswert um 50 mg/L Freie Schweflige Säure nach 5 Minuten um 10 mg/L und nach 10 Minuten etwa 5 mg/L Freie Schweflige Säure noch nicht abgebunden sind. Diese Reaktionszeiten sind daher eindeutig zu kurz. Deshalb wurde eine Reaktionszeit von mindestens 20 Minuten empfohlen.

Dr. Nilles hat auch das Prüfgut dieser Laborvergleichsuntersuchung in derselben Weise untersucht. Die Ergebnisse veranschaulicht die nachfolgende Abbildung.



Die vorstehend geschilderten Beobachtungen und Schlussfolgerungen werden bestätigt, da nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten noch etwa 4 mg/L und damit etwa 10 % des Ausgangsgehaltes an Freier Schwefliger Säure vorhanden waren.

Die Bestimmung der Reduktone wurde von 73 der 80 Teilnehmer durchgeführt. Die recht große Anzahl an Laborergebnissen ließ eine nähere Untersuchung der vorliegenden 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 bis auf zwei auffällig niedrige Ergebnisse bei der Kombination Acetaldehyd/potentiometrische Endpunktbestimmung keine beweiskräftigen Hinweise auf die Streuungsursachen wie die Methodenübersicht im Abschnitt 5.9.3 ausweist. Als drittes Prinzip wurde in zwei Fällen die photometrische Bestimmung mit MTT<sup>2</sup> als Farbreagenz angewandt. Die Häufigkeit der Aldehyde war mit 9 für Acetaldehyd, 10 für Propionaldehyd und 54 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  $\pm 4,8$  mg/L bzw. 5,6 mg/L vergleichbar groß sind.

In der nachfolgenden Tabelle 5 sind zu den dargestellten Daten die nach den Reaktionszeiten zur SO<sub>2</sub>-Bindung gruppierten Mittelwerte und Standardabweichungen zusammengestellt. Zwei mit 35 mg/L und 59 mg/L extrem abweichende Laborergebnisse wurden hierbei nicht berücksichtigt. Weitere Ausschlüsse erfolgten nicht.

**Tabelle 5: Deskriptive Statistik der Laborergebnisse nach Reaktionszeit**

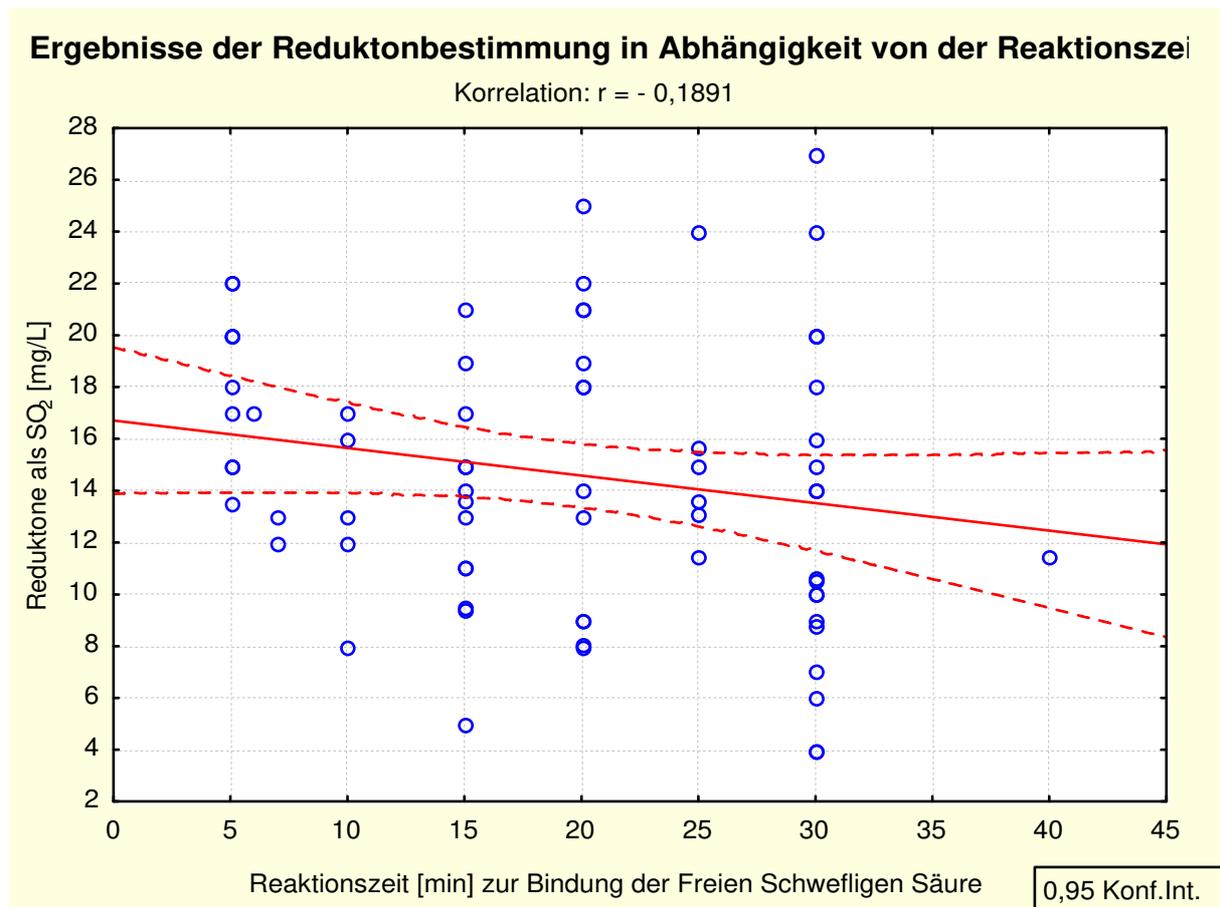
Reaktionszeit [min]	Anzahl	Mittelwert mg/L	Standard- abweichung
5	10 (1)	18,25	3,030
6	1	17,00	0,000
7	2	12,50	0,707
10	5	13,20	3,564
15	13	13,35	4,292
20	13	15,78	5,921
25	6	15,47	4,425
30	20 (1)	13,39	6,537
40	1	11,50	0,000
Alle	71 (2) <sup>1)</sup>	14,67	5,244

<sup>1)</sup>Die Anzahl bei der Berechnung nicht berücksichtigter Laborergebnisse ist in Klammern angegeben.

Positiv ist festzustellen, dass der Empfehlung einer verlängerten Reaktionszeit weitgehend gefolgt wurde. 41 von 73 mitgeteilten Laborergebnissen wurden mit einer Reaktionszeit von mindestens 20 Minuten ermittelt, während im Frühjahr nur 5 von 100 Laborergebnissen unter dieser Voraussetzung bestimmt wurden.

<sup>2</sup> 3-(4,5-Dimethyl-thiazolyl-2)-2,5-diphenyl-tetrazoliumbromid

Die nachstehende Abbildung stellt die Untersuchungsergebnisse in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dar, die zur Abbindung der Freien Schwefligen Säure durch den zugesetzten Aldehyd eingeräumt wurde. Die Abbildung lässt wie die Tabelle 5 erkennen, dass die Streuung der Werte unabhängig von der Reaktionszeit verglichen mit einer nach Horwitz zu erwartenden Vergleichsstandardabweichung von rund 1,5 mg/L hoch ist. Die negative Korrelation der Laborergebnisse zur Reaktionszeit entspricht zwar der fachlichen Erfahrung ist aber infolge der großen Streuung der Laborergebnisse nicht gesichert.



Bei einem Median der dargestellten Reduktonwerte von 14 mg/L, einem Median der Ergebnisse jodometrischer Bestimmungen einschließlich der Reduktone von 44 mg/L und einem Median der Bestimmungsergebnisse mit Methoden, bei denen Reduktone nicht erfasst werden von rund 38 mg/L zeigt sich, dass auch bei der verlängerten Reaktionszeit selbst unter Berücksichtigung eines Restanteiles von 3 – 5 mg/L miterfasster Freier Schweflige Säure im Mittel noch zu hohe Reduktongehalte gefunden wurden.

Unter der Voraussetzung einer exakten Einhaltung der Reaktionszeit und einwandfrei beschaffener Lösungen des verwendeten Aldehyds kommt sowohl als Ursache der großen Streuung als auch der zu hohen Werte eine probenspezifische, schwierige Erkennbarkeit des Endpunktes, insbesondere bei der optischen Endpunktbestimmung durch ein rasches Verschwinden des Umschlages, mit der Folge einer größeren Unsicherheit bei der Festlegung des Endpunktes in Betracht. Deshalb besteht im Interesse einer besseren Vergleich-

barkeit der Ergebnisse die Notwendigkeit einer weiteren Standardisierung unter strikter 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 10 entsprechend knapp 14 % der eingesandten Laborergebnisse um mehr als 50 % vom Median 14,5 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  $\pm 1,51$  mg/L nicht. Der Quotient  $s_L/s_H$  überschreitet dennoch mit knapp 2,8 den Höchstwert 2,0 erheblich und trotz der hohen Anzahl von 63 berücksichtigten Laborergebnissen zeigt der Quotient  $u_M/s_H$  von 0,35 eine eingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes an, sodass **keine gültigen Z-Score** ermittelt werden konnten. Da sie nur informatorische Bedeutung haben, werden die Z-Score in der Tabelle im Abschnitt 5.9.1 ebenso wie in der Tabelle in der Laborergebnismitteilung die Zeile zu diesem Parameter in grauer Schriftfarbe und in der Graphik der Laborergebnismitteilung die Z-Score nicht dargestellt.

#### 4.4.2 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 jedoch **keine gültigen Z-Score** ermittelt werden, da die Standardabweichung der Ergebnisse die Zielstandardabweichung um als das 2,3-fache überstieg und der Quotient  $u_M/s_H$  von 0,56 anzeigt, dass kein zuverlässiger Bezugswert erhalten wurde. Wie die Methodenübersicht im Abschnitt 5.10.5 anzeigt, ist Ursache die sehr große Streuung der mit dem Pararosanilin-Verfahren (LwK 7.3) erhaltenen Laborergebnisse, zu denen sowohl das höchste als auch das niedrigste Laborergebnis in dieser Datengruppe gehörte. Deren Standardabweichung überschreitet den dreifachen Betrag der Zielstandardabweichung.

Das Leistungskriterium (Zielstandardabweichung) wurde für **jodometrisch** bestimmte **Freie Schweflige Säure einschließlich** des Beitrages der **Reduktone** wie üblich nach Horwitz berechnet. Für die Bewertung der Ergebnisse **nach Reduktionabzug** wurde derselbe Wert verwendet und damit die Fehlerfortpflanzung durch die Differenzbildung nicht berücksichtigt.

Zwar ist nach den Regeln der Statistik durch die Differenzbildung unabhängiger Werte eine Zunahme der Streuung (Addition der Varianzen) zu erwarten, die jedoch bei Überprüfungen im Rahmen von Laborvergleichsuntersuchungen nicht zu beobachten war. Es wurden praktisch dieselben Werte wie vor dem Abzug der Reduktone beobachtet. Dies entspricht dem Sachverhalt, dass keine unabhängige Bestimmung der Schwefligen Säure und der Reduk-

tone vorliegt, weil beide Werte in der Regel von derselben Person mit denselben Geräten und Reagenzien sowie einheitlicher Endpunktbestimmung ermittelt werden.

Die Berechnung der Zielstandardabweichung nach Horwitz auf der Basis des nach Abzug der Reduktone stets niedrigeren Median der Werte widerspricht der allgemeinen praktischen Erfahrung, nach der bei der Differenzbildung aus zwei streuenden Untersuchungsergebnissen keine Abnahme der Streuung beobachtet wird, sofern die Streuung des ersten Wertes nicht durch die Streuung des Gehaltes des Stoffes verursacht wird, dessen Beitrag abgezogen wird. Insbesondere bei geringen Gehalten an Freier Schwefliger Säure ergeben sich nach Abzug von Reduktonwerten in gleicher Größenordnung sehr niedrige Werte der Zielstandardabweichung, die fälschlich den Eindruck einer mangelnden Beherrschung der Bestimmung der Freien Schwefligen Säure entstehen lassen.

Es erscheint daher vernünftig in Übereinstimmung mit den Erfahrungen davon auszugehen, 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 dem so gewählten Leistungskriterium zeigt das Ergebnis sowohl für die Laborergebnisse der **Freien Schwefligen Säure einschließlich** als auch **ausschließlich der Reduktone** die Eignung und Beherrschung der Bestimmungsmethoden und eine **zutreffende Bewertung** durch die **Z-Score** an.

Wegen der mit der Bestimmung der Reduktone verbundenen Probleme wird empfohlen die eigenen Ergebnisse darüber hinaus mit dem Median (37,6 mg/L) der Ergebnisse aller Verfahren, bei denen ein Einfluss der Reduktone nicht gegeben ist, zu vergleichen.

#### 4.4.3 Gesamte Schweflige Säure

Referenzverfahren für die Bestimmung der Gesamten Schwefligen Säure sind die Destillationsverfahren. Trotz des Hinweises im Begleitschreiben, dass eine jodometrische Bestimmung des Parameters nicht empfohlen wird, wurden nur 29 Laborergebnisse nach Destillationsverfahren und weitere 8 Laborergebnisse nach photometrischen, Reduktone nicht erfassenden Verfahren gegenüber 45 Ergebnissen jodometrischer Bestimmung mitgeteilt, davon 4 entgegen der Vorgabe nach Abzug der Reduktone.

Ungeachtet der im Einzelfalle angewendeten Bestimmungsmethode wurden alle Ergebnisse der Bestimmung der **Gesamten Schweflige Säure** zunächst 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. Die ausgewiesenen **Z-Score** sind als **gültige Bewertung** der Laborleistung zu betrachten.

Für die beiden zusätzlich ausgewerteten Varianten der **jodometrischen** Bestimmung dieses Parameters wurde die Vergleichsstandardabweichung des Referenzverfahrens durch die Standardabweichung der Laborergebnisse um mehr als das Doppelte überschritten. Die Beeinträchtigung der Vergleichbarkeit dieser Werte wurde bei Anwesenheit erhöhter Gehalte an Reduktionen unabhängig von der Weinart wiederholt beobachtet und spiegelt damit nicht nur die Schwierigkeit einer reproduzierbaren Bestimmung der Reduktone sondern zeigt zugleich eine grundsätzliche Beeinträchtigung der Präzision der jodometrischen Bestimmung der Schwefligen Säure bei Anwesenheit von Reduktionen an. Unter den gewählten Bewertungsbedingungen werden **keine gültigen Z-Score** erhalten. Daher sind die Daten für diese Varianten in der Graphik der Laborergebnismitteilungen nicht und in der Tabelle wie die Z-Score in den Tabellen der Abschnitte 5.11.2 und 5.11.3 in grauer Schrift dargestellt.

#### 4.5 Fructose

Das in der ersten Zeile zu diesem Parameter in der Tabelle 4 wiedergegebene Gesamtergebnis erscheint bei insgesamt nur zwei ausgeschlossenen Laborergebnissen unauffällig sowie die Zuverlässigkeit des Bezugswertes bei einem Wert des Quotienten  $u_M/s_{Ziel}$  von 0,26 und damit eine **gültige** Bewertung der Laborleistung durch **Z-Score** gegeben. Die Laborergebnismitteilungen wurden daher auf dieser Grundlage (Median von 2,985 g/L) erstellt.

Allerdings ist der Quotient  $s_L/s_{Ziel}$  mit 1,79 deutlich erhöht. Die Graphik der Abweichungen der Laborwerte vom Median zeigt wie die nach Z-Score sortierte Graphik im Abschnitt 5.13, dass nahezu alle mit HPLC erstellten Werte eine positive und umgekehrt nahezu alle enzymatisch erstellten Werte eine negative Abweichung vom Median aller Laborergebnisse aufweisen. Zwischen den robusten Mittelwerten beider Ergebnisgruppen besteht, wie die nach den angegebenen Untersuchungsmethoden gegliederte Tabelle im Abschnitt 5.13.3 ausweist, eine signifikante Differenz von rund 0,3 g/L. Dies bestätigt die bekannte Beobachtung, dass vor allem bei Rotweinen die mit HPLC bestimmten Fructosegehalte, möglicherweise infolge miterfasster Arabinose, systematisch höher liegen als die enzymatisch bestimmten Werte. Dieser Unterschied ist – auch in der Tagesanalytik – vor allem bei geringen Fructosegehalten um etwa 5 g/L im Hinblick auf Höchstwerte für den Gehalt an Gesamter Schwefliger Säure von Bedeutung und kann in einer Laborvergleichsuntersuchung zu einer zu großen Streuung der Laborergebnisse mit der Folge eines unbefriedigenden Gesamtergebnisses führen. Bei den vorliegenden Daten entspricht die Differenz mehr als dem doppelten Betrag der Zielstandardabweichung. Vereinfacht gesagt, fallen gegenüber einer Bewertung mit Bezug auf den Median der mit derselben Methode erhaltenen Laborergebnisse die Z-Score für HPLC-Ergebnisse um mehr als den Betrag eins zu positiv und die Z-Score enzymatischer Laborergebnisse um den Betrag eins zu negativ aus. Dieser Sachverhalt sollte bei einer Bewertung von Z-Score im Betrag zwischen zwei und drei beachtet und in Grenzfällen auf der Grundlage des methodenspezifischen Medianwertes (siehe Tabelle 4 oder die Tabelle der deskriptiv-statistischen Werte im Abschnitt 5.13.2) eine Neuberechnung des Z-Score durchgeführt werden, ehe auf ein analytisch fehlerhaftes Ergebnis geschlossen wird.

#### 4.6 Weinsäure

Wie bereits im Abschnitt 3 bei der Besprechung des Gesamtergebnisses erwähnt, konnten für den Parameter **Weinsäure keine gültigen Z-Score** ermittelt werden. Der Quotient  $s_L/s_{Ziel}$  liegt mit 2,18 eindeutig über dem Höchstwert 2,0 und die Zuverlässigkeit des Bezugswertes ist bei einem Wert des Quotienten  $u_M/s_{Ziel}$  von 0,35 mäßig beeinträchtigt. Eine Prüfung auf Einflüsse der Analysenmethoden zeigt gemäß Abschnitt 5.16.3, dass die robusten Mittelwerte der hauptsächlich eingesetzten Methoden, manuelle sowie automatisierte Photometrie und HPLC mit 1,63 g/L bis 1,74 g/L nahe beieinander liegen. Die robusten Standardabweichungen übersteigen jedoch bei allen drei Bestimmungsverfahren den Betrag, der nach Horwitz für eine geeignete und beherrschte Analysenmethode zu erwarten ist, um mehr als das Doppelte. Während dieser Befund sowohl für die manuellen als auch die automatisierten photometrischen Analysenergebnisse regelmäßig erhalten wird, ist er für die Bestimmung mittels HPLC vor allem bei Rotweinen zu beobachten und vermutlich auf eine Störung der Basislinie durch Gerbstoffe zurückzuführen.

#### 4.7 Gesamte und L-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. Sie wird wiederum zur Bewertung der Laborergebnisse für beide Parameter herangezogen. Die Regressionsfunktion enthält ein konstantes Glied. Das hat zur Folge, dass ein Mindestwert der Zielstandardabweichung von rund  $\pm 0,02$  g/L nicht unterschritten wird, was sich bei dem hier vorliegenden sehr geringen Gehalt an Äpfelsäure für die Bewertung der Laborergebnisse vorteilhaft auswirkt.

##### 4.7.1 Gesamte Äpfelsäure

Das Gesamtergebnis für den Parameter **Gesamte Äpfelsäure** ist mit einem Wert des Quotienten  $s_L/s_{Ziel}$  von 1,6 formal unauffällig. Wegen der geringen Anzahl an 13 berücksichtigten Laborergebnissen ist der Quotient  $u_M/s_{Ziel}$  mit 0,45 jedoch erhöht und zeigt eine beachtliche Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit des Bezugswertes an. Auffällig ist auch die Tatsache, dass 5 der 18 Laborergebnisse, mithin 27,8 %, um mehr als 50 % vom Median abweichen und daher bei der Berechnung der Standardabweichung der Laborergebnisse  $s_L$  unberücksichtigt geblieben sind. Weiterhin hat ein Teilnehmer mitgeteilt, dass seine Bestimmungsgrenze von 0,2 g/L unterschritten wurde. Diese Bestimmungsgrenze erscheint für das angegebene, weit überwiegend eingesetzte Analyseverfahren der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie realistisch. Zusammenfassend liegt bei diesen Gegebenheiten nahe, dass nach den Regeln für die Ausstellung der Laborergebnismittelungen **nur formal eine gültige Bewertung** der Laborleistung durch die **Z-Score** gegeben war. Tatsächlich ist dies jedoch allenfalls **sehr eingeschränkt** der Fall und daher eine besondere Vorsicht bei der Bewertung der Z-Score geboten.

#### 4.7.2 L-Äpfelsäure

Bei der Auswertung, der Laborergebnisse für den Parameter **L-Äpfelsäure** wird nur ein offensichtlich grob fehlerhaftes Laborergebnis ausgeschlossen. Der Quotient  $s_L/s_{Ziel}$  ist mit 1,42 unauffällig und die Zuverlässigkeit des Bezugswertes trotz des geringen Gehaltes gegeben. Obwohl bei höheren Konzentrationen an L-Äpfelsäure häufig erhöhte Quotienten  $s_L/s_{Ziel}$  erhalten werden, erbringen die eingesetzten Varianten der enzymatischen Bestimmungsverfahren danach im Konzentrationsbereich um 0,16 g/L zuverlässige Ergebnisse. Die erhaltenen **Z-Score** sind somit **als uneingeschränkt gültig** anzusehen.

#### 4.8 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.

##### 4.8.1 Acetat

Die Bestimmung des Acetats wurde von 26 Teilnehmern enzymatisch, mit einer Ausnahme automatisiert, und von 8 Teilnehmern hochleistungsflüssigkeitschromatographisch durchgeführt. Vier FTIR-Untersuchungsergebnisse blieben – wie in der Regel – unberücksichtigt. Zusätzlich standen drei mittels 1H-Kernresonanzspektroskopie ermittelten Werte zur Verfügung. Drei Laborergebnisse wichen um mehr als 50 % vom Median aller Laborergebnisse ab und blieben bei der Auswertung nach den Regeln der Laborvergleichsuntersuchung unberücksichtigt. Da keine experimentell ermittelte Zielstandardabweichung verfügbar ist, wurde diese nach Horwitz berechnet. Es ergab sich ein Ausschluss von zwei weiteren Laborergebnissen. Die Laborstandardabweichung überschreitet nach diesem Ausschluss die Zielstandardabweichung um den Faktor 2,0 und die Zuverlässigkeit des Bezugswertes ist bei einem Wert des Quotienten  $u_M/s_{Ziel}$  von 0,37 beeinträchtigt. Die auf dieser Grundlage ermittelten und in den Laborergebnismitteilungen aufgeführten **Z-Score** stellen daher nur eine **eingeschränkt gültige Bewertung der Laborleistung** dar.

Da das Prüfgut in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung<sup>3</sup> eingesetzt worden war, wurde zusätzlich eine Auswertung unter Einbeziehen der in dieser zweiten Laborvergleichsuntersuchung erhaltenen 12 weiteren Laborergebnisse durchgeführt, deren Ergebnisse in den Abschnitten 5.22.1 und 5.22.2 ebenfalls aufgeführt sind. Von den zusätzlichen Laborergebnissen wich eines um mehr als 50 % vom gemeinsamen Median ab und die ursprünglichen Ausschlüsse aus diesem Grund bestätigten sich. Weiterhin blieb eines der zusätzlichen Laborergebnisse wegen eines Z-Score-Betrages über 5 bei der wiederholten Berechnung der statistischen Kennzahlen unberücksichtigt, während eines der ursprünglich aus diesem Grund ausgeschlossenen Ergebnisse bei dieser Wiederholung einen Z-Score von  $-4,8$  erhielt und damit im absoluten Betrag knapp unter der Ausschlussgrenze blieb. Für die zusammengefassten Daten ergab sich nach diesen Ausschlüssen der Quotient  $s_L/s_{Ziel}$  zu  $2,2$  und lag damit über dem oben genannten Wert sowie eindeutig über dem höchstzulässigen Wert  $2,0$  für die Berechnung gültiger Z-Score. Die Zuverlässigkeit des Bezugswertes ist mit  $u_M/s_{Ziel}$  von  $0,35$  ebenfalls beeinträchtigt. Nach zusätzlichem Ausschluss des vorstehend genannten Laborergebnisses verbesserten sich die Quotienten geringfügig auf  $s_L/s_{Ziel} = 2,1$  und  $u_M/s_{Ziel} = 0,33$ . Damit führt auch die erweiterte Datenbasis nicht zu einer sicheren Bewertung der Laborleistung durch die Z-Score sondern – zumindest formal – eher zu einer Ablehnung der Gültigkeit der Z-Score für die Bewertung der Laborleistung.

Die Aufgliederung der Laborergebnisse nach den Untersuchungsmethoden im Abschnitt 5.22.3 zeigt wie die darauf folgenden graphischen Darstellungen, dass die Ergebnisse der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit knapp dem vierfachen Wert der Zielstandardabweichung die größte robuste Standardabweichung aufweisen. Diese große Streuung kann bei der vorliegenden geringen Signalintensität durch unterschiedliche Trennschärfe der eingesetzten Säulen und unterschiedliche Sorgfalt bei der Auswertung der Chromatogramme bedingt sein. Die Arbeitsbedingungen sind bei diesem Verfahren häufig nicht auf die bestmögliche Quantifizierung dieses Parameters optimiert, da ihm bei der Überwachung der malolaktischen Gärung nur der Charakter eines Warnsignals zukommt. Hinweise auf eine systematische Abweichung vom wahren Wert ergeben sich nicht.

Die robuste Standardabweichung der automatisierten enzymatischen Bestimmungen ist etwa doppelt so groß wie die Zielstandardabweichung während dieser Wert für die manuellen enzymatischen Bestimmungen die Zielstandardabweichung unterschreitet. Sowohl bei den manuellen als auch bei den automatisierten enzymatischen Bestimmungen können mit unterschiedlichen Reagentiensätzen unterschiedliche Reaktionsketten eingesetzt werden, was aus den erbetenen Zusatzangaben nicht ablesbar ist, aber zu Unterschieden zwischen den Laborergebnissen beitragen kann. Weiterhin kommt eine unterschiedliche Durchführung der Untersuchungen in Betracht. Bei einem häufig eingesetzten automatisierten Verfahren ist die Kalibrierfunktion nicht linear. Wird dies in Kombination mit einer Optimierung der Arbeitsweise auf den kritischen Wert von  $1 \text{ g/L}$  nicht beachtet, werden im hier vorliegenden Konzentra-

---

<sup>3</sup> Analytik von Wein (2016) Standardparameter, LVU Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen Ute & Ralf Lippold GbR, 79336 Herbolzheim

tionsbereich überhöhte Werte erhalten. Dies kann auch eintreten, wenn nicht beachtet wird, dass die Stabilität der Kalibrierlösungen begrenzt ist. Ältere Kalibrierlösungen führen durch abnehmende Signalwerte zu einem flacheren Verlauf der Kalibrierfunktion und damit erhöhten Werten im Prüfgut.

Darüber hinaus bestehen zwischen den robusten Mittelwerten der nach Methoden gruppierten Laborergebnisse Unterschiede, die das Mehrfache der Zielstandardabweichung betragen. Eine Varianzanalyse zeigt ein signifikantes Ergebnis und belegt damit Unterschiede zwischen den Methodengruppen. Die systematischen Unterschiede zwischen den Methoden führen somit ebenfalls dazu, dass die Gesamtheit der Laborergebnisse trotz der Ausschlüsse zu stark streut. Der Unterschied zwischen den beiden Gruppen enzymatischer Ergebnisse ist statistisch signifikant. Außerdem treten innerhalb beider Gruppen enzymatischer Laborergebnisse Werte auf, die im statistischen Test nach Grubbs als Ausreißer erkennbar sind aber nach den Regeln der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Das wenig befriedigende Gesamtergebnis ist durch die zu großen Streuungen der Laborergebnisse innerhalb und zwischen den Methoden geprägt. Es bestehen demnach derzeit erhebliche analytische Schwierigkeiten bei der Bestimmung dieses Parameters, die der Bearbeitung außerhalb einer Laborvergleichsuntersuchung bedürfen.

### **4.8.2 Flüchtige Säure**

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

Das Ergebnis der Bestimmung der Flüchtigen Säure sollte unter Korrektur des Einflusses der Schwefligen Säure mitgeteilt werden und wurde auf dieser Grundlage bewertet, weil diese Vorgehensweise verbindlicher Bestandteil der Methode OIV-MA-AS313-2 ist, die diesen Parameter definiert. 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.

Der zusätzlichen Tabelle im Datenbereich (Abschnitt 5.23.2) kann entnommen werden, dass die zusätzlichen Angaben erheblich unvollständig waren. Nur zu 18 von 37 Ergebnissen von Destillationsverfahren erfolgte eine Angabe zur Wiederfindung, darunter waren in drei Fällen die weiteren erbetenen Angaben unvollständig. Umgekehrt fehlte zu 5 Ergebnissen mit Angaben zur Ergebniskorrektur die Mitteilung der Wiederfindung. Schließlich erfolgten die An-

gaben 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 37 Laborergebnissen wurde entgegen den Vorgaben bei 8 Laborergebnissen der Einfluss der Schwefligen Säure nicht berücksichtigt und bei 2 Laborergebnissen – nach dem Ergebniswert erfolglos – versucht, diesen durch Zusatz von Oxydationsmittel auszuschließen. Die verbleibenden 27, unter Einhalten der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen erstellten Laborergebnisse wurden entsprechend den Ergebnissen der gemeinschaftlichen Untersuchungen der Verbandsmitglieder wegen des unter 0,45 g/L liegenden Medianwertes von 0,367 g/L auf der Basis der Vergleichsstandardabweichung des Referenzverfahrens von  $\pm 0,029$  g/L als Zielstandardabweichung bewertet. Kein Laborergebnis war auszuschließen. Es ergab sich eine Standardabweichung  $s_L$  von  $\pm 0,040$  g/L, ein Quotient  $s_L/s_{Ziel}$  von 1,3 und ein Quotient  $u_M/s_{Ziel}$  von 0,27. Die **Z-Score** sind somit **uneingeschränkt gültig**.

#### 4.9 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 26 Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung eingesandt. Ein Teilnehmer sandte überwiegend mittels des FTIR-Verfahrens erhaltene Ergebnisse ein. Von wenigen Teilnehmern wurden auch einzelne FTIR-Ergebnisse als Bestandteil der mit herkömmlichen Verfahren erstellten Ergebnisreihen mitgeteilt, ohne eine eigenständige FTIR-Ergebnisreihe zu übermitteln. Außerdem war der Umfang der in den FTIR-Befunden mitgeteilten Parameterliste nach der Entscheidung des einzelnen Labors unterschiedlich. Daher schwankt die Gesamtzahl der FTIR-Untersuchungsergebnisse zwischen den Parametern.

Zu Beginn des Abschnitts 3 wurde begründet, warum alle FTIR-Ergebnisse bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung insoweit unberücksichtigt blieben, als sie nicht zur Ermittlung des Bezugswertes und der Laborstandardabweichung sowie der darauf 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. Der Wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung hat für diese Parameter Zielstandardabweichungen ( $s_{ij}$ ) empfohlen, die den bei der FTIR-Untersuchung möglichen Matrixeinfluss berücksichtigen. Sie wurden mit Ausnahme des Parameters Gesamtextrakt zur Bewertung der Laborergebnisse verwendet. Eine Tabelle dieser Zielstan-

dardabweichungen ist veröffentlicht<sup>4</sup>. Für den Parameter Gesamtextrakt ist die zur Bewertung der Untersuchungsmethoden mit herkömmlichen Methoden verwendete Zielstandardabweichung größer als die Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung. Daher wurde dieser 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, Freie und Gesamte Schweflige Säure sowie Acetat wurden mit der Zielstandardabweichung für 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. 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 ( $s_U$ ) für alle genannten Parameter gegeben. Die **Z-Score** stellen daher eine **gültige Bewertung** der Laborleistung dar.

Die Abweichungen der FTIR-Laborergebnisse vom Median der herkömmlichen Untersuchungsergebnisse und die wie beschrieben berechneten Z-Score sind in den Ergebnistabellen des Abschnittes 5 aufgeführt aber in der Regel in den Graphiken nicht dargestellt. Die Teilnahmebescheinigungen für die Laboratorien stellen das mittels FTIR-Verfahren im Vergleich zum Median der Ergebnisse herkömmlicher Analytik und in der Regel mit der Zielstandardabweichung ( $s_U$ ) als Leistungskriterium bewertete Laborergebnis dar.

Neben dem Vergleich der FTIR-Untersuchungsergebnisse mit den Ergebnissen der herkömmlichen Methoden ist der Vergleich dieser Ergebnisse untereinander von Interesse.

Die Tabelle 6 gibt analog zur Tabelle 4 die deskriptiv-statistischen Ergebnisse für die von den Labors eingesandten, mit deren Produktkalibrierungen erhaltenen FTIR-Messergebnisse wieder. Nicht berücksichtigt sind die Ergebnisse für Gesamte Äpfelsäure, weil deren Konzentration unterhalb der unteren Anwendungsgrenze des FTIR-Verfahrens lag. Als experimentelle Zielstandardabweichung ( $s_{\text{exp FTIR}}$ ) wird in dieser Tabelle 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 ( $s_U$ ) mit der die FTIR-Laborergebnisse beim Vergleich mit den Ergeb-

---

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

## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

nissen herkömmlicher Untersuchungsverfahren bewertet werden. Die Quotienten  $s_L/s_{\text{expFTIR}}$  zeigen, inwieweit die mit dieser Methode erzielbare Vergleichbarkeit von FTIR-Ergebnissen erreicht wurde. Darüber hinaus ermöglicht die Standardabweichung  $s_{\text{expFTIR}}$  wegen ihres gegenüber der Standardabweichung  $s_U$  geringeren Betrages die empfindlichere Erkennung von Unterschieden zwischen den Ergebnissen mit verschiedenen FTIR-Geräten und vor allem die Abschätzung der Matrixempfindlichkeit von Kalibrierungen. Mit den Daten der Tabelle 6 kann jeder Teilnehmer selbst die Z-Score für den Vergleich von FTIR-Ergebnissen untereinander errechnen. Diese Z-Score sind daher weder in den Tabellen des Abschnittes 5 noch in den Laborergebnismitteilungen ausgewiesen. Die Streuung dieser Messergebnisse wird neben dem Pflegezustand der Geräte von den unterschiedlichen, eingesetzten Produktkalibrierungen und den ggf. durchgeführten Slope-Interzept-Korrekturen geprägt.

**Tabelle 6: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen (Produktkalibrierungen der Teilnehmer)**

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimum	Mittelwert	Median	Maximum
Relative Dichte 20 °C/20 °C	26	26	0,9940	0,99440	0,99438	0,9949
Vorhandener Alkohol (g/L)	27	27	92,70	94,733	94,700	96,86
Gesamtextrakt (g/L)	11	9	25,6	26,76	26,80	27,8
Vergärbare Zucker (g/L)	27	26	4,70	6,208	6,200	7,50
Gesamtsäure (g/L)	27	27	4,10	4,432	4,470	4,70
Glucose (g/L)	24 (1)	23	2,10	3,244	3,290	4,20
Fructose (g/L)	25	23	2,39	2,989	3,030	3,80
Glycerin (g/L)	23	23	5,60	6,358	6,290	7,60
pH-Wert	26	24	3,43	3,524	3,520	3,60
Weinsäure (g/L)	25	24	1,50	1,947	1,915	2,50
Gesamte Milchsäure (g/L)	26	23	1,90	2,223	2,260	2,56
Flüchtige Säure (g/L)	21 (2)	21	0,290	0,4290	0,4300	0,640
- zMax =  4,5	20 (3)	20	0,290	0,4185	0,4155	0,550

Parameter	Labor-Stdabw. $s_L$	Labor-Stdfehler $u_M$	Zielstdabw. $s_{\text{Horw.}}$	Zielstdabw. $s_{\text{exp FTIR}}$	Quotienten $s_L/s_{\text{Horw.}}$	Quotienten $s_L/s_{\text{exp FTIR}}$	Quotienten $u_M/s_{\text{exp FTIR}}$
Relative Dichte 20 °C/20 °C	0,000231	0,000045		0,000146		1,58	0,31
Vorhandene Alkohol (g/L)	0,932	0,179	2,701	0,739	0,35	1,26	0,24
Gesamtextrakt (g/L)	0,573	0,191	0,924	0,415	0,62	1,38	0,46
Vergärbare Zucker (g/L)	0,672	0,132	0,267	0,354	2,52	1,90	0,37
Gesamtsäure (g/L)	0,147	0,028	0,202	0,0816	0,73	1,80	0,35
Glucose (g/L)	0,540	0,113	0,156	0,288	3,47	1,88	0,39
Fructose (g/L)	0,479	0,100	0,145	0,220	3,30	2,18	0,45
Glycerin (g/L)	0,489	0,102	0,270	0,265	1,81	1,84	0,38
pH-Wert	0,0385	0,0079		0,0188		2,05	0,42
Weinsäure (g/L)	0,270	0,055	0,098	0,132	2,75	2,04	0,42
Gesamte Milchsäure (g/L)	0,198	0,041	0,113	0,0805	1,75	2,46	0,51
Flüchtige Säure (g/L)	0,0940	0,0205	0,0276	0,0427	3,40	2,20	0,48
- zMax =  4,5	0,0827	0,0185	0,0268	0,0427	3,08	1,94	0,43

Betrachtet man zur Bewertung dieses Gesamtergebnisses zunächst die Anzahl bzw. den Anteil auszuschließender Laborergebnisse, so zeigt die Tabelle 6, dass bei drei von 12 Parametern auf der Basis der erreichbaren Vergleichsstreuung, – hier als "Zielstdabw  $s_{\text{expFTIR}}$ " bezeichnet – mit über 10 % ein erhöhter Anteil an Laborergebnissen ausgeschlossen wird. Der Höchstwert von 22,2 % wird jedoch nicht erreicht. Ein Vergleich der in dieser Laborvergleichsuntersuchung gefundenen Standardabweichung der Laborergebnisse (Spalte "Labor-Stdabw.  $s_L$ ") der Tabelle 6 mit den Vergleichsstandardabweichungen (Spalte "Zielstdabw.  $s_{\text{expFTIR}}$ "), die in die FTIR-Methode prüfenden Ringversuchen erhalten wurden, zeigt wie an den Daten in der Spalte "Quotient  $s_L/s_{\text{expFTIR}}$ " ablesbar ist, dass der Wert 1,5 nur bei den Pa-

## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

Parameter Vorhandener Alkohol und Gesamtextrakt eingehalten wird. Bei 5 von 12 Parametern liegt der Quotient über dem Höchstwert von 2,0. Bei dem Parameter Flüchtige Säure wird der Höchstwert formal eingehalten, wenn ein extremes Laborergebnis, dessen Z-Score nur knapp unter der Grenze 5 liegt zusätzlich ausgeschlossen wird. Insgesamt zeigen diese Befunde, dass bei den FTIR-Untersuchungen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens nicht erreicht wurde. 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  $u_M/s_{exp FTIR}$ " bei erhöhten Quotienten "Quotient  $s_L/s_{exp FTIR}$ " auch eine eingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes (Mittelwert/Median) anzeigen.

17 Teilnehmer haben außer ihren FTIR-Messergebnissen auch die spektralen Rohdaten (CSV-Dateien) eingesandt. Werden diese mit der alle hier betrachteten Parameter umfassenden, empfohlenen Produktkalibrierung AP\_2011e ausgewertet, ergibt sich, wie Tabelle 7 zeigt, ein deutlich anderes Bild. Die Berechnungen wurden mit der Produktkalibrierung AP\_2011e im Originalzustand, d.h. ohne Anpassung an die speziellen Eigenschaften einzelner Geräte und Probenkollektive durchgeführt.

**Tabelle 7: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen (Produktkalibrierung AP\_2011)**

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimum	Mittelwert	Median	Maximum
Relative Dichte 20 °C/20 °C	17	17	0,9942	0,99455	0,99452	0,9951
Vorhandener Alkohol (g/L)	17	17	93,67	95,424	95,589	97,04
Gesamtextrakt (g/L)	17	17	26,7	27,08	27,02	27,7
Vergärbare Zucker (g/L)	17	17	6,59	7,043	6,899	7,66
Gesamtsäure (g/L)	17	17	4,39	4,541	4,542	4,72
Glucose (g/L)	17	17	2,81	3,644	3,575	4,93
Fructose (g/L)	17	17	1,86	2,297	2,361	2,58
Glycerin (g/L)	17	17	5,50	6,128	6,108	6,70
pH-Wert	17	17	3,51	3,537	3,533	3,56
Weinsäure (g/L)	17	17	1,75	1,914	1,904	2,12
Gesamte Milchsäure (g/L)	17	17	1,86	2,046	2,046	2,21
Flüchtige Säure (g/L)	17	17	0,405	0,4807	0,4799	0,589

Parameter	Labor-Stdabw. $s_L$	Labor-Stdfehler $u_M$	Zielstdabw. $s_{Horw.}$	Zielstdabw. $s_{exp FTIR}$	$s_L/s_{Horw.}$	Quotienten $s_L/s_{exp FTIR}$	$u_M/s_{exp FTIR}$
Relative Dichte 20 °C/20 °C	0,000229	0,000056		0,000146		1,57	0,38
Vorhandene Alkohol (g/L)	0,910	0,221	2,722	0,739	0,33	1,23	0,30
Gesamtextrakt (g/L)	0,322	0,078	0,931	0,415	0,35	0,77	0,19
Vergärbare Zucker (g/L)	0,313	0,076	0,292	0,354	1,07	0,88	0,21
Gesamtsäure (g/L)	0,0854	0,0207	0,205	0,0816	0,42	1,05	0,25
Glucose (g/L)	0,553	0,134	0,167	0,288	3,31	1,92	0,47
Fructose (g/L)	0,202	0,049	0,117	0,220	1,73	0,92	0,22
Glycerin (g/L)	0,315	0,076	0,263	0,265	1,20	1,19	0,29
pH-Wert	0,0170	0,0041		0,0188		0,90	0,22
Weinsäure (g/L)	0,0953	0,0231	0,0978	0,132	0,97	0,72	0,18
Gesamte Milchsäure (g/L)	0,102	0,025	0,104	0,0805	0,98	1,27	0,31
Flüchtige Säure (g/L)	0,0511	0,0124	0,0303	0,0427	1,69	1,20	0,29

Keines der Messergebnisse muss als Ausreißer mit mehr als 50 % Abweichung vom Median oder wegen der Überschreitung des Z-Score-Betrages 5,0 ausgeschlossen werden. Mit nur zwei Ausnahmen (Relative Dichte und Glucose) liegt der Quotient  $s_L/s_{expFTIR}$  unter 1,5 und trotz der geringeren Ergebnisanzahl ist mit Ausnahme der genannten Parameter die Zuverlässigkeit des Bezugswertes bei Werten des Quotienten  $u_M/s_{expFTIR}$  bis zu 0,3 gegeben. Dies belegt, dass die im methodenprüfenden Ringversuch ermittelten Vergleichsstandardabweichungen

chungen und damit eine befriedigende Vergleichbarkeit der FTIR-Ergebnisse erreicht werden können. Unter der Voraussetzung einer sachgerechten Wartung und Pflege der FTIR-Geräte ist eine wesentliche Ursache der unbefriedigenden Vergleichbarkeit der FTIR-Ergebnisse vor allem der Einsatz verschiedener Produktkalibrierungen mit sehr unterschiedlicher Empfindlichkeit gegenüber den Matrixveränderungen am Prüfgut. Eine weitere Ursache ist nach der Erfahrung bei anderen Laborvergleichsuntersuchungen eine unterlassene bzw. mit Mängeln behaftete Slope-Interzept-Korrekturen.

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 Standardwerte der Matrixeffekte berücksichtigende Zielstandardabweichung erhalten wird. Diese Daten sind für die von den Labors mitgeteilten Ergebnisse in Tabelle 8 zusammengestellt.

**Tabelle 8: Vergleich der Mediane der FTIR-Untersuchung mit den Produktkalibrierungen der Teilnehmer und der herkömmlichen Verfahren**

Parameter [Einheit]	Median FTIR	Median herk. Verf.	Abweichung	ZielStdAbw	Z-Score
Relative Dichte 20°C/20°C	0,99438	0,99431	0,000067	0,000190	0,35
Vorhandener Alkohol [g/L]	94,700	95,150	-0,450	0,886	-0,51
Gesamtextrakt [g/L]	26,900	26,400	0,500	0,594	0,84
Vergärbare Zucker (red.) [g/L]	6,200	5,755	0,445	0,584	0,76
Gesamtsäure [g/L]	4,500	4,355	0,145	0,145	1,00
Glucose [g/L]	3,260	2,700	0,560	0,408	1,37
Fructose [g/L]	2,950	2,985	-0,035	0,330	-0,11
Glycerin [g/L]	6,290	6,180	0,110	0,348	0,32
pH-Wert	3,520	3,540	-0,020	0,049	-0,41
Weinsäure [g/L]	1,930	1,740	0,190	0,227	0,84
Gesamte Milchsäure [g/L]	2,280	2,504	-0,224	0,209	-1,07
Flüchtige Säure [g/L]	0,430	0,367	0,063	0,089	0,71
Freie Schweflige Säure [mg/L]	38,00	37,60	0,40	3,485	0,11
Ges. Schweflige Säure [mg/L]	72,00	79,00	-7,00	5,357	-1,31

Die absoluten Werte der Z-Score betragen bei 11 der 14 Parameter bis zu 1,0. Sie zeigen damit an, dass 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. Die Z-Score für Glucose, Gesamte Milchsäure und Gesamte Schweflige Säure sind nur mäßig erhöht. Bei letzterem Parameter ist zu berücksichtigen, dass nur drei FTIR-Ergebnisse vorliegen und der methodenprüfende Ringversuch lediglich die Einhaltung des hier höheren Wertes  $\pm 6,548$  mg/L der Vergleichsstandardabweichung nach Horwitz belegt hat. Damit eignen sich die Z-Score der Untersuchungsergebnisse für die meisten Parameter zur Prüfung auf die Eignung und Pflege der eingesetzten Kalibrierung. Bei den übrigen Parametern weisen die hohen Z-Score darauf hin, dass bei den vorherrschend eingesetzten Parameterkalibrierungen, die diesen Befund prägen, Matrixeffekte wirksam wurden, die bei der Bewertung der Laborergebnisse zu beachten sind.

## 5 Ergebnisse zu den einzelnen Parametern

### 5.1 Darstellung der analytischen Ergebnisse

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

#### 5.1.1 Aufbau der Laborergebnistabelle

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

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

#### 5.1.2 Aufbau der Tabellen der deskriptiven Ergebnisse

Titelzeile:	Ergebnisse für [den bestimmten Analysenparameter];	alle Daten;	ber. Daten
Zeile 1	Anzahl der Laboratorien, die diesen Parameter bearbeitet haben		
Zeile 2:	Minimum: kleinster mitgeteilter Ergebniswert		
Zeile 3:	Mittelwert aus allen gültigen Ergebniswerten		
Zeile 4:	Median aller gültigen Ergebniswerte		
Zeile 5:	Maximum: größter mitgeteilter Ergebniswert		
Zeile 6:	Standardabweichung aus allen gültigen Laborergebniswerten ( $s_L$ )		
Zeile 7:	Standardfehler des Mittelwertes (einfache Unsicherheit) der gültigen Laborergebniswerte ( $u_M$ )		
Zeile 8:	Zielstandardabweichung: berechnet nach Horwitz ( $s_H$ )		
Zeile 9:	Zielstandardabweichung: experimentelle Vergleichsstandardabweichung ( $s_{exp\ herk.}$ )		
Zeile 10:	Zielstandardabweichung: experimentelle Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung für Ergebnisse des FTIR-Verfahrens ( $s_{\bar{U}\ FTIR}$ )		
Zeile 11	Horrat-Wert ( $s_L/s_H$ ): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 8		
Zeile 12	Quotient ( $s_L/s_{exp\ herk.}$ ): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 9		
Zeile 13	Quotient ( $s_L/s_{\bar{U}\ FTIR}$ ): 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 ( $u_M/s_{exp\ herk.}$ ): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 9		
Zeile 16	Quotient ( $u_M/s_{\bar{U}\ FTIR}$ ): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 10		

Die Tabelle der Angaben zu den Analyseverfahren verbindet einen Überblick über die zur Bestimmung des jeweiligen Parameters eingesetzten Analyseverfahren und die Häufigkeit

ihrer Anwendung mit einer orientierenden Information über eventuell verfahrensbedingte Ergebnisunterschiede und Ergebnisstreuungen. Hierzu dient eine Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung nach robusten statistischen Methoden, wodurch der Einfluss einzelner stärker abweichende Laborergebnisse vermindert wird.

### 5.1.3 Aufbau der Tabelle der Angaben zu den Analyseverfahren

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

### 5.1.4 Aufbau der Graphiken

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

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

Bei der zweiten Graphik wurden die aufsteigend sortierten Z-Score-Werte der Labors dargestellt. Der Wert „-1“ bedeutet, dass das Labor ein Ergebnis gemeldet hat, welches genau um die Zielstandardabweichung niedriger als der Median ist. Die bei absoluten Z-Werten von 2 bzw. 3 eingetragenen Linien kennzeichnen dieselben Bewertungsbereiche wie in der ersten Graphik. Die Skala zur Darstellung 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 8.1	0,99441	0,000100	0,76	
2	LwK 8.1	0,99394	-0,000370	-2,80	
3	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
4	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
5	LwK 8.4	0,99436	0,000050	0,38	
6	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
7	LwK 8.4	0,99431	0,000000	0,00	
8	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
9	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
10	LwK 8.1	0,99439	0,000080	0,61	
11	LwK 8.4	0,99431	0,000000	0,00	
12	LwK 8.4	0,99431	0,000000	0,00	
13	LwK 8.4	0,99423	-0,000080	-0,61	
14	LwK 8.4	0,99420	-0,000110	-0,83	
15	LwK 8.4	0,99429	-0,000020	-0,15	
16	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
17	LwK 8.1	0,99430	-0,000010	-0,08	
18	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
19	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
20	LwK 8.4	0,99480	0,000490	3,71	
21	LwK 8.4	0,99450	0,000190	1,44	
22	LwK 8.4	0,99442	0,000107	0,81	
23	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
24	LwK 8.4	0,99433	0,000020	0,15	
25	LwK 8.4	0,99450	0,000190	1,44	
26	LwK 8.4	0,99435	0,000045	0,34	
27	LwK 8.4	0,99435	0,000040	0,30	
28	LwK 8.4	0,99429	-0,000020	-0,15	
29	LwK 8.4	0,99427	-0,000040	-0,30	
31	LwK 8.4	0,99434	0,000030	0,23	
32	LwK 8.4	0,99435	0,000040	0,30	
33	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
34	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
35	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
36	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
37	LwK 8.4	0,99434	0,000030	0,23	
38	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
39	LwK 8.4	0,99428	-0,000030	-0,23	
40	LwK 8.4	0,99431	0,000000	0,00	
41	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
42	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
43	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
44	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
45	LwK 8.4	0,99443	0,000120	0,91	
46	LwK 8.4	0,99436	0,000050	0,38	
47	LwK 8.4	0,99435	0,000040	0,30	
48	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
49	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
50	LwK 8.4	0,99432	0,000010	0,08	
51	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
52	LwK 8.4	0,99427	-0,000040	-0,30	
53	LwK 8.4	0,99454	0,000230	1,74	
54	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
55	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
56	LwK 8.4	0,99432	0,000010	0,08	
57	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
58	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
59	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
60	LwK 8.4	0,99425	-0,000060	-0,45	

**Fortsetzung Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
61	LwK 8.1	0,99410	-0,000210	-1,59	
62	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
63	LwK 8.4	0,99429	-0,000020	-0,15	
64	LwK 8.4	0,99428	-0,000030	-0,23	
65	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
66	LwK 8.4	0,99440	0,000090	0,68	
67	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
68	LwK 8.4	0,99426	-0,000050	-0,38	
70	LwK 8.4	0,99434	0,000030	0,23	
71	LwK 8.4	0,99432	0,000010	0,08	
72	LwK 8.4	0,99264	-0,001675	-12,69	(**)
73	LwK 8.1	0,99420	-0,000110	-0,83	
75	LwK 8.4	0,99410	-0,000210	-1,59	
76	LwK 8.4	0,99431	0,000000	0,00	
77	LwK 8.1	0,99420	-0,000110	-0,83	
78	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
79	LwK 8.4	0,99430	-0,000010	-0,08	
80	LwK 8.4	0,99265	-0,001660	-12,58	(**)
104	FTIR	0,99447	0,000160	0,84	
108	FTIR	0,99450	0,000190	1,00	
111	FTIR	0,99470	0,000390	2,05	
112	FTIR	0,99450	0,000190	1,00	
116	FTIR	0,99470	0,000390	2,05	
118	FTIR	0,99450	0,000190	1,00	
121	FTIR	0,99480	0,000490	2,58	
124	FTIR	0,99437	0,000060	0,32	
126	FTIR	0,99421	-0,000100	-0,53	
128	FTIR	0,99400	-0,000310	-1,63	
130	FTIR	0,99440	0,000090	0,47	
132	FTIR	0,99410	-0,000210	-1,11	
135	FTIR	0,99420	-0,000110	-0,58	
137	FTIR	0,99490	0,000590	3,11	
138	FTIR	0,99435	0,000040	0,21	
139	FTIR	0,99454	0,000230	1,21	
144	FTIR	0,99414	-0,000170	-0,89	
146	FTIR	0,99430	-0,000010	-0,05	
154	FTIR	0,99430	-0,000010	-0,05	
155	FTIR	0,99420	-0,000110	-0,58	
157	FTIR	0,99450	0,000190	1,00	
160	FTIR	0,99406	-0,000250	-1,32	
169	FTIR	0,99438	0,000073	0,39	
170	FTIR	0,99430	-0,000010	-0,05	
171	FTIR	0,99431	0,000000	0,00	
180	FTIR	0,99470	0,000390	2,05	

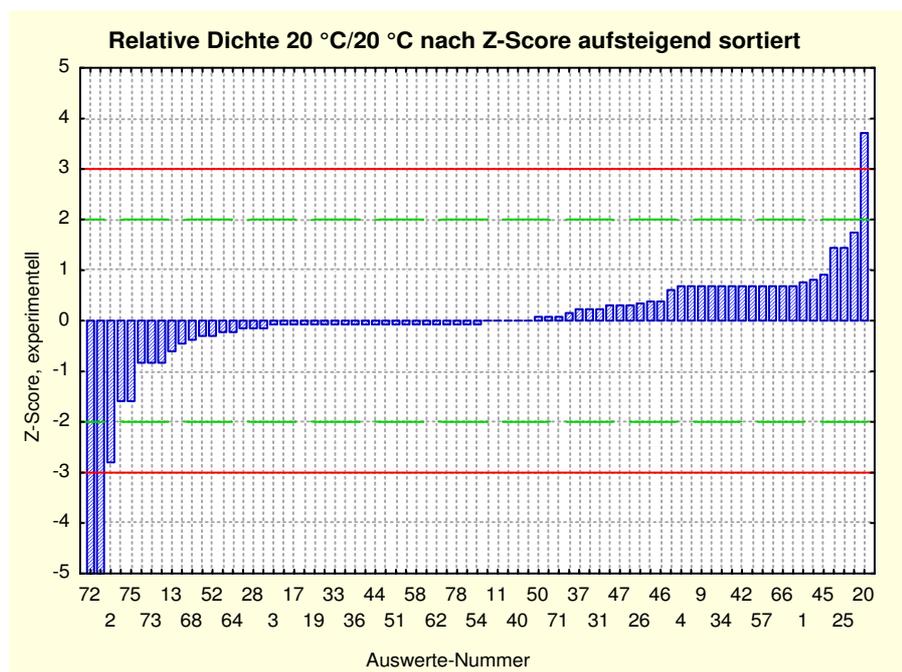
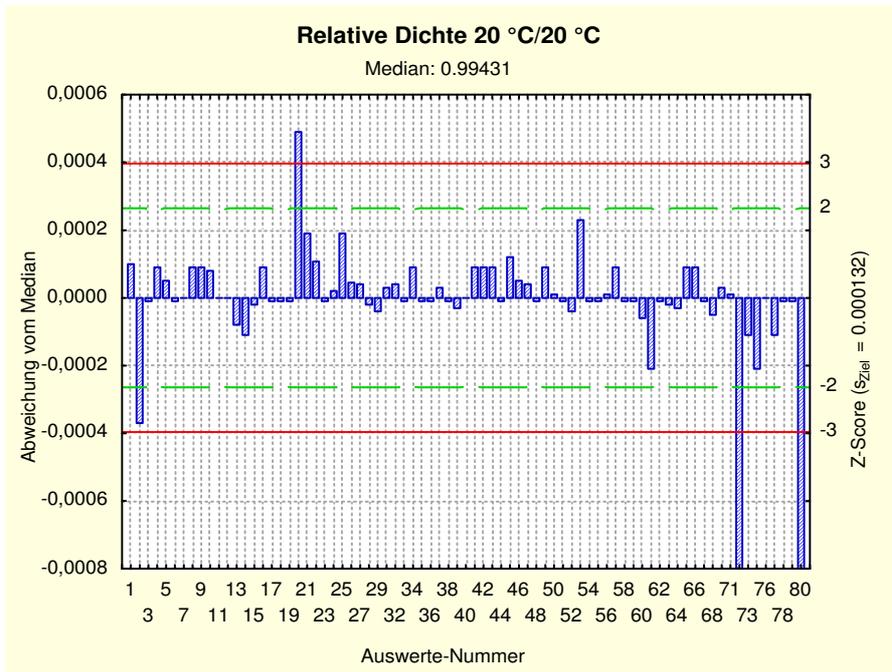
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{\text{FTIR}}$  berechnet. Mit (\*\*) gekennzeichnete herkömmliche Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

**5.2.2 Methodenübersicht**

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 8.1	Pyknometrische Methode; OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2A	7	0,99422	0,000188
LwK 8.4	Bestimmung mit dem Biegeschwinger	70	0,99433	0,000058
	herkömmliche Verfahren	77	0,99432	0,000063
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	0,99439	0,000244

### 5.2.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Relative Dichte 20°C/20°C	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	77	75
Minimalwert	0,99264	0,99394
Mittelwert	0,994283	0,994327
Median	0,994300	0,994310
Maximalwert	0,99480	0,99480
Standardabweichung (s <sub>L</sub> )	0,000288	0,000103
Standardfehler des Mittelwertes (u <sub>M</sub> )	0,000033	0,000012
Zielstandardabweichung, experimentell (s <sub>exp</sub> )	0,000132	0,000132
Zielstandardabweichung, experimentell (s <sub>FTIR</sub> )	0,000190	0,000190
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>exp</sub> )	2,18	0,78
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>FTIR</sub> )	1,52	0,54
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>exp</sub> )	0,25	0,09
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>FTIR</sub> )	0,17	0,06



## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

### 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 reduktom.)	100,30	2,285	0,82	2,15	
2	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	95,10	-2,915	-1,05	-2,74	
3	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,06	0,045	0,02	0,04	
4	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	95,30	-2,715	-0,98	-2,55	
5	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,30	-0,715	-0,26	-0,67	
6	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	98,50	0,482	0,17	0,45	
7	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	96,75	-1,265	-0,45	-1,19	
8	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	98,20	0,185	0,07	0,17	
9	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,20	0,185	0,07	0,17	
10	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	95,88	-2,135	-0,77	-2,01	
11	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,10	0,085	0,03	0,08	
12	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,50	-0,515	-0,19	-0,48	
13	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,70	0,685	0,25	0,64	
14	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,50	0,485	0,17	0,46	
15	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	98,50	0,485	0,17	0,46	
16	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,67	-0,345	-0,12	-0,32	
17	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,50	0,485	0,17	0,46	
18	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,00	-0,015	-0,01	-0,01	
19	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	98,92	0,905	0,33	0,85	
20	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	6,20	-91,815	-33,02	-86,37	(*)
21	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	99,40	1,385	0,50	1,30	
22	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,90	0,885	0,32	0,83	
23	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	99,30	1,285	0,46	1,21	
25	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,40	-0,615	-0,22	-0,58	
26	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,10	-0,915	-0,33	-0,86	
27	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,20	0,185	0,07	0,17	
28	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,59	-0,425	-0,15	-0,40	
29	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,40	-0,615	-0,22	-0,58	
31	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,07	0,055	0,02	0,05	
32	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,10	0,085	0,03	0,08	
34	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,60	0,585	0,21	0,55	
35	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,84	-0,175	-0,06	-0,16	
36	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,02	-0,995	-0,36	-0,94	
37	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	98,20	0,185	0,07	0,17	
38	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	99,30	1,285	0,46	1,21	
39	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,10	-0,915	-0,33	-0,86	
40	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,10	0,085	0,03	0,08	
41	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,00	-0,015	-0,01	-0,01	
42	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,40	-0,615	-0,22	-0,58	
43	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,40	0,385	0,14	0,36	
44	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,00	-1,015	-0,37	-0,95	
45	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,20	0,185	0,07	0,17	
46	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	98,03	0,015	0,01	0,01	
47	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,70	-0,315	-0,11	-0,30	
48	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,50	0,485	0,17	0,46	
49	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	96,80	-1,215	-0,44	-1,14	
50	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,60	0,585	0,21	0,55	
51	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,90	-0,115	-0,04	-0,11	
52	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,30	0,285	0,10	0,27	
53	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	99,95	1,935	0,70	1,82	
54	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	97,80	-0,215	-0,08	-0,20	
55	LwK 1.1 (Zucker FTIR)	97,42	-0,595	-0,21	-0,56	
56	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,80	-0,215	-0,08	-0,20	
57	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,40	0,385	0,14	0,36	
58	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	97,50	-0,515	-0,19	-0,48	
59	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,80	-0,215	-0,08	-0,20	
60	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,37	0,355	0,13	0,33	
61	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,90	-0,115	-0,04	-0,11	
62	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,52	-0,495	-0,18	-0,47	

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

**Fortsetzung Laborergebnisse**

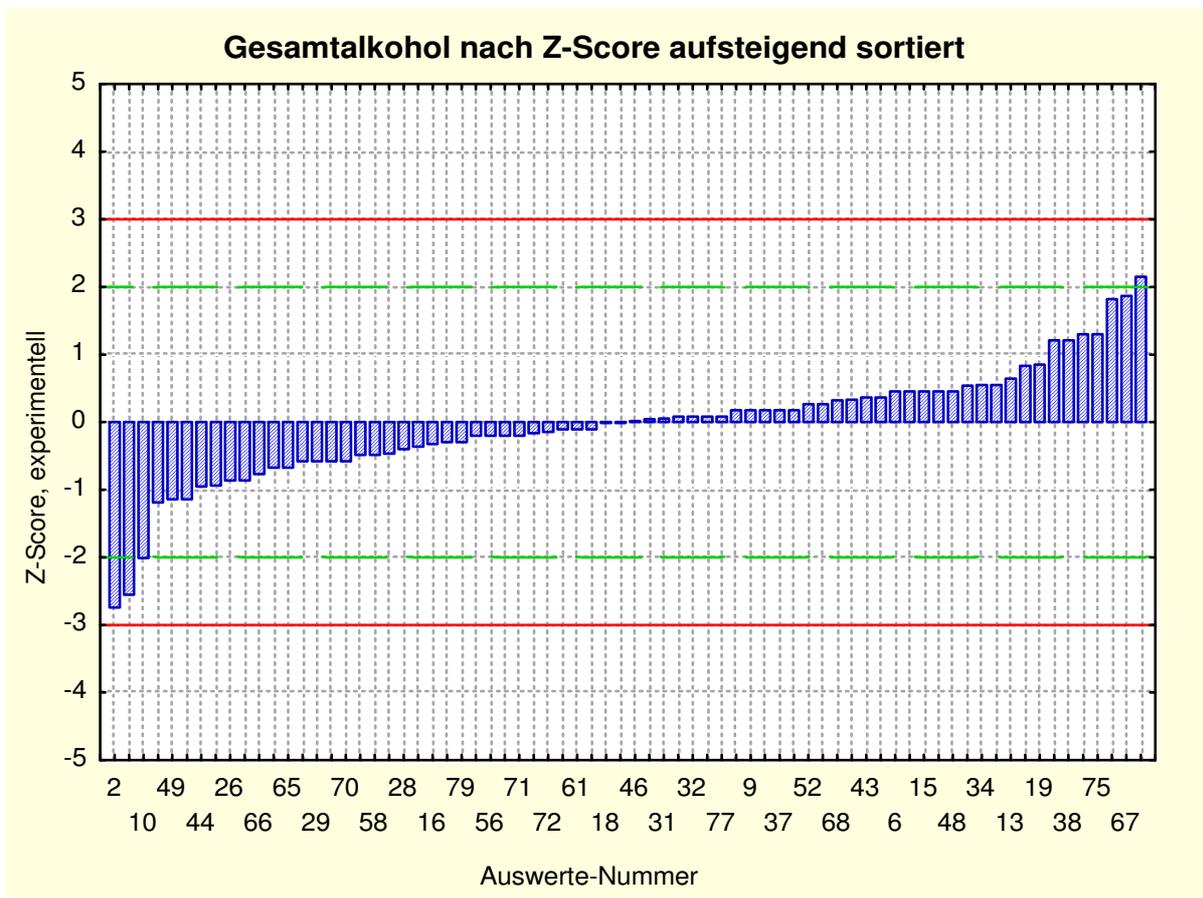
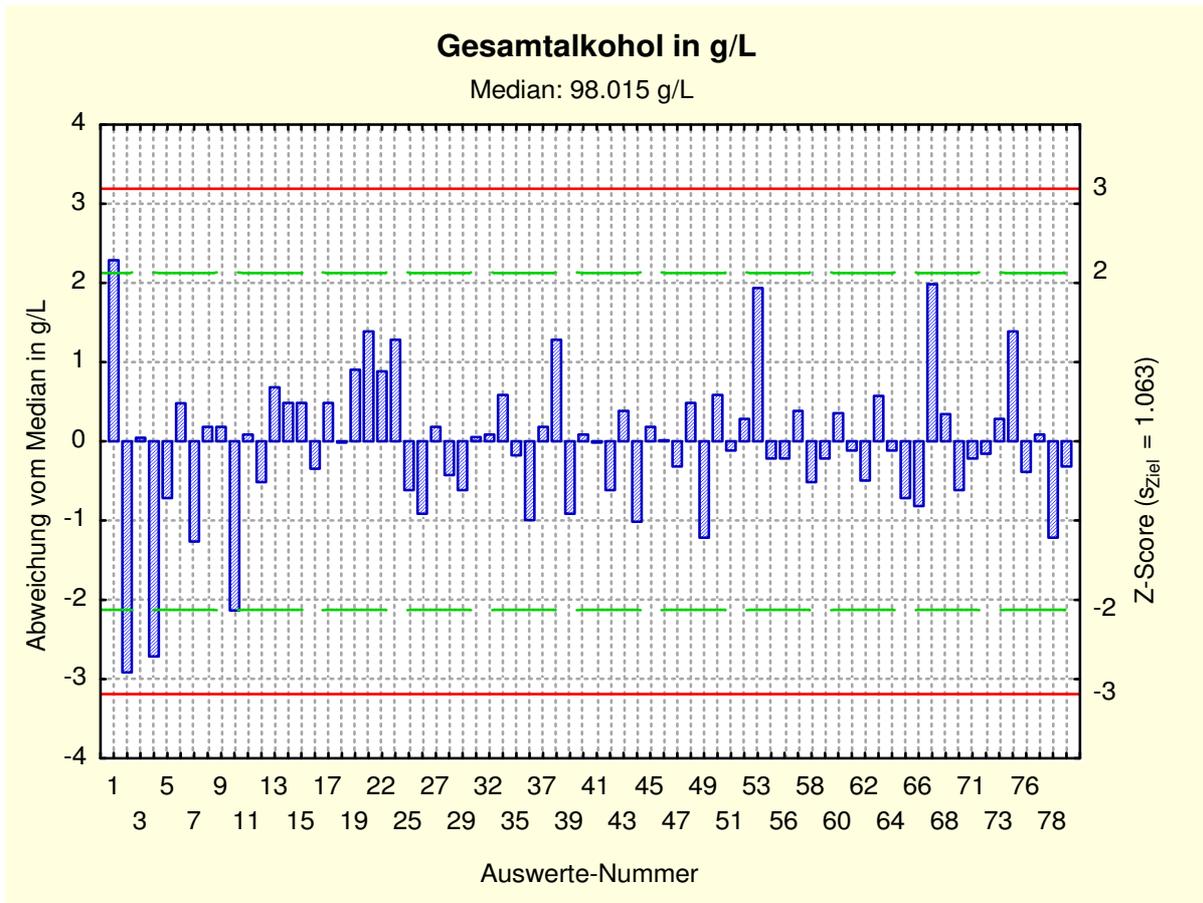
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
63	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	98,59	0,575	0,21	0,54	
64	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	97,90	-0,115	-0,04	-0,11	
65	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,30	-0,715	-0,26	-0,67	
66	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,20	-0,815	-0,29	-0,77	
67	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	100,00	1,985	0,71	1,87	
68	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,36	0,345	0,12	0,32	
70	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,40	-0,615	-0,22	-0,58	
71	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,80	-0,215	-0,08	-0,20	
72	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,86	-0,154	-0,06	-0,15	
73	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	98,30	0,285	0,10	0,27	
75	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	99,40	1,385	0,50	1,30	
76	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,63	-0,385	-0,14	-0,36	
77	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	98,10	0,085	0,03	0,08	
78	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	96,80	-1,215	-0,44	-1,14	
79	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,70	-0,315	-0,11	-0,30	
130	LwK 1.1 (Zucker FTIR)	96,00	-2,015	-0,72	-1,90	
138	LwK 1.1 (Zucker FTIR)	98,80	0,785	0,28	0,74	

**5.3.2 Deskriptive Ergebnisse**

Ergebnisse für Gesamten Alkohol [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	72
Minimalwert	95,10
Mittelwert	97,970
Median	98,015
Maximalwert	100,30
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,909
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,107
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	2,781
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp}$ )	1,063
Horvat-Wert ( $s_L/s_H$ )	0,33
Quotient ( $s_L/s_{exp}$ )	0,85
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,04
Quotient ( $u_M/s_{exp}$ )	0,10

**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]	54	97,87	0,655
LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	((Gesamtzucker[reduktometrisch]-1)*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	19	98,29	1,175
LwK 1.1 (Zucker FTIR)	(Gesamtzucker [FTIR]*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	3	97,41	1,588
	alle Verfahren	76	97,94	0,768



## 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 2.4	97,20	2,050	0,76	3,83	
2	LwK 2.3	91,20	-3,950	-1,46	-7,38	(**)
3	LwK 2.1	95,45	0,300	0,11	0,56	
4	LwK 2.8	92,70	-2,450	-0,90	-4,58	
5	LwK 2.1	94,73	-0,420	-0,15	-0,79	
6	LwK 2.4	95,97	0,822	0,30	1,54	
7	LwK 2.4	94,28	-0,870	-0,32	-1,63	
8	LwK 2.5	95,70	0,550	0,20	1,03	
9	LwK 2.9	95,44	0,290	0,11	0,54	
10	LwK 2.3	92,50	-2,650	-0,98	-4,95	
11	LwK 2.1	95,40	0,250	0,09	0,47	
12	LwK 2.4	94,90	-0,250	-0,09	-0,47	
13	LwK 2.4	96,00	0,850	0,31	1,59	
14	LwK 2.1	95,70	0,550	0,20	1,03	
15	LwK 2.9	95,70	0,550	0,20	1,03	
16	LwK 2.5	95,05	-0,100	-0,04	-0,19	
17	LwK 2.4	95,80	0,650	0,24	1,21	
18	LwK 2.9	95,30	0,150	0,06	0,28	
19	LwK 2.1	95,10	-0,050	-0,02	-0,09	
20	LwK 2.9	93,80	-1,350	-0,50	-2,52	
21	LwK 2.7	96,60	1,450	0,53	2,71	
22	LwK 2.9	96,31	1,160	0,43	2,17	
23	LwK 2.5	96,70	1,550	0,57	2,90	
24	LwK 2.9	95,68	0,530	0,20	0,99	
25	LwK 2.5	95,00	-0,150	-0,06	-0,28	
26	LwK 2.1	94,96	-0,190	-0,07	-0,36	
27	LwK 2.7	95,41	0,260	0,10	0,49	
28	LwK 2.4	94,99	-0,160	-0,06	-0,30	
29	LwK 2.7	94,53	-0,620	-0,23	-1,16	
31	LwK 2.9	95,44	0,290	0,11	0,54	
32	LwK 2.9	95,30	0,150	0,06	0,28	
33	LwK 2.9	95,82	0,667	0,25	1,25	
34	LwK 2.9	95,80	0,650	0,24	1,21	
35	LwK 2.7	95,40	0,250	0,09	0,47	
36	LwK 2.4	94,20	-0,950	-0,35	-1,78	
37	LwK 2.4	95,20	0,050	0,02	0,09	
38	LwK 2.5	95,90	0,750	0,28	1,40	
39	LwK 2.1	94,50	-0,650	-0,24	-1,21	
40	LwK 2.1	95,40	0,250	0,09	0,47	
41	LwK 2.1	95,30	0,150	0,06	0,28	
42	LwK 2.7	95,00	-0,150	-0,06	-0,28	
43	LwK 2.4	95,40	0,250	0,09	0,47	
44	LwK 2.1	94,50	-0,650	-0,24	-1,21	
45	LwK 2.5	95,60	0,450	0,17	0,84	
46	LwK 2.9	95,80	0,650	0,24	1,21	
47	LwK 2.4	95,00	-0,150	-0,06	-0,28	
48	LwK 2.4	95,55	0,400	0,15	0,75	
49	LwK 2.9	94,00	-1,150	-0,42	-2,15	
50	LwK 2.5	95,90	0,750	0,28	1,40	
51	LwK 2.9	95,20	0,050	0,02	0,09	
52	LwK 2.7	95,70	0,550	0,20	1,03	
53	LwK 2.5	96,80	1,650	0,61	3,08	
54	LwK 2.4	94,70	-0,450	-0,17	-0,84	
55	LwK 2.8	94,60	-0,550	-0,20	-1,03	
56	LwK 2.7	94,90	-0,250	-0,09	-0,47	
57	LwK 2.9	95,60	0,450	0,17	0,84	
58	LwK 2.4	95,30	0,150	0,06	0,28	
59	LwK 2.9	95,30	0,150	0,06	0,28	
60	LwK 2.9	95,66	0,510	0,19	0,95	
61	LwK 2.1	95,30	0,150	0,06	0,28	
62	LwK 2.7	94,76	-0,390	-0,14	-0,73	
63	LwK 2.5	95,59	0,440	0,16	0,82	

## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

### Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
64	LwK 2.5	95,10	-0,050	-0,02	-0,09	
65	LwK 2.9	94,70	-0,450	-0,17	-0,84	
66	LwK 2.9	94,30	-0,850	-0,31	-1,59	
67	LwK 2.4	97,05	1,900	0,70	3,55	
68	LwK 2.4	95,91	0,760	0,28	1,42	
70	LwK 2.4	94,50	-0,650	-0,24	-1,21	
71	LwK 2.9	95,30	0,150	0,06	0,28	
72	LwK 2.1	95,05	-0,101	-0,04	-0,19	
73	LwK 2.3	95,00	-0,150	-0,06	-0,28	
75	LwK 2.9	96,50	1,350	0,50	2,52	
76	LwK 2.8	95,10	-0,050	-0,02	-0,09	
77	LwK 2.3	94,70	-0,450	-0,17	-0,84	
78	LwK 2.1	94,20	-0,950	-0,35	-1,78	
79	LwK 2.4	95,00	-0,150	-0,06	-0,28	
80	LwK 2.4	93,21	-1,941	-0,72	-3,63	
81	NMR	94,20	-0,950	-0,35	-1,78	
82	NMR	89,67	-5,475	-2,02	-10,23	(**)
83	LwK 2.5	95,40	0,250	0,09	0,47	
84	LwK 2.9	96,55	1,400	0,52	2,62	
104	LwK 2.8	93,20	-1,950	-0,72	-2,20	
108	LwK 2.8	94,80	-0,350	-0,13	-0,40	
111	LwK 2.8	94,23	-0,920	-0,34	-1,04	
112	LwK 2.8	94,90	-0,250	-0,09	-0,28	
116	LwK 2.8	93,90	-1,250	-0,46	-1,41	
118	LwK 2.8	94,48	-0,670	-0,25	-0,76	
121	LwK 2.8	95,50	0,350	0,13	0,40	
124	LwK 2.8	94,10	-1,050	-0,39	-1,19	
126	LwK 2.8	95,44	0,290	0,11	0,33	
128	LwK 2.8	96,86	1,710	0,63	1,93	
130	LwK 2.8	93,00	-2,150	-0,79	-2,43	
132	LwK 2.8	94,40	-0,750	-0,28	-0,85	
135	LwK 2.8	96,36	1,210	0,45	1,37	
137	LwK 2.8	95,40	0,250	0,09	0,28	
138	LwK 2.8	95,40	0,250	0,09	0,28	
139	LwK 2.8	94,66	-0,490	-0,18	-0,55	
144	LwK 2.8	94,86	-0,290	-0,11	-0,33	
146	LwK 2.8	94,70	-0,450	-0,17	-0,51	
154	LwK 2.8	94,40	-0,750	-0,28	-0,85	
155	LwK 2.8	94,60	-0,550	-0,20	-0,62	
157	LwK 2.8	95,25	0,100	0,04	0,11	
160	LwK 2.8	94,70	-0,450	-0,17	-0,51	
170	LwK 2.8	94,30	-0,850	-0,31	-0,96	
171	LwK 2.8	96,01	0,860	0,32	0,97	
180	LwK 2.8	94,55	-0,599	-0,22	-0,68	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{\text{FTIR}}$  berechnet.

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

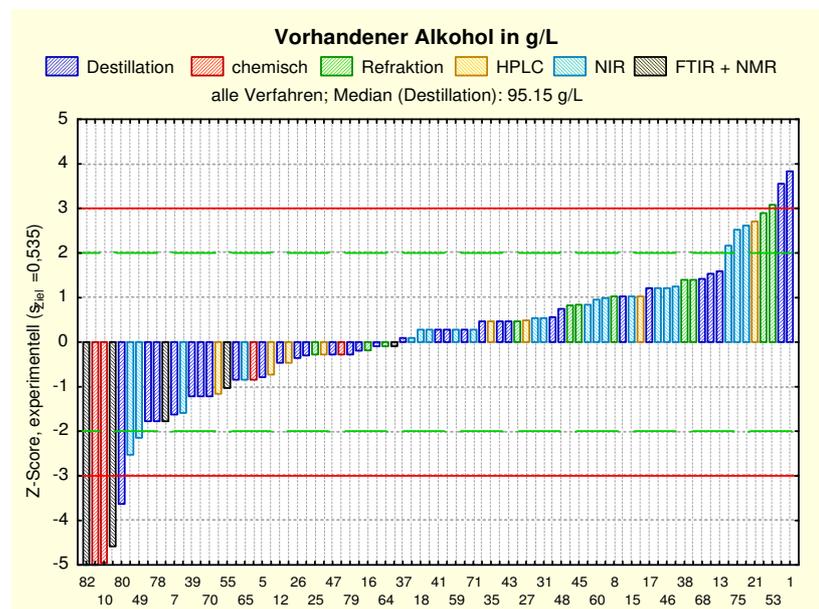
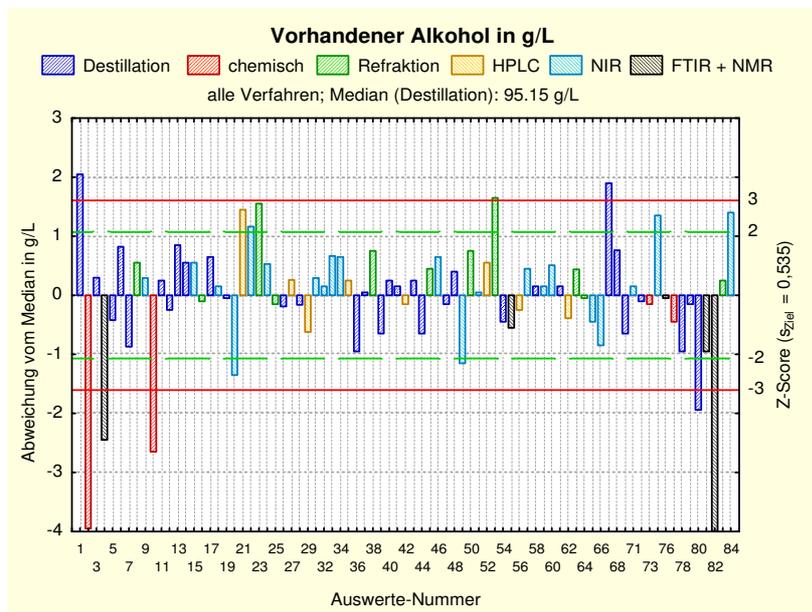
Rot markierte Werte wurden vom Auswerter aus der Einheit %vol mit dem Faktor 7,8924 umgerechnet.

### 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	13	95,06	0,484
LwK 2.4	Einfache direkte Destillation n. AVV V2 Destillationsverfahren	19	95,25	0,844
LwK 2.3	Chemische Alkoholbestimmung n. Dr. Rebelein	32	95,150	0,655
LwK 2.5	Berechnung aus relativer Dichte und Refraktion	4	93,35	2,059
LwK 2.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	11	95,69	0,659
LwK 2.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	8	95,23	0,600
LwK 2.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27	94,75	0,799
LwK 2.9	Nah-Infrarotspektroskopie	21	95,46	0,662
NMR	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	2	91,94	3,628

### 5.4.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vorhandenen Alkohol [g/L] nur Destillationsverfahren	alle Daten
Gültige Werte	32
Minimalwert	93,21
Mittelwert	95,180
Median	95,150
Maximalwert	97,20
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,786
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,139
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	2,711
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp\ herk.}$ )	0,535
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp\ FTIR}$ )	0,886
Horvat-Wert ( $s_L/s_H$ )	0,29
Quotient ( $s_L/s_{exp\ herk.}$ )	1,47
Quotient ( $s_L/s_{FTIR}$ )	0,89
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,05
Quotient ( $u_M/s_{exp}$ )	0,26
Quotient ( $u_M/s_{FTIR}$ )	0,16



## 5.5 Gesamtextrakt [g/L]

### 5.5.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.3	27,4	1,00	1,10	1,68	
2	LwK 3.3	23,7	-2,70	-2,96	-4,55	
3	LwK 3.2	26,4	0,00	0,00	0,00	
4	LwK 3.3	25,6	-0,80	-0,88	-1,35	
5	LwK 3.2	26,3	-0,10	-0,11	-0,17	
6	LwK 3.3	26,7	0,30	0,33	0,51	
7	LwK 3.3	26,0	-0,40	-0,44	-0,67	
8	LwK 3.3	26,7	0,30	0,33	0,51	
9	LwK 3.3	26,5	0,10	0,11	0,17	
10	LwK 3.3	25,5	-0,90	-0,99	-1,52	
11	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
12	LwK 3.3	26,3	-0,10	-0,11	-0,17	
13	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
14	LwK 3.2	26,3	-0,10	-0,11	-0,17	
15	LwK 3.3	26,5	0,10	0,11	0,17	
16	LwK 3.3	26,6	0,20	0,22	0,34	
17	LwK 3.3	26,5	0,10	0,11	0,17	
18	LwK 3.2	26,4	0,00	0,00	0,00	
19	LwK 3.2	26,3	-0,10	-0,11	-0,17	
20	LwK 3.3	27,0	0,60	0,66	1,01	
21	LwK 3.3	27,3	0,90	0,99	1,52	
22	LwK 3.3	27,0	0,60	0,66	1,01	
23	LwK 3.3	27,0	0,60	0,66	1,01	
25	LwK 3.3	26,8	0,40	0,44	0,67	
26	LwK 3.3	26,6	0,20	0,22	0,34	
27	LwK 3.2	26,6	0,20	0,22	0,34	
28	LwK 3.3	26,2	-0,20	-0,22	-0,34	
29	LwK 3.3	26,0	-0,40	-0,44	-0,67	
31	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
32	LwK 3.3	26,5	0,10	0,11	0,17	
34	LwK 3.3	26,5	0,10	0,11	0,17	
35	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
36	LwK 3.3	26,0	-0,40	-0,44	-0,67	
37	LwK 3.3	26,5	0,10	0,11	0,17	
38	LwK 3.3	26,7	0,30	0,33	0,51	
39	LwK 3.3	26,0	-0,40	-0,44	-0,67	
40	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
41	LwK 3.2	26,5	0,10	0,11	0,17	
42	LwK 3.2	26,5	0,10	0,11	0,17	
43	LwK 3.3	26,7	0,30	0,33	0,51	
44	LwK 3.2	26,2	-0,20	-0,22	-0,34	
45	LwK 3.3	26,8	0,40	0,44	0,67	
46	LwK 3.2	26,7	0,30	0,33	0,51	
47	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
48	LwK 3.3	26,5	0,10	0,11	0,17	
49	LwK 3.3	26,2	-0,20	-0,22	-0,34	
50	LwK 3.3	26,6	0,20	0,22	0,34	
51	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
52	LwK 3.3	26,5	0,10	0,11	0,17	
53	LwK 3.3	27,6	1,20	1,32	2,02	
54	LwK 3.3	26,2	-0,20	-0,22	-0,34	
55	LwK 3.3	26,1	-0,30	-0,33	-0,51	
56	LwK 3.3	26,1	-0,30	-0,33	-0,51	
57	LwK 3.3	26,7	0,30	0,33	0,51	
58	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
59	LwK 3.3	26,3	-0,10	-0,11	-0,17	
60	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
61	LwK 3.2	26,0	-0,40	-0,44	-0,67	
62	LwK 3.3	26,1	-0,30	-0,33	-0,51	
63	LwK 3.3	26,5	0,10	0,11	0,17	

**Fortsetzung Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
64	LwK 3.3	26,3	-0,10	-0,11	-0,17	
65	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
66	LwK 3.3	26,2	-0,20	-0,22	-0,34	
67	LwK 3.3	26,9	0,50	0,55	0,84	
68	LwK 3.2	26,6	0,20	0,22	0,34	
70	LwK 3.3	26,2	-0,20	-0,22	-0,34	
71	LwK 3.3	26,4	0,00	0,00	0,00	
72	LwK 3.2	23,5	-2,90	-3,18	-4,88	
73	LwK 3.3	26,0	-0,40	-0,44	-0,67	
75	LwK 3.3	31,6	5,20	5,70	8,75	(**)
76	LwK 3.3	26,3	-0,10	-0,11	-0,17	
77	LwK 3.3	25,8	-0,60	-0,66	-1,01	
78	LwK 3.2	26,0	-0,40	-0,44	-0,67	
79	LwK 3.3	26,1	-0,30	-0,33	-0,51	
80	LwK 3.2	25,9	-0,50	-0,55	-0,84	
111	FTIR	27,0	0,60	0,66	1,01	
121	FTIR	26,9	0,50	0,55	0,84	
124	FTIR	26,7	0,30	0,33	0,51	
128	FTIR	30,9	4,47	4,90	7,53	(**)
130	FTIR	25,6	-0,80	-0,88	-1,35	
138	FTIR	26,5	0,10	0,11	0,17	
139	FTIR	26,6	0,21	0,23	0,35	
144	FTIR	26,9	0,52	0,57	0,88	
155	FTIR	26,8	0,40	0,44	0,67	
169	FTIR	31,1	4,68	5,13	7,88	(**)
170	FTIR	27,8	1,40	1,53	2,36	

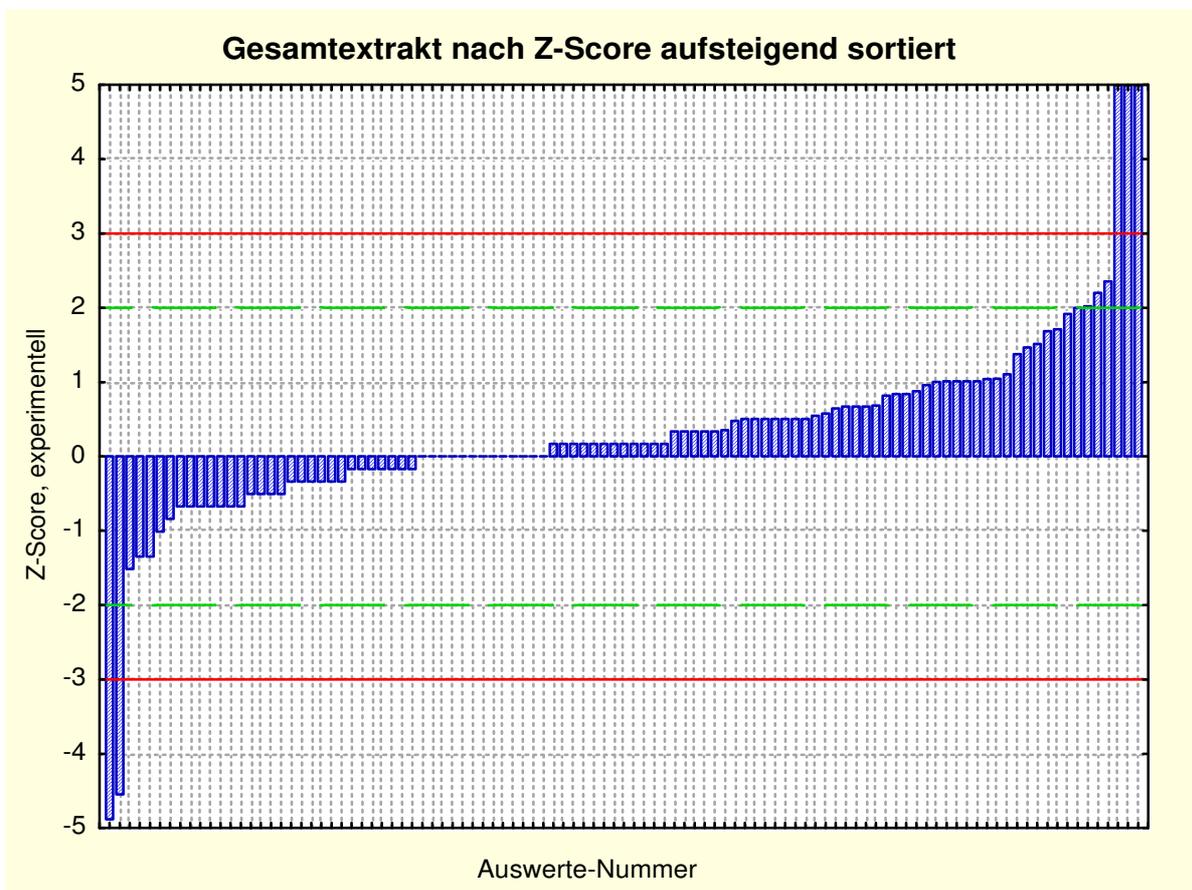
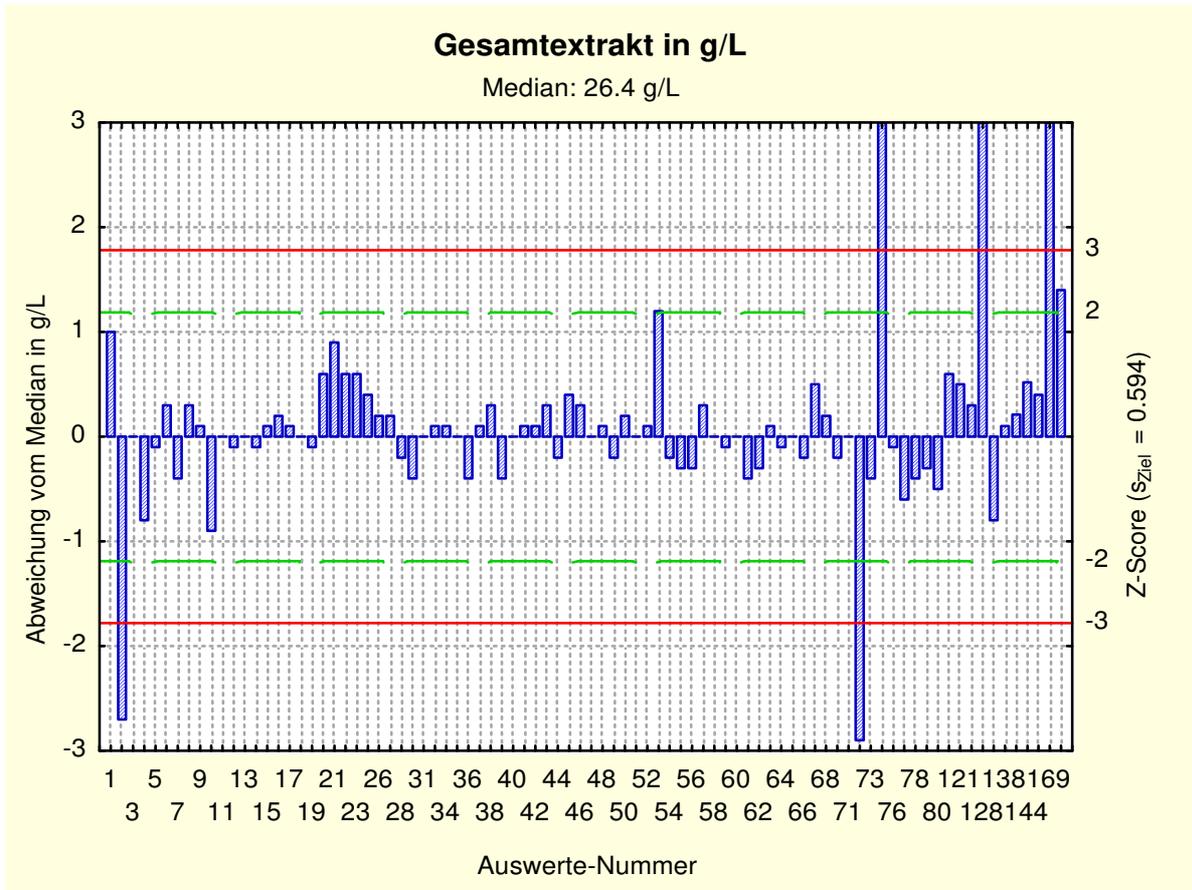
Mit (\*\*) gekennzeichnete FTIR-Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

**5.5.2 Deskriptive Ergebnisse**

Ergebnisse für Gesamtextrakt [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	75	74
Minimalwert	23,5	23,5
Mittelwert	26,41	26,34
Median	26,40	26,40
Maximalwert	31,6	27,6
Standardabweichung (s <sub>L</sub> )	0,841	0,586
Standardfehler des Mittelwertes (u <sub>M</sub> )	0,097	0,068
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s <sub>H</sub> )	0,912	0,912
Zielstandardabweichung, experimentell (s <sub>exp</sub> )	0,594	0,594
Horrat-Wert (s <sub>L</sub> /s <sub>H</sub> )	0,92	0,64
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>exp</sub> )	1,42	0,99
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>H</sub> )	0,11	0,07
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>exp</sub> )	0,16	0,11

**5.5.3 Methodenübersicht**

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	15	26,30	0,302
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebene Methode)	60	26,43	0,356
	herkömmliche Verfahren	75	26,40	0,336
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	11	27,09	1,023



## 5.6 Zuckerfreier Extrakt [g/L]

### 5.6.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.3	20,9	0,20	0,27	0,19	
2	LwK 3.3	15,4	-5,30	-7,14	-5,06	(**)
3	LwK 3.2	20,9	0,20	0,27	0,19	
4	LwK 3.3	20,2	-0,50	-0,67	-0,48	
5	LwK 3.2	20,8	0,10	0,13	0,10	
6	LwK 3.3	21,1	0,40	0,54	0,38	
7	LwK 3.3	20,8	0,10	0,13	0,10	
8	LwK 3.3	21,4	0,70	0,94	0,67	
9	LwK 3.3	20,1	-0,60	-0,81	-0,57	
10	LwK 3.3	18,1	-2,60	-3,50	-2,48	
11	LwK 3.3	20,5	-0,20	-0,27	-0,19	
12	LwK 3.3	20,8	0,10	0,13	0,10	
13	LwK 3.3	20,7	0,00	0,00	0,00	
14	LwK 3.2	20,3	-0,40	-0,54	-0,38	
15	LwK 3.3	20,4	-0,30	-0,40	-0,29	
16	LwK 3.3	21,0	0,30	0,40	0,29	
17	LwK 3.3	20,7	0,00	0,00	0,00	
18	LwK 3.2	20,7	0,00	0,00	0,00	
19	LwK 3.2	18,2	-2,50	-3,37	-2,39	
20	LwK 3.3	20,8	0,10	0,13	0,10	
21	LwK 3.3	21,3	0,60	0,81	0,57	
22	LwK 3.3	22,0	1,30	1,75	1,24	
23	LwK 3.3	21,5	0,80	1,08	0,76	
25	LwK 3.3	21,7	1,00	1,35	0,95	
26	LwK 3.3	21,4	0,70	0,94	0,67	
27	LwK 3.2	20,7	0,00	0,00	0,00	
28	LwK 3.3	20,7	0,00	0,00	0,00	
29	LwK 3.3	19,8	-0,90	-1,21	-0,86	
31	LwK 3.3	20,8	0,10	0,13	0,10	
32	LwK 3.3	20,6	-0,10	-0,13	-0,10	
34	LwK 3.3	20,5	-0,20	-0,27	-0,19	
35	LwK 3.3	21,2	0,50	0,67	0,48	
36	LwK 3.3	20,0	-0,70	-0,94	-0,67	
37	LwK 3.3	20,1	-0,60	-0,81	-0,57	
38	LwK 3.3	19,5	-1,20	-1,62	-1,14	
39	LwK 3.2	20,5	-0,20	-0,27	-0,19	
40	LwK 3.2	20,6	-0,10	-0,13	-0,10	
41	LwK 3.2	20,7	0,00	0,00	0,00	
42	LwK 3.2	21,3	0,60	0,81	0,57	
43	LwK 3.3	20,3	-0,40	-0,54	-0,38	
44	LwK 3.2	20,8	0,10	0,13	0,10	
45	LwK 3.3	21,2	0,50	0,67	0,48	
46	sonstige	19,9	-0,80	-1,08	-0,76	
47	LwK 3.3	20,7	0,00	0,00	0,00	
48	LwK 3.3	20,3	-0,40	-0,54	-0,38	
49	LwK 3.3	20,2	-0,50	-0,67	-0,48	
50	sonstige	20,8	0,10	0,13	0,10	
51	LwK 3.3	20,8	0,10	0,13	0,10	
52	LwK 3.3	20,9	0,20	0,27	0,19	
53	LwK 3.3	20,9	0,20	0,27	0,19	
54	LwK 3.3	19,6	-1,10	-1,48	-1,05	
55	LwK 3.3	20,1	-0,60	-0,81	-0,57	
56	LwK 3.3	20,0	-0,70	-0,94	-0,67	
57	LwK 3.3	20,7	0,00	0,00	0,00	
58	LwK 3.3	21,8	1,10	1,48	1,05	
59	LwK 3.3	21,0	0,30	0,40	0,29	
60	LwK 3.3	20,7	0,00	0,00	0,00	
61	LwK 3.2	20,6	-0,10	-0,13	-0,10	
62	LwK 3.3	20,2	-0,50	-0,67	-0,48	

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

**Fortsetzung Laborergebnisse**

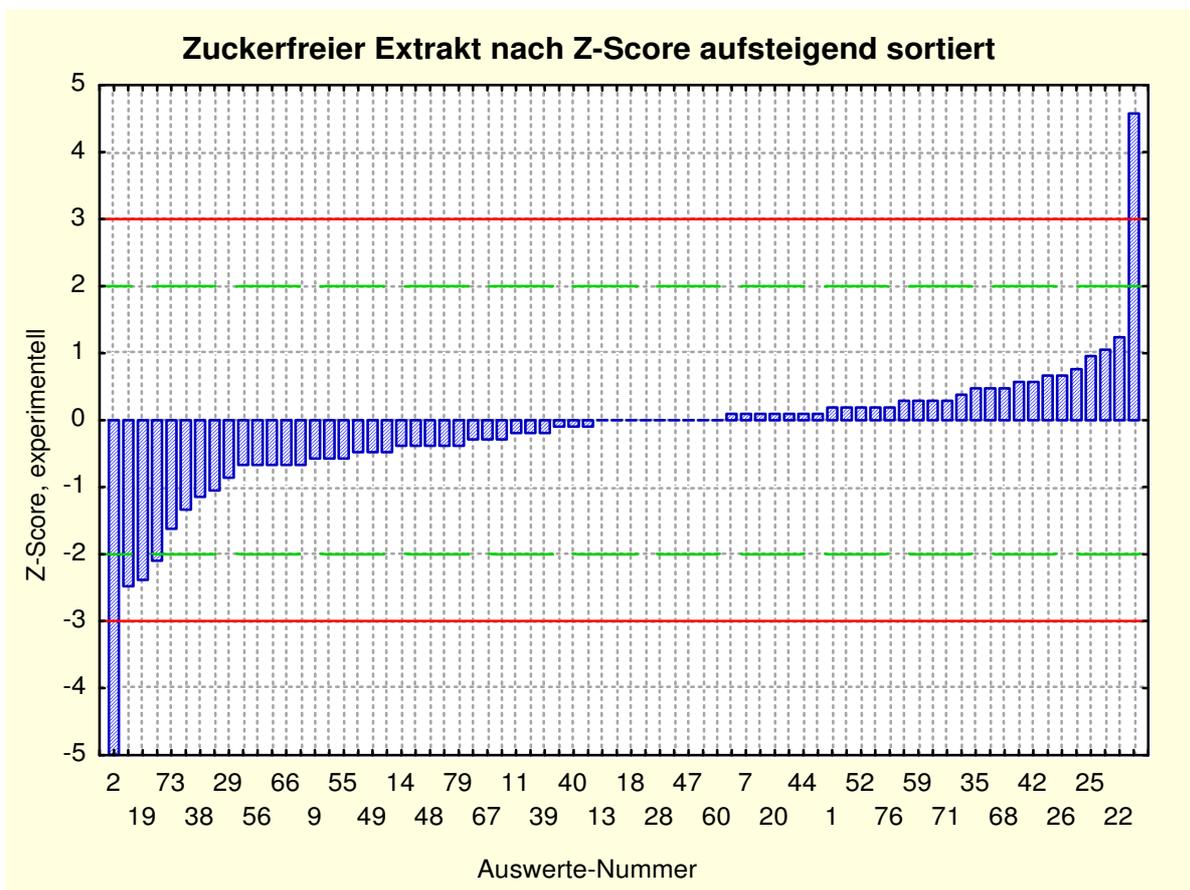
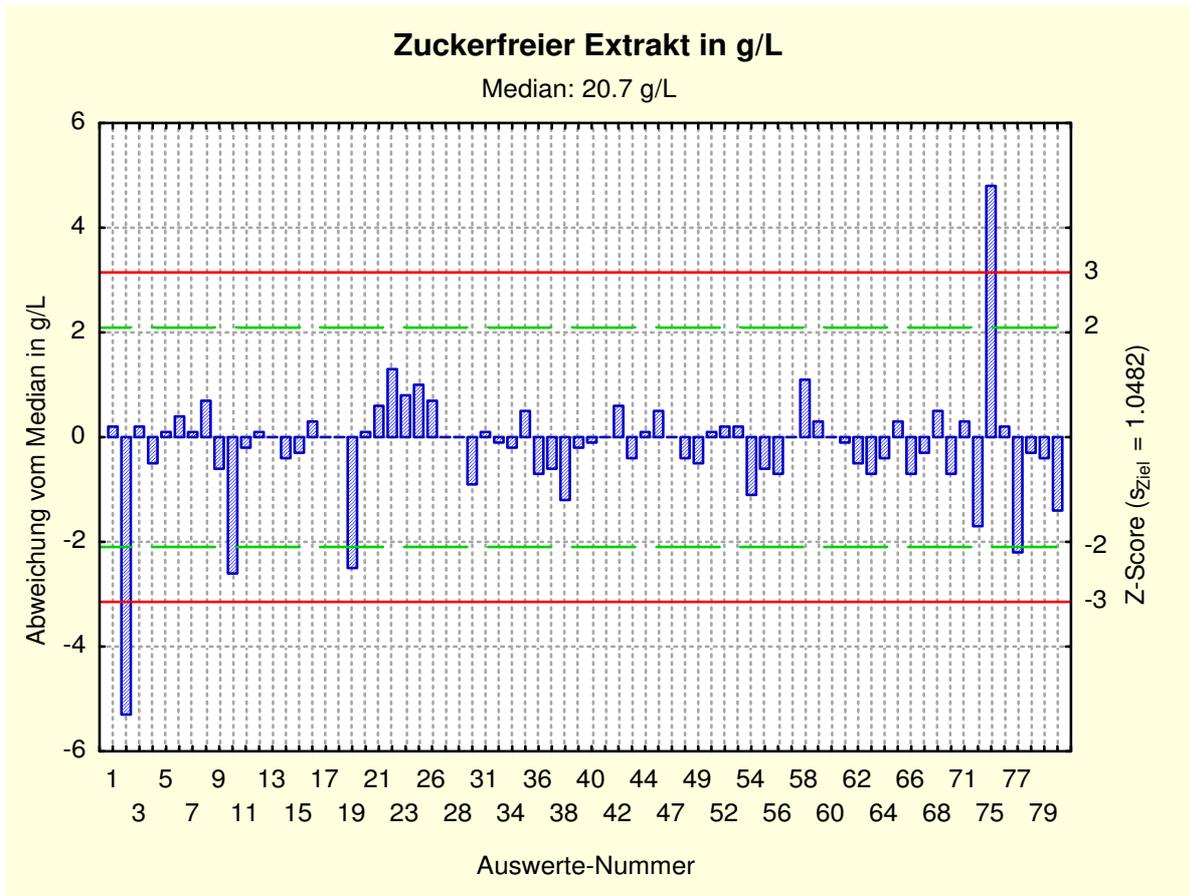
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
63	LwK 3.3	20,0	-0,70	-0,94	-0,67	
64	LwK 3.3	20,3	-0,40	-0,54	-0,38	
65	LwK 3.3	21,0	0,30	0,40	0,29	
66	LwK 3.3	20,0	-0,70	-0,94	-0,67	
67	LwK 3.3	20,4	-0,30	-0,40	-0,29	
68	LwK 3.2	21,2	0,50	0,67	0,48	
70	LwK 3.2	20,0	-0,70	-0,94	-0,67	
71	LwK 3.3	21,0	0,30	0,40	0,29	
73	LwK 3.3	19,0	-1,70	-2,29	-1,62	
75	LwK 3.3	25,5	4,80	6,47	4,58	
76	LwK 3.3	20,9	0,20	0,27	0,19	
77	LwK 3.3	18,5	-2,20	-2,96	-2,10	
78	LwK 3.2	20,4	-0,30	-0,40	-0,29	
79	LwK 3.3	20,3	-0,40	-0,54	-0,38	
80	LwK 3.2	19,3	-1,40	-1,89	-1,34	
128	FTIR	25,1	4,44	5,98	4,24	
130	FTIR	19,3	-1,40	-1,89	-1,34	
135	FTIR	20,4	-0,35	-0,47	-0,33	
138	FTIR	19,2	-1,50	-2,02	-1,43	

**5.6.2 Deskriptive Ergebnisse**

Ergebnisse für Zuckerfreien Extrakt [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	72	71
Minimalwert	15,4	18,1
Mittelwert	20,52	20,59
Median	20,70	20,70
Maximalwert	25,5	25,5
Standardabweichung ( $s_L$ )	1,114	0,938
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,131	0,111
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	0,742	0,742
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp}$ )	1,048	1,048
Horvat-Wert ( $s_L/s_H$ )	1,50	1,26
Quotient ( $s_L/s_{exp}$ )	1,06	0,90
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,18	0,15
Quotient ( $u_M/s_{exp}$ )	0,13	0,11

**5.6.3 Methodenübersicht**

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	16	20,58	0,454
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebene Methode)	56	20,59	0,651
	herkömmliche Verfahren	72	20,58	0,600
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	4	20,93	3,029
sonstige	sonstige unvollständige oder unklare Angaben	2	20,35	0,722



## 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 4.1	6,50	0,745	2,98	3,76	
2	LwK 4.4	8,30	2,545	10,17	12,84	(**)
3	LwK 4.5	5,65	-0,105	-0,42	-0,53	
4	LwK 4.8	5,50	-0,255	-1,02	-1,29	
5	LwK 4.5	5,47	-0,285	-1,14	-1,44	
6	LwK 4.4	5,50	-0,255	-1,02	-1,29	
7	LwK 4.5	5,25	-0,505	-2,02	-2,55	
8	LwK 4.4	5,30	-0,455	-1,82	-2,29	
9	LwK 4.7	6,30	0,545	2,18	2,75	
10	LwK 4.4	7,42	1,665	6,66	8,40	(**)
11	LwK 4.5	5,92	0,165	0,66	0,83	
12	LwK 4.5	5,45	-0,305	-1,22	-1,54	
13	NMR	5,73	-0,025	-0,10	-0,13	
14	LwK 4.7	6,00	0,245	0,98	1,24	
15	LwK 4.6	6,10	0,345	1,38	1,74	
16	LwK 4.5	5,58	-0,175	-0,70	-0,88	
17	LwK 4.4	5,80	0,045	0,18	0,23	
18	LwK 4.5	5,73	-0,025	-0,10	-0,13	
19	LwK 4.4	8,10	2,345	9,37	11,83	(**)
20	LwK 4.5	6,20	0,445	1,78	2,24	
21	LwK 4.7	6,00	0,245	0,98	1,24	
22	LwK 4.7	5,60	-0,155	-0,62	-0,78	
23	LwK 4.5	5,45	-0,305	-1,22	-1,54	
24	LwK 4.5	5,78	0,025	0,10	0,13	
25	LwK 4.6	5,10	-0,655	-2,62	-3,30	
26	LwK 4.5	5,16	-0,599	-2,39	-3,02	
27	LwK 4.7	5,85	0,095	0,38	0,48	
28	LwK 4.5	5,54	-0,215	-0,86	-1,08	
29	LwK 4.7	6,21	0,455	1,82	2,29	
31	LwK 4.5	5,55	-0,205	-0,82	-1,03	
32	LwK 4.5	6,00	0,245	0,98	1,24	
33	LwK 4.5	6,16	0,405	1,62	2,04	
34	LwK 4.7	6,10	0,345	1,38	1,74	
35	LwK 4.5	5,20	-0,555	-2,22	-2,80	
36	LwK 4.5	6,00	0,245	0,98	1,24	
37	LwK 4.4	6,40	0,645	2,58	3,25	
38	LwK 4.4	7,20	1,445	5,78	7,29	(**)
39	LwK 4.7	5,87	0,117	0,47	0,59	
40	LwK 4.7	5,82	0,060	0,24	0,30	
41	LwK 4.5	5,80	0,045	0,18	0,23	
42	LwK 4.7	5,20	-0,555	-2,22	-2,80	
43	LwK 4.5	6,40	0,645	2,58	3,25	
44	LwK 4.5	5,50	-0,255	-1,02	-1,29	
45	LwK 4.5	5,70	-0,055	-0,22	-0,28	
46	LwK 4.4	4,75	-1,005	-4,02	-5,07	(**)
47	LwK 4.7	5,75	-0,005	-0,02	-0,03	
48	LwK 4.4	6,20	0,445	1,78	2,24	
49	LwK 4.5	6,00	0,245	0,98	1,24	
50	LwK 4.7	5,76	0,005	0,02	0,03	
51	LwK 4.5	5,64	-0,115	-0,46	-0,58	
52	LwK 4.7	5,63	-0,125	-0,50	-0,63	
53	LwK 4.4	6,65	0,895	3,58	4,51	
54	LwK 4.4	6,60	0,845	3,38	4,26	
55	LwK 4.8	6,00	0,245	0,98	1,24	
56	LwK 4.7	6,10	0,345	1,38	1,74	
57	LwK 4.7	5,95	0,195	0,78	0,98	
58	LwK 4.4	5,60	-0,155	-0,62	-0,78	
59	LwK 4.5	5,35	-0,405	-1,62	-2,04	
60	LwK 4.5	5,73	-0,025	-0,10	-0,13	
61	LwK 4.5	5,43	-0,325	-1,30	-1,64	
62	LwK 4.7	5,87	0,115	0,46	0,58	

Die mit (\*\*) gekennzeichneten Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

### Fortsetzung Laborergebnisse

(Bewertungsbasis: enzymatische und HPLC-Verfahren)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
63	LwK 4.4	6,50	0,745	2,98	3,76	
64	LwK 4.4	6,00	0,245	0,98	1,24	
65	LwK 4.7	5,47	-0,285	-1,14	-1,44	
66	LwK 4.5	6,20	0,445	1,78	2,24	
67	LwK 4.4	6,50	0,745	2,98	3,76	
68	LwK 4.7	5,35	-0,405	-1,62	-2,04	
70	LwK 4.5	6,10	0,345	1,38	1,74	
71	LwK 4.7	5,51	-0,248	-0,99	-1,25	
72	LwK 4.7	5,98	0,225	0,90	1,13	
73	LwK 4.4	7,00	1,245	4,98	6,28	(**)
75	LwK 4.7	6,10	0,345	1,38	1,74	
76	LwK 4.5	5,44	-0,315	-1,26	-1,59	
77	LwK 4.4	7,30	1,545	6,18	7,79	(**)
78	LwK 4.4	5,60	-0,155	-0,62	-0,78	
79	LwK 4.5	5,77	0,015	0,06	0,08	
81	NMR	6,00	0,245	0,98	1,24	
82	NMR	5,59	-0,165	-0,66	-0,83	
83	LwK 4.7	5,48	-0,275	-1,10	-1,39	
104	LwK 4.8	5,57	-0,185	-0,74	-0,32	
108	LwK 4.8	5,90	0,145	0,58	0,25	
111	LwK 4.8	6,51	0,755	3,02	1,29	
112	LwK 4.8	7,20	1,445	5,78	2,47	
116	LwK 4.8	6,50	0,745	2,98	1,28	
118	LwK 4.8	6,59	0,835	3,34	1,43	
121	LwK 4.8	6,80	1,045	4,18	1,79	
124	LwK 4.8	5,40	-0,355	-1,42	-0,61	
126	LwK 4.8	5,30	-0,455	-1,82	-0,78	
128	LwK 4.8	5,73	-0,025	-0,10	-0,04	
130	LwK 4.8	6,30	0,545	2,18	0,93	
132	LwK 4.8	8,90	3,145	12,57	5,39	(*)
135	LwK 4.8	4,70	-1,055	-4,22	-1,81	
137	LwK 4.8	6,30	0,545	2,18	0,93	
138	LwK 4.8	7,30	1,545	6,18	2,65	
139	LwK 4.8	6,20	0,445	1,78	0,76	
144	LwK 4.8	5,92	0,165	0,66	0,28	
146	LwK 4.8	6,70	0,945	3,78	1,62	
154	LwK 4.8	7,50	1,745	6,98	2,99	
155	LwK 4.8	6,10	0,345	1,38	0,59	
157	LwK 4.8	5,69	-0,065	-0,26	-0,11	
160	LwK 4.8	7,10	1,345	5,38	2,30	
170	LwK 4.8	5,80	0,045	0,18	0,08	
171	LwK 4.8	6,60	0,845	3,38	1,45	
180	LwK 4.8	6,20	0,445	1,78	0,76	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{\text{FTIR}}$  berechnet. Der mit (\*) gekennzeichnet Wert weicht um mehr als 50 % vom Bezugswert ab.

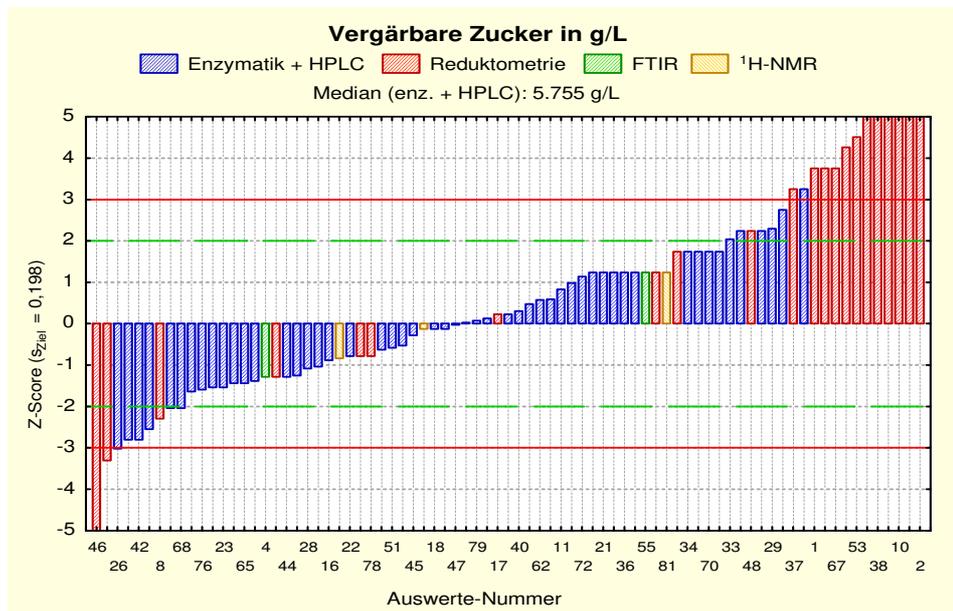
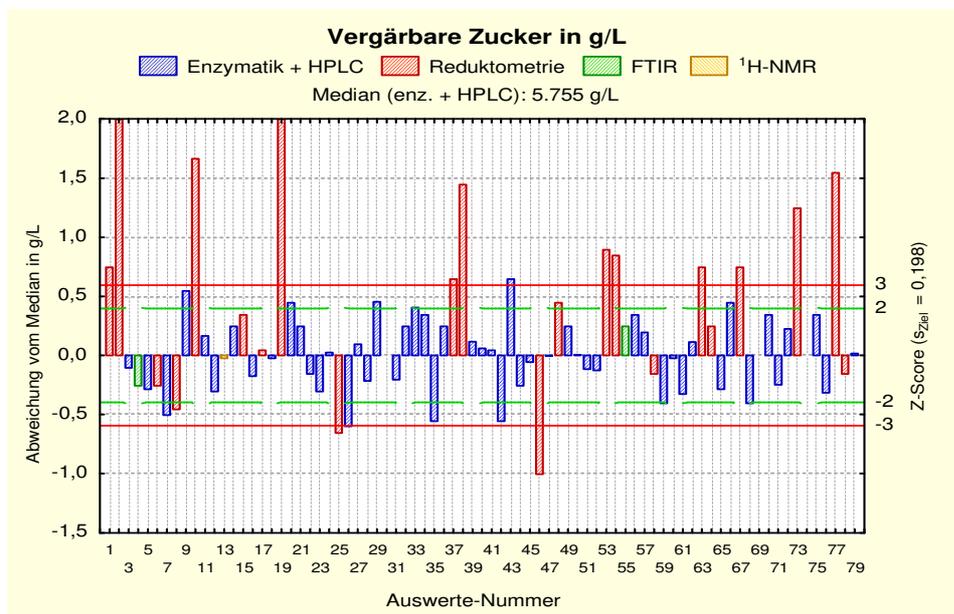
Die mit (\*\*) gekennzeichneten Werte weichen um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Bezugswert ab.

### 5.7.2 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 4.1	Bestimmung n. Luff-Schoorl; OIV-MA-AS311-01A	1	6,500	
LwK 4.4	Schnellmethode n. Dr. Rebelein	19	6,440	0,978
LwK 4.6	Neocuproinmethode	2	5,600	0,802
	reduktometrische Verfahren ohne LwK 4.3	22	6,352	0,939
LwK 4.5	Enzymatische Methode; OIV-MA-AS311-02	30	5,699	0,348
LwK 4.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	22	5,820	0,312
	enzymatische und HPLC-Verfahren	52	5,751	0,337
LwK 4.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27	6,261	0,735
NMR	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	3	5,773	0,237

5.7.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vergärbare Zucker [g/L] nur enzymatische + HPLC-Verfahren	alle Daten
Gültige Werte	52
Minimalwert	5,16
Mittelwert	5,751
Median	5,755
Maximalwert	6,40
Standardabweichung (s <sub>L</sub> )	0,310
Standardfehler des Mittelwertes (u <sub>M</sub> )	0,043
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s <sub>H</sub> )	0,250
Zielstandardabweichung, experimentell (s <sub>exp</sub> herk.)	0,198
Zielstandardabweichung, experimentell (s <sub>FTIR</sub> )	0,584
Horrat-Wert (s <sub>L</sub> /s <sub>H</sub> )	1,24
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>exp</sub> herk.)	1,57
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>FTIR</sub> )	0,53
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>H</sub> )	0,17
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>exp</sub> )	0,22
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>FTIR</sub> )	0,07



## 5.8 Gesamtsäure [g/L]

### 5.8.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 5.1	4,34	-0,015	-0,08	-0,14	
2	LwK 5.1	4,60	0,245	1,24	2,29	
3	LwK 5.2.1	4,39	0,035	0,18	0,33	
4	LwK 5.2.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
5	LwK 5.2.2	3,80	-0,555	-2,81	-5,18	(**)
6	LwK 5.1m1	4,50	0,145	0,73	1,35	
7	LwK 5.1	4,31	-0,045	-0,23	-0,42	
8	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
9	LwK 5.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
10	LwK 5.1	4,32	-0,035	-0,18	-0,33	
11	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
12	LwK 5.1	4,19	-0,165	-0,84	-1,54	
13	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
14	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
15	LwK 5.1	4,47	0,115	0,58	1,07	
16	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
17	LwK 5.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
18	LwK 5.1	4,48	0,125	0,63	1,17	
19	LwK 5.2.1	4,43	0,075	0,38	0,70	
20	LwK 5.1	5,20	0,845	4,28	7,89	(**)
21	LwK 5.2.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
22	LwK 5.1	4,20	-0,155	-0,79	-1,45	
23	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
24	LwK 5.1m2	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
25	LwK 5.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
26	LwK 5.2.1	4,31	-0,045	-0,23	-0,42	
27	LwK 5.1	4,44	0,085	0,43	0,79	
28	LwK 5.1	4,23	-0,125	-0,63	-1,17	
29	LwK 5.2.1	4,33	-0,025	-0,13	-0,23	
31	LwK 5.1	4,28	-0,075	-0,38	-0,70	
32	LwK 5.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
33	LwK 5.2.1	4,50	0,145	0,73	1,35	
34	LwK 5.1	4,50	0,145	0,73	1,35	
35	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
36	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
37	LwK 5.1	4,35	-0,005	-0,03	-0,05	
38	LwK 5.3	4,50	0,145	0,73	1,35	
39	LwK 5.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
40	LwK 5.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
41	LwK 5.1	4,44	0,085	0,43	0,79	
42	LwK 5.1	4,38	0,025	0,13	0,23	
43	LwK 5.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
44	LwK 5.2.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
45	LwK 5.2.1	4,60	0,245	1,24	2,29	
46	LwK 5.1	4,38	0,025	0,13	0,23	
47	LwK 5.2.1	4,45	0,095	0,48	0,89	
48	LwK 5.2.1	4,45	0,095	0,48	0,89	
49	LwK 5.2.1	4,23	-0,125	-0,63	-1,17	
50	LwK 5.1	4,10	-0,255	-1,29	-2,38	
51	LwK 5.1	4,33	-0,025	-0,13	-0,23	
52	LwK 5.1	4,27	-0,085	-0,43	-0,79	
53	LwK 5.1	4,51	0,155	0,79	1,45	
54	LwK 5.1	4,65	0,295	1,49	2,75	
55	LwK 5.3	4,50	0,145	0,73	1,35	
56	LwK 5.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
57	LwK 5.2.1	4,39	0,035	0,18	0,33	
58	LwK 5.1	5,08	0,725	3,67	6,77	(**)
59	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
60	LwK 5.2.1	4,31	-0,045	-0,23	-0,42	

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

**Fortsetzung Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
61	LwK 5.2.1	4,50	0,145	0,73	1,35	
62	LwK 5.1	4,35	-0,005	-0,03	-0,05	
63	LwK 5.1	4,50	0,145	0,73	1,35	
64	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
65	LwK 5.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
66	LwK 5.1	4,40	0,045	0,23	0,42	
67	LwK 5.1	4,60	0,245	1,24	2,29	
68	LwK 5.2.1	4,51	0,155	0,79	1,45	
70	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
71	LwK 5.1	4,29	-0,065	-0,33	-0,61	
72	LwK 5.2.1	4,36	0,005	0,03	0,05	
73	LwK 5.1	4,10	-0,255	-1,29	-2,38	
75	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
76	LwK 5.1	4,27	-0,085	-0,43	-0,79	
77	LwK 5.1	4,30	-0,055	-0,28	-0,51	
78	LwK 5.1	4,50	0,145	0,73	1,35	
79	LwK 5.1	4,50	0,145	0,73	1,35	
80	LwK 5.2.1	4,26	-0,095	-0,48	-0,89	
104	LwK 5.3	4,11	-0,245	-1,24	-1,68	
108	LwK 5.3	4,40	0,045	0,23	0,31	
111	LwK 5.3	4,34	-0,015	-0,08	-0,10	
112	LwK 5.3	4,47	0,115	0,58	0,79	
116	LwK 5.3	4,50	0,145	0,73	0,99	
118	LwK 5.3	4,49	0,135	0,68	0,92	
121	LwK 5.3	4,60	0,245	1,24	1,68	
124	LwK 5.3	4,50	0,145	0,73	0,99	
128	LwK 5.3	4,42	0,065	0,33	0,45	
130	LwK 5.3	4,70	0,345	1,75	2,36	
132	LwK 5.3	4,27	-0,085	-0,43	-0,58	
135	LwK 5.3	4,47	0,115	0,58	0,79	
137	LwK 5.3	4,30	-0,055	-0,28	-0,38	
138	LwK 5.3	4,50	0,145	0,73	0,99	
139	LwK 5.3	4,30	-0,055	-0,28	-0,38	
144	LwK 5.3	4,46	0,105	0,53	0,72	
146	LwK 5.3	4,20	-0,155	-0,79	-1,06	
154	LwK 5.3	4,60	0,245	1,24	1,68	
155	LwK 5.3	4,50	0,145	0,73	0,99	
157	LwK 5.3	4,61	0,255	1,29	1,75	
160	LwK 5.3	4,35	-0,005	-0,03	-0,03	
169	LwK 5.3	4,55	0,197	1,00	1,35	
170	LwK 5.3	4,50	0,145	0,73	0,99	
171	LwK 5.3	4,41	0,055	0,28	0,38	
180	LwK 5.3	4,10	-0,255	-1,29	-1,75	

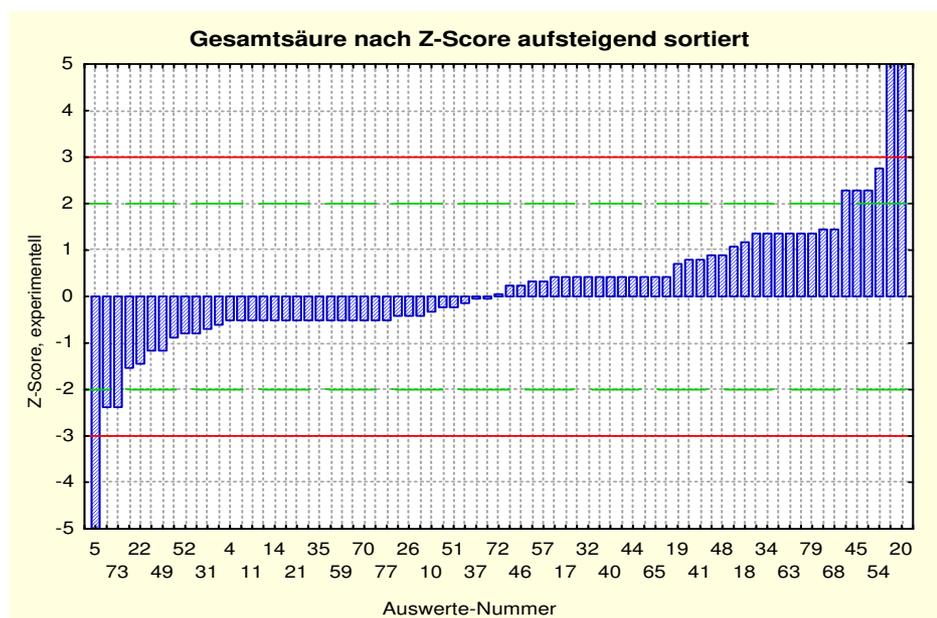
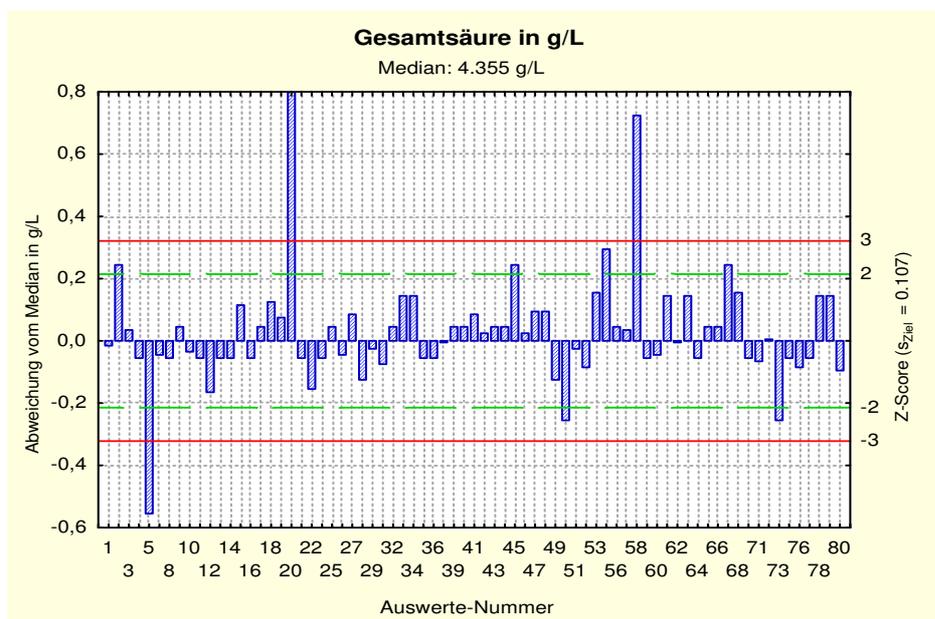
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{\text{FTIR}}$  berechnet.

**5.8.2 Methodenübersicht**

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 5.1	Potentiometrische Bestimmung n. AVV	54	4,365	0,105
LwK 5.2.1	Potentiometrische Bestimmung; OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.2	18	4,387	0,106
LwK 5.2.2	Endpunktbestimmung mit Indikator; OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.3	1	3,800	
	herkömmliche Verfahren	73	4,369	0,107
LwK 5.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27	4,443	0,133
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	

### 5.8.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	73	70
Minimalwert	3,80	4,10
Mittelwert	4,382	4,369
Median	4,360	4,355
Maximalwert	5,20	4,65
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,180	0,109
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,021	0,013
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	0,198	0,197
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp\ herk.}$ )	0,107	0,107
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{\dot{U}\ FTIR}$ )	0,145	0,145
Horvat-Wert ( $s_L/s_H$ )	0,91	0,55
Quotient ( $s_L/s_{exp\ herk.}$ )	1,68	1,02
Quotient ( $s_L/s_{\dot{U}\ FTIR}$ )	1,23	0,75
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,11	0,07
Quotient ( $u_M/s_{exp}$ )	0,20	0,12
Quotient ( $u_M/s_{\dot{U}\ FTIR}$ )	0,14	0,09



Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

5.9 Reduktone [mg/L]

5.9.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Reaktionszeit [min]	Hinweis
1	Acetaldehyd/Stärke	25,0	11,00	7,31	20	(*)
2	Glyoxal/Stärke	11,0	-3,00	-1,99	15	
3	Glyoxal/potentiometr.	17,0	3,00	1,99	15	
4	Glyoxal/Stärke	20,0	6,00	3,98	5	
5	MTT/Glyoxal	11,5	-2,50	-1,66	25	
6	Propionaldehyd/potent.	57,0	43,00	28,56	30	(*)
7	Glyoxal/Stärke	18,0	4,00	2,66	20	
9	Glyoxal/potentiometr.	13,0	-1,00	-0,66	15	
10	Glyoxal/Stärke	12,0	-2,00	-1,33	7	
12	Glyoxal/Stärke	11,0	-3,00	-1,99	15	
13	Glyoxal/Stärke	16,0	2,00	1,33	30	
14	Glyoxal/Stärke	15,0	1,00	0,66	25	
16	Glyoxal/Stärke	16,0	2,00	1,33	10	
17	Glyoxal/Stärke	18,0	4,00	2,66	30	
18	Propionaldehyd/Stärke	20,0	6,00	3,98	30	
19	Glyoxal/Stärke	6,0	-8,00	-5,31	30	(*)
20	Glyoxal/potentiometr.	9,0	-5,00	-3,32	20	
21	Glyoxal/Stärke	20,0	6,00	3,98	5	
22	Acetaldehyd/potent.	5,0	-9,00	-5,98	15	(*)
23	Glyoxal/potentiometr.	7,0	-7,00	-4,65	30	
24	Glyoxal/potentiometr.	8,8	-5,25	-3,49	30	
25	Glyoxal/Stärke	15,0	1,00	0,66	15	
27	Glyoxal/potentiometr.	19,0	5,00	3,32	20	
28	Acetaldehyd/potent.	4,0	-10,00	-6,64	30	(*)
29	Glyoxal/potentiometr.	9,0	-5,00	-3,32	20	
30	Glyoxal/potentiometr.	22,0	8,00	5,31	5	
31	Glyoxal/potentiometr.	10,6	-3,40	-2,26	30	
32	Propionaldehyd/Stärke	14,0	0,00	0,00	20	
33	Glyoxal/potentiometr.	9,5	-4,50	-2,99	15	
34	Glyoxal/potentiometr.	8,0	-6,00	-3,98	10	
35	Propionaldehyd/Stärke	17,0	3,00	1,99	5	
36	Glyoxal/Stärke	13,5	-0,50	-0,33	5	
37	Glyoxal/Stärke	12,0	-2,00	-1,33	10	
38	Glyoxal/Stärke	13,0	-1,00	-0,66	20	
39	Glyoxal/potentiometr.	24,0	10,00	6,64	25	(*)
40	Glyoxal/potentiometr.	15,6	1,63	1,08	25	
41	Glyoxal/potentiometr.	14,0	0,00	0,00	15	
42	Glyoxal/Stärke	20,0	6,00	3,98	5	
43	Acetaldehyd/Stärke	14,0	0,00	0,00	30	
44	Glyoxal/Stärke	24,0	10,00	6,64	30	(*)
45	Glyoxal/potentiometr.	21,0	7,00	4,65	20	
46	Glyoxal/Stärke	9,0	-5,00	-3,32	30	
47	Glyoxal/potentiometr.	13,6	-0,40	-0,27	15	
48	Glyoxal/potentiometr.	13,0	-1,00	-0,66	10	
49	Glyoxal/potentiometr.	18,0	4,00	2,66	5	
50	Propionaldehyd/Stärke	15,0	1,00	0,66	30	
52	Glyoxal/potentiometr.	11,5	-2,50	-1,66	40	
53	Glyoxal/Stärke	13,1	-0,90	-0,60	25	
54	Acetaldehyd/Stärke	15,0	1,00	0,66	15	
55	Glyoxal/Stärke	15,0	1,00	0,66	5	
56	Acetaldehyd/Stärke	21,0	7,00	4,65	15	
57	Acetaldehyd/Stärke	17,0	3,00	1,99	6	
58	Propionaldehyd/Stärke	27,0	13,00	8,63	30	(*)
59	Glyoxal/potentiometr.	13,0	-1,00	-0,66	7	
60	MTT/Glyoxal	9,4	-4,60	-3,06	15	
61	Acetaldehyd/Stärke	21,0	7,00	4,65	20	
62	Propionaldehyd/Stärke	14,0	0,00	0,00	30	
63	Acetaldehyd/Stärke	20,0	6,00	3,98	30	
64	Propionaldehyd/Stärke	8,0	-6,00	-3,98	20	
65	Glyoxal/potentiometr.	17,0	3,00	1,99	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	Glyoxal/potentiometr.	10,0	-4,00	-2,66	30	
67	Glyoxal/Stärke	20,0	6,00	3,98	30	
68	Glyoxal/potentiometr.	35,0	21,00	13,95	5	(*)
71	Glyoxal/Stärke	22,0	8,00	5,31	20	
72	Glyoxal/potentiometr.	4,0	-10,00	-6,64	30	(*)
73	Propionaldehyd/Stärke	10,0	-4,00	-2,66	30	
75	Glyoxal/potentiometr.	15,0	1,00	0,66	5	
76	Glyoxal/potentiometr.	8,1	-5,90	-3,92	20	
77	Glyoxal/Stärke	18,0	4,00	2,66	20	
78	Glyoxal/Stärke	22,0	8,00	5,31	5	
79	Propionaldehyd/Stärke	19,0	5,00	3,32	15	
80	Glyoxal/potentiometr.	13,6	-0,40	-0,27	25	
86	Glyoxal/Stärke	10,5	-3,50	-2,32	30	

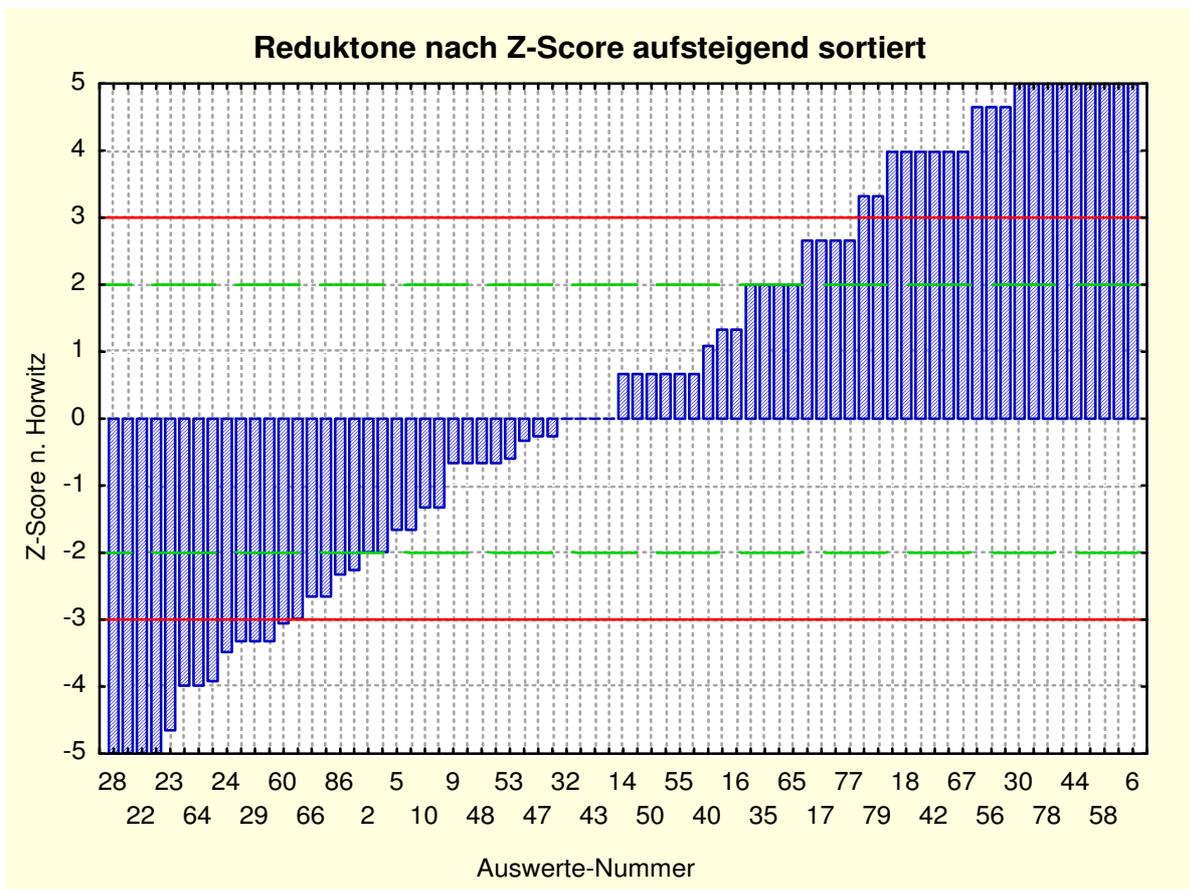
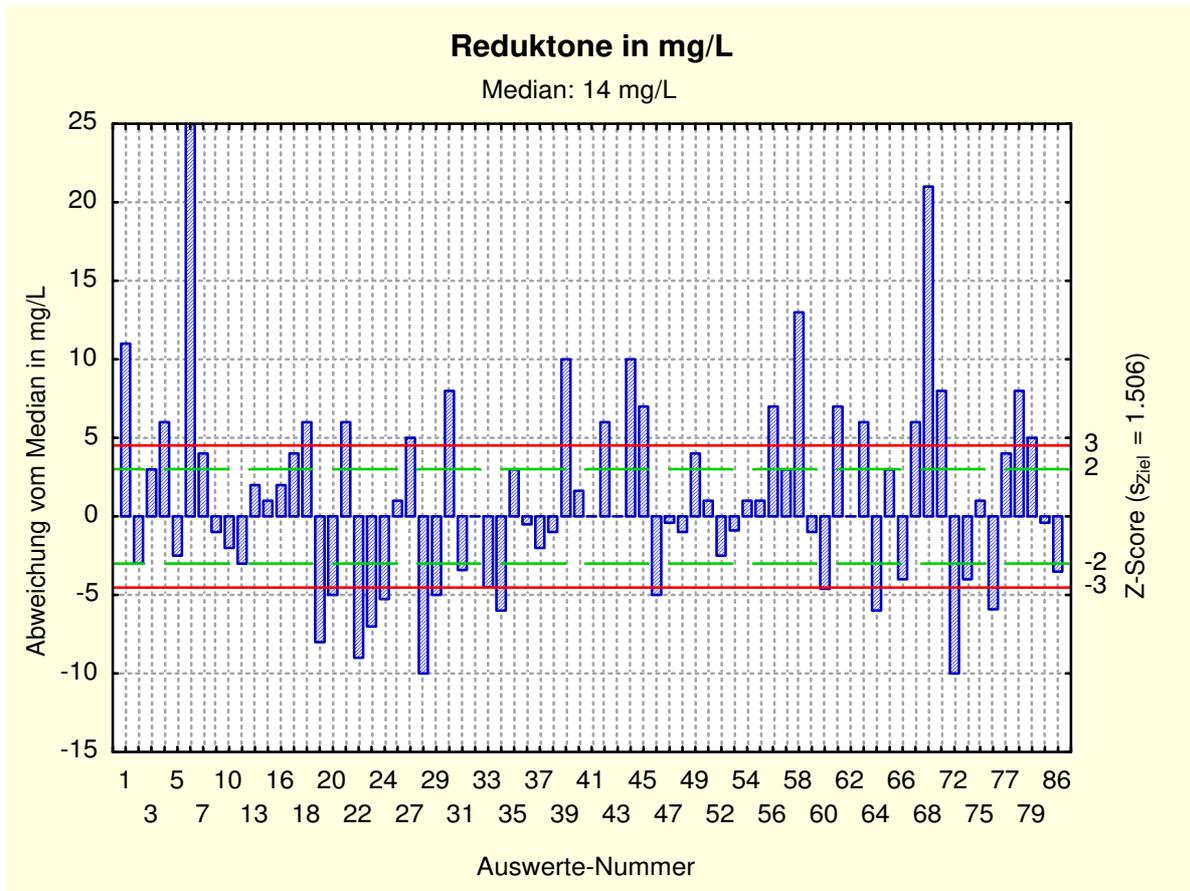
Mit (\*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom Median ab und blieben unberücksichtigt.

**5.9.2 Deskriptive Ergebnisse**

Ergebnisse für Reduktone [mg/L]	alle Daten
Gültige Werte	63
Minimalwert	7,0
Mittelwert	14,64
Median	14,00
Maximalwert	22,0
Standardabweichung ( $s_L$ )	4,203
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,530
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	1,506
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp}$ )	
Horrat-Wert ( $s_L/s_H$ )	<b>2,79</b>
Quotient ( $s_L/s_{exp}$ )	
Quotient ( $u_M/s_H$ )	<b>0,35</b>
Quotient ( $u_M/s_{exp}$ )	

**5.9.3 Methodenübersicht**

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Acetaldehyd/Stärke	SO <sub>2</sub> -Bindung mit Acetaldehyd; Stärke als Indikator	7	19,00	4,392
Acetaldehyd/potent.	SO <sub>2</sub> -Bindung mit Acetaldehyd, Platinelektrode	2	4,50	0,802
Propionaldehyd/Stärke	SO <sub>2</sub> -Bindung mit Propionaldehyd; Stärke als Indikator	9	15,69	5,696
Propionaldehyd/potent.	SO <sub>2</sub> -Bindung mit Propionaldehyd; Platinelektrode	1	57,00	
Glyoxal/Stärke	SO <sub>2</sub> -Bindung mit Glyoxal; Stärke als Indikator	25	15,63	4,790
Glyoxal/potentiometr.	SO <sub>2</sub> -Bindung mit Glyoxal; Platinelektrode	27	13,52	5,550
MTT/Glyoxal	automatisierte Methode mit Glyoxal und MTT	2	10,45	1,684
	alle Verfahren	73	14,91	5,734



## 5.10 Freie Schweflige Säure [mg/L]

### 5.10.1 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
5	LwK 6.4	34,1	-3,50	-1,00	
8	LwK 6.4	40,0	2,40	0,69	
11	LwK 6.3	53,0	15,40	4,42	
15	LwK 6.3	44,0	6,40	1,84	
18	LwK 6.3	24,0	-13,60	-3,90	
26	LwK 6.2	42,8	5,20	1,49	
28	LwK 6.2	35,3	-2,30	-0,66	
42	LwK 6.3	45,0	7,40	2,12	
45	LwK 6.3	48,0	10,40	2,98	
46	LwK 6.4	26,0	-11,60	-3,33	
51	LwK 6.3	28,0	-9,60	-2,75	
60	LwK 6.4	36,5	-1,10	-0,32	
70	LwK 6.3	32,0	-5,60	-1,61	
60a	LwK 6.2	37,6	0,00	0,00	
128	LwK 6.5	29,0	-8,60	-2,47	
137	LwK 6.5	42,0	4,40	1,26	
180	LwK 6.5	38	0,40	0,11	

### 5.10.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren inklusive Reduktone

Bewertungsbasis sind die Ergebnisse jodometrischer Verfahren inklusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
1	LwK 6.1(incl.Red.)	48,0	4,00	1,00	
2	LwK 6.1(incl.Red.)	52,0	8,00	2,01	
3	LwK 6.1(incl.Red.)	41,0	-3,00	-0,75	
4	LwK 6.1(incl.Red.)	48,0	4,00	1,00	
6	LwK 6.1(incl.Red.)	90,0	46,00	11,55	(*)
7	LwK 6.1(incl.Red.)	52,0	8,00	2,01	
9	LwK 6.1(incl.Red.)	46,3	2,30	0,58	
10	LwK 6.1(incl.Red.)	46,2	2,20	0,55	
12	LwK 6.1(incl.Red.)	46,0	2,00	0,50	
13	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	0,00	0,00	
14	LwK 6.1(incl.Red.)	41,0	-3,00	-0,75	
16	LwK 6.1(incl.Red.)	49,0	5,00	1,26	
17	LwK 6.1(incl.Red.)	46,0	2,00	0,50	
19	LwK 6.1(incl.Red.)	42,0	-2,00	-0,50	
20	LwK 6.1(incl.Red.)	48,0	4,00	1,00	
21	LwK 6.1(incl.Red.)	47,0	3,00	0,75	
22	LwK 6.1(incl.Red.)	27,5	-16,50	-4,14	
23	LwK 6.1(incl.Red.)	41,0	-3,00	-0,75	
24	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-1,00	-0,25	
25	LwK 6.1(incl.Red.)	56,0	12,00	3,01	
27	LwK 6.1(incl.Red.)	45,7	1,70	0,43	
29	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-1,00	-0,25	
30	LwK 6.1(incl.Red.)	50,0	6,00	1,51	
31	LwK 6.1(incl.Red.)	42,5	-1,50	-0,38	
32	LwK 6.1(incl.Red.)	46,0	2,00	0,50	
33	LwK 6.1(incl.Red.)	37,0	-7,00	-1,76	
34	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-1,00	-0,25	
35	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	0,00	0,00	
36	LwK 6.1(incl.Red.)	41,0	-3,00	-0,75	
37	LwK 6.1(incl.Red.)	46,0	2,00	0,50	
38	LwK 6.1(incl.Red.)	47,0	3,00	0,75	
39	LwK 6.1(incl.Red.)	52,2	8,20	2,06	
40	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,00	0,25	
41	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-1,00	-0,25	

Rot markierte Werte wurden vom Auswerter nachberechnet.

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

**Fortsetzung Laborergebnisse: jodometrische Verfahren inklusive Reduktone**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
43	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,00	0,25	
44	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	0,00	0,00	
47	LwK 6.1(incl.Red.)	41,4	-2,60	-0,65	
48	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,00	0,25	
49	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-1,00	-0,25	
50	LwK 6.1(incl.Red.)	38,0	-6,00	-1,51	
52	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-1,00	-0,25	
53	LwK 6.1(incl.Red.)	42,7	-1,30	-0,33	
54	LwK 6.1(incl.Red.)	41,0	-3,00	-0,75	
55	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,00	0,25	
56	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,00	0,25	
57	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	0,00	0,00	
58	LwK 6.1(incl.Red.)	56,0	12,00	3,01	
59	LwK 6.1(incl.Red.)	38,0	-6,00	-1,51	
61	LwK 6.1(incl.Red.)	46,0	2,00	0,50	
62	LwK 6.1(incl.Red.)	41,0	-3,00	-0,75	
63	LwK 6.1(incl.Red.)	50,0	6,00	1,51	
64	LwK 6.1(incl.Red.)	38,0	-6,00	-1,51	
65	LwK 6.1(incl.Red.)	48,0	4,00	1,00	
66	LwK 6.1(incl.Red.)	51,0	7,00	1,76	
67	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-1,00	-0,25	
68	LwK 6.1(incl.Red.)	48,0	4,00	1,00	
71	LwK 6.1(incl.Red.)	52,0	8,00	2,01	
72	LwK 6.1(incl.Red.)	31,0	-13,00	-3,26	
73	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-1,00	-0,25	
75	LwK 6.1(incl.Red.)	41,0	-3,00	-0,75	
76	LwK 6.1(incl.Red.)	43,1	-0,90	-0,23	
77	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	0,00	0,00	
78	LwK 6.1(incl.Red.)	59,0	15,00	3,77	
79	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-1,00	-0,25	
80	LwK 6.1(incl.Red.)	42,1	-1,90	-0,48	
86	SulfoQuick (incl. Red.)	47,1	3,10	0,78	

Rot markierte Werte wurden vom Auswerter nachberechnet.

**5.10.3 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone**

Bewertungsbasis sind die Ergebnisse jodometrischer Verfahren exclusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score s <sub>H</sub> incl.	Hinweis
1	LwK 6.1(excl.Red.)	23,0	-6,37	-2,25	-1,60	
2	LwK 6.1(excl.Red.)	41,0	11,63	4,12	2,92	
3	LwK 6.1(excl.Red.)	24,0	-5,37	-1,90	-1,35	
4	LwK 6.1(excl.Red.)	28,0	-1,37	-0,48	-0,34	
6	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	3,63	1,28	0,91	
7	LwK 6.1(excl.Red.)	34,0	4,63	1,64	1,16	
9	LwK 6.1(excl.Red.)	33,3	3,93	1,39	0,99	
10	LwK 6.1(excl.Red.)	34,2	4,83	1,71	1,21	
12	LwK 6.1(excl.Red.)	35,0	5,63	1,99	1,41	
13	LwK 6.1(excl.Red.)	28,0	-1,37	-0,48	-0,34	
14	LwK 6.1(excl.Red.)	26,0	-3,37	-1,19	-0,85	
16	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	3,63	1,28	0,91	
17	LwK 6.1(excl.Red.)	28,0	-1,37	-0,48	-0,34	
19	LwK 6.1(excl.Red.)	36,0	6,63	2,35	1,66	
20	LwK 6.1(excl.Red.)	39,0	9,63	3,41	2,42	
21	LwK 6.1(excl.Red.)	27,0	-2,37	-0,84	-0,60	
22	LwK 6.1(excl.Red.)	22,5	-6,87	-2,43	-1,72	
23	LwK 6.1(excl.Red.)	34,0	4,63	1,64	1,16	
24	LwK 6.1(excl.Red.)	34,3	4,88	1,73	1,23	
25	LwK 6.1(excl.Red.)	41,0	11,63	4,12	2,92	
27	LwK 6.1(excl.Red.)	26,7	-2,67	-0,94	-0,67	
29	LwK 6.1(excl.Red.)	34,0	4,63	1,64	1,16	
30	LwK 6.1(excl.Red.)	28,0	-1,37	-0,48	-0,34	
31	LwK 6.1(excl.Red.)	31,9	2,53	0,90	0,64	

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

**Fortsetzung Laborergebnisse: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone**

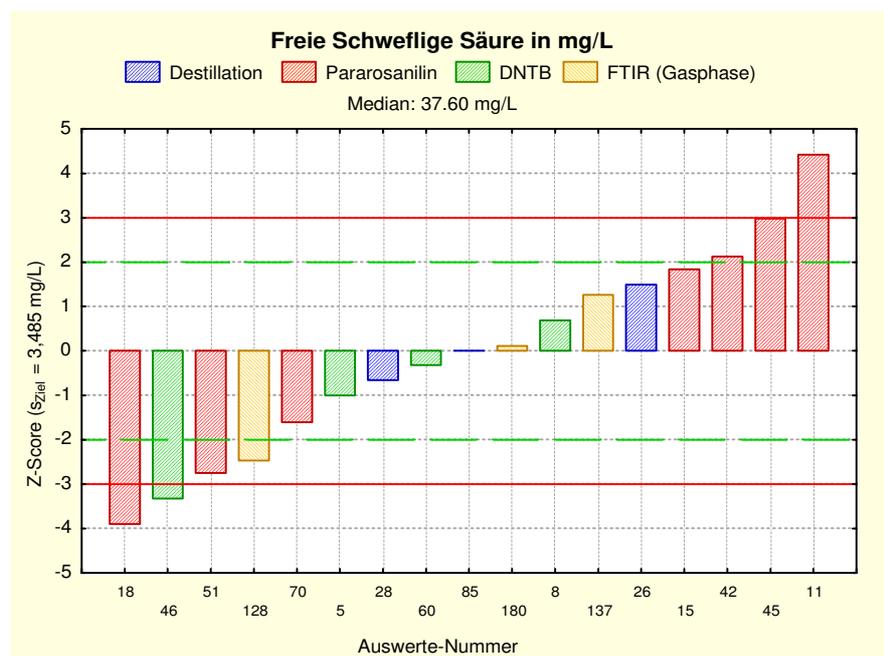
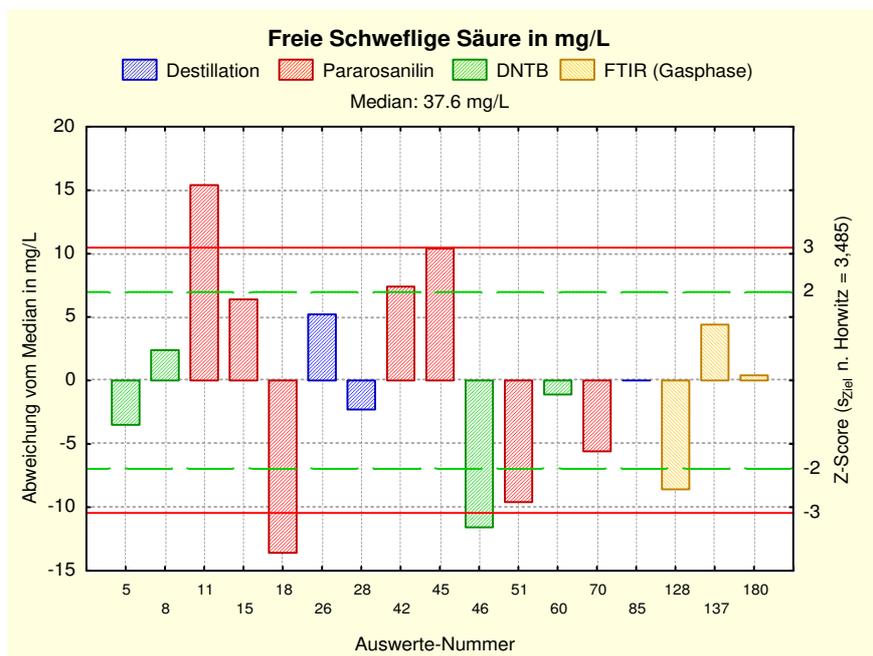
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score s <sub>H</sub> incl. Red.	Hinweis
32	LwK 6.1(excl.Red.)	32,0	2,63	0,93	0,66	
33	LwK 6.1(excl.Red.)	27,5	-1,87	-0,66	-0,47	
34	LwK 6.1(excl.Red.)	35,0	5,63	1,99	1,41	
35	LwK 6.1(excl.Red.)	27,0	-2,37	-0,84	-0,60	
36	LwK 6.1(excl.Red.)	27,5	-1,87	-0,66	-0,47	
37	LwK 6.1(excl.Red.)	34,0	4,63	1,64	1,16	
38	LwK 6.1(excl.Red.)	34,0	4,63	1,64	1,16	
39	LwK 6.1(excl.Red.)	28,2	-1,17	-0,41	-0,29	
40	LwK 6.1(excl.Red.)	29,4	0,00	0,00	0,00	
41	LwK 6.1(excl.Red.)	29,0	-0,37	-0,13	-0,09	
43	LwK 6.1(excl.Red.)	31,0	1,63	0,58	0,41	
44	LwK 6.1(excl.Red.)	20,0	-9,37	-3,32	-2,35	
47	LwK 6.1(excl.Red.)	27,8	-1,57	-0,56	-0,39	
48	LwK 6.1(excl.Red.)	32,0	2,63	0,93	0,66	
49	LwK 6.1(excl.Red.)	25,0	-4,37	-1,55	-1,10	
50	LwK 6.1(excl.Red.)	23,0	-6,37	-2,25	-1,60	
52	LwK 6.1(excl.Red.)	31,5	2,13	0,75	0,53	
53	LwK 6.1(excl.Red.)	29,6	0,23	0,08	0,06	
54	LwK 6.1(excl.Red.)	26,0	-3,37	-1,19	-0,85	
55	LwK 6.1(excl.Red.)	30,0	0,63	0,22	0,16	
56	LwK 6.1(excl.Red.)	24,0	-5,37	-1,90	-1,35	
57	LwK 6.1(excl.Red.)	27,0	-2,37	-0,84	-0,60	
58	LwK 6.1(excl.Red.)	29,0	-0,37	-0,13	-0,09	
59	LwK 6.1(excl.Red.)	25,0	-4,37	-1,55	-1,10	
61	LwK 6.1(excl.Red.)	25,0	-4,37	-1,55	-1,10	
62	LwK 6.1(excl.Red.)	27,0	-2,37	-0,84	-0,60	
63	LwK 6.1(excl.Red.)	30,0	0,63	0,22	0,16	
64	LwK 6.1(excl.Red.)	30,0	0,63	0,22	0,16	
65	LwK 6.1(excl.Red.)	31,0	1,63	0,58	0,41	
66	LwK 6.1(excl.Red.)	41,0	11,63	4,12	2,92	
67	LwK 6.1(excl.Red.)	23,0	-6,37	-2,25	-1,60	
68	LwK 6.1(excl.Red.)	13,0	-16,37	-5,79	-4,11	
71	LwK 6.1(excl.Red.)	30,0	0,63	0,22	0,16	
72	LwK 6.1(excl.Red.)	27,0	-2,37	-0,84	-0,60	
73	LwK 6.1(excl.Red.)	33,0	3,63	1,28	0,91	
75	LwK 6.1(excl.Red.)	26,0	-3,37	-1,19	-0,85	
76	LwK 6.1(excl.Red.)	35,0	5,63	1,99	1,41	
77	LwK 6.1(excl.Red.)	26,0	-3,37	-1,19	-0,85	
78	LwK 6.1(excl.Red.)	37,0	7,63	2,70	1,92	
79	LwK 6.1(excl.Red.)	24,0	-5,37	-1,90	-1,35	
80	LwK 6.1(excl.Red.)	28,5	-0,87	-0,31	-0,22	
86	SulfoQuick (excl. Red.)	36,6	7,23	2,56	1,82	

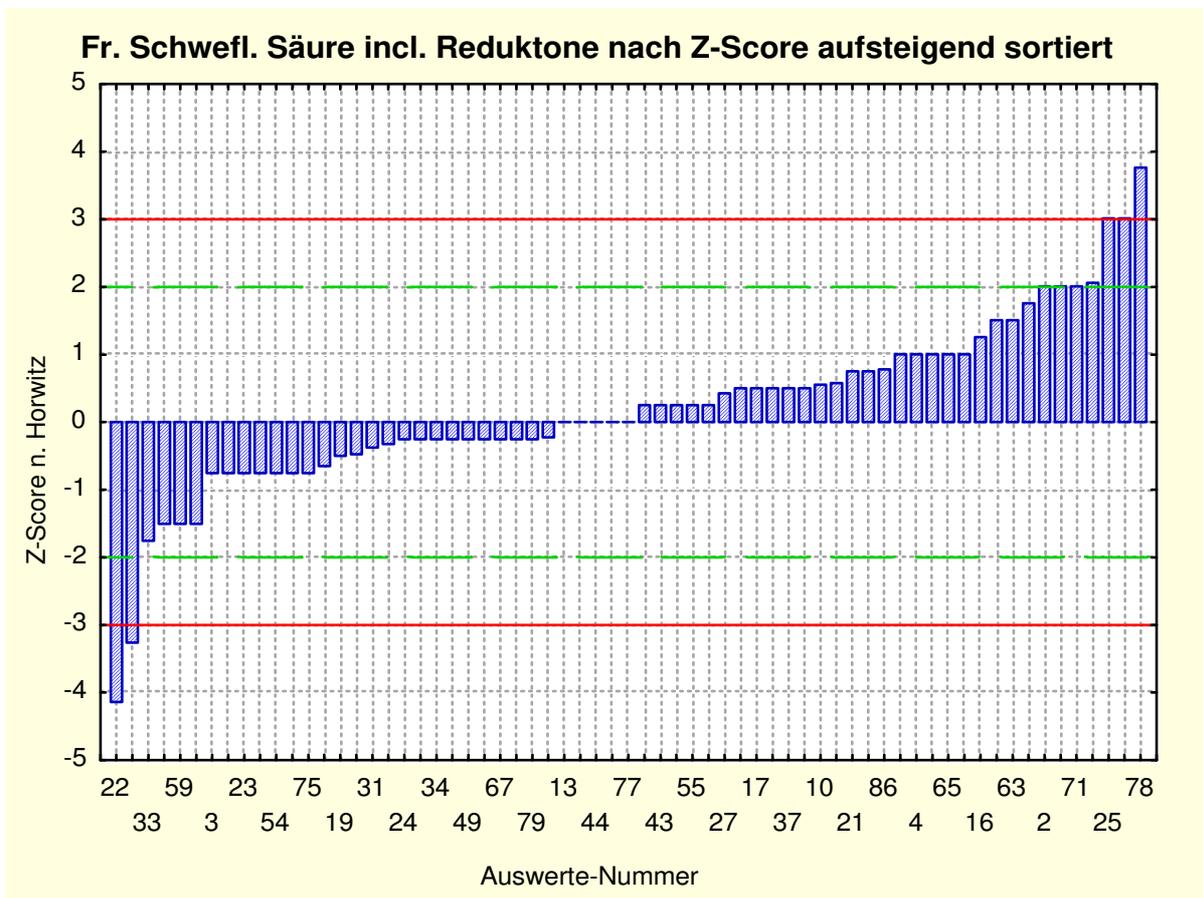
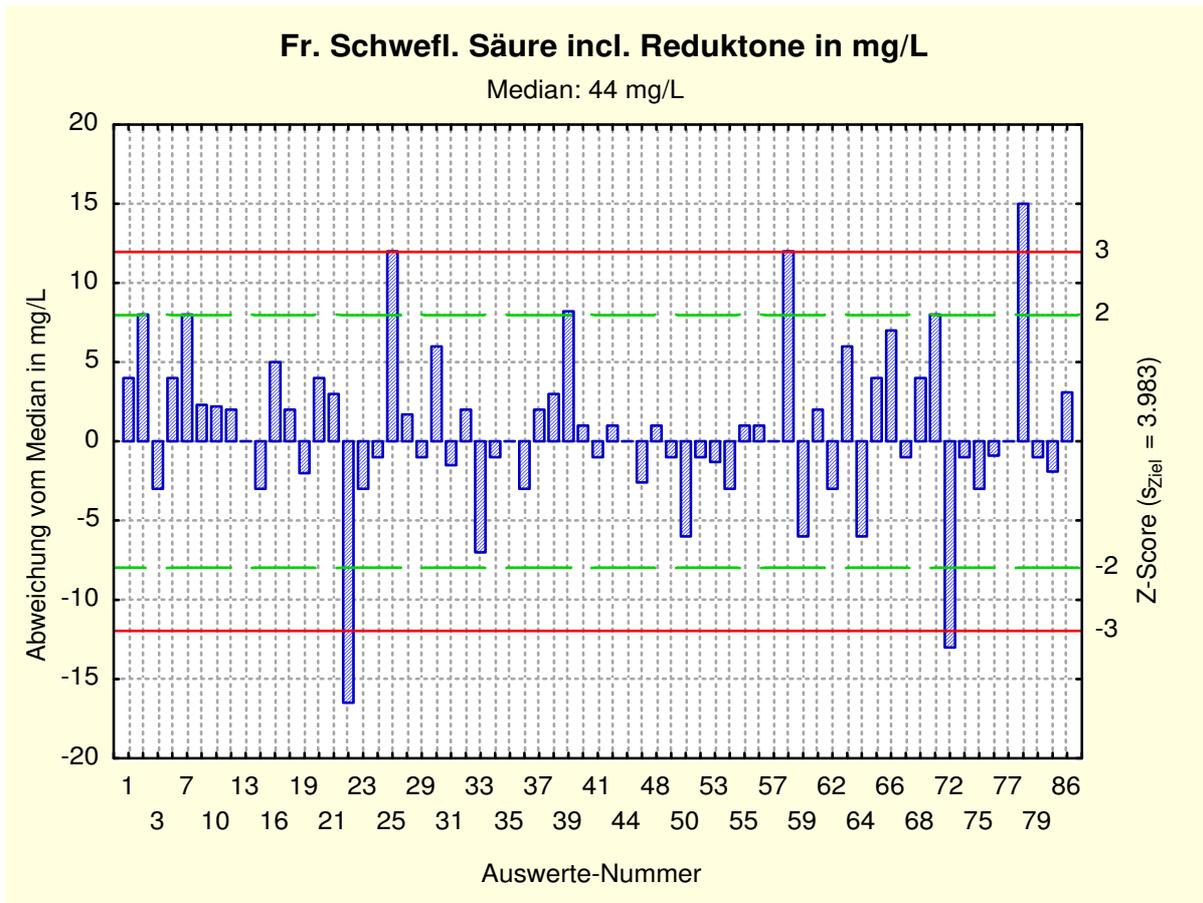
**5.10.4 Deskriptive Ergebnisse**

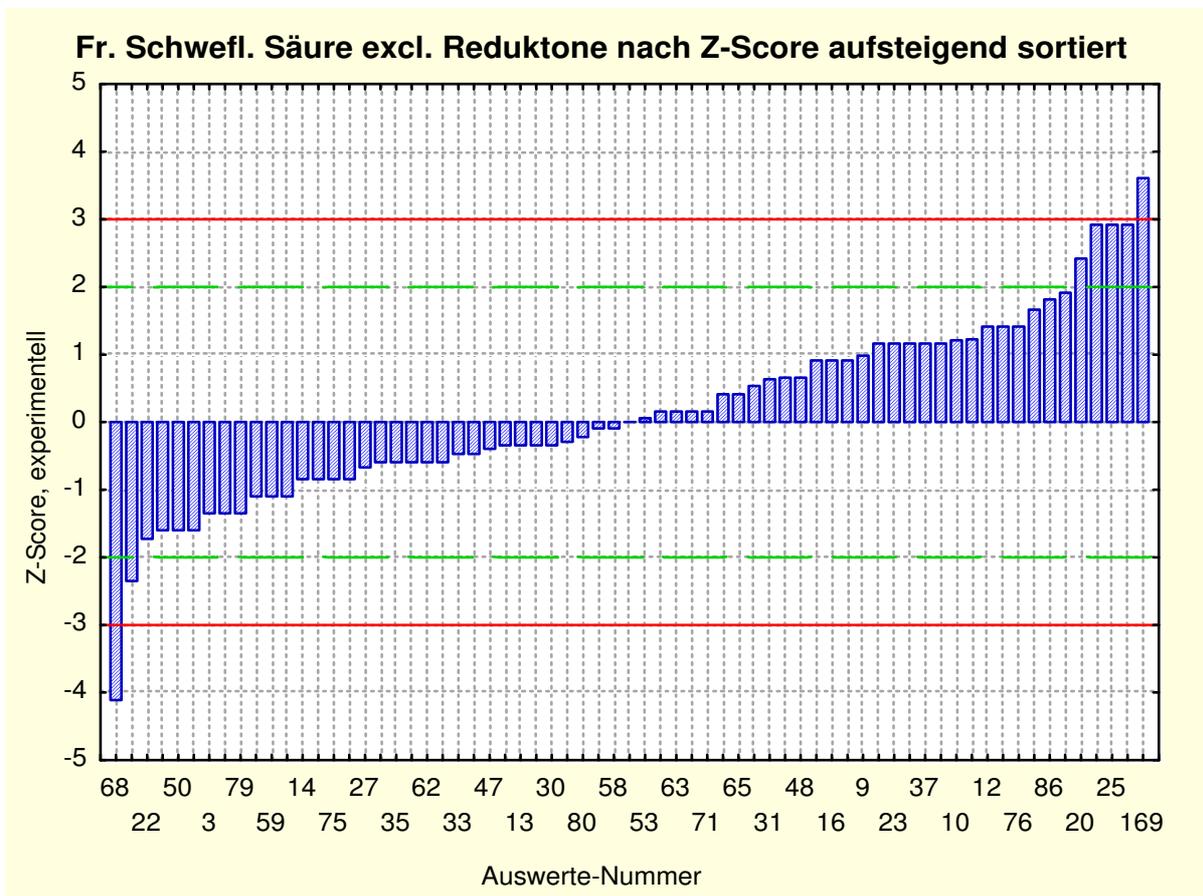
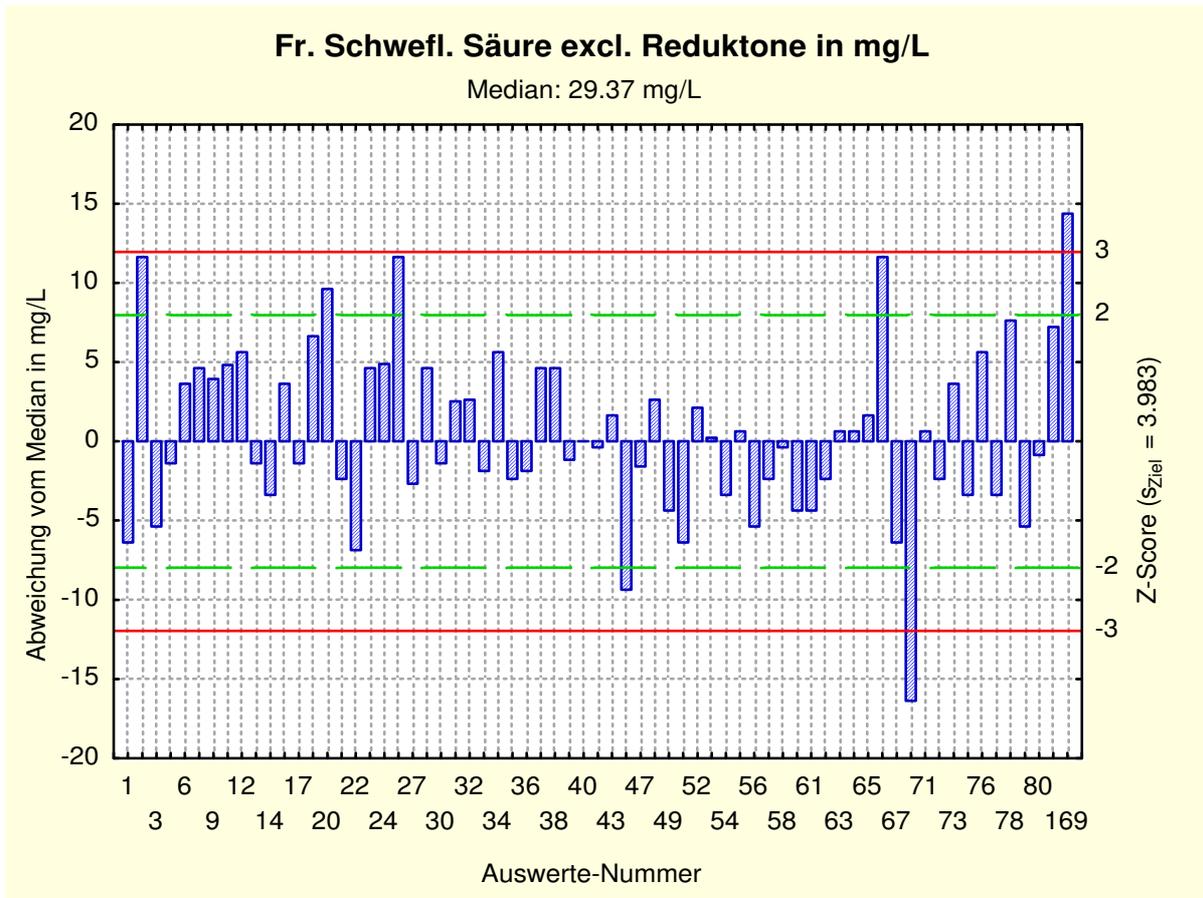
Ergebnisse für Freie Schweflige Säure [mg/L]	Destillation etc. alle Daten	Jodometrie	
		incl. Reduktone. alle Daten	excl. Reduktone alle Daten
Gültige Werte	17	65	67
Minimalwert	24,0	27,5	13,0
Mittelwert	37,37	44,78	29,94
Median	37,60	44,00	29,37
Maximalwert	53,0	59,0	43,8
Standardabweichung (s <sub>L</sub> )	8,016	5,174	5,425
Standardfehler des Mittelwertes (u <sub>M</sub> )	1,944	0,642	0,663
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s <sub>H</sub> )	3,485	3,983	2,825
Zielstandardabweichung, mit Fehlerfortpflanzung.			3,983
Horvat-Wert (s <sub>L</sub> /s <sub>H</sub> )	<b>2,30</b>	1,30	1,92
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>exp</sub> )			1,36
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>H</sub> )	<b>0,56</b>	0,16	0,23
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>exp</sub> )			0,17

5.10.5 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,	65	44,86	4,39
- excl. Red.	- mit Abzug der Reduktone	66	29,71	4,97
SulfoQuick	Sulfoquicktest n. Dr. Nilles			
- (incl. Red.)	- ohne Abzug der Reduktone	1	36,60	
- (excl. Red.)	- mit Abzug der Reduktone	1	36,60	
LwK 6.2	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	3	38,54	4,30
LwK 6.3	Pararosanilinmethode	7	39,14	12,53
LwK 6.4	DNTB-Verfahren	4	34,35	6,34
LwK 6.5	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	3	36,37	7,49
	alle Verfahren ohne Reduktoneinfluss	17	37,22	8,72







## 5.11 Gesamte Schweflige Säure [mg/L]

### 5.11.1 Laborergebnisse (wie mitgeteilt)

Bewertungsbasis sind die Ergebnisse aus Destillationsverfahren)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 7.5.2(incl. Red.)	90,1	11,10	1,70	2,07	
2	LwK 7.5.1(incl. Red.)	94,0	15,00	2,29	2,80	
3	LwK 7.5.1(incl. Red.)	91,0	12,00	1,83	2,24	
4	LwK 7.5.1(incl. Red.)	82,0	3,00	0,46	0,56	
5	LwK 7.7	55,0	-24,00	-3,67	-4,48	
6	LwK 7.5.1(excl. Red.)	78,0	-1,00	-0,15	-0,19	
7	LwK 7.5.1(incl. Red.)	80,0	1,00	0,15	0,19	
8	LwK 7.4.2	71,0	-8,00	-1,22	-1,49	
9	LwK 7.5.1(incl. Red.)	94,7	15,70	2,40	2,93	
10	LwK 7.4.1	74,1	-4,90	-0,75	-0,91	
11	LwK 7.4.2	78,0	-1,00	-0,15	-0,19	
12	LwK 7.4.1	78,0	-1,00	-0,15	-0,19	
13	LwK 7.4.2m	76,0	-3,00	-0,46	-0,56	
14	LwK 7.5.2(incl. Red.)	90,0	11,00	1,68	2,05	
15	LwK 7.4.2	80,0	1,00	0,15	0,19	
16	LwK 7.4.1	67,0	-12,00	-1,83	-2,24	
17	LwK 7.5.1(incl. Red.)	82,0	3,00	0,46	0,56	
18	LwK 7.4.2	81,0	2,00	0,31	0,37	
19	LwK 7.4.2	79,0	0,00	0,00	0,00	
20	LwK 7.5.1(incl. Red.)	94,0	15,00	2,29	2,80	
21	LwK 7.5.1(incl. Red.)	68,0	-11,00	-1,68	-2,05	
22	LwK 7.5.1(incl. Red.)	97,0	18,00	2,75	3,36	
23	LwK 7.5.1(incl. Red.)	68,0	-11,00	-1,68	-2,05	
24	LwK 7.5.1(incl. Red.)	94,7	15,70	2,40	2,93	
25	LwK 7.5.1(incl. Red.)	110,0	31,00	4,73	5,79	(**)
26	LwK 7.3	76,1	-2,90	-0,44	-0,54	
27	LwK 7.5.2(incl. Red.)	80,0	1,00	0,15	0,19	
28	LwK 7.3	87,4	8,40	1,28	1,57	
29	LwK 7.4.1	79,0	0,00	0,00	0,00	
30	LwK 7.5.1(incl. Red.)	91,0	12,00	1,83	2,24	
31	LwK 7.5.1(incl. Red.)	88,8	9,80	1,50	1,83	
32	LwK 7.5.2(incl. Red.)	97,0	18,00	2,75	3,36	
33	LwK 7.4.2	79,6	0,60	0,09	0,11	
34	LwK 7.5.2(incl. Red.)	80,0	1,00	0,15	0,19	
35	LwK 7.5.1(incl. Red.)	66,0	-13,00	-1,99	-2,43	
36	LwK 7.5.1(incl. Red.)	80,0	1,00	0,15	0,19	
37	LwK 7.4.2	82,0	3,00	0,46	0,56	
38	LwK 7.5.1(incl. Red.)	83,0	4,00	0,61	0,75	
39	LwK 7.4.2	88,0	9,00	1,37	1,68	
40	LwK 7.4.2	72,0	-7,00	-1,07	-1,31	
41	LwK 7.1	95,0	16,00	2,44	2,99	
42	LwK 7.6	85,0	6,00	0,92	1,12	
43	LwK 7.5.1(excl. Red.)	88,0	9,00	1,37	1,68	
44	LwK 7.4.1	87,0	8,00	1,22	1,49	
45	LwK 7.6	94,0	15,00	2,29	2,80	
46	LwK 7.7	63,0	-16,00	-2,44	-2,99	
47	LwK 7.5.1(incl. Red.)	94,4	15,40	2,35	2,87	
48	LwK 7.5.1(incl. Red.)	92,0	13,00	1,99	2,43	
49	LwK 7.5.1(incl. Red.)	82,0	3,00	0,46	0,56	
50	LwK 7.5.1(incl. Red.)	82,0	3,00	0,46	0,56	
51	LwK 7.7	70,0	-9,00	-1,37	-1,68	
52	LwK 7.4.2	87,0	8,00	1,22	1,49	
53	LwK 7.5.1(incl. Red.)	87,9	8,90	1,36	1,66	
54	LwK 7.4.2	78,0	-1,00	-0,15	-0,19	
55	LwK 7.5.1(incl. Red.)	81,0	2,00	0,31	0,37	
56	LwK 7.5.1(incl. Red.)	74,0	-5,00	-0,76	-0,93	
57	LwK 7.4.2	86,0	7,00	1,07	1,31	
58	LwK 7.4.1	87,4	8,40	1,28	1,57	
59	LwK 7.7	66,0	-13,00	-1,99	-2,43	
60	LwK 7.7	68,2	-10,80	-1,65	-2,02	

## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

### Fortsetzung Laborergebnisse (wie mitgeteilt)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
61	LwK 7.5.1(incl. Red.)	76,0	-3,00	-0,46	-0,56	
62	LwK 7.5.1(incl. Red.)	81,0	2,00	0,31	0,37	
63	LwK 7.3	70,4	-8,60	-1,31	-1,61	
64	LwK 7.4.2	81,0	2,00	0,31	0,37	
65	LwK 7.5.1(incl. Red.)	107,8	28,80	4,40	5,38	(**)
66	LwK 7.5.1(incl. Red.)	96,0	17,00	2,60	3,17	
67	LwK 7.4.1	68,0	-11,00	-1,68	-2,05	
68	LwK 7.5.1(incl. Red.)	53,0	-26,00	-3,97	-4,85	
69	LwK 7.5.1(excl. Red.)	98,0	18,95	2,89	3,54	
70	LwK 7.4.2	79,5	0,50	0,08	0,09	
71	LwK 7.4.2	89,5	10,50	1,60	1,96	
72	LwK 7.5.2(incl. Red.)	62,0	-17,00	-2,60	-3,17	
73	LwK 7.5.1(incl. Red.)	103,0	24,00	3,67	4,48	
75	LwK 7.5.1(incl. Red.)	68,0	-11,00	-1,68	-2,05	
76	LwK 7.7	56,8	-22,20	-3,39	-4,14	
77	LwK 7.5.1(incl. Red.)	62,0	-17,00	-2,60	-3,17	
78	LwK 7.5.1(incl. Red.)	79,0	0,00	0,00	0,00	
79	LwK 7.5.1(incl. Red.)	74,0	-5,00	-0,76	-0,93	
80	LwK 7.2	72,4	-6,60	-1,01	-1,23	
84	LwK 7.5.1(incl. Red.)	72,0	-7,00	-1,07	-1,31	
85	LwK 7.3	73,5	-5,50	-0,84	-1,03	
86	SulfoQuick excl. Red	73,5	-5,50	-0,84	-1,03	
128	LwK 7.8	72,0	-7,00	-1,07	-1,31	
137	LwK 7.8	85,0	6,00	0,92	1,12	
180	LwK 7.8	65,0	-14,00	-2,14	-2,61	

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

### 5.11.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren inclusive Reduktone

Bewertungsbasis sind die Ergebnisse aus jodometrischen Verfahren inclusive Reduktone)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 7.5.2(incl. Red.)	90,1	8,10	1,20	1,51	
2	LwK 7.5.1(incl. Red.)	94,0	12,00	1,78	2,24	
3	LwK 7.5.1(incl. Red.)	91,0	9,00	1,33	1,68	
4	LwK 7.5.1(incl. Red.)	82,0	0,00	0,00	0,00	
6	LwK 7.5.1(incl. Red.)	135,0	53,00	7,84	9,89	(*)
7	LwK 7.5.1(incl. Red.)	80,0	-2,00	-0,30	-0,37	
9	LwK 7.5.1(incl. Red.)	94,7	12,70	1,88	2,37	
14	LwK 7.5.2(incl. Red.)	90,0	8,00	1,18	1,49	
17	LwK 7.5.1(incl. Red.)	82,0	0,00	0,00	0,00	
20	LwK 7.5.1(incl. Red.)	94,0	12,00	1,78	2,24	
21	LwK 7.5.1(incl. Red.)	68,0	-14,00	-2,07	-2,61	
22	LwK 7.5.1(incl. Red.)	97,0	15,00	2,22	2,80	
23	LwK 7.5.1(incl. Red.)	68,0	-14,00	-2,07	-2,61	
24	LwK 7.5.1(incl. Red.)	94,7	12,70	1,88	2,37	
25	LwK 7.5.1(incl. Red.)	110,0	28,00	4,14	5,23	(**)
27	LwK 7.5.2(incl. Red.)	80,0	-2,00	-0,30	-0,37	
30	LwK 7.5.1(incl. Red.)	91,0	9,00	1,33	1,68	
31	LwK 7.5.1(incl. Red.)	88,8	6,80	1,01	1,27	
32	LwK 7.5.2(incl. Red.)	97,0	15,00	2,22	2,80	
34	LwK 7.5.2(incl. Red.)	80,0	-2,00	-0,30	-0,37	
35	LwK 7.5.1(incl. Red.)	66,0	-16,00	-2,37	-2,99	
36	LwK 7.5.1(incl. Red.)	80,0	-2,00	-0,30	-0,37	
38	LwK 7.5.1(incl. Red.)	83,0	1,00	0,15	0,19	
43	LwK 7.5.1(incl. Red.)	102,0	20,00	2,96	3,73	
47	LwK 7.5.1(incl. Red.)	94,4	12,40	1,83	2,31	
48	LwK 7.5.1(incl. Red.)	92,0	10,00	1,48	1,87	
49	LwK 7.5.1(incl. Red.)	82,0	0,00	0,00	0,00	

Rot markierte Werte wurden vom Auswerter nachberechnet.

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

(\*\*) Dieser Wert bleibt bei der wiederholten Berechnung unberücksichtigt.

## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

### Fortsetzung Laborergebnisse (jodometrische Verfahren inklusive Reduktone)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
50	LwK 7.5.1(incl. Red.)	82,0	0,00	0,00	0,00	
53	LwK 7.5.1(incl. Red.)	87,9	5,90	0,87	1,10	
55	LwK 7.5.1(incl. Red.)	81,0	-1,00	-0,15	-0,19	
56	LwK 7.5.1(incl. Red.)	74,0	-8,00	-1,18	-1,49	
61	LwK 7.5.1(incl. Red.)	76,0	-6,00	-0,89	-1,12	
62	LwK 7.5.1(incl. Red.)	81,0	-1,00	-0,15	-0,19	
65	LwK 7.5.1(incl. Red.)	107,8	25,80	3,82	4,82	
66	LwK 7.5.1(incl. Red.)	96,0	14,00	2,07	2,61	
68	LwK 7.5.1(incl. Red.)	53,0	-29,00	-4,29	-5,41	(**)
72	LwK 7.5.2(incl. Red.)	62,0	-20,00	-2,96	-3,73	
73	LwK 7.5.1(incl. Red.)	103,0	21,00	3,11	3,92	
75	LwK 7.5.1(incl. Red.)	68,0	-14,00	-2,07	-2,61	
77	LwK 7.5.1(incl. Red.)	62,0	-20,00	-2,96	-3,73	
78	LwK 7.5.1(incl. Red.)	79,0	-3,00	-0,44	-0,56	
79	LwK 7.5.1(incl. Red.)	74,0	-8,00	-1,18	-1,49	
84	LwK 7.5.1(incl. Red.)	72,0	-10,00	-1,48	-1,87	
86	SulfoQuick incl. Red.	84,0	2,00	0,30	0,37	

Rot markierte Werte wurden vom Auswerter nachberechnet.

(\*\*) Dieser Wert bleibt bei der wiederholten Berechnung unberücksichtigt.

### 5.11.3 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone

Bewertungsbasis sind die Ergebnisse aus jodometrischen Verfahren exclusive Reduktone)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 7.5.2(excl. Red.)	65,1	-3,90	-0,67	-0,73	
2	LwK 7.5.1(excl. Red.)	83,0	14,00	2,40	2,61	
3	LwK 7.5.1(excl. Red.)	74,0	5,00	0,86	0,93	
4	LwK 7.5.1(excl. Red.)	62,0	-7,00	-1,20	-1,31	
6	LwK 7.5.1(excl. Red.)	78,0	9,00	1,54	1,68	
7	LwK 7.5.1(excl. Red.)	62,0	-7,00	-1,20	-1,31	
9	LwK 7.5.1(excl. Red.)	81,7	12,70	2,18	2,37	
14	LwK 7.5.2(excl. Red.)	75,0	6,00	1,03	1,12	
17	LwK 7.5.1(excl. Red.)	64,0	-5,00	-0,86	-0,93	
20	LwK 7.5.1(excl. Red.)	85,0	16,00	2,74	2,99	
21	LwK 7.5.1(excl. Red.)	48,0	-21,00	-3,60	-3,92	
22	LwK 7.5.1(excl. Red.)	92,0	23,00	3,94	4,29	
23	LwK 7.5.1(excl. Red.)	61,0	-8,00	-1,37	-1,49	
24	LwK 7.5.1(excl. Red.)	86,0	16,95	2,90	3,16	
25	LwK 7.5.1(excl. Red.)	95,0	26,00	4,45	4,85	
27	LwK 7.5.2(excl. Red.)	61,0	-8,00	-1,37	-1,49	
30	LwK 7.5.1(excl. Red.)	69,0	0,00	0,00	0,00	
31	LwK 7.5.1(excl. Red.)	78,2	9,20	1,58	1,72	
32	LwK 7.5.2(excl. Red.)	83,0	14,00	2,40	2,61	
34	LwK 7.5.2(excl. Red.)	72,0	3,00	0,51	0,56	
35	LwK 7.5.1(excl. Red.)	49,0	-20,00	-3,43	-3,73	
36	LwK 7.5.1(excl. Red.)	66,5	-2,50	-0,43	-0,47	
38	LwK 7.5.1(excl. Red.)	70,0	1,00	0,17	0,19	
43	LwK 7.5.1(excl. Red.)	88,0	19,00	3,26	3,55	
47	LwK 7.5.1(excl. Red.)	80,8	11,80	2,02	2,20	
48	LwK 7.5.1(excl. Red.)	79,0	10,00	1,71	1,87	
49	LwK 7.5.1(excl. Red.)	64,0	-5,00	-0,86	-0,93	
50	LwK 7.5.1(excl. Red.)	67,0	-2,00	-0,34	-0,37	
53	LwK 7.5.1(excl. Red.)	74,8	5,80	0,99	1,08	
55	LwK 7.5.1(excl. Red.)	66,0	-3,00	-0,51	-0,56	
56	LwK 7.5.1(excl. Red.)	53,0	-16,00	-2,74	-2,99	
61	LwK 7.5.1(excl. Red.)	55,0	-14,00	-2,40	-2,61	
62	LwK 7.5.1(excl. Red.)	67,0	-2,00	-0,34	-0,37	
65	LwK 7.5.1(excl. Red.)	90,8	21,80	3,73	4,07	
66	LwK 7.5.1(excl. Red.)	86,0	17,00	2,91	3,17	
68	LwK 7.5.1(excl. Red.)	18,0	-51,00	-8,74	-9,52	(*)
69	LwK 7.5.1(excl. Red.)	98,0	28,95	4,96	5,40	(**)

## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

### Fortsetzung Laborergebnisse (jodometrische Verfahren exclusive Reduktone)

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
72	LwK 7.5.2(excl. Red.)	58,0	-11,00	-1,88	-2,05	
73	LwK 7.5.1(excl. Red.)	93,0	24,00	4,11	4,48	
75	LwK 7.5.1(excl. Red.)	53,0	-16,00	-2,74	-2,99	
77	LwK 7.5.1(excl. Red.)	44,0	-25,00	-4,28	-4,67	
78	LwK 7.5.1(excl. Red.)	57,0	-12,00	-2,06	-2,24	
79	LwK 7.5.1(excl. Red.)	55,0	-14,00	-2,40	-2,61	
84	LwK 7.5.1(excl. Red.)	48,0	-21,00	-3,60	-3,92	

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

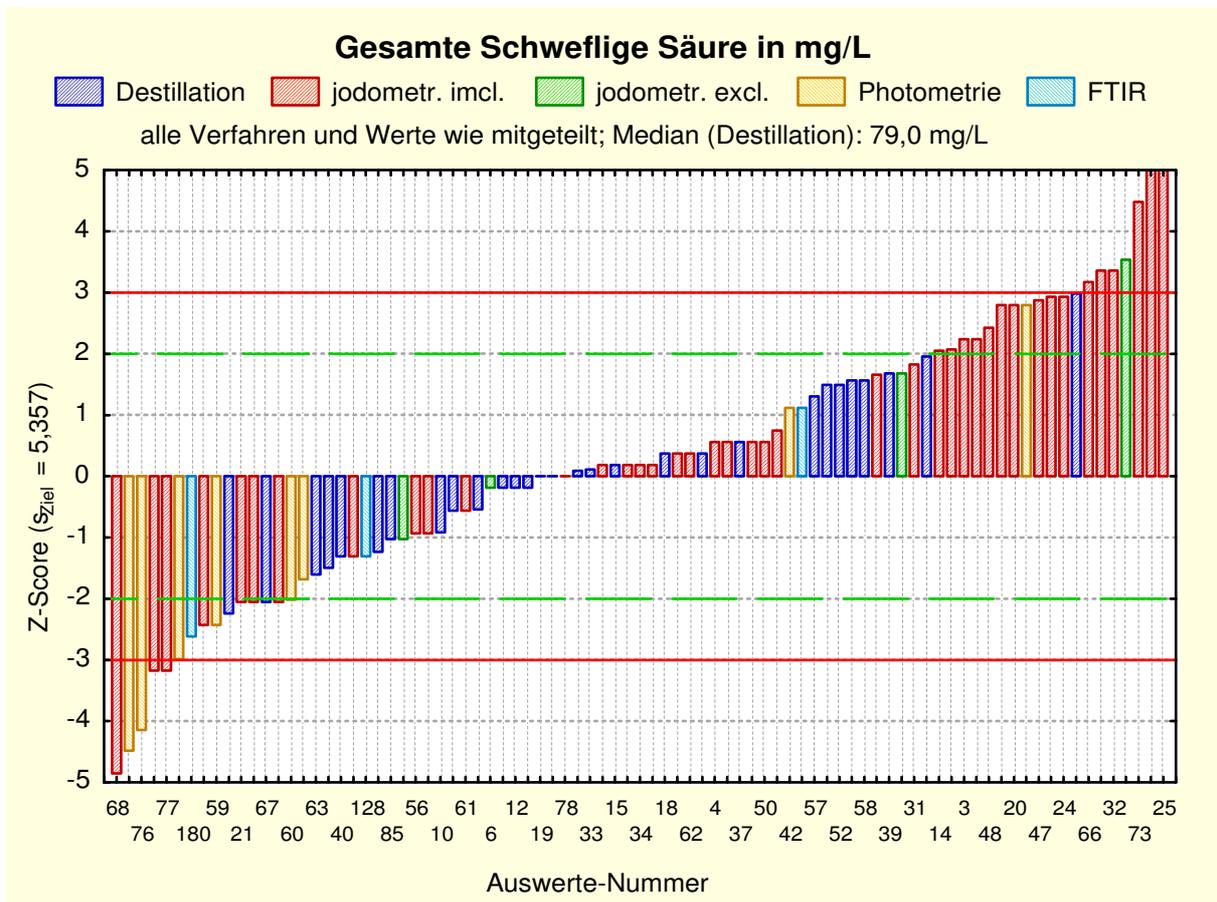
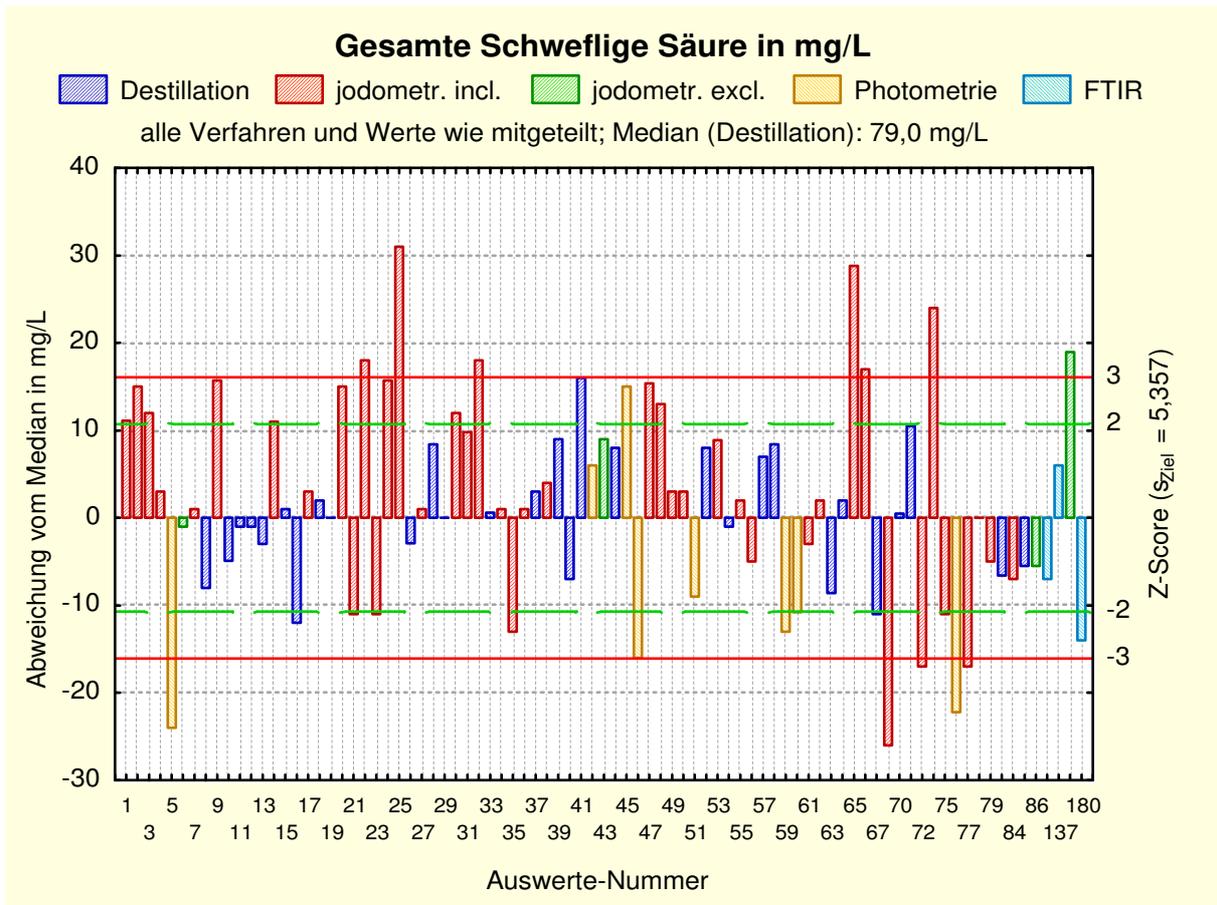
(\*\*) Dieser Wert bleibt bei der wiederholten Berechnung unberücksichtigt.

### 5.11.4 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	Destillation alle Daten	Jodometrie incl. Reduktone alle Daten	Jodometrie incl. Reduktone ber. Daten	Jodometrie excl. Reduktone alle Daten	Jodometrie excl. Reduktone ber. Daten
Gültige Werte	29	43	41	44	43
Minimalwert	67,0	53,0	62,0	44,0	44,0
Mittelwert	79,41	84,06	84,18	70,71	70,08
Median	79,00	82,00	82,00	69,50	69,00
Maximalwert	95,0	110,0	107,8	98,0	95,0
Standardabweichung (s <sub>L</sub> )	6,942	12,699	11,330	14,169	13,691
Standardfehler des Mittelwertes (u <sub>M</sub> )	1,289	1,937	1,769	2,136	2,088
Zielstandardabweichung					
- nach Horwitz (s <sub>H</sub> )	6,548	6,759	6,759	5,873	5,837
- experim. (s <sub>exp</sub> )	5,357	5,357	5,357	5,357	5,357
Horvat-Wert (s <sub>L</sub> /s <sub>H</sub> )	1,06	1,88	1,68	2,41	2,35
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>exp</sub> )	1,30	2,37	2,11	2,64	2,56
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>H</sub> )	0,20	0,29	0,26	0,36	0,36
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>exp</sub> )	0,24	0,36	0,33	0,40	0,39

### 5.11.5 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 7.1	Methode n. AVV V2	1	95,00	
LwK 7.2	Methode n. Tanner	1	72,40	
LwK 7.3	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	4	76,71	8,093
LwK 7.4.1	Destillationsmethode n. Dr. Jakob	7	77,21	9,285
LwK 7.4.2	Destillationsmethode n. Dr. Rebelein	15	80,83	5,680
LwK 7.4.2m	modifizierte Destillationsmethode nach Rebelein	1	76,00	
	alle Destillationsverfahren	29	79,30	7,408
LwK 7.5.1 incl.	jodometrisch n. einfacher Hydrolyse ohne Abzug der Reduktone	37	84,98	14,117
LwK 7.5.2 incl.	jodometrisch n. doppelter Hydrolyse ohne Abzug der Reduktone	6	83,38	12,986
SulfoQuick incl	Sulfoquicktest n. Dr. Nilles ohne Abzug der Reduktone	1	84,00	
	jodometrisch ohne Abzug der Reduktone	44	84,71	13,374
LwK 7.5.1 excl.	jodometrisch n. einfacher Hydrolyse unter Abzug der Reduktone	38	70,16	17,477
LwK 7.5.2 excl.	jodometrisch n. doppelter Hydrolyse unter Abzug der Reduktone	6	69,02	10,652
SulfoQuick excl.	Sulfoquicktest n. Dr. Nilles unter Abzug der Reduktone	1	73,50	
	jodometrisch unter Abzug der Reduktone	45	70,11	16,149
LwK 7.6	Pararosanilinnmethode	2	89,50	7,217
LwK 7.7	DNTB-Verfahren	6	63,17	6,941
LwK 7.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	3	74,00	11,509



# Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

## 5.12 Glucose [g/L]

### 5.12.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	HPLC	1,32	-1,380	-10,49	-11,92	(*)
3	enzymat., autom.	2,79	0,090	0,68	0,78	
5	enzymat., autom.	2,73	0,030	0,23	0,26	
7	enzymat., autom.	2,67	-0,030	-0,23	-0,26	
9	HPLC	2,81	0,110	0,84	0,95	
11	enzymat., autom.	2,89	0,190	1,44	1,64	
12	enzymat., autom.	2,59	-0,110	-0,84	-0,95	
13	NMR	2,84	0,140	1,06	1,21	
15	enzymat., autom.	2,90	0,200	1,52	1,73	
16	enzymat., autom.	2,68	-0,020	-0,15	-0,17	
18	enzymat., autom.	2,84	0,140	1,06	1,21	
20	enzymat., autom.	2,83	0,130	0,99	1,12	
21	HPLC	2,70	0,000	0,00	0,00	
22	HPLC	2,60	-0,100	-0,76	-0,86	
23	enzymat., autom.	2,60	-0,100	-0,76	-0,86	
24	enzymat., autom.	2,66	-0,040	-0,30	-0,35	
26	enzymat., autom.	2,56	-0,136	-1,03	-1,17	
27	HPLC	2,80	0,100	0,76	0,86	
28	enzymat., autom.	2,72	0,020	0,15	0,17	
29	HPLC	2,76	0,060	0,46	0,52	
31	enzymat., autom.	2,70	0,000	0,00	0,00	
32	enzymat., autom.	3,02	0,315	2,39	2,72	
33	enzymat., autom.	2,96	0,260	1,98	2,25	
34	HPLC	2,70	0,000	0,00	0,00	
35	enzymat., autom.	2,50	-0,200	-1,52	-1,73	
36	enzymat., autom.	2,62	-0,080	-0,61	-0,69	
39	HPLC	2,67	-0,034	-0,26	-0,29	
40	HPLC	2,69	-0,011	-0,08	-0,09	
41	enzymat., autom.	2,80	0,100	0,76	0,86	
42	HPLC	2,30	-0,400	-3,04	-3,45	
44	enzymat., autom.	2,68	-0,020	-0,15	-0,17	
45	enzymat., autom.	2,70	0,000	0,00	0,00	
47	HPLC	2,54	-0,160	-1,22	-1,38	
50	HPLC	2,53	-0,170	-1,29	-1,47	
51	enzymat., autom.	2,80	0,100	0,76	0,86	
52	HPLC	2,51	-0,190	-1,44	-1,64	
55	FTIR	2,50	-0,200	-1,52	-1,73	
56	HPLC	2,80	0,100	0,76	0,86	
57	HPLC	2,65	-0,050	-0,38	-0,43	
58	enzymat. Hand	2,66	-0,040	-0,30	-0,35	
59	enzymat., autom.	2,82	0,120	0,91	1,04	
60	enzymat., autom.	2,70	0,000	0,00	0,00	
62	HPLC	2,65	-0,050	-0,38	-0,43	
65	HPLC	2,35	-0,350	-2,66	-3,02	
67	HPLC	2,70	0,000	0,00	0,00	
68	HPLC	2,62	-0,080	-0,61	-0,69	
70	enzymat., autom.	2,69	-0,010	-0,08	-0,09	
71	HPLC	2,52	-0,178	-1,35	-1,54	
72	HPLC	2,91	0,213	1,62	1,84	
74	enzymat. Hand	2,70	0,000	0,00	0,00	
75	HPLC	3,08	0,380	2,89	3,28	
79	enzymat., autom.	2,78	0,080	0,61	0,69	
80	HPLC	3,44	0,740	5,63	6,39	(**)
81	NMR	2,90	0,200	1,52	1,73	
82	NMR	2,75	0,051	0,39	0,44	
83	enzymat., autom.	2,67	-0,030	-0,23	-0,26	
104	FTIR	3,90	1,200	9,12	2,94	
108	FTIR	3,70	1,000	7,60	2,45	
111	FTIR	3,35	0,650	4,94	1,59	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{\text{FTIR}}$  berechnet.

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

(\*\*) Dieser Wert wurde bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

**Fortsetzung Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
112	FTIR	2,55	-0,150	-1,14	-0,37	
116	FTIR	3,50	0,800	6,08	1,96	
118	FTIR	2,97	0,270	2,05	0,66	
121	FTIR	3,00	0,300	2,28	0,74	
126	FTIR	2,90	0,200	1,52	0,49	
128	FTIR	3,29	0,590	4,49	1,45	
130	FTIR	1,60	-1,100	-8,36	-2,70	
132	FTIR	3,30	0,600	4,56	1,47	
135	FTIR	2,91	0,210	1,60	0,51	
137	FTIR	4,20	1,500	11,40	3,68	
138	FTIR	3,90	1,200	9,12	2,94	
139	FTIR	3,80	1,100	8,36	2,70	
144	FTIR	3,60	0,900	6,84	2,21	
146	FTIR	4,00	1,300	9,88	3,19	
154	FTIR	3,10	0,400	3,04	0,98	
155	FTIR	2,50	-0,200	-1,52	-0,49	
157	FTIR	3,29	0,590	4,49	1,45	
160	FTIR	1,70	-1,000	-7,60	-2,45	
170	FTIR	3,00	0,300	2,28	0,74	
171	FTIR	2,10	-0,600	-4,56	-1,47	
180	FTIR	3,26	0,560	4,26	1,37	

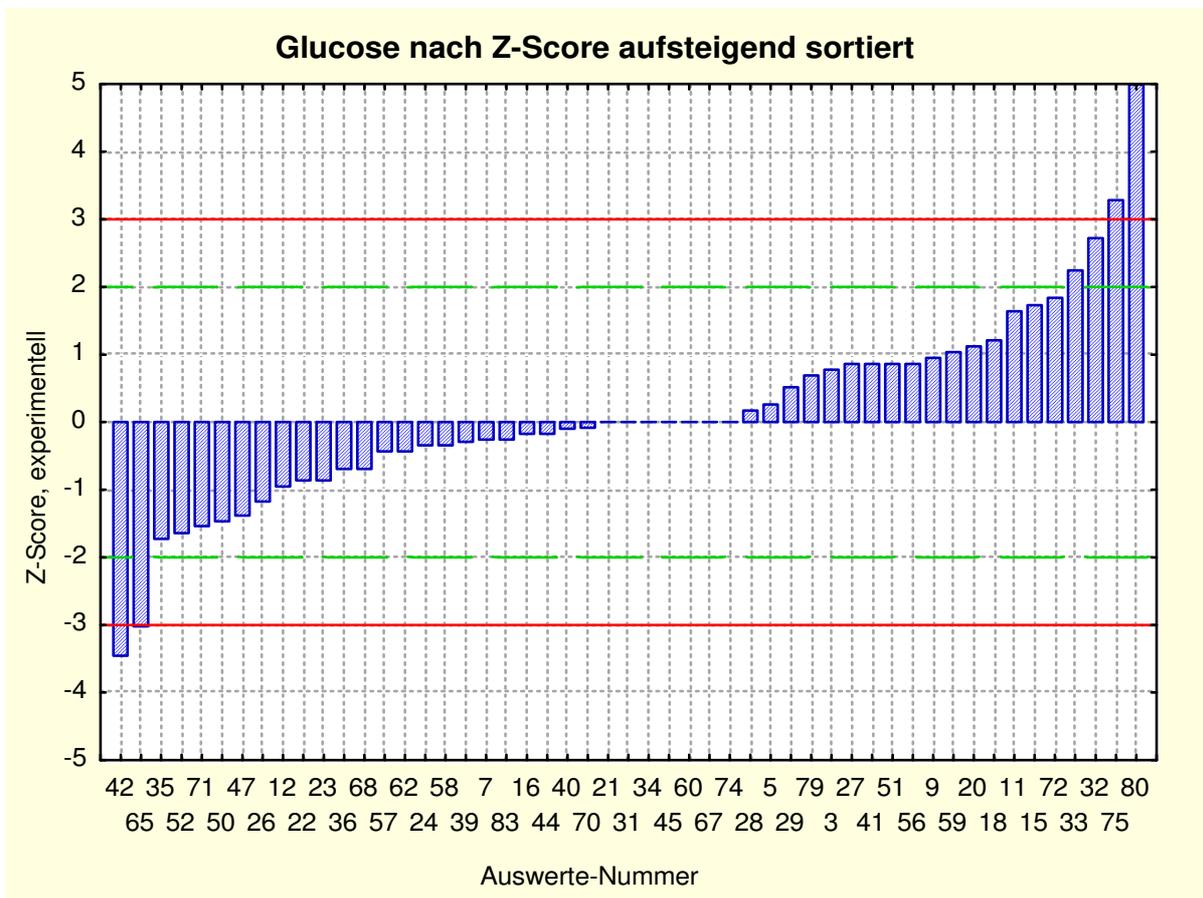
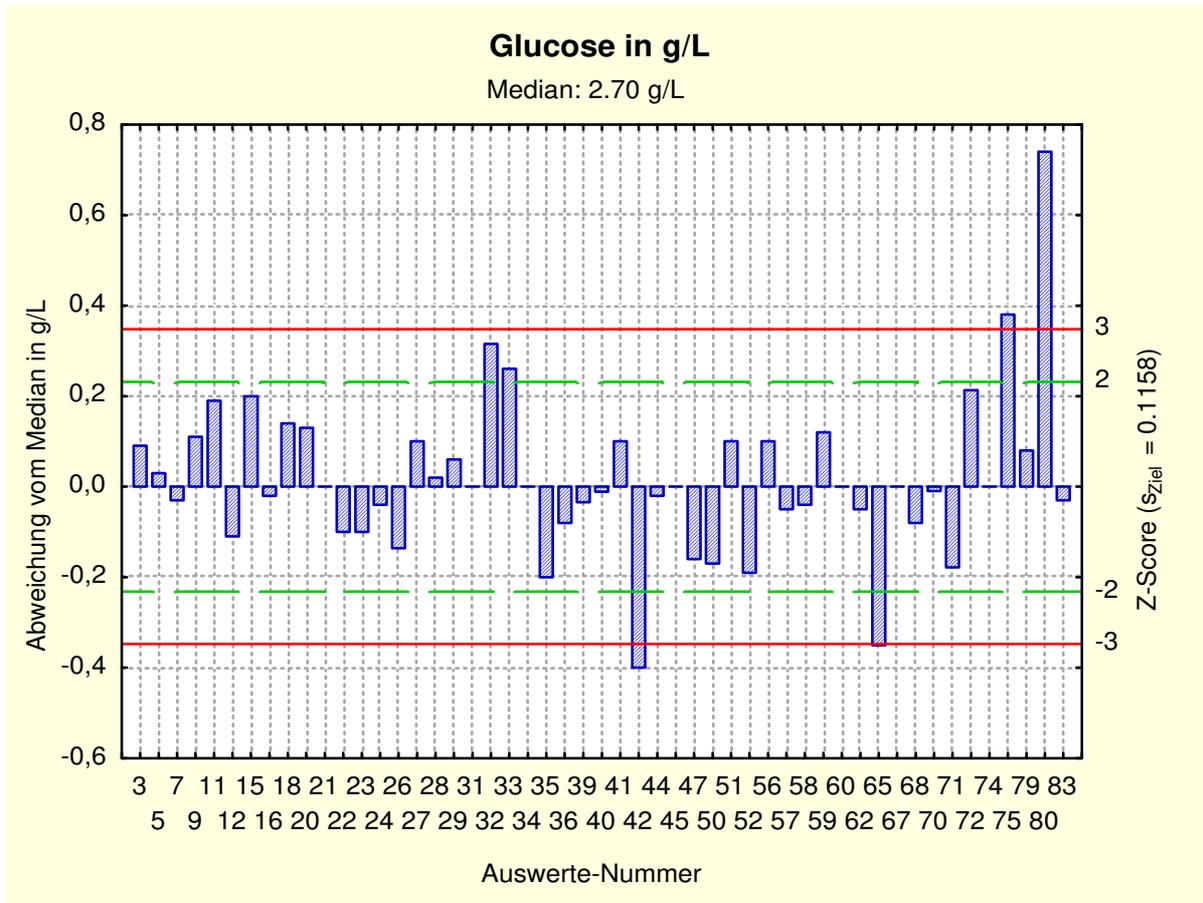
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{\text{Ü FTIR}}$  berechnet.

**5.12.2 Deskriptive Ergebnisse**

Ergebnisse für Glucose [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	51	50
Minimalwert	2,30	2,30
Mittelwert	2,717	2,703
Median	2,700	2,700
Maximalwert	3,44	3,08
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,179	0,148
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,025	0,021
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	0,132	0,132
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{\text{exp herk.}}$ )	0,116	0,116
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{\text{Ü FTIR}}$ )	0,408	0,408
Horvat-Wert ( $s_L/s_H$ )	1,36	1,13
Quotient ( $s_L/s_{\text{exp herk.}}$ )	1,55	1,28
Quotient ( $s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$ )	0,439	0,36
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,19	0,16
Quotient ( $u_M/s_{\text{exp}}$ )	0,22	0,18
Quotient ( $u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$ )	0,06	0,05

**5.12.3 Methodenübersicht**

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	23	2,659	0,194
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiertes Verfahren	27	2,734	0,122
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 von Hand	2	2,680	0,032
	herkömmliche Verfahren	52	2,703	0,142
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	25	3,157	0,673
NMR	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	3	2,830	0,085



### 5.13 Fructose [g/L]

#### 5.13.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	HPLC	5,12	2,135	14,91	17,29	(*)
3	enzymat., autom.	2,86	-0,125	-0,87	-1,01	
5	enzymat., autom.	2,73	-0,255	-1,78	-2,06	
7	enzymat., autom.	2,58	-0,405	-2,83	-3,28	
9	HPLC	3,47	0,485	3,39	3,93	
11	enzymat., autom.	3,03	0,045	0,31	0,36	
12	enzymat., autom.	2,86	-0,125	-0,87	-1,01	
13	NMR	2,89	-0,095	-0,66	-0,77	
15	enzymat., autom.	3,10	0,115	0,80	0,93	
16	enzymat., autom.	2,90	-0,085	-0,59	-0,69	
18	enzymat., autom.	2,89	-0,095	-0,66	-0,77	
20	enzymat., autom.	3,19	0,205	1,43	1,66	
21	HPLC	3,30	0,315	2,20	2,55	
22	HPLC	3,00	0,015	0,10	0,12	
23	enzymat., autom.	2,85	-0,135	-0,94	-1,09	
24	enzymat., autom.	2,97	-0,015	-0,10	-0,12	
26	enzymat., autom.	2,59	-0,393	-2,74	-3,18	
27	HPLC	3,05	0,065	0,45	0,53	
28	enzymat., autom.	2,82	-0,165	-1,15	-1,34	
29	HPLC	3,45	0,465	3,25	3,77	
31	enzymat., autom.	2,85	-0,135	-0,94	-1,09	
32	enzymat., autom.	2,94	-0,047	-0,33	-0,38	
33	enzymat., autom.	2,98	-0,005	-0,03	-0,04	
34	HPLC	3,30	0,315	2,20	2,55	
35	enzymat., autom.	2,62	-0,365	-2,55	-2,96	
39	HPLC	3,20	0,216	1,51	1,75	
40	HPLC	3,13	0,141	0,98	1,14	
41	enzymat., autom.	3,00	0,015	0,10	0,12	
42	HPLC	2,95	-0,035	-0,24	-0,28	
44	enzymat., autom.	2,82	-0,165	-1,15	-1,34	
45	enzymat., autom.	2,90	-0,085	-0,59	-0,69	
47	HPLC	3,21	0,225	1,57	1,82	
50	HPLC	3,23	0,245	1,71	1,98	
51	enzymat., autom.	2,84	-0,145	-1,01	-1,17	
52	HPLC	3,12	0,135	0,94	1,09	
55	FTIR	2,60	-0,385	-2,69	-3,12	
56	HPLC	3,30	0,315	2,20	2,55	
57	HPLC	3,30	0,315	2,20	2,55	
58	enzymat. Hand	2,71	-0,275	-1,92	-2,23	
59	enzymat., autom.	2,53	-0,455	-3,18	-3,68	
60	enzymat., autom.	3,03	0,045	0,31	0,36	
62	HPLC	3,22	0,235	1,64	1,90	
65	HPLC	3,12	0,135	0,94	1,09	
67	HPLC	3,80	0,815	5,69	6,60	(**)
68	HPLC	2,73	-0,255	-1,78	-2,06	
70	enzymat., autom.	2,87	-0,115	-0,80	-0,93	
71	HPLC	2,98	0,000	0,00	0,00	
72	HPLC	3,07	0,085	0,59	0,69	
74	enzymat. Hand	2,73	-0,255	-1,78	-2,06	
75	HPLC	2,99	0,009	0,06	0,07	
79	enzymat., autom.	2,99	0,005	0,03	0,04	
80	HPLC	3,12	0,135	0,94	1,09	
81	NMR	3,10	0,115	0,80	0,93	
82	NMR	2,84	-0,146	-1,02	-1,19	
83	enzymat., autom.	2,81	-0,175	-1,22	-1,42	
104	FTIR	2,95	-0,037	-0,26	-0,11	
108	FTIR	2,40	-0,587	-4,10	-1,78	
111	FTIR	3,68	0,693	4,83	2,10	
112	FTIR	2,58	-0,407	-2,84	-1,23	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{U_{FTIR}}$  berechnet.

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

(\*\*) Dieser Wert wurde bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

**Fortsetzung Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
116	FTIR	3,10	0,113	0,78	0,34	
118	FTIR	3,77	0,783	5,46	2,37	
121	FTIR	2,80	-0,188	-1,31	-0,57	
126	FTIR	2,40	-0,587	-4,10	-1,78	
128	FTIR	2,44	-0,547	-3,82	-1,66	
130	FTIR	3,80	0,813	5,67	2,46	
132	FTIR	3,20	0,213	1,48	0,64	
135	FTIR	1,54	-1,447	-10,10	-4,39	
137	FTIR	3,60	0,613	4,27	1,86	
138	FTIR	3,40	0,413	2,88	1,25	
139	FTIR	3,03	0,042	0,30	0,13	
144	FTIR	2,90	-0,087	-0,61	-0,27	
146	FTIR	3,10	0,113	0,78	0,34	
154	FTIR	3,40	0,413	2,88	1,25	
155	FTIR	2,40	-0,587	-4,10	-1,78	
157	FTIR	3,11	0,123	0,85	0,37	
160	FTIR	1,80	-1,187	-8,28	-3,60	
170	FTIR	2,40	-0,587	-4,10	-1,78	
171	FTIR	3,30	0,313	2,18	0,95	
180	FTIR	2,39	-0,597	-4,17	-1,81	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{\text{Ü FTIR}}$  berechnet.

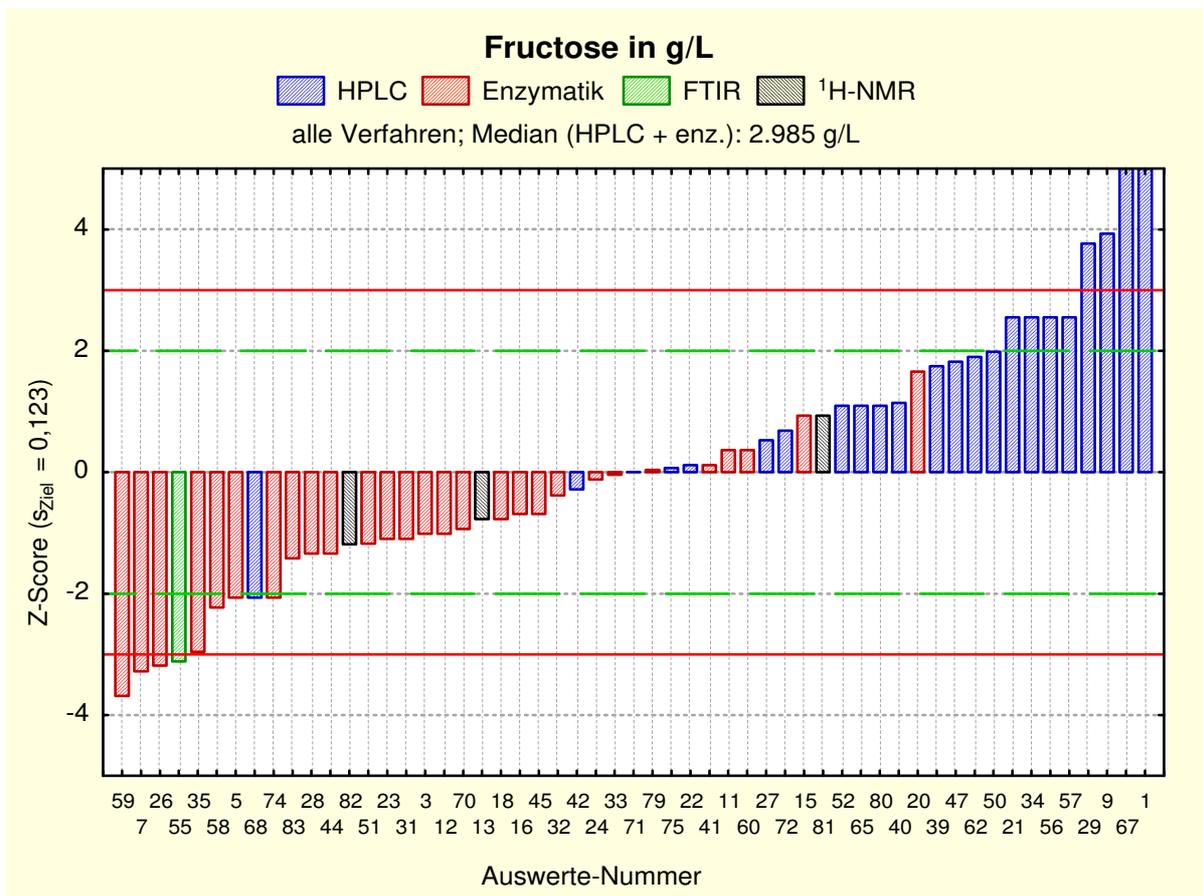
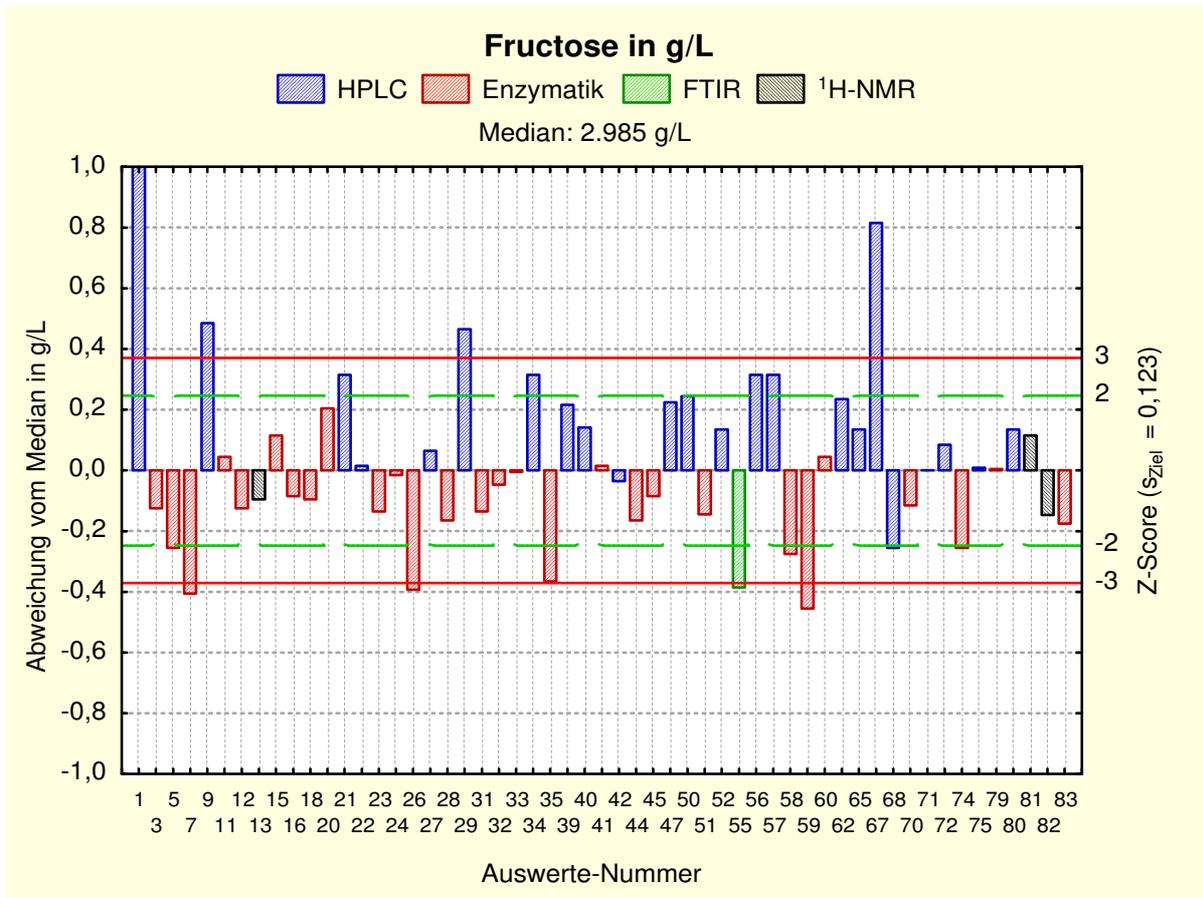
**5.13.2 Deskriptive Ergebnisse**

Ergebnisse für Fructose [g/L]	HPLC + Enzymatik		HPLC	Enzymatik
	alle Daten	ber. Daten	alle Daten	alle Daten
Gültige Werte	50	49	22	28
Minimalwert	2,53	2,53	2,73	2,53
Mittelwert	3,001	2,984	3,184	2,857
Median	2,987	2,985	3,164	2,860
Maximalwert	3,80	3,47	3,80	3,19
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,248	0,221	0,219	0,158
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,035	0,032	0,047	0,030
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	0,143	0,143	0,150	0,138
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{\text{exp herk.}}$ )	0,124	0,123	0,128	0,120
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{\text{Ü FTIR}}$ )	0,330	0,330	0,330	0,330
Horrat-Wert ( $s_L/s_H$ )	1,73	1,54	1,46	1,15
Quotient ( $s_L/s_{\text{exp herk.}}$ )	2,00	1,79	1,71	1,32
Quotient ( $s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$ )	0,75	0,67	0,66	0,48
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,24	0,22	0,31	0,22
Quotient ( $u_M/s_{\text{exp}}$ )	0,28	0,26	0,36	0,25
Quotient ( $u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$ )	0,11	0,10	0,14	0,09

**5.13.3 Methodenübersicht**

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	23	3,191	0,196
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiertes Verfahren	26	2,874	0,151
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 von Hand	2	2,720	0,016
FTIR	herkömmliche Verfahren Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	51	3,000	0,243
NMR	$^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie	25	2,910	0,606
		3	2,928	0,128

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016



## 5.14 Glycerin [g/L]

### 5.14.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
5	enzymat. autom.	6,11	-0,070	-0,26		
7	HPLC	6,18	0,000	0,00		
9	HPLC	6,29	0,110	0,41		
13	NMR	6,33	0,150	0,56		
15	enzymat. autom.	6,31	0,130	0,49		
21	HPLC	6,30	0,120	0,45		
22	enzymat. autom.	5,80	-0,380	-1,43		
26	enzymat. autom.	7,26	1,080	4,06		
27	HPLC	6,21	0,030	0,11		
28	enzymat. autom.	6,33	0,150	0,56		
29	HPLC	6,15	-0,030	-0,11		
34	HPLC	6,20	0,020	0,08		
35	enzymat. autom.	6,10	-0,080	-0,30		
39	HPLC	6,54	0,360	1,35		
40	HPLC	6,32	0,136	0,51		
42	HPLC	6,09	-0,090	-0,34		
47	HPLC	6,18	0,000	0,00		
50	HPLC	6,11	-0,070	-0,26		
52	HPLC	6,59	0,410	1,54		
55	FTIR	6,40	0,220	0,83		
56	HPLC	6,10	-0,080	-0,30		
57	HPLC	6,28	0,100	0,38		
60	enzymat. autom.	6,39	0,210	0,79		
62	HPLC	6,17	-0,010	-0,04		
65	HPLC	6,10	-0,080	-0,30		
67	HPLC	5,60	-0,580	-2,18		
68	HPLC	5,42	-0,760	-2,86		
70	HPLC	6,18	0,000	0,00		
71	HPLC	5,92	-0,262	-0,99		
72	HPLC	6,43	0,253	0,95		
75	HPLC	6,25	0,070	0,26		
80	HPLC	6,14	-0,040	-0,15		
81	NMR	6,50	0,320	1,20		
82	NMR	6,06	-0,125	-0,47		
104	FTIR	6,29	0,110	0,41	0,32	
108	FTIR	6,10	-0,080	-0,30	-0,23	
112	FTIR	6,29	0,110	0,41	0,32	
116	FTIR	6,20	0,020	0,08	0,06	
118	FTIR	6,01	-0,170	-0,64	-0,49	
121	FTIR	7,60	1,420	5,34	4,08	
128	FTIR	6,51	0,330	1,24	0,95	
130	FTIR	6,10	-0,080	-0,30	-0,23	
132	FTIR	5,96	-0,220	-0,83	-0,63	
135	FTIR	7,07	0,890	3,35	2,56	
137	FTIR	5,60	-0,580	-2,18	-1,67	
138	FTIR	5,80	-0,380	-1,43	-1,09	
139	FTIR	5,80	-0,380	-1,43	-1,09	
144	FTIR	6,18	0,000	0,00	0,00	
146	FTIR	6,50	0,320	1,20	0,92	
154	FTIR	6,59	0,410	1,54	1,18	
155	FTIR	6,40	0,220	0,83	0,63	
157	FTIR	6,52	0,340	1,28	0,98	
160	FTIR	7,24	1,060	3,99	3,05	
170	FTIR	6,07	-0,110	-0,41	-0,32	
171	FTIR	6,00	-0,180	-0,68	-0,52	
180	FTIR	7,00	0,820	3,09	2,36	

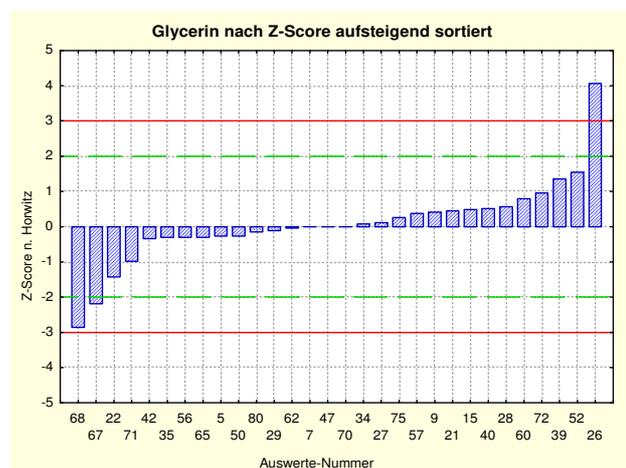
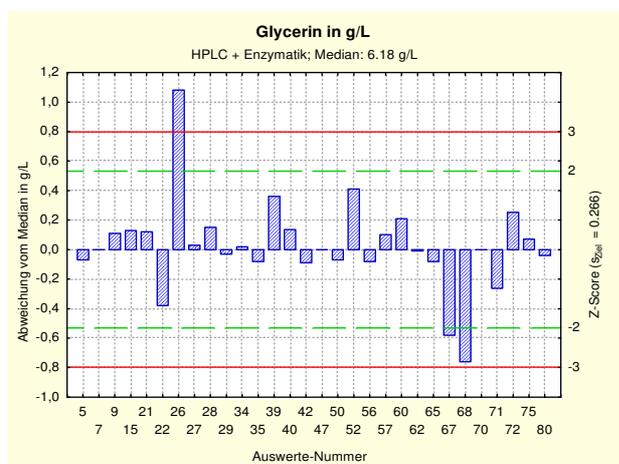
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{\text{FTIR}}$  berechnet.

### 5.14.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	23	6,191	0,155
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	7	6,261	0,309
	herkömmliche Verfahren	30	6,201	0,181
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	23	6,321	0,459
NMR	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	3	6,295	0,254

### 5.14.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glycerin [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	30
Minimalwert	5,42
Mittelwert	6,202
Median	6,180
Maximalwert	7,26
Standardabweichung (s <sub>L</sub> )	0,312
Standardfehler des Mittelwertes (u <sub>M</sub> )	0,057
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s <sub>H</sub> )	0,266
Zielstandardabweichung, experimentell (s <sub>exp</sub> )	
Zielstandardabweichung, experimentell (s <sub>Ü FTIR</sub> )	0,348
Horrat-Wert (s <sub>L</sub> /s <sub>H</sub> )	1,17
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>exp</sub> )	
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>Ü FTIR</sub> )	0,90
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>H</sub> )	0,21
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>exp</sub> )	
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>Ü FTIR</sub> )	0,16



# Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

## 5.15 pH-Wert

### 5.15.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	elektrom.	3,38	-0,160	-3,36	
3	elektrom.	3,57	0,030	0,63	
5	elektrom.	3,54	0,000	0,00	
6	elektrom.	3,55	0,010	0,21	
7	elektrom.	3,53	-0,010	-0,21	
8	elektrom.	3,67	0,130	2,73	
9	elektrom.	3,47	-0,070	-1,47	
11	elektrom.	3,52	-0,020	-0,42	
12	elektrom.	3,57	0,030	0,63	
13	elektrom.	3,56	0,020	0,42	
15	elektrom.	3,48	-0,060	-1,26	
16	elektrom.	3,58	0,035	0,74	
17	elektrom.	3,50	-0,040	-0,84	
18	elektrom.	3,60	0,060	1,26	
19	elektrom.	3,55	0,010	0,21	
20	elektrom.	3,53	-0,010	-0,21	
21	elektrom.	3,30	-0,240	-5,04	(**)
22	elektrom.	3,54	0,000	0,00	
23	elektrom.	3,50	-0,040	-0,84	
24	Hand	3,59	0,050	1,05	
26	elektrom.	3,58	0,040	0,84	
27	elektrom.	3,56	0,020	0,42	
28	elektrom.	3,54	0,000	0,00	
29	elektrom.	3,58	0,040	0,84	
31	elektrom.	3,35	-0,190	-3,99	
32	elektrom.	3,63	0,090	1,89	
33	elektrom.	3,55	0,010	0,21	
34	elektrom.	3,52	-0,020	-0,42	
35	elektrom.	3,63	0,090	1,89	
36	elektrom.	3,59	0,050	1,05	
37	elektrom.	3,55	0,010	0,21	
38	elektrom.	3,58	0,040	0,84	
39	elektrom.	3,46	-0,080	-1,68	
40	elektrom.	3,58	0,040	0,84	
41	elektrom.	3,50	-0,040	-0,84	
42	elektrom.	3,54	0,000	0,00	
43	elektrom.	3,50	-0,040	-0,84	
44	elektrom.	3,54	0,000	0,00	
45	elektrom.	3,53	-0,010	-0,21	
46	elektrom.	3,56	0,020	0,42	
47	elektrom.	3,52	-0,020	-0,42	
48	elektrom.	3,50	-0,040	-0,84	
49	elektrom.	3,57	0,030	0,63	
50	elektrom.	3,58	0,040	0,84	
51	elektrom.	3,43	-0,110	-2,31	
52	elektrom.	3,52	-0,020	-0,42	
53	elektrom.	3,54	0,000	0,00	
55	FTIR	3,52	-0,020	-0,42	
57	elektrom.	3,55	0,010	0,21	
58	elektrom.	3,65	0,110	2,31	
59	elektrom.	3,55	0,010	0,21	
60	elektrom.	3,54	0,000	0,00	
62	elektrom.	3,50	-0,040	-0,84	
63	elektrom.	3,50	-0,040	-0,84	
64	elektrom.	3,39	-0,150	-3,15	
65	elektrom.	3,30	-0,240	-5,04	(**)
67	elektrom.	3,15	-0,390	-8,19	(**)
68	elektrom.	3,48	-0,060	-1,26	
70	elektrom.	3,65	0,110	2,31	
71	elektrom.	3,29	-0,250	-5,25	(**)

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

**Fortsetzung: Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
72	elektrom.	3,48	-0,060	-1,26	
75	elektrom.	3,56	0,020	0,42	
76	elektrom.	3,56	0,020	0,42	
78	elektrom.	3,60	0,060	1,26	
79	FTIR	3,52	-0,020	-0,42	
80	elektrom.	3,60	0,056	1,18	
104	FTIR	3,55	0,010	0,20	
108	FTIR	3,52	-0,020	-0,41	
111	FTIR	3,51	-0,030	-0,61	
112	FTIR	3,52	-0,020	-0,41	
116	FTIR	3,53	-0,010	-0,20	
118	FTIR	3,43	-0,110	-2,23	
121	FTIR	3,45	-0,090	-1,83	
124	FTIR	3,53	-0,010	-0,20	
128	FTIR	3,51	-0,030	-0,61	
130	FTIR	3,35	-0,190	-3,85	
132	FTIR	3,54	0,000	0,00	
135	FTIR	3,55	0,010	0,20	
137	FTIR	3,52	-0,020	-0,41	
138	FTIR	3,57	0,030	0,61	
139	FTIR	3,48	-0,060	-1,22	
144	FTIR	3,51	-0,030	-0,61	
146	FTIR	3,52	-0,020	-0,41	
154	FTIR	3,48	-0,060	-1,22	
155	FTIR	3,52	-0,020	-0,41	
157	FTIR	3,56	0,020	0,41	
160	FTIR	3,54	0,000	0,00	
169	FTIR	3,59	0,048	0,98	
170	FTIR	3,60	0,060	1,22	
171	FTIR	3,40	-0,140	-2,84	
180	FTIR	3,53	-0,010	-0,20	

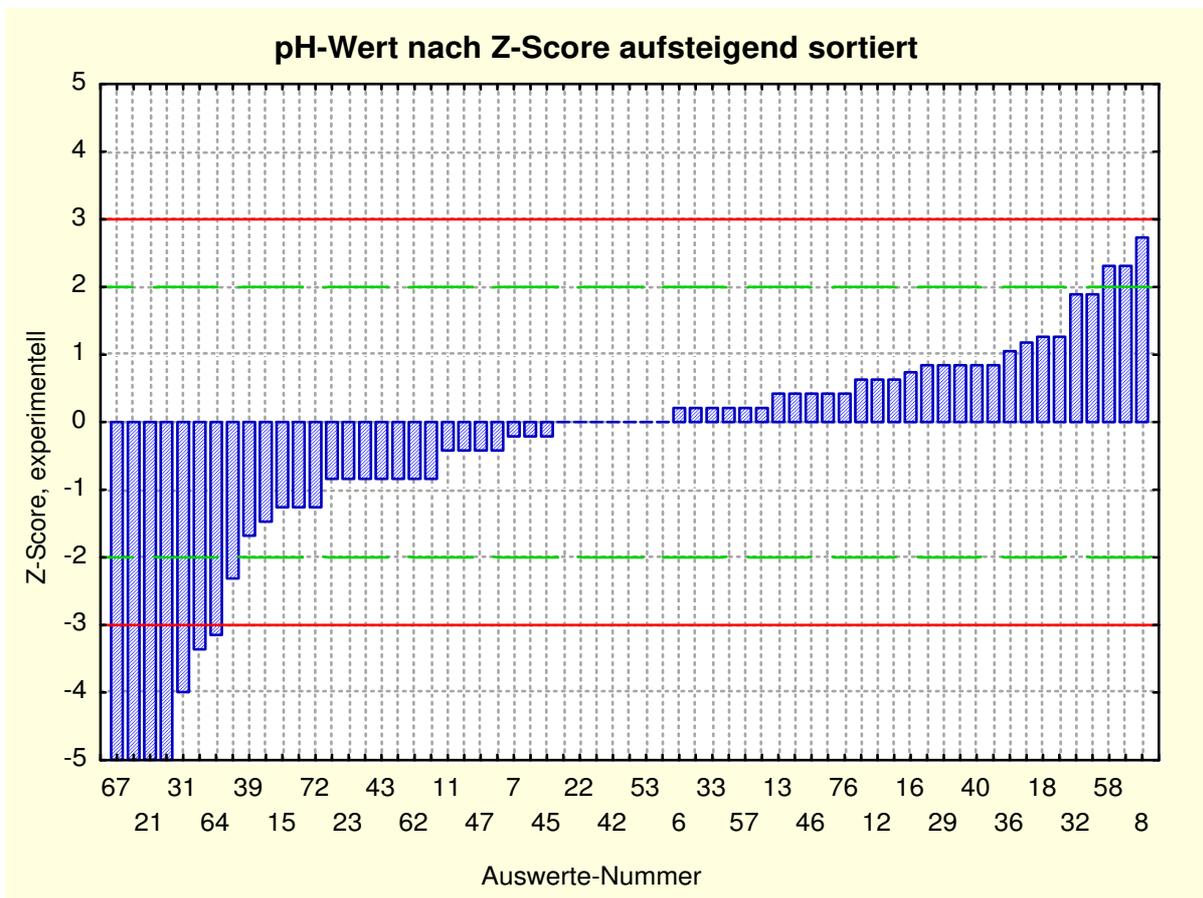
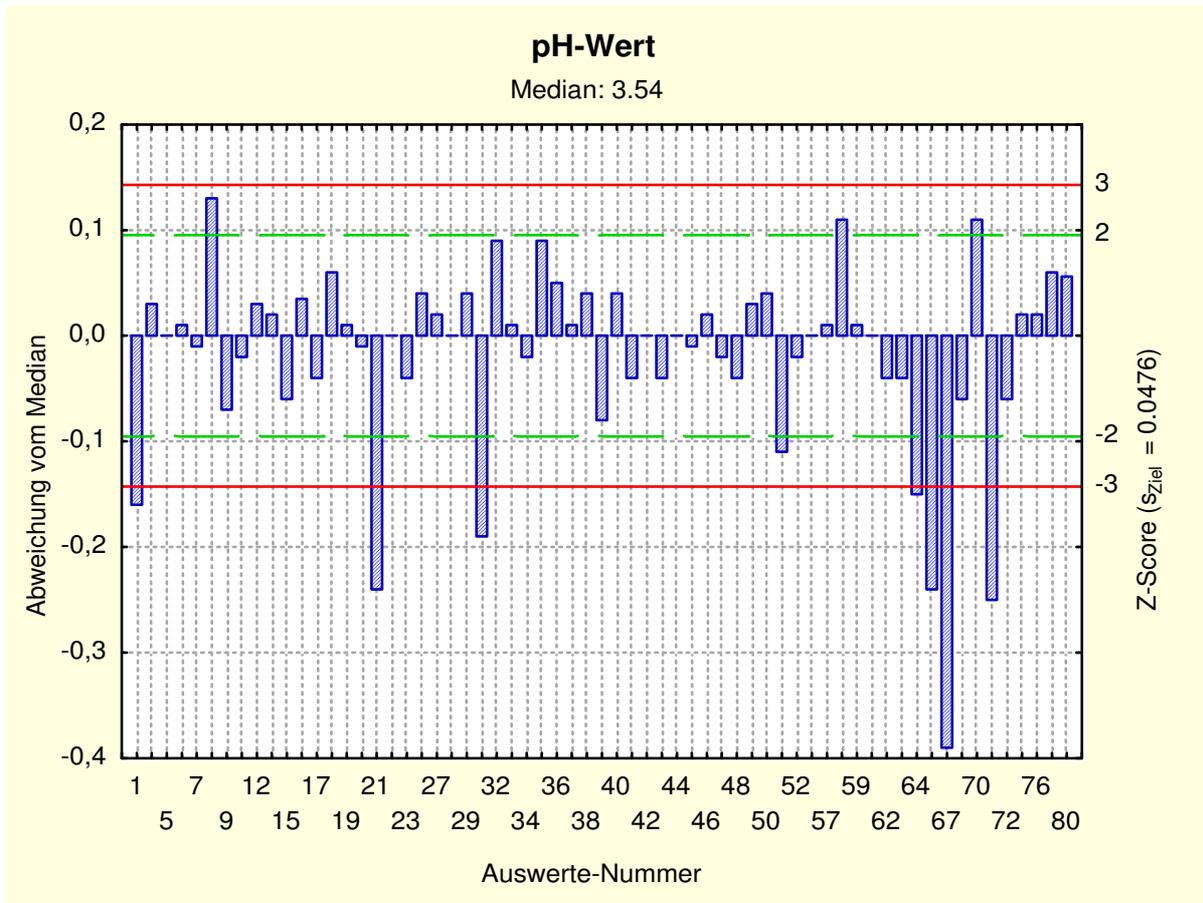
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{\text{Ü FTIR}}$  berechnet.

**5.15.2 Deskriptive Ergebnisse**

Ergebnisse für pH-Wert	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	63	59
Minimalwert	3,15	3,35
Mittelwert	3,521	3,538
Median	3,540	3,540
Maximalwert	3,67	3,67
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,0918	0,0610
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,0116	0,0079
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )		
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{\text{exp herk.}}$ )	0,0476	0,0476
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{\text{Ü FTIR}}$ )	0,0493	0,0493
Horvat-Wert ( $s_L/s_H$ )		
Quotient ( $s_L/s_{\text{exp herk.}}$ )	1,93	1,28
Quotient ( $s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$ )	1,86	1,24
Quotient ( $u_M/s_H$ )		
Quotient ( $u_M/s_{\text{exp}}$ )	0,24	0,17
Quotient ( $u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$ )	0,23	0,16

**5.15.3 Methodenübersicht**

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
elektrom.	elektrometrisch	63	3,535	0,0581
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie	27	3,520	0,0396
Hand	Handmessgerät (Messprinzip fehlt!)	1	3,590	



## 5.16 Weinsäure [g/L]

### 5.16.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	photometr.	1,75	0,010	0,11		
3	phot. autom.	1,68	-0,060	-0,66		
5	phot. autom.	1,74	0,000	0,00		
7	phot. autom.	1,74	0,000	0,00		
8	photometr.	1,71	-0,030	-0,33		
11	photometr.	1,82	0,080	0,88		
13	NMR	1,73	-0,010	-0,11		
15	phot. autom.	1,80	0,060	0,66		
16	photometr.	1,30	-0,440	-4,86		
18	phot. autom.	2,09	0,350	3,87		
21	phot. autom.	1,74	0,000	0,00		
22	HPLC	1,86	0,120	1,33		
24	phot. autom.	1,46	-0,280	-3,09		
26	phot. autom.	1,50	-0,237	-2,62		
27	HPLC	1,48	-0,260	-2,87		
28	HPLC	1,62	-0,120	-1,33		
29	HPLC	1,50	-0,240	-2,65		
34	HPLC	1,80	0,060	0,66		
35	phot. autom.	1,86	0,120	1,33		
36	phot. autom.	1,33	-0,410	-4,53		
39	phot. autom.	1,58	-0,160	-1,77		
42	HPLC	1,65	-0,090	-0,99		
44	phot. autom.	1,50	-0,240	-2,65		
45	phot. autom.	1,78	0,040	0,44		
47	HPLC	1,97	0,230	2,54		
49	phot. autom.	1,95	0,210	2,32		
51	phot. autom.	1,56	-0,180	-1,99		
52	HPLC	1,75	0,010	0,11		
57	HPLC	1,91	0,170	1,88		
58	photometr.	1,48	-0,260	-2,87		
59	phot. autom.	1,81	0,070	0,77		
60	phot. autom.	1,38	-0,360	-3,98		
62	HPLC	1,70	-0,040	-0,44		
65	HPLC	1,62	-0,120	-1,33		
67	HPLC	2,20	0,460	5,08		(**)
68	HPLC	1,34	-0,400	-4,42		
70	phot.autom.	1,92	0,180	1,99		
72	HPLC	1,89	0,153	1,69		
75	GC-FID	1,58	-0,160	-1,77		
76	phot. autom.	1,90	0,160	1,77		
80	HPLC	1,84	0,100	1,10		
18a	NMR	1,20	-0,540	-5,96		(**)
28a	NMR	1,34	-0,401	-4,43		
104	FTIR	2,35	0,610	6,74	2,69	
108	FTIR	2,10	0,360	3,98	1,59	
111	FTIR	1,73	-0,010	-0,11	-0,04	
112	FTIR	1,62	-0,120	-1,33	-0,53	
116	FTIR	1,90	0,160	1,77	0,70	
118	FTIR	2,12	0,380	4,20	1,67	
121	FTIR	1,90	0,160	1,77	0,70	
124	FTIR	2,14	0,400	4,42	1,76	
128	FTIR	2,12	0,380	4,20	1,67	
130	FTIR	1,50	-0,240	-2,65	-1,06	
132	FTIR	1,95	0,210	2,32	0,93	
135	FTIR	1,60	-0,140	-1,55	-0,62	
137	FTIR	2,40	0,660	7,29	2,91	
138	FTIR	2,10	0,360	3,98	1,59	
139	FTIR	1,84	0,100	1,10	0,44	
144	FTIR	2,07	0,330	3,64	1,45	
146	FTIR	1,80	0,060	0,66	0,26	

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{FTIR}$  berechnet. Mit (\*\*) gekennzeichnete herkömmliche Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

**Fortsetzung: Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
154	FTIR	2,50	0,760	8,39	3,35	
155	FTIR	1,90	0,160	1,77	0,70	
157	FTIR	1,64	-0,100	-1,10	-0,44	
160	FTIR	2,87	1,130	12,48	4,98	
169	FTIR	1,66	-0,077	-0,85	-0,34	
170	FTIR	2,20	0,460	5,08	2,03	
171	FTIR	1,65	-0,090	-0,99	-0,40	
180	FTIR	1,93	0,190	2,10	0,84	

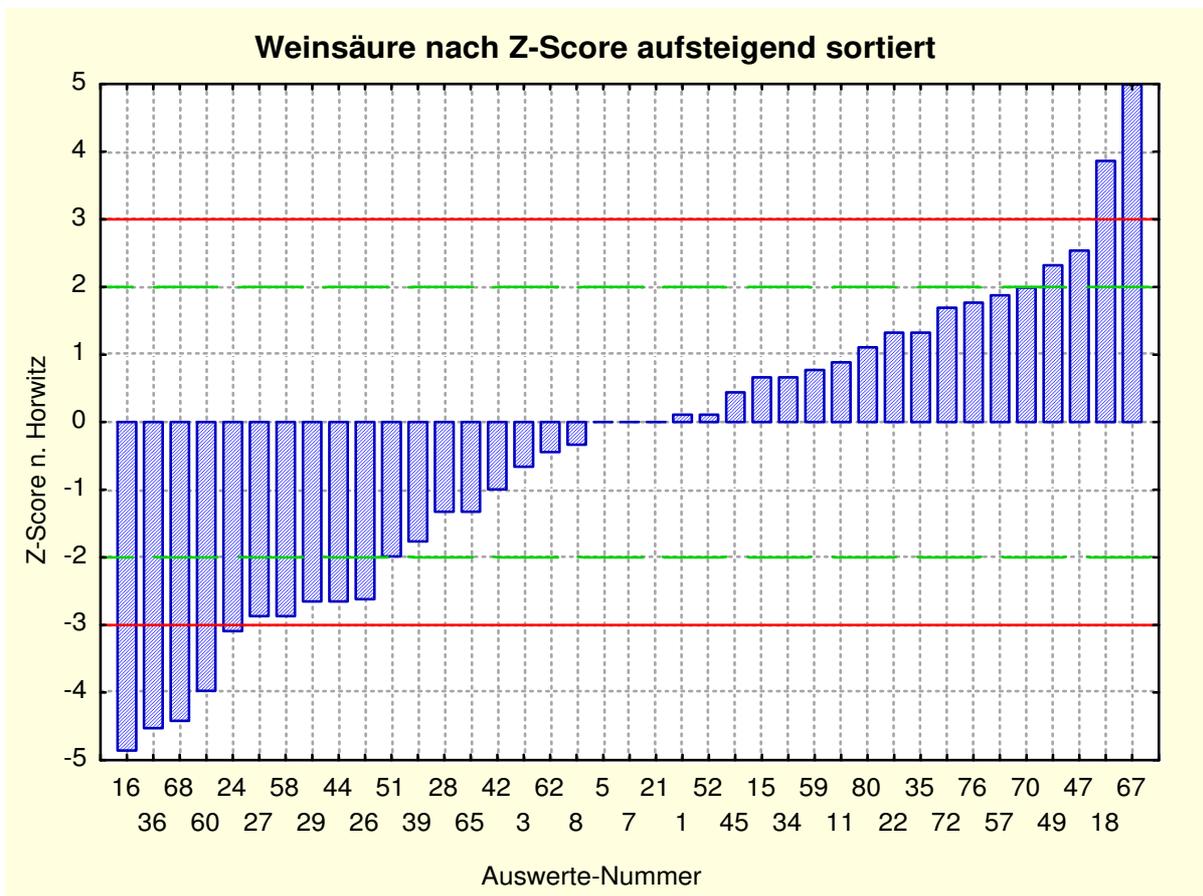
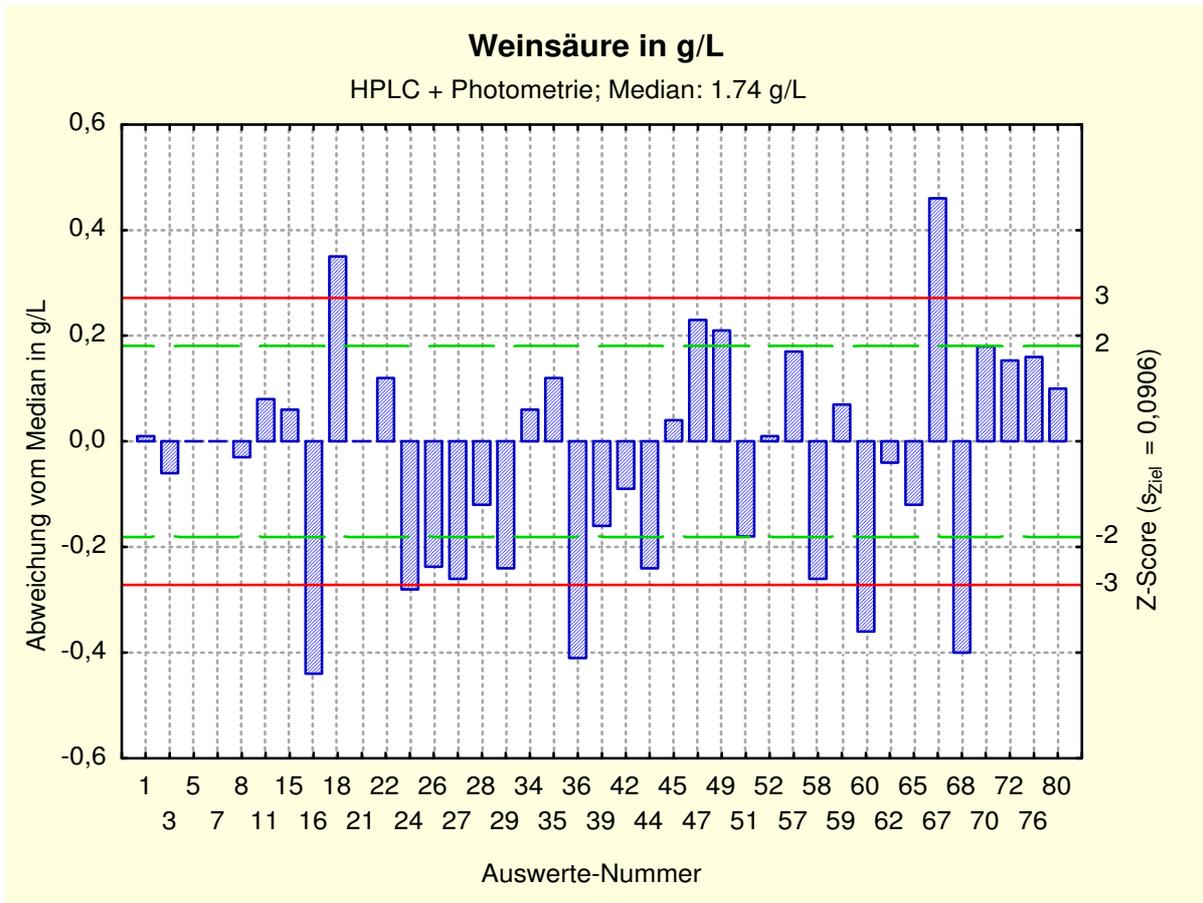
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{\bar{U}_{FTIR}}$  berechnet.

**5.16.2 Deskriptive Ergebnisse**

Ergebnisse für Weinsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	39	38
Minimalwert	1,30	1,30
Mittelwert	1,706	1,693
Median	1,740	1,740
Maximalwert	2,20	2,09
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,211	0,197
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,034	0,032
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	0,091	0,091
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp}$ )		
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{\bar{U}_{FTIR}}$ )	0,227	0,227
Horrrat-Wert ( $s_L/s_H$ )	2,33	2,18
Quotient ( $s_L/s_{exp}$ )		
Quotient ( $s_L/s_{\bar{U}_{FTIR}}$ )	0,93	0,87
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,37	0,35
Quotient ( $u_M/s_{exp}$ )		
Quotient ( $u_M/s_{\bar{U}_{FTIR}}$ )	0,15	0,14

**5.16.3 Methodenübersicht**

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	15	1,738	0,216
photometr.	photometrisch nach Rebelein	5	1,626	0,218
phot. autom.	photometrisch, automatisiert	19	1,700	0,225
	herkömmliche Verfahren	39	1,704	0,217
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	25	1,962	0,310
GC-FID	Gaschromatographie mit FID	1	1,580	
NMR	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	3	1,395	0,259



## 5.17 Gesamte Äpfelsäure [g/L]

### 5.17.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	phot.	0,890	0,750	70,44	34,96	(*)
13	NMR	0,140	0,000	0,00	0,00	
22	HPLC	0,270	0,130	12,21	6,06	(*)
24	enzymat. autom.	0,130	-0,010	-0,94	-0,47	
27	HPLC	0,160	0,020	1,88	0,93	
28	HPLC	< 0,20				
29	HPLC	0,110	-0,030	-2,82	-1,40	
34	HPLC	0,100	-0,040	-3,76	-1,86	
35	HPLC	0,072	-0,068	-6,39	-3,17	
42	HPLC	0,120	-0,020	-1,88	-0,93	
47	IC	0,140	0,000	0,00	0,00	
52	HPLC	0,190	0,050	4,70	2,33	
55	FTIR	0,100	-0,040	-3,76	-1,86	
57	HPLC	0,110	-0,030	-2,82	-1,40	
62	HPLC	0,170	0,030	2,82	1,40	
65	HPLC	0,180	0,040	3,76	1,86	
67	HPLC	0,150	0,010	0,94	0,47	
68	HPLC	0,510	0,370	34,75	17,24	(*)
72	HPLC	0,163	0,023	2,16	1,07	
75	GC-FID	0,330	0,190	17,85	8,86	(*)
80	HPLC	0,330	0,190	17,85	8,86	(*)
81	NMR	< 0,20				
82	NMR	< 0,20				
104	FTIR	-0,240	-0,380			
108	FTIR	-0,500	-0,640			
111	FTIR	-0,480	-0,620			
112	FTIR	-0,220	-0,360			
116	FTIR	-0,500	-0,640			
118	FTIR	-0,560	-0,700			
121	FTIR	-0,600	-0,740			
124	FTIR	-0,680	-0,820			
130	FTIR	0,200	0,060			
132	FTIR	-0,210	-0,350			
135	FTIR	-0,250	-0,390			
139	FTIR	-0,190	-0,330			
144	FTIR	-0,330	-0,470			
146	FTIR	-0,500	-0,640			
154	FTIR	-0,700	-0,840			
155	FTIR	-0,500	-0,640			
157	FTIR	-0,440	-0,580			
160	FTIR	-0,500	-0,640			
170	FTIR	-0,800	-0,940			
171	FTIR	-0,730	-0,870			

Der Gehalt an Äpfelsäure liegt unterhalb der Untergrenze des Anwendungsbereichs des FTIR-Verfahrens. Daher werden für die die FTIR-Messergebnisse keine Z-Score ausgewiesen.

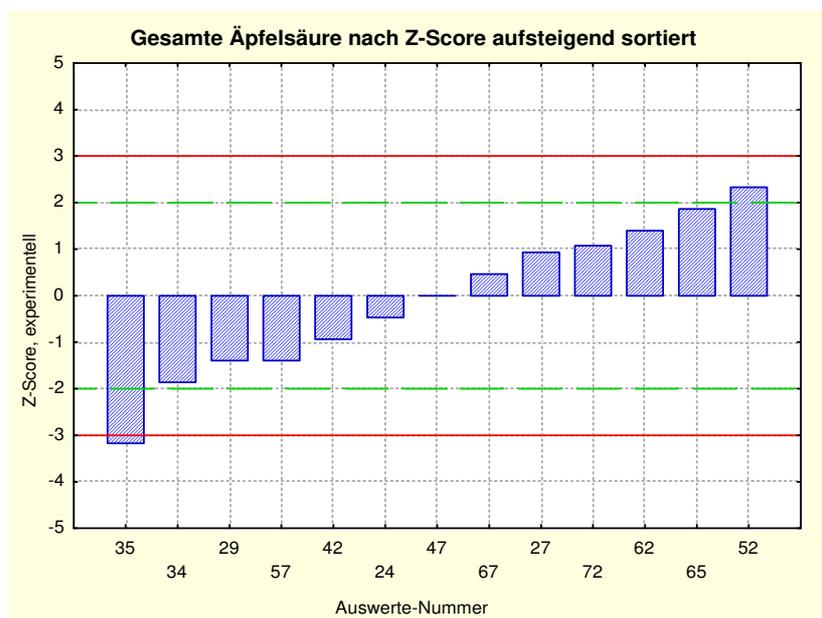
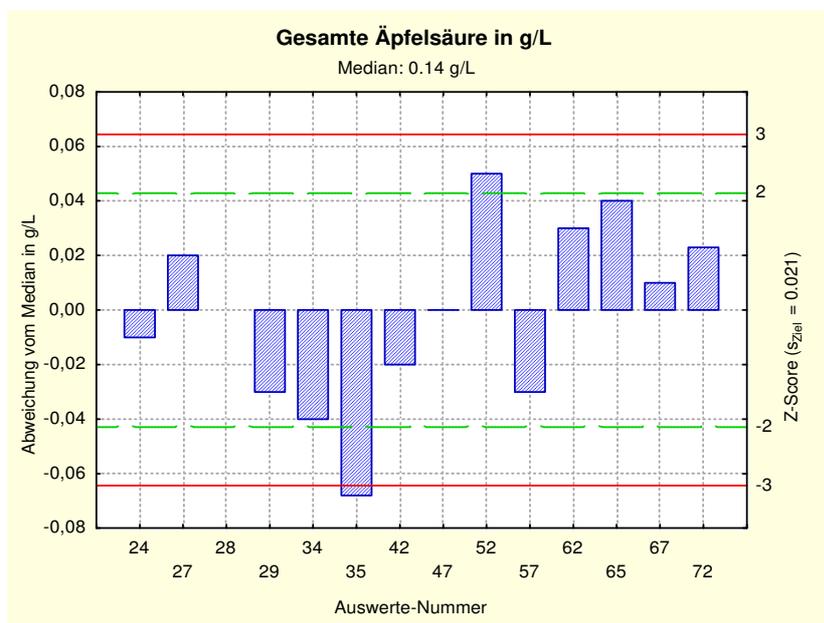
Mit (\*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom Median ab und werden nicht berücksichtigt.

### 5.17.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	14	0,168	0,077
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	1	0,130	
IC	Ionenchromatographie	1	0,140	
GC-FID	GC-FID nach Silylierung	1	0,330	
NMR	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	1	0,140	
	herkömmliche Verfahren	18	0,188	0,102
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	21	-0,431	0,244
phot.	Photometrie	1	0,890	

5.17.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Äpfelsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	13
Minimalwert	0,07
Mittelwert	0,138
Median	0,140
Maximalwert	0,19
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,035
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,010
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	0,011
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp\ herk.}$ )	0,021
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{\ddot{U}\ FTIR}$ )	0,218
Horrat-Wert ( $s_L/s_H$ )	3,27
Quotient ( $s_L/s_{exp\ herk.}$ )	1,62
Quotient ( $s_L/s_{\ddot{U}\ FTIR}$ )	0,16
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,91
Quotient ( $u_M/s_{exp}$ )	0,45
Quotient ( $u_M/s_{\ddot{U}\ FTIR}$ )	0,04



## 5.18 L-Äpfelsäure [g/L]

### 5.18.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	enz.(L-), autom.	0,180	0,016	1,31	0,73	
5	enz.(L-), autom.	0,150	-0,014	-1,15	-0,63	
7	enz.(L-), autom.	0,130	-0,034	-2,79	-1,54	
8	enz.(L-) Hand	0,116	-0,048	-3,94	-2,18	
11	enz.(L-), autom.	0,190	0,026	2,13	1,18	
12	enz.(L-), autom.	0,165	0,001	0,08	0,05	
15	enz.(L-), autom.	0,160	-0,004	-0,33	-0,18	
16	enz.(L-), autom.	0,170	0,006	0,49	0,27	
18	enz.(L-), autom.	0,160	-0,004	-0,33	-0,18	
20	enz.(L-), autom.	0,110	-0,054	-4,43	-2,45	
21	enz.(L-), autom.	0,200	0,036	2,96	1,63	
22	enz.(L-), autom.	0,160	-0,004	-0,33	-0,18	
23	enz.(L-), autom.	0,160	-0,004	-0,33	-0,18	
24	enz.(L-), autom.	0,120	-0,044	-3,61	-1,99	
26	enz.(L-), autom.	0,170	0,006	0,49	0,27	
28	enz.(L-), autom.	0,158	-0,006	-0,49	-0,27	
31	enz.(L-), autom.	0,170	0,006	0,49	0,27	
32	enz.(L-), autom.	0,180	0,016	1,31	0,73	
35	enz.(L-), autom.	0,164	0,000	0,00	0,00	
36	enz.(L-), autom.	0,220	0,056	4,60	2,54	
39	enz.(L-), autom.	0,165	0,001	0,08	0,05	
44	enz.(L-), autom.	0,200	0,036	2,96	1,63	
45	enz.(L-), autom.	0,150	-0,014	-1,15	-0,63	
49	enz.(L-), autom.	0,180	0,016	1,31	0,73	
51	enz.(L-), autom.	0,200	0,036	2,96	1,63	
58	enz.(L-) Hand	0,930	0,766	62,90	34,71	(*)
59	enz.(L-), autom.	0,140	-0,024	-1,97	-1,09	
60	enz.(L-), autom.	0,180	0,016	1,31	0,73	
70	enz.(L-), autom.	0,100	-0,064	-5,26	-2,90	
71	enz.(L-), autom.	0,080	-0,084	-6,90	-3,81	
74	enz.(L-) Hand	0,140	-0,024	-1,97	-1,09	
76	enz.(L-), autom.	0,180	0,016	1,31	0,73	

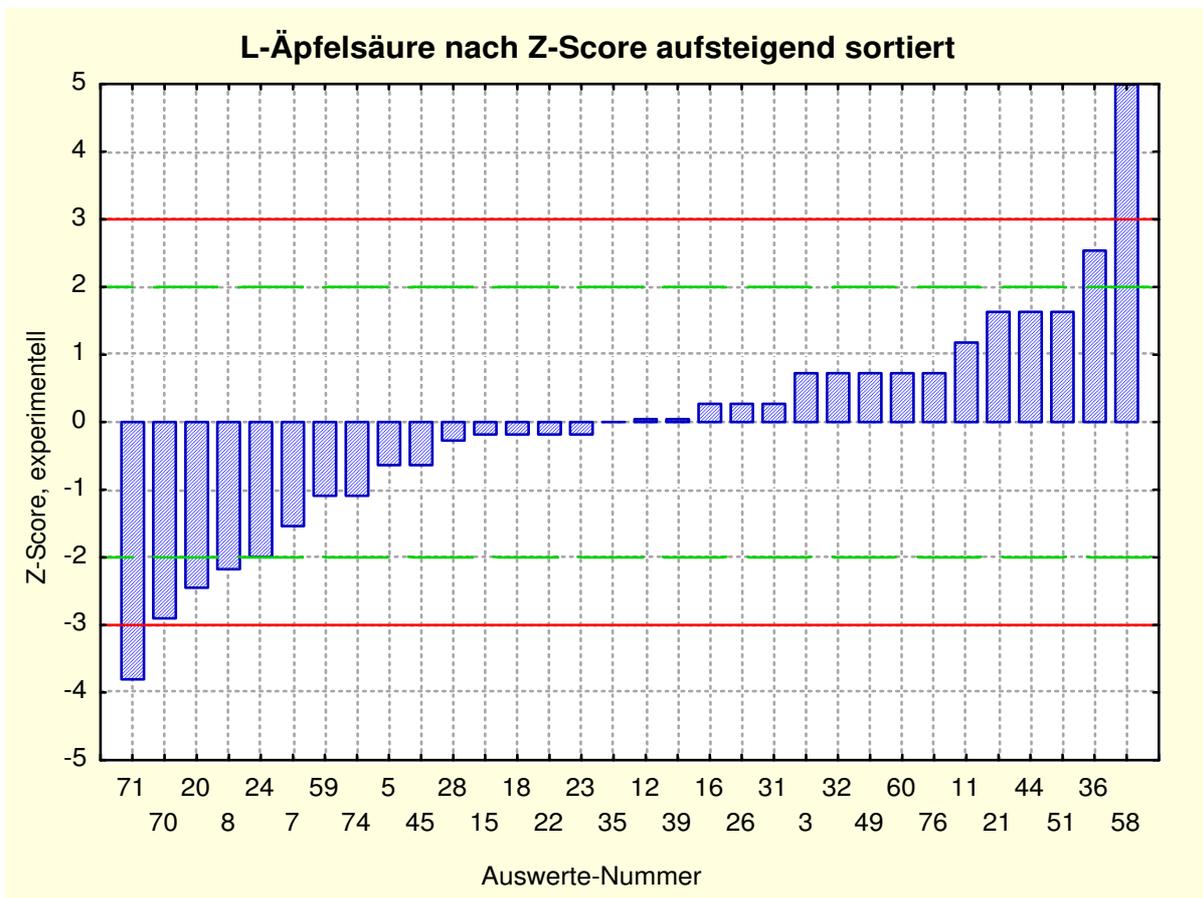
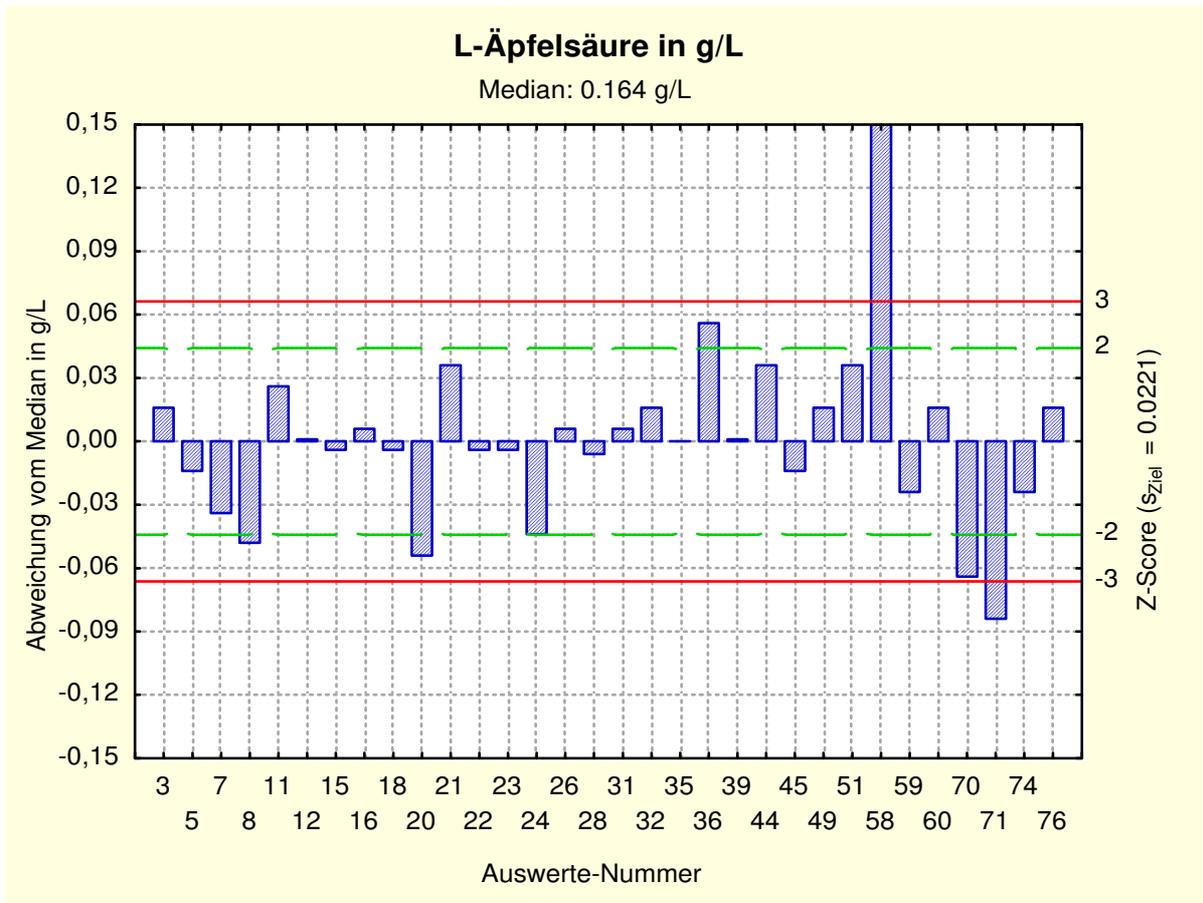
Der mit (\*) gekennzeichnete Wert weicht um mehr als 50 % vom Median ab und wird nicht berücksichtigt.

### 5.18.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Äpfelsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	31
Minimalwert	0,08
Mittelwert	0,160
Median	0,164
Maximalwert	0,22
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,031
Standardfehler des Mittelwertes ( $u_M$ )	0,006
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	0,012
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp}$ )	0,022
Horvat-Wert ( $s_L/s_H$ )	2,58
Quotient ( $s_L/s_{exp}$ )	1,42
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,46
Quotient ( $u_M/s_{exp}$ )	0,26

### 5.18.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-), autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	29	0,164	0,027
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form n. Boehringer	3	0,340	0,416
	alle Verfahren	32	0,163	0,032



## 5.19 Gesamte Milchsäure [g/L]

### 5.19.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
5	FTIR	2,00	-0,5040	-4,09		
13	NMR	2,44	-0,0640	-0,52		
15	enzymat. autom.	2,25	-0,2510	-2,03		
22	HPLC	2,54	0,0360	0,29		
24	enzymat. autom.	2,49	-0,0140	-0,11		
27	HPLC	2,44	-0,0620	-0,50		
28	enzymat. autom.	2,59	0,0860	0,70		
29	HPLC	2,59	0,0860	0,70		
34	HPLC	2,40	-0,1040	-0,84		
35	HPLC	2,63	0,1260	1,02		
42	HPLC	2,38	-0,1260	-1,02		
45	enzymat. autom.	3,00	0,4960	4,02		
47	HPLC	2,36	-0,1440	-1,17		
51	enzymat. autom.	2,48	-0,0240	-0,19		
52	HPLC	2,36	-0,1440	-1,17		
55	FTIR	2,10	-0,4040	-3,27		
57	HPLC	2,81	0,3060	2,48		
62	HPLC	2,50	-0,0050	-0,04		
65	HPLC	2,51	0,0050	0,04		
67	HPLC	2,80	0,2960	2,40		
68	HPLC	2,33	-0,1740	-1,41		
72	HPLC	2,64	0,1313	1,06		
75	GC-FID	2,77	0,2660	2,16		
80	HPLC	2,60	0,0960	0,78		
81	NMR	2,60	0,0960	0,78		
82	NMR	2,47	-0,0322	-0,26		
104	FTIR	2,49	-0,0140	-0,11	-0,07	
108	FTIR	1,90	-0,6040	-4,90	-2,89	
111	FTIR	2,31	-0,1940	-1,57	-0,93	
112	FTIR	2,39	-0,1140	-0,92	-0,55	
116	FTIR	2,10	-0,4040	-3,27	-1,93	
118	FTIR	2,19	-0,3140	-2,55	-1,50	
121	FTIR	2,40	-0,1040	-0,84	-0,50	
124	FTIR	1,92	-0,5840	-4,73	-2,79	
128	FTIR	2,93	0,4260	3,45	2,04	
130	FTIR	2,10	-0,4040	-3,27	-1,93	
132	FTIR	2,30	-0,2040	-1,65	-0,98	
135	FTIR	2,51	0,0060	0,05	0,03	
137	FTIR	2,30	-0,2040	-1,65	-0,98	
138	FTIR	1,90	-0,6040	-4,90	-2,89	
139	FTIR	2,26	-0,2440	-1,98	-1,17	
144	FTIR	2,36	-0,1440	-1,17	-0,69	
146	FTIR	2,00	-0,5040	-4,09	-2,41	
154	FTIR	2,70	0,1960	1,59	0,94	
155	FTIR	2,10	-0,4040	-3,27	-1,93	
157	FTIR	2,40	-0,1040	-0,84	-0,50	
160	FTIR	2,11	-0,3940	-3,19	-1,89	
169	FTIR	2,23	-0,2740	-2,22	-1,31	
170	FTIR	1,70	-0,8040	-6,52	-3,85	
171	FTIR	2,56	0,0560	0,45	0,27	
180	FTIR	2,31	-0,1940	-1,57	-0,93	

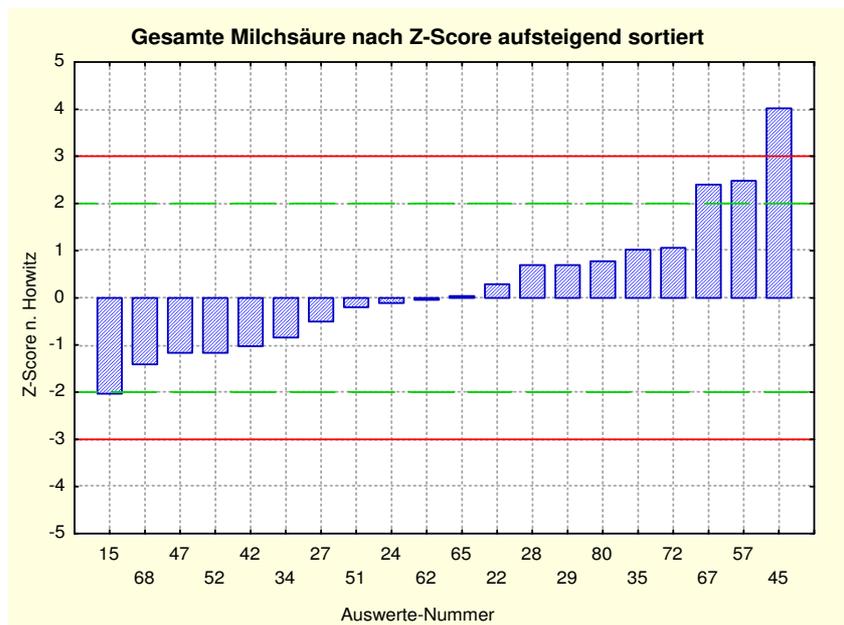
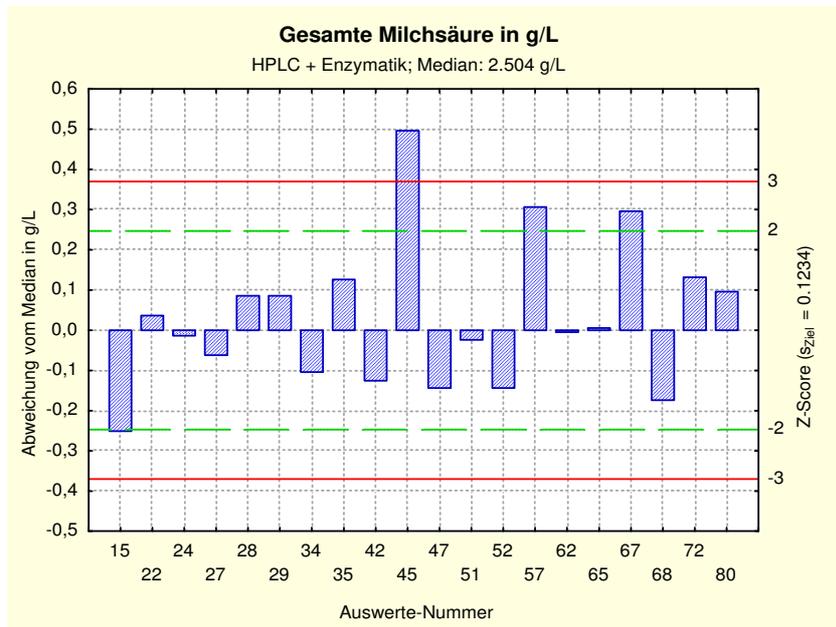
Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{FTIR}$  berechnet.

### 5.19.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	15	2,520	0,161
enzymat. autom.	D- und L-Milchsäure, enzymatisch, automatisiert	5	2,564	0,302
	herkömmliche Verfahren	20	2,522	0,174
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	2,241	0,262
GC-FID	GC-FID nach Silylierung	1	2,770	
NMR	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	3	2,495	0,079

### 5.19.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Milchsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	20
Minimalwert	2,253
Mittelwert	2,535
Median	2,504
Maximalwert	3,000
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,182
Standardfehler des Mittelwertes	0,041
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	0,123
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp}$ )	
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{\bar{U} FTIR}$ )	0,209
Horrat-Wert ( $s_L/s_H$ )	1,48
Quotient ( $s_L/s_{exp}$ )	
Quotient ( $s_L/s_{\bar{U} FTIR}$ )	0,87
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,33
Quotient ( $u_M/s_{exp}$ )	
Quotient ( $u_M/s_{\bar{U} FTIR}$ )	0,20



## 5.20 L-Milchsäure [g/L]

### 5.20.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	enz.(L-) autom.	2,30	0,1447	1,33	1,27	
7	enz.(L-) autom.	2,12	-0,0353	-0,33	-0,31	
8	enz.(L-) Hand	1,98	-0,1763	-1,62	-1,55	
11	enz.(L-) autom.	2,12	-0,0353	-0,33	-0,31	
12	enz.(L-) autom.	2,10	-0,0603	-0,56	-0,53	
15	enz.(L-) autom.	1,94	-0,2173	-2,00	-1,91	
16	enz.(L-) autom.	1,95	-0,2053	-1,89	-1,81	
18	enz.(L-) autom.	2,00	-0,1553	-1,43	-1,37	
20	enz.(L-) autom.	2,07	-0,0853	-0,79	-0,75	
21	enz.(L-) autom.	1,30	-0,8553	-7,87	-7,52	(**)
22	enz.(L-) autom.	2,04	-0,1153	-1,06	-1,01	
24	enz.(L-) autom.	2,15	-0,0053	-0,05	-0,05	
26	enz.(L-) autom.	2,16	0,0053	0,05	0,05	
28	enz.(L-) autom.	2,26	0,1047	0,96	0,92	
31	enz.(L-) autom.	2,22	0,0647	0,60	0,57	
32	enz.(L-) autom.	2,24	0,0847	0,78	0,74	
35	enz.(L-) autom.	2,39	0,2347	2,16	2,06	
36	enz.(L-) autom.	2,06	-0,0953	-0,88	-0,84	
39	enz.(L-) autom.	2,24	0,0847	0,78	0,74	
44	enz.(L-) autom.	2,60	0,4447	4,09	3,91	
45	enz.(L-) Hand	2,49	0,3347	3,08	2,94	
49	enz.(L-) autom.	2,34	0,1847	1,70	1,62	
51	enz.(L-) autom.	2,18	0,0247	0,23	0,22	
59	enz.(L-) autom.	2,24	0,0847	0,78	0,74	
60	enz.(L-) autom.	2,10	-0,0553	-0,51	-0,49	
70	enz.(L-) autom.	2,10	-0,0553	-0,51	-0,49	
71	enz.(L-) autom.	1,99	-0,1703	-1,57	-1,50	
74	enz.(L-) Hand	2,18	0,0247	0,23	0,22	
76	enz.(L-) autom.	2,18	0,0247	0,23	0,22	

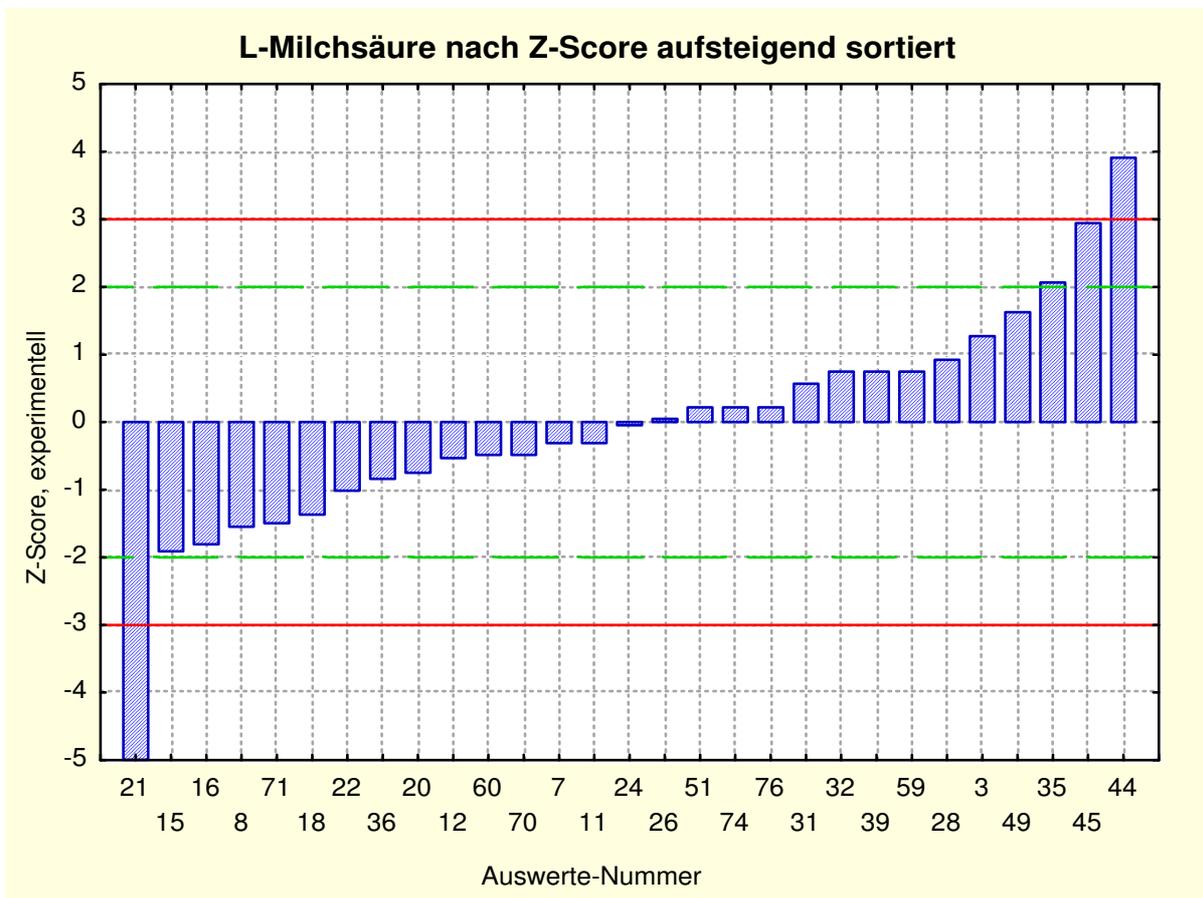
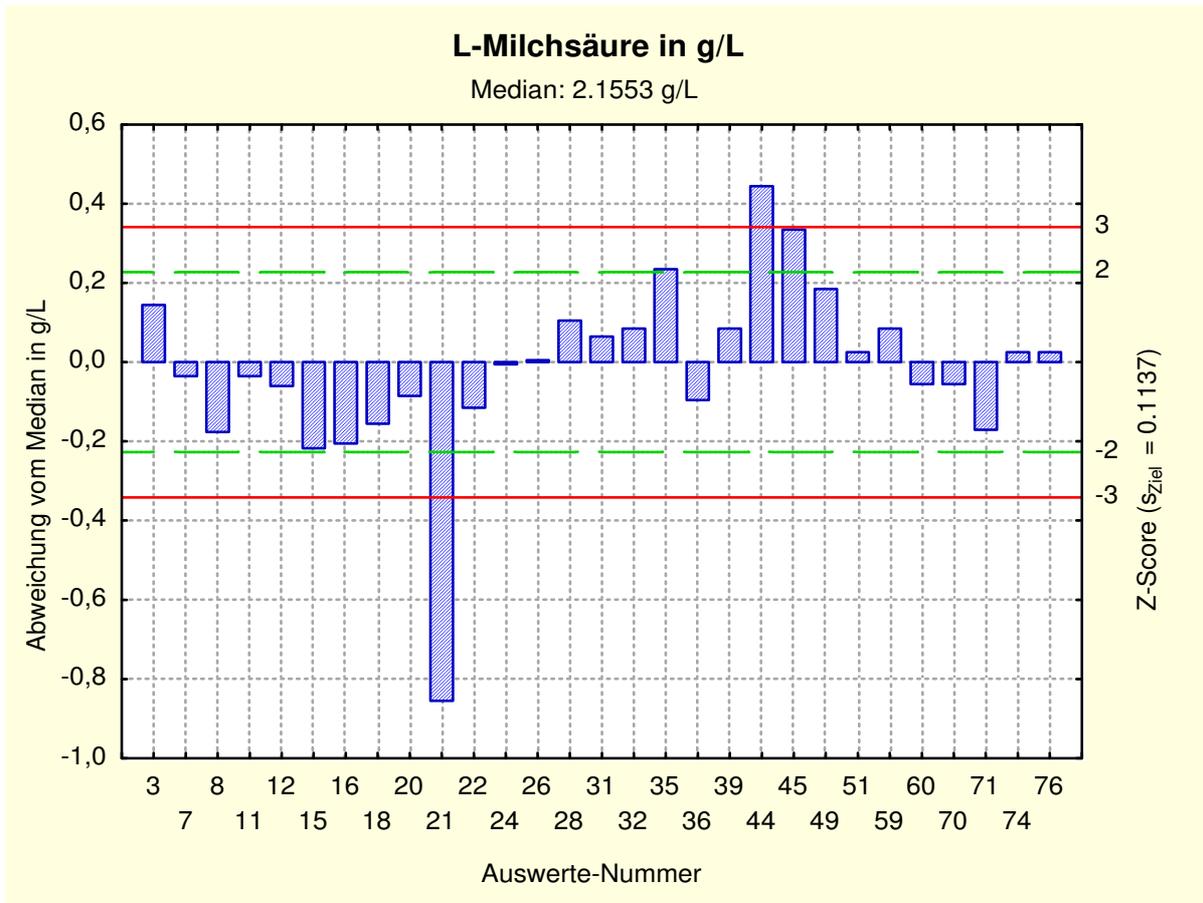
Mit (\*\*) gekennzeichnete herkömmliche Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

### 5.20.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Milchsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	29	28
Minimalwert	1,30	1,938
Mittelwert	2,139	2,169
Median	2,150	2,155
Maximalwert	2,60	2,60
Standardabweichung ( $s_L$ )	0,223	0,157
Standardfehler des Mittelwertes	0,041	0,030
Zielstandardabweichung nach Horwitz ( $s_H$ )	0,108	0,109
Zielstandardabweichung, experimentell ( $s_{exp}$ )	0,113	0,114
Horrat-Wert ( $s_L/s_H$ )	2,06	1,45
Quotient ( $s_L/s_{exp}$ )	1,97	1,38
Quotient ( $u_M/s_H$ )	0,38	0,27
Quotient ( $u_M/s_{exp}$ )	0,37	0,26

### 5.20.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	26	2,144	0,146
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form, manuell	3	2,216	0,292
	alle Verfahren	29	2,149	0,152



## 5.21 Citronensäure [mg/L]

### 5.21.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
7	enzymat. autom.	<50				
13	NMR	<70,0				
15	enzymat. autom.	12				
18	enzymat. autom.	<50				
22	enzymat. autom.	25				
24	enzymat. autom.	<= 0,0				
26	enzymat. autom.	21				
27	HPLC	625				
28	enzymat. autom.	29				
34	HPLC	50				
35	enzymat. autom.	<= 0,0				
42	HPLC	70				
47	HPLC	<200				
52	HPLC	140				
60	enzymat. autom.	<50				
67	HPLC	570				
68	HPLC	340				
75	GC-FID	100				
80	HPLC	240				
81	NMR	<200				
82	NMR	<200				

#### Anmerkungen:

Es erfolgt keine Auswertung, da ein zu großer Teil der Ergebnisse unterhalb der angegebenen Bestimmungsgrenze erhalten wurde.

Die Ergebnisangabe durch Null, hier vom Auswerter ersetzt durch <= 0;0 ist nicht korrekt und kann zu Fehlergebnissen bei der Auswertung führen. Korrekt ist die Form < NG (Wert der Nachweisgrenze) oder < BG (Wert der Bestimmungsgrenze). Nur sie erlaubt die Einstufung des Laborergebnisses als korrekt oder nicht.

### 5.21.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Citronensäure [mg/L] nur Enzymatik	alle Daten	ber. Daten z <sub>Max</sub>  5
Gültige Werte		
Minimalwert		
Mittelwert		
Median		
Maximalwert		
Standardabweichung (s <sub>L</sub> )		
Standardfehler des Mittelwertes		
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s <sub>H</sub> )		
Zielstandardabweichung, experimentell (s <sub>exp</sub> )		
Horrat-Wert (s <sub>L</sub> /s <sub>H</sub> )		
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>exp</sub> )		

### 5.21.3 Methodenschlüssel

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	8		
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	9		
GC-FID	GC-FID nach Silylierung	1		
NMR	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	3		

## 5.22 Acetat (als Essigsäure) [g/L]

### 5.22.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung 1	Z-Score Horwitz 1	Abweichung 2	Z-Score Horwitz 2	Hinweis
3	enzymat. autom.	0,310	-0,010	-0,47	-0,000	-0,00	
5	enzymat. autom.	0,290	-0,030	-1,40	-0,020	-0,96	
7	enzymat. autom.	0,280	-0,040	-1,86	-0,030	-1,43	
11	enzymat. autom.	0,460	0,140	6,52	0,150	7,17	(**)
12	enzymat. autom.	0,315	-0,005	-0,23	0,005	0,24	
13	NMR	0,300	-0,020	-0,93	-0,010	-0,48	
15	enzymat. autom.	0,320	0,000	0,00	0,010	0,48	
16	enzymat. autom.	0,360	0,040	1,86	0,050	2,39	
18	enzymat. autom.	0,320	0,000	0,00	0,010	0,48	
20	enzymat. autom.	0,260	-0,060	-2,79	-0,050	-2,39	
21	enzymat. autom.	0,370	0,050	2,33	0,060	2,87	
22	enzymat. autom.	0,820	0,500	23,27	0,510	24,38	(*)
23	enzymat. autom.	0,320	0,000	0,00	0,010	0,48	
24	enzymat. autom.	0,280	-0,040	-1,86	-0,030	-1,43	
28	enzymat. autom.	0,335	0,015	0,70	0,025	1,20	
32	enzymat. autom.	0,300	-0,020	-0,93	-0,010	-0,48	
34	HPLC	0,390	0,070	3,26	0,080	3,82	
35	enzymat. autom.	0,539	0,219	10,19	0,229	10,95	(*)
39	enzymat. autom.	0,385	0,065	3,02	0,075	3,59	
42	HPLC	0,401	0,081	3,77	0,091	4,35	
44	enzymat. autom.	0,210	-0,110	-5,12	-0,100	-4,78	(**)/-
45	enzymat. autom.	0,270	-0,050	-2,33	-0,040	-1,91	
47	HPLC	0,367	0,047	2,19	0,057	2,73	
51	enzymat. autom.	0,330	0,010	0,47	0,020	0,96	
52	HPLC	0,510	0,190	8,84	0,200	9,56	(*)
57	enzymat. Hand	0,268	-0,052	-2,42	-0,042	-2,01	
59	enzymat. autom.	0,310	-0,010	-0,47	-0,000	-0,00	
60	enzymat. autom.	0,350	0,030	1,40	0,040	1,91	
68	HPLC	0,300	-0,020	-0,93	-0,010	-0,48	
70	enzymat. autom.	0,350	0,030	1,40	0,040	1,91	
72	HPLC	0,382	0,062	2,87	0,072	3,43	
75	HPLC	0,240	-0,080	-3,72	-0,070	-3,35	
76	enzymat. autom.	0,287	-0,033	-1,54	-0,023	-1,10	
79	enzymat. autom.	0,350	0,030	1,40	0,040	1,91	
80	HPLC	0,370	0,050	2,33	0,060	2,87	
18a	NMR	0,330	0,010	0,47	0,020	0,96	
28a	NMR	0,304	-0,016	-0,73	-0,006	-0,27	
112	FTIR	0,410	0,090	4,19	0,100	4,78	
116	FTIR	0,490	0,170	7,91	0,180	8,61	(*)
130	FTIR	0,410	0,090	4,19	0,100	4,78	
154	FTIR	2,380	2,060	95,86	2,070	98,96	(*)
160	FTIR	0,520	0,200	9,31	0,210	10,04	(*)
204	enzymat. autom.	0,272			-0,038	-1,82	
208	enzymat. autom.	0,320			0,010	0,48	
211	enzymat. Hand	0,278			-0,032	-1,53	
213	enzymat. autom.	0,284			-0,026	-1,24	
215	HPLC	0,256			-0,054	-2,58	
218	enzymat. Hand	0,271			-0,039	-1,86	
221	IC	0,920			0,610	29,16	(*)
223	enzymat. autom.	0,310			0,000	0,00	
224	enzymat. Hand	0,268			-0,042	-2,01	
227	enzymat. Hand	0,168			-0,142	-6,79	(**)
232	enzymat. autom.	0,364			0,054	2,58	
238	enzymat. Hand	0,260			-0,050	-2,39	

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

Mit (\*\*) gekennzeichnete herkömmliche Werte blieben bei der wiederholten Berechnung unberücksichtigt.

#### Anmerkungen:

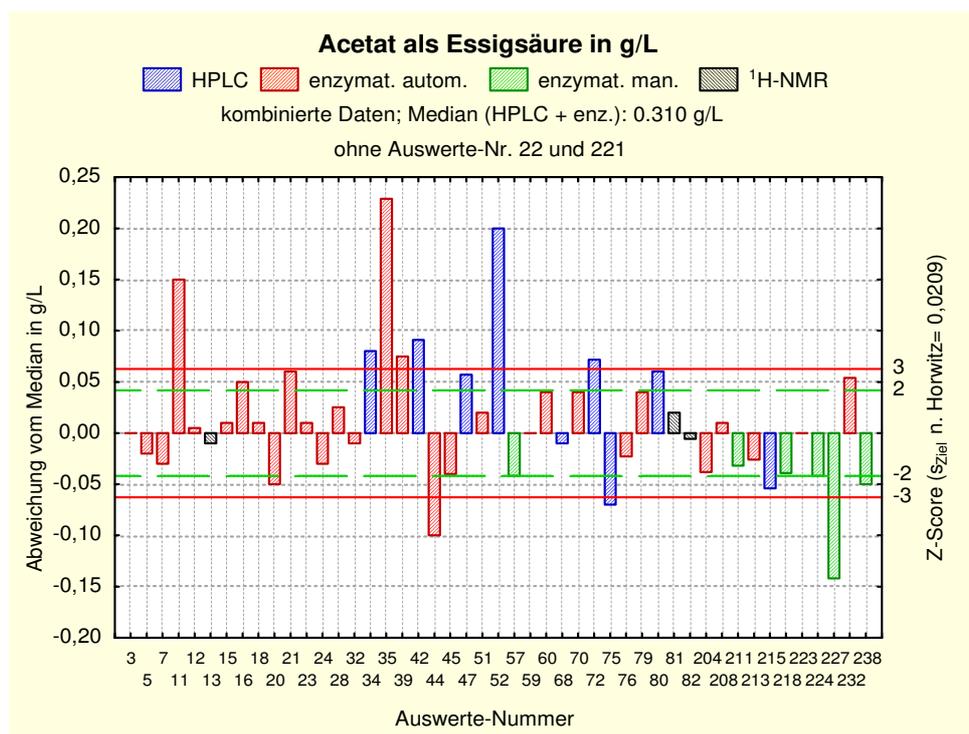
Unter den Auswertenummern ab 200 sind Laborergebnisse aus der LVU Wein 2016 Standardparameter aufgenommen. Bei getrennter bzw. gemeinsamer Auswertung der Daten nimmt der Median unterschiedliche Werte an. Daher enthalten die Spalten Abweichung 1 und Z-Score Horwitz 1 die Werte auf der Basis des Median der Ergebnisse aus dieser Laborvergleichsuntersuchung. Sie wurden in die Laborergebnismittelungen aufgenommen. Die Werte in den Spalten mit der Zusatzziffer 2 ergeben sich auf der Basis des Median der kombinierten Daten.

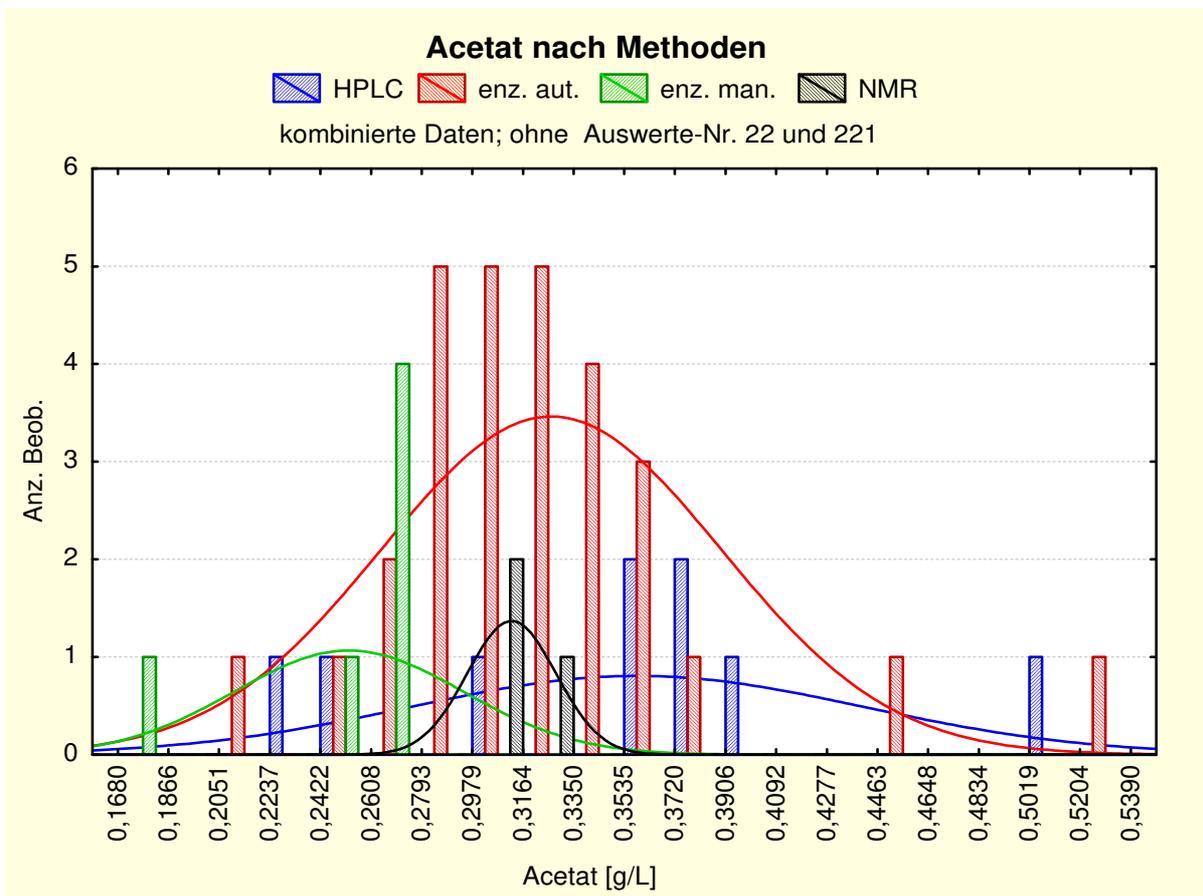
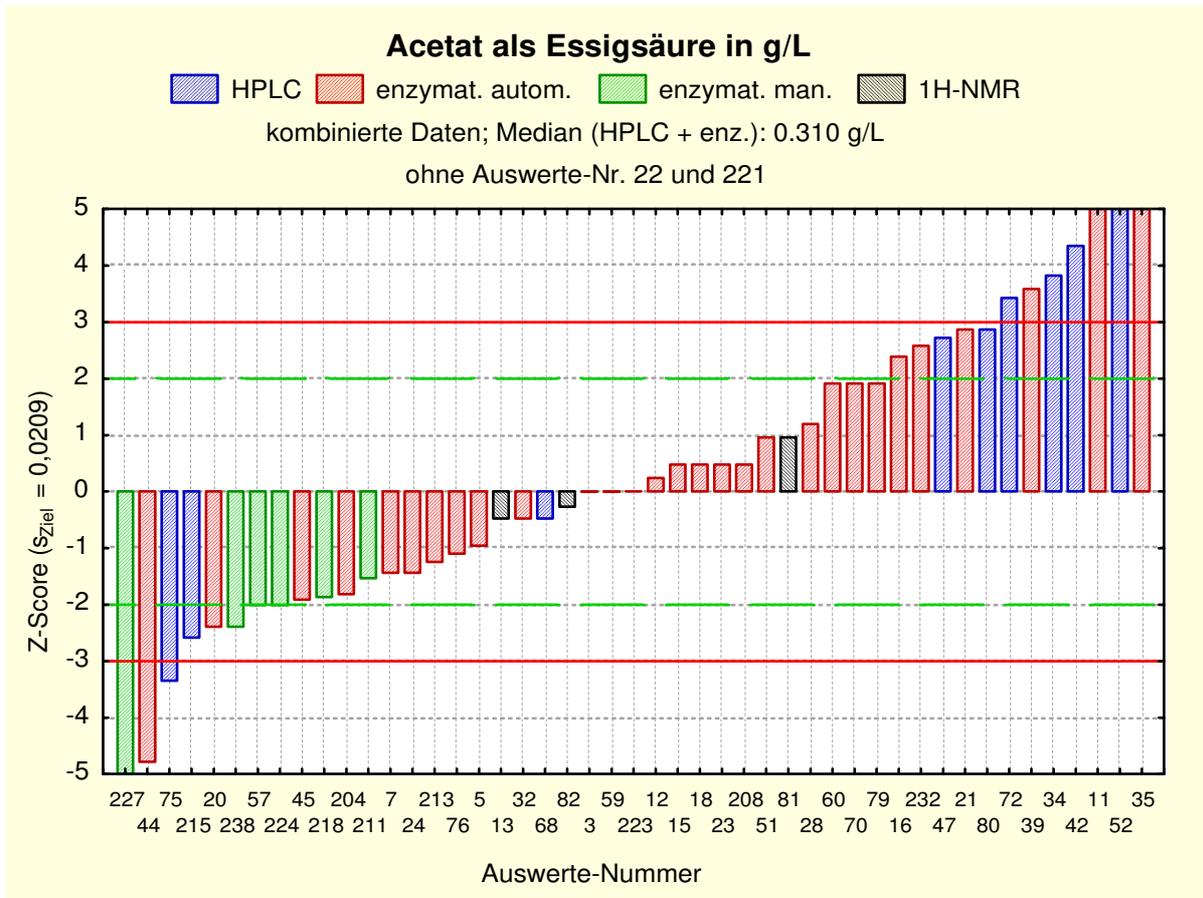
### 5.22.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Acetat [g/L] nur Enzymatik und HPLC	eigene Daten		kombinierte Daten		
	alle Daten	ber. Daten	alle Daten	ber. Daten z <sub>Max</sub> 5,0	ber. Daten z <sub>Max</sub> 4,5
Gültige Werte	31	29	42	40	39
Minimalwert	0,210	0,240	0,168	0,210	0,240
Mittelwert	0,325	0,324	0,313	0,313	0,315
Median	0,320	0,320	0,310	0,310	0,310
Maximalwert	0,460	0,401	0,460	0,401	0,401
Standardabweichung (s <sub>L</sub> )	0,053	0,043	0,055	0,046	0,044
Standardfehler des Mittelwertes (u <sub>M</sub> )	0,009	0,008	0,009	0,007	0,007
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s <sub>H</sub> )	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021
Zielstandardabweichung, experimentell					
Horrat-Wert (s <sub>L</sub> /s <sub>H</sub> )	2,46	2,01	2,64	2,20	2,08
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>exp</sub> )					
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>H</sub> )	0,44	0,37	0,41	0,35	0,33
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>exp</sub> )					

### 5.22.3 Methodenschlüssel

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
<b>eigene Daten</b>				
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	8	0,3700	0,0731
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	25	0,3258	0,0501
enzymat. Hand	enzymatisch, manuell	1	0,2680	
	herkömmliche Verfahren	34	0,3340	0,0614
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	4	0,4575	0,0637
NMR	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	3	0,3095	0,0146
<b>kombinierte Daten</b>				
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	9	0,3558	0,0825
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	30	0,3224	0,0466
enzymat. Hand	enzymatisch, manuell	6	0,2654	0,0119
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	4	0,4575	0,0637
NMR	<sup>1</sup> H-Kernresonanzspektroskopie	3	0,3095	0,0146
IC	Ionenchromatographie	1	0,9200	





# Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

## 5.23 Flüchtige Säure [g/L]

### 5.23.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Destillationsverfahren mit SO<sub>2</sub>-Korrektur

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.	0,354	-0,0130	-0,54	-0,46	
3	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,420	0,0530	2,20	1,85	
7	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,367	0,0000	0,00	0,00	
8	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.	0,343	-0,0236	-0,98	-0,83	
9	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,320	-0,0470	-1,95	-1,64	
10	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.	0,502	0,1350	5,59	4,72	
11	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,424	0,0570	2,36	1,99	
12	Gerhardt SO <sub>2</sub> ausg.	0,513	0,1460	6,05	5,11	(**)
15	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,388	0,0210	0,87	0,74	
16	Gerhardt SO <sub>2</sub> ausg.	0,480	0,1130	4,68	3,95	
17	Rentschler, mod.	0,360	-0,0070	-0,29	-0,25	
18	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,350	-0,0170	-0,70	-0,60	
19	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.	0,305	-0,0620	-2,57	-2,17	
20	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,430	0,0630	2,61	2,20	
26	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.	0,367	0,0000	0,00	0,00	
27	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.	0,370	0,0030	0,12	0,11	
28	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,352	-0,0150	-0,62	-0,53	
29	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,310	-0,0570	-2,36	-1,99	
32	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.	0,420	0,0530	2,20	1,85	
33	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,370	0,0034	0,14	0,12	
36	Gerhardt SO <sub>2</sub> unber.	0,445	0,0780	3,23	2,73	
37	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,348	-0,0190	-0,79	-0,67	
39	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,410	0,0435	1,80	1,52	
40	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,402	0,0350	1,45	1,23	
41	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,410	0,0430	1,78	1,50	
44	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.	0,310	-0,0570	-2,36	-1,99	
46	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,412	0,0450	1,86	1,57	
47	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,380	0,0130	0,54	0,46	
55	FTIR	0,470	0,1030	4,27	3,60	
58	Gerhardt SO <sub>2</sub> unber.	0,510	0,1430	5,92	5,00	(**)
59	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	0,370	0,0030	0,12	0,11	
60	Rentschler, mod.	0,360	-0,0070	-0,29	-0,25	
61	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.	0,400	0,0330	1,37	1,16	
62	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.	0,403	0,0360	1,49	1,26	
63	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.	0,310	-0,0570	-2,36	-1,99	
65	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.	0,420	0,0530	2,20	1,85	
67	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.	0,360	-0,0070	-0,29	-0,25	
72	Wädenswil SO <sub>2</sub> korr.	0,320	-0,0470	-1,95	-1,64	
104	FTIR	0,360	-0,0070	-0,29	-0,08	
108	FTIR	0,520	0,1530	6,34	1,72	
111	FTIR	0,430	0,0630	2,61	0,71	
112	FTIR	0,370	0,0030	0,12	0,03	
116	FTIR	0,490	0,1230	5,09	1,38	
118	FTIR	0,470	0,1030	4,27	1,16	
121	FTIR	0,320	-0,0470	-1,95	-0,53	
124	FTIR	0,640	0,2730	11,31	3,06	
126	FTIR	0,370	0,0030	0,12	0,03	
132	FTIR	0,390	0,0230	0,95	0,26	
135	FTIR	0,310	-0,0570	-2,36	-0,64	
137	FTIR	0,550	0,1830	7,58	2,05	
138	FTIR	0,520	0,1530	6,34	1,72	
139	FTIR	0,655	0,2880	11,93	3,23	
144	FTIR	0,401	0,0340	1,41	0,38	
146	FTIR	0,340	-0,0270	-1,12	-0,30	
154	FTIR	0,450	0,0830	3,44	0,93	
155	FTIR	0,470	0,1030	4,27	1,16	
157	FTIR	0,120	-0,2470	-10,23	-2,77	
169	FTIR	0,308	-0,0587	-2,43	-0,66	
170	FTIR	0,500	0,1330	5,51	1,49	
171	FTIR	0,510	0,1430	5,92	1,60	
180	FTIR	0,290	-0,0770	-3,19	-0,86	

Mit (\*\*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 5-Zscore-Einheiten vom Bezugswert ab.

Die Z-Score der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 104 wurden mit der Zielstandardabweichung  $s_{FTIR}$  berechnet.

### 5.23.2 Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Wiederfindung %	Destillatblindwert g/L	SO <sub>2</sub> -Korrekturbetrag g/L
1	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.			
3	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	102		
7	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	96	0,035	0,035
8	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.	96	0,038	0,071
9	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	95	0,060	0,080
10	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.			
11	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	100	0,042	0,078
12	Gerhardt SO <sub>2</sub> ausg.	96	0,020	
15	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	99		80,000
16	Gerhardt SO <sub>2</sub> ausg.	101	0,086	
17	Rentschler, mod.			
18	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	99	0,080	0,080
19	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.		0,035	0,079
20	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.			
26	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.			0,094
27	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.	95	0,022	
28	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	97	0,055	0,096
29	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	97	0,036	0,097
32	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.		0,500	0,010
33	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.			
36	Gerhardt SO <sub>2</sub> unber.			
37	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.		1,100	0,082
39	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	nicht bestimmt	0,120	0,075
40	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.		0,100	0,072
41	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	95	0,030	0,026
44	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.			
46	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	98	0,070	0,011
47	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	<95	0,100	0,090
55	FTIR			
58	Gerhardt SO <sub>2</sub> unber.			0,087
59	Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	97	0,032	0,094
60	Rentschler, mod.	100	0,004	0,069
61	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.			
62	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.	100		0,050
63	Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.			0,013
65	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.			
67	Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.			
72	Wädenswil SO <sub>2</sub> korr.			

#### Anmerkungen zu den Tabellen auf Seite 96 und 97:

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

Grundlage der Bewertung sind die daher Ergebnisse, bei denen der SO<sub>2</sub>-Einfluss korrigiert wurde. Die Z-Score wurden mit der experimentellen Vergleichsstandardabweichung aus der OIV Methode OIV-MA-AS313-02 als Zielstandardabweichung berechnet, da der Gehalt unterhalb von 0,45 g/L lag.

SO<sub>2</sub>-Korrekturbetrag und Destillationsblindwert in g/L sollten als Essigsäure berechnet werden. Dies wurde bei den **blau markierten** Destillationsblindwerten dem Augenschein nach nicht beachtet.

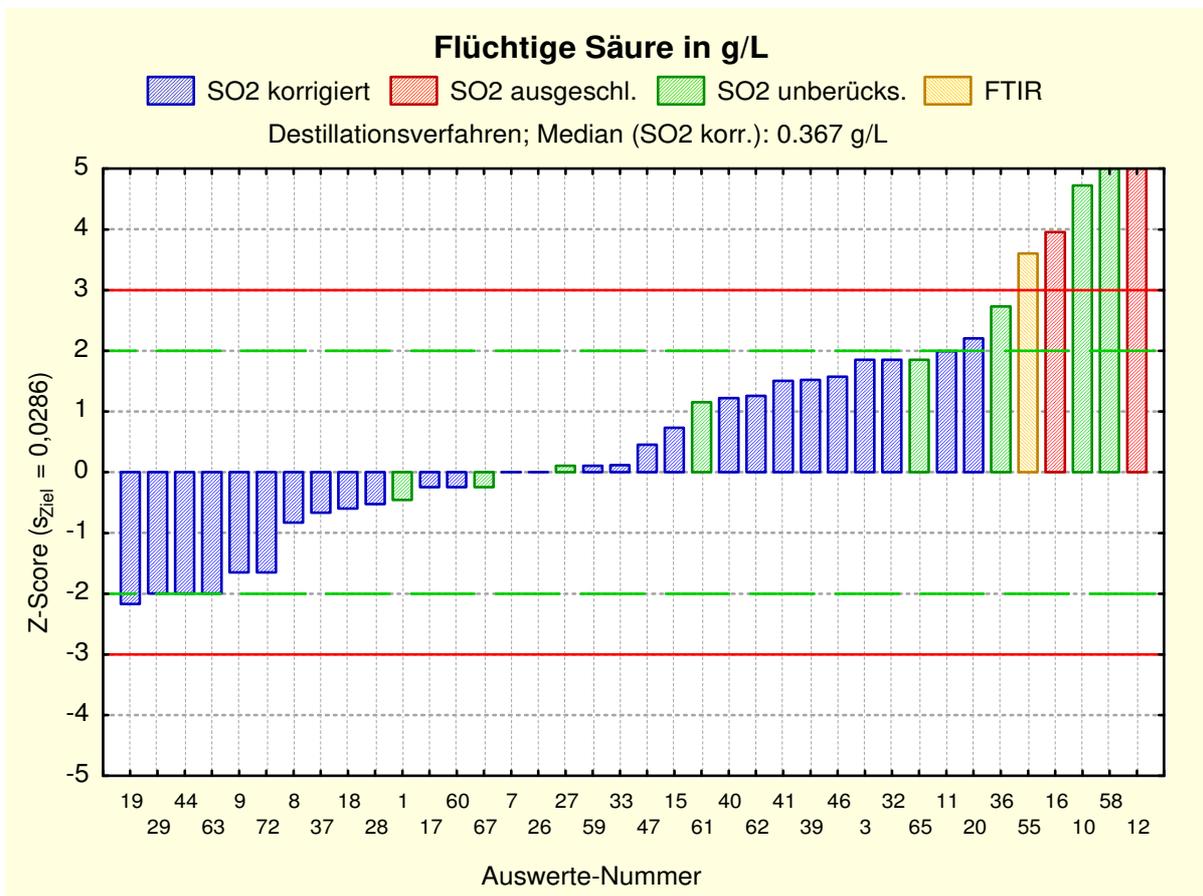
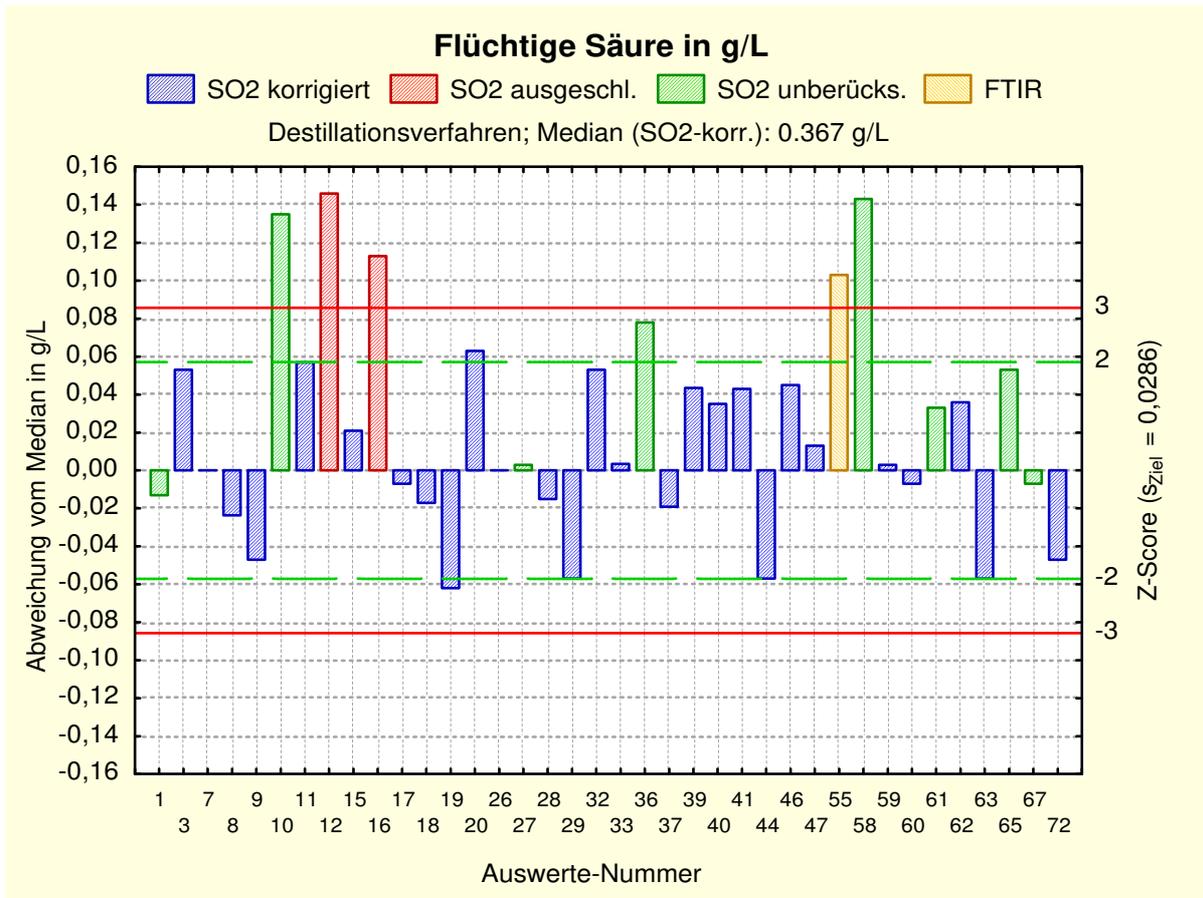
Bei dem **blau markierten** SO<sub>2</sub>-Korrekturbetrag besteht die Vermutung, dass versehentlich der gefundene Gehalt an **Gesamter** Schwefliger Säure **im Prüfgut** eingetragen wurde.

### 5.23.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Flüchtige Säure [g/L] SO <sub>2</sub> -Einfluss korrigiert	alle Daten
Gültige Werte	27
Minimalwert	0,305
Mittelwert	0,3690
Median	0,3670
Maximalwert	0,430
Standardabweichung (s <sub>L</sub> )	0,040
Standardfehler des Mittelwertes (u <sub>M</sub> )	0,008
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s <sub>H</sub> )	0,024
Zielstandardabweichung, experimentell (s <sub>exp</sub> herk.)	0,029
Zielstandardabweichung, experimentell (s <sub>Ü FTIR</sub> )	0,089
Horrat-Wert (s <sub>L</sub> /s <sub>H</sub> )	1,65
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>exp</sub> herk.)	1,39
Quotient (s <sub>L</sub> /s <sub>Ü FTIR</sub> )	0,45
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>H</sub> )	0,32
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>exp</sub> )	0,27
Quotient (u <sub>M</sub> /s <sub>Ü FTIR</sub> )	0,09

### 5.23.4 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Halbmikro SO <sub>2</sub> unber.	Halbmikrodestillation n. AVV, SO <sub>2</sub> -Einfluss nicht berücksichtigt	6	0,3962	0,0515
Halbmikro SO <sub>2</sub> korr.	Halbmikrodestillation n. AVV, SO <sub>2</sub> -Einfluss korrigiert	7	0,3509	0,0527
Wädenswil SO <sub>2</sub> korr.	Verfahren n. Rentschler(Wädenswil), SO <sub>2</sub> -Einfluss korrigiert	1	0,3200	
Gerhardt SO <sub>2</sub> unber.	Destillationsapparat Gerhardt, SO <sub>2</sub> -Einfluss unberücksichtigt	2	0,4775	0,0521
Gerhardt SO <sub>2</sub> ausg.	Destillationsapparat Gerhardt, SO <sub>2</sub> -Einfluss ausgeschlossen	2	0,4965	0,0265
Gerhardt SO <sub>2</sub> korr.	Destillationsapparat Gerhardt, SO <sub>2</sub> -Einfluss korrigiert	17	0,3811	0,0393
Rentschler SO <sub>2</sub> korr.	Verfahren n. Rentschler, modifiziert n. Dr. Nilles; SO <sub>2</sub> korr.; Bestimmung im Destillat	2	0,3600	0,0000
	herkömmliche Verfahren, SO <sub>2</sub> -korrigiert/ausgeschl.	27	0,3690	0,0451
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	23	0,4269	0,1127



## 6 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

ABC-Labor	D 54486	Mülheim
Amtl. anerk.Weinlabor Porn	D 54518	Osann-Monzel
Analytisches Labor Link	D 67256	Weisenheim/Sand
Analytisches Labor Link	D 67551	Worms-Pfeddersheim
Arauner GmbH & Co. KG	D 97318	Kitzingen
Bataillard AG	CH-6023	Rothenburg
<i>BREKO GmbH</i>	<i>D28217</i>	Bremen
Chemisches Weinlabor	D 67483	Edesheim
Coop Weinkeller LNA Pratteln	<i>CH-4133</i>	<i>Pratteln</i>
Dienstleistungszentrum Ländl. Raum Rheinhessen-Nahe-Hunsrück	D 55276	Oppenheim
Dienstleistungszentrum Ländl. Raum Rheinpfalz	<i>D 67435</i>	<i>Neustadt/Weinstr.</i>
<i>E. Begerow GmbH &amp; Co</i>	<i>D 55450</i>	<i>Langenlonsheim</i>
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	<i>D 65366</i>	<i>Geisenheim</i>
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	Aspishheim
Kunzmann Weinkellerei -Mineralbrunnen-Fruchtsaft GmbH&Co KG	D 86453	Dasing
Laboratorium Lacher	D 79238	Ehrenkirchen
Les Domaines de VinsMoselle Centrallaboratoire	L 5404	Bech-Kleinmacher / Trier
Oenologie und Weinanalytik Krauß	D 55291	Saulheim
Rotkäppchen Mumm Sektkellereien GmbH&Co KG	D 65343	Eltville/Rhein
SCHERER & BÜHLER AG	CH-6045	Meggen
Schöller Wein & Analytik	D 55294	Bodenheim
Sektkellerei Schloß Wachenheim AG	D 67157	Wachenheim
Tröndlin Önologie GmbH	D 79418	Schliengen
<i>Vinalytik</i>	<i>CH-6423</i>	<i>Seewen</i>
Wagner Vinocare GmbH - Weinlabor	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Wein- und Bodenlabor Dr. Nilles	D 97332	Volkach
Wein- und Bodenlabor J. Vogel	D 65366	Geisenheim
Wein- und Bodenlabor Rebholz	D 55237	Flonheim
Wein- und Bodenlabor Ruzycycki	D 55278	Hahnheim
Wein- und Sektkellerei Ostrau GmbH	D 04749	Ostrau
Wein- und Sektkellerei Zimmermann-Graeff & Müller GmbH & Co	D 56856	Zell
Wein-Bodenlabor Peitz	D 55595	Wallhausen
Weinanalytik Michalsky	D 55283	Nierstein
Weinchemisches Labor Rohde	D 54340	Longuich
Weinchemisches Labor Spieles	D 54340	Leiwien
Weinchemisches Labor Winkler	D 76829	Landau
Weinfachlaboratorium B. Höfer GmbH	D 65375	Oestrich-Winkel
Weinkellerei Binderer St. Ursula	D 55387	Bingen
<i>Weinkellerei Reh Kendermann</i>	<i>D 55411</i>	<i>Bingen</i>
Weinlabor	D 67169	Kallstadt
Weinlabor	D 72070	Tübingen
Weinlabor - Weinbautechniker Kaufmann	D 54536	Kröv
Weinlabor Beck	D 63897	Miltenberg
Weinlabor Bergmann	D 91478	Ulsenheim
Weinlabor Bohn	D 56856	Zell
Weinlabor Bollig	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Braun e.K.	D 67435	Neustadt-Mußbach
Weinlabor Briegel	D 67146	Deidesheim
Weinlabor Carl Klein GmbH	D 97318	Kitzingen
Weinlabor Emmel	D 67483	Edesheim
Weinlabor Frank	D 55283	Nierstein
Weinlabor Franzen	D 56814	Bremm
Weinlabor Karls Apotheke	D77971	Kippenheim
Weinlabor Keßler	D 76829	Landau-Wollmesheim
Weinlabor Kiefer	D 67487	Maikammer
Weinlabor Klös	D 67578	Gimbsheim
Weinlabor Lex	D 54340	Klüsserath
Weinlabor Mittelhaardt	D 67098	Bad Dürkheim
Weinlabor Mündel-Börtzler	D 67487	Maikammer

## Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2016

Weinlabor Neumann	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinlabor Pfitzenmaier	D 76831	Birkweiler
Weinlabor Porten	D 56814	Bruttig
Weinlabor R. Meyer	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Schmitt	D 55450	Langenlonsheim
Weinlabor Schumacher	D 53474	Bad Neuenahr-Ahrweiler
Weinlabor Topp	D 55239	Gau Odernheim
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
Zentrallabor Witowski	D 55232	Alzey
Zentrallabor, Zwgst. Bechtheim	D 67595	Bechtheim