DEUTSCHE WEINANALYTIKER E.V.

VERBAND DER AMTLICH ZUGELASSENEN WEINLABORATORIEN

Laborvergleichsuntersuchung 2023

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

Auswertung: Gisela Ruhnke, 67376 Harthausen

Stand: 31.07.2024

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 5

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung 5
2.1 Untersuchungsmaterial 5
2.1.1 Herstellung des Untersuchungsgutes 5
2.1.2 Ergebnisse der Homogenitätsprüfung 6
2.1.3 Verteilung des Untersuchungsgutes 7
2.2 Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang 7
2.3 Übermittlung und Behandlung der Ergebnisse 8

3 Grundlagen für die Auswertung einer Laborvergleichsuntersuchung 9
3.1 Median – wahrer Wert 9
3.2 Standardabweichung 10
3.3 Zielstandardabweichung 10
3.3.1 Zielstandardabweichung aus der Vergleichstandardabweichung 11
3.3.2 Zielstandardabweichung nach Horwitz 11
3.3.3 Empfehlung der Arbeitsgruppe „Wein und Spirituosen“ des ALS 12
3.3.4 Auswahl der Zielstandardabweichung 12
3.4 Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Score 13
3.5 Bewertung der Laborergebnisse – berücksichtigte Untersuchungsverfahren 13
3.6 Untere Grenze des Anwendungsbereiches 14
3.7 Besonderheiten bei der Auswertung von FTIR-Ergebnissen 14
3.8 Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung 14
3.8.1 Horrat-Wert 14
3.8.2 Standardfehler – Zuverlässigkeit des Bezugswertes - Vertrauensbereich 15

4 Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung – herkömmliche Ergebnisse 16

5 Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden 19
5.1 Vorhandener Alkohol 19
5.2 Gesamtalkohol, Gesamtextrakt und Zuckerfreier Extrakt 19
5.3 Vergärbare Zucker 19
5.4 Weinsäure 19
5.5 Gesamte Äpfelsäure 20
5.6 Citronensäure 20
5.7 Acetat (als Essigsäure) 20
5.8 Flüchtige Säure 21
5.9 Schweflige Säure und Reduktone 21
5.9.1 Reduktone 22
5.9.2 Freie Schweflige Säure 22
5.9.3 Gesamte Schweflige Säure 23
5.10 Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie 23

6 Ergebnisse zu den einzelnen Parametern 29
6.1 Darstellung der analytischen Ergebnisse 29
6.1.1 Aufbau der Laborergebnistabelle 29
6.1.2 Aufbau der Tabelle der deskriptiven Ergebnisse 29

6.1.3 Aufbau der Tabelle mit den Angaben zu den Analyseverfahren 30
6.1.4 Aufbau der Graphiken 30
6.2 Relative Dichte 20 °C/20 °C 31
6.2.1 Laborergebnisse 31
6.2.2 Deskriptive Ergebnisse 32
6.2.3 Angaben zu den Analyseverfahren 32
6.3 Gesamtalkohol [g/L] 34
6.3.1 Laborergebnisse 34
6.3.2 Deskriptive Ergebnisse 35
6.3.3 Angaben zu den Analyseverfahren 35
6.4 Vorhandener Alkohol [g/L] 37
6.4.1 Laborergebnisse 37
6.4.2 Deskriptive Ergebnisse 38
6.4.3 Angaben zu den Analyseverfahren 39
6.5 Gesamtextrakt [g/L] 40
6.5.1 Laborergebnisse 40
6.5.2 Deskriptive Ergebnisse 41
6.5.3 Angaben zu den Analyseverfahren 41
6.6 Zuckerfreier Extrakt [g/L] 43
6.6.1 Laborergebnisse 43
6.6.2 Deskriptive Ergebnisse 44
6.6.3 Angaben zu den Analyseverfahren 44
6.7 Vergärbare Zucker [g/L] 46
6.7.1 Laborergebnisse 46
6.7.2 Deskriptive Ergebnisse 47
6.7.3 Angaben zu den Analyseverfahren 48
6.8 Glucose [g/L] 49
6.8.1 Laborergebnisse 49
6.8.2 Deskriptive Ergebnisse 50
6.8.3 Angaben zu den Analyseverfahren 50
6.9 Fructose [g/L] 52
6.9.1 Laborergebnisse 52
6.9.2 Deskriptive Ergebnisse 53
6.9.3 Angaben zu den Analyseverfahren 53
6.10 Glycerin [g/L] 55
6.10.1 Laborergebnisse 55
6.10.2 Deskriptive Ergebnisse 55
6.10.3 Angaben zu den Analyseverfahren 56
6.11 pH-Wert 57
6.11.1 Laborergebnisse 57
6.11.2 Deskriptive Ergebnisse 58
6.11.3 Angaben zu den Analyseverfahren 58
6.12 Gesamtsäure [g/L] 60
6.12.1 Laborergebnisse 60
6.12.2 Deskriptive Ergebnisse 61
6.12.3 Angaben zu den Analyseverfahren 62
6.13 Weinsäure [g/L] 63
6.13.1 Laborergebnisse 63
6.13.2 Deskriptive Ergebnisse 64
6.13.3 Angaben zu den Analyseverfahren 64
6.14 Gesamte Äpfelsäure [g/L] 65
6.14.1 Laborergebnisse 65
6.14.2 Angaben zu den Analyseverfahren 65

6.14.3 Deskriptive Ergebnisse 66
6.15 L-Äpfelsäure [g/L] 67
6.15.1 Laborergebnisse 67
6.15.2 Deskriptive Ergebnisse 67
6.15.3 Angaben zu den Analyseverfahren 67
6.16 Gesamte Milchsäure [g/L] 69
6.16.1 Laborergebnisse 69
6.16.2 Angaben zu den Analyseverfahren 69
6.16.3 Deskriptive Ergebnisse 70
6.17 L-Milchsäure [g/L] 71
6.17.1 Laborergebnisse 71
6.17.2 Deskriptive Ergebnisse 71
6.17.3 Angaben zu den Analyseverfahren 71
6.18 Citronensäure [mg/L] 73
6.18.1 Laborergebnisse 73
6.18.2 Deskriptive Ergebnisse 73
6.18.3 Methodenübersicht 73
6.19 Acetat (als Essigsäure) [g/L] 75
6.19.1 Laborergebnisse 75
6.19.2 Deskriptive Ergebnisse 75
6.19.3 Angaben zu den Analyseverfahren 76
6.20 Flüchtige Säure [g/L] 77
6.20.1 Laborergebnisse 77
6.20.2 Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren 78
6.20.3 Deskriptive Ergebnisse 78
6.20.4 Angaben zu den Analyseverfahren 79
6.21 Reduktone [mg/L] 80
6.21.1 Laborergebnisse 80
6.21.2 Deskriptive Ergebnisse 81
6.21.3 Angaben zu den Analyseverfahren 81
6.22 Freie Schweflige Säure [mg/L] 83
6.22.1 Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss 83
6.22.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren 83
6.22.3 Deskriptive Ergebnisse 84
6.22.4 Angaben zu den Analyseverfahren 85
6.23 Gesamte Schweflige Säure [mg/L] 87
6.23.1 Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss 87
6.23.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren 88
6.23.3 Angaben zu den Analyseverfahren 88
6.23.4 Deskriptive Ergebnisse 89

7 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer 91

1 Einleitung

Zur Sicherung der Qualität der Analyseergebnisse 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 Analysedaten 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, für die ein Untersuchungszeitraum zwischen dem 30. Oktober und dem 15. Dezember 2023 festgelegt war. Dieser Termin berücksichtigt einerseits die Empfehlung des Beirates des Verbandes, einen optimalen zeitlichen Abstand von etwa sechs Monaten zu der Laborvergleichsuntersuchung der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz zu wählen und zum anderen den frühen Zeitpunkt der Lese sowie die damit verbundene Arbeitssituation bei einem großen Anteil der Laboratorien. Im Folgenden wird über die Ergebnisse berichtet.

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Die Durchführung und die Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung 2023 erfolgte nach „The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories: Pure & Applied Chemistry 78, 145-196 (2006)“ unter Berücksichtigung der wesentlichen Elemente von ISO 17043:2010 und ISO 13528:2015.

2.1 Untersuchungsmaterial

2.1.1 Herstellung des Untersuchungsgutes

Für die Herstellung des Untersuchungsmaterials (Prüfgut) wurde als Grundwein ein Weißwein der Rebsorte Silvaner verwendet, dessen Zusammensetzung so eingestellt wurde, dass insgesamt 43 Parameter in analytisch relevanten Konzentrationen vorlagen und sinnvoll bestimmt werden konnten. Diesem Wein wurde Süßreserve zugesetzt und er wurde geschwefelt.

Die Abfüllung erfolgte in 0,33 L-Braunglas-Bierflaschen. Das Prüfgut wurde in Zusammenarbeit mit der "Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen GbR, Ute und Ralf Lippold, Herbolzheim" auch in den Laborvergleichsuntersuchungen "Analytik von Wein (2023) Standardparameter“ und „Analytik von Wein, Erweiterte Parameter (2023)“ eingesetzt.

2.1.2 Ergebnisse der Homogenitätsprüfung

Insgesamt wurden 743 0,33 Liter-Bierflaschen gefüllt. Beim Füllen des Prüfgutes musste nach 324 Flaschen das Filter getauscht werden. Mit dem zweiten Filter wurden noch 419 Flaschen gefüllt. Zur Prüfung der Homogenität wurde während der Füllung bei beiden Filtern jeweils die erste und die letzte Flasche sowie jede neunzehnte Flasche als Probe entnommen und fortlaufend nummeriert. Insgesamt wurden 41 Proben gezogen, Nr. 1 bis 18 beim ersten Filter und Nr. 19 bis 41 beim zweiten Filter. Für die Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker wurden die Flaschen verwendet, die mit dem ersten Filter gefüllt wurden. Dementsprechend wurden für die Homogenitätsprüfung 12 Flaschen von den Nr. 1 bis 18 verwendet, wobei die erste und die letzte Flasche und zehn weitere Flaschen zufällig ausgewählt wurden. An diesen Proben wurden die verschiedenen Parameter in Doppelbestimmungen unter Wiederholbedingungen bei jeweils eigener Zufallsfolge bestimmt. Die Relative Dichte wurde durch elektronische Densitometrie (Biegeschwinger), die Gesamtsäure und der pH-Wert wurden potentiometrisch, Freie und Gesamte Schweflige Säure jodometrisch und die Reduktone potentiometrisch nach SO_2-Bindung mit Glyoxal bestimmt. Mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurden die Parameter Ethanol, Glucose, Fructose und Glycerin ermittelt.

Die Auswertung der Messungen erfolgte unter graphischer Prüfung auf Anomalitäten und Korrelationen der Messergebnisse zur Messfolge und Probenfolge, sowie durch Varianzanalyse und Prüfung auf ausreichende Homogenität nach Fearn und Thompson (A New Test for Sufficient Homogeneity, Analyst 126 (2001), 1414-1417). Wie häufig zu beobachten, weichen einzelne Messwerte in der graphischen Darstellung auffällig von den übrigen Messergebnissen ab, ohne dass es sich tatsächlich um Ausreißer handelt. Über die Eignung des Prüfgutes entscheiden die Ergebnisse der Varianzanalyse. Für die Aussagekraft der Varianzanalyse, insbesondere eines nicht signifikanten Testergebnisses, ist der Quotient s_r/s_z aus der Wiederholstandardabweichung (s_r) und der Zielstandardabweichung (s_Z) wesentlich. Er soll den Betrag 0,5 nicht überschreiten, weil anderenfalls eine Inhomogenität unentdeckt bleiben kann. Diese Bedingung ist für die Ergebnisse der Parameter Relative Dichte, Ethanol, Glucose, Gesamtsäure, pH-Wert, Reduktone und die Schwefligen Säuren erfüllt. Nur für die Parameter Glucose und Glycerin liegt der Quotient s_r/s_Z über 0,5. Bei Nachforschungen im Prüflabor wurde festgestellt, dass die HPLC-Bestimmung durch die dotierten Substanzen (vermutlich Milchsäure und Äpfelsäure) gestört wurde. Es handelt sich also nicht um ein Homogenitätsproblem.

Die Varianzanalyse zeigt für die Parameter Freie und Gesamte Schweflige Säure ein signifikantes Ergebnis ($p = < 0{,}050$), d. h. bei diesen Parametern ist die Streuung zwischen den Proben gesichert größer als die Standardabweichung des Messfehlers. In diesem Fall muss geprüft werden, ob die angezeigte Inhomogenität für die Laborvergleichsuntersuchung relevant ist. Hierzu wird die Standardabweichung der Proben (s_{Pr}) mit der Zielstandardabweichung (s_z) verglichen. Liegt der Quotient s_{Pr}/s_Z unter 0,3, so ist das Material ausreichend homogen. Bei beiden Parametern beträgt der Quotient s_{Pr}/s_Z weniger als 0,3.

Letztlich entscheidend ist das Prüfkriterium nach Fearn und Thompson. Hiernach darf die Standardabweichung der Proben (s_{Pr}) den „Maximal tolerierter Wert für s_{Pr}" nicht überschreiten. Dieser Wert wird bei allen Parametern eingehalten.

Zusammenfassend führt die Homogenitätsprüfung damit zu dem Ergebnis, dass das Material hinsichtlich der geprüften und aussagekräftigen Parameter ausreichend homogen und somit für den Einsatz in der Laborvergleichsuntersuchung geeignet ist.

Die Ergebnisse der Varianzanalyse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Varianzanalyse

Parameter	Mittelwert	N	F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für s_{Pr}
					Fehler (s_r)	Proben (s_{Pr})	Ziel (s_z)	s_r/s_z	s_{Pr}/s_z	
Rel. Dichte, dens.	1,00071	24	2,0749	0,1128	0,000012	0,000009	0,000132	0,090	0,066	0,000054
Ethanol, HPLC	93,546	24	1,0215	0,4825	0,1454	0,0151	0,535	0,272	0,028	0,2534
Glucose, HPLC	8,964	24	1,3298	0,3152	0,0660	0,0268	0,286	0,231	0,094	0,1301
Fructose, HPLC	10,033	24	0,9496	0,5307	0,2468		0,315	0,783		0,2613
Glycerin, HPLC	5,435	24	1,0118	0,4888	0,2389	0,0183	0,238	1,004	0,077	0,2411
Gesamtsäure, pot.	6,957	24	0,2186	0,9914	0,0513		0,107	0,480		0,0641
pH-Wert, pot.	3,490	24	0,2168	0,9917	0,0165		0,0476	0,346		0,0244
Reduktone, pot.	6,243	24	1,0895	0,4401	0,2620	0,0554	0,758	0,346	0,073	0,3892
Freie SO_2, jod.	46,971	24	14,404	0,00003	0,4430	1,1469	4,21	0,105	0,272	1,7383
Ges. SO_2, jod.	165,083	24	4,5119	0,0076	1,0973	1,4541	5,3571	0,205	0,271	2,3778

Maßeinheit g/L – ausgenommen Schweflige Säure in mg/L, sowie Dichte und pH-Wert

N = Anzahl der Messwerte, F = Prüfgröße des F-Testes, p = Irrtumswahrscheinlichkeit der Varianzanalyse

2.1.3 Verteilung des Untersuchungsgutes

Jeder Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung erhielt 2 Flaschen des Prüfgutes zu je 0,33 L. Der Versand erfolgte in der Regel über einen Paketdienst. Acht Teilnehmer erhielten das Material durch Kurier. Insgesamt wurde das Untersuchungsgut 70 Laboratorien, einschließlich fünf externer Teilnehmer zugestellt.

2.2 Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang

Die Laboratorien erhielten mit den Probenflaschen ein Begleitschreiben. Mit diesem wurden sie insbesondere auf möglicherweise von der Alltagspraxis abweichende Punkte aufmerksam gemacht. Dies betraf sowohl formale Anforderungen wie die Anzahl gültiger Ziffern oder die Vollständigkeit erbetener Zusatzauskünfte als auch fachliche Hinweise wie den maßgeblichen Zuckerbegriff oder die zweckmäßige Vorgehensweise bei der Bestimmung schwieriger Parameter wie Flüchtige Säure. Zur jodometrischen Bestimmung der Schwefligen Säure wurde darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der Reduktone erforderlich ist. Es wurde die Einhaltung einer Reaktionszeit von 5 Minuten zur Bindung der Freien Schwefligen Säure empfohlen. Bei der Ergebnismitteilung mussten die verwendeten Analysemethoden so angegeben werden, dass eindeutig erkennbar war, ob um den Gehalt an Reduktonen korrigiert wurde. Es wurde angekündigt, dass die Auswertung so erfolgt, wie das Labor die Ergebnisse mitgeteilt hat, auch wenn die Mitteilung fachlich nicht korrekt war. Schließlich war – vor allem als Arbeitshilfsmittel – ein Formblatt beigefügt, aus dem die sinnvoll zu bestimmenden Parameter ersichtlich waren.

Wie bereits seit mehreren Jahren wurde die vorrangig zur Ergebnismitteilung zu verwendende Exceldatei per E-Mail zugesandt. Diese Exceldatei enthielt neben dem zentralen Registerblatt zur Ergebnismitteilung das Begleitschreiben, weiterhin – verteilt auf mehrere Registerblätter – Benutzungshinweise, Hinweise zur Durchführung von FTIR-Messungen sowie zur Bestimmung der Flüchtigen Säure und ein Blatt für zusätzliche Mitteilungen. Durch die Gestaltung des Registerblattes für die Ergebnisse, insbesondere die Nennung des Bestimmungsprinzips nach Auswahl einer Kurzbezeichnung, eine Aufforderung zur Methodenangabe nach der Eingabe eines Ergebniswertes und die Abfrage ergänzender Informationen, wurden korrekte und vollständige Angaben zur Untersuchungsmethodik unterstützt. Wie auf den Arbeitsformularen betrafen diese Abfragen Details zur Bestimmung der Parameter Vergärbare Zucker, Reduktone, Citronensäure und Flüchtige Säure. Zu den in der Regel mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder Photometerautomaten bestimmten Parametern wurden zusätzliche Informationen, vor allem im Hinblick auf die zur Kalibrierung verwendeten Standards und die Reagenziensätze abgefragt. Dies ermöglicht im Bedarfsfall eine Prüfung, ob die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung durch diese Faktoren beeinflusst sein können. Schließlich vermeidet die Verwendung der Exceldatei Fehler bei der Übernahme der Ergebnisse in die Auswertung. Das Arbeitsblatt und die Exceldatei wurden auch auf der Internetseite des Verbandes zum Herunterladen bereitgestellt.

Grundsätzlich sollten 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 eines Labors 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 Übermittlung und Behandlung der Ergebnisse

Als Abgabetermin wurde im Informationsschreiben der 15.12.2023 und – für den Fall, dass kein abweichender Termin vereinbart wurde - als Ausschlusstermin der 22.12.203 genannt. Die Übermittlung der Ergebnisse erfolgte von 65 Teilnehmern bis zum Ausschlusstermin. Einige Teilnehmer hatten um Fristverlängerung gebeten, einige wurden per E-Mail oder telefonisch erinnert und erhielten eine individuelle Nachfrist. Bis zum 18.01.2024 wurden von 70 Teilnehmern Ergebnisse eingesandt. 66 Teilnehmer teilten Ergebnisse zu Untersuchungen mit herkömmlichen Methoden mit. Von 26 Teilnehmern wurden zusätzlich Untersuchungsergebnisse mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) eingesandt. Für diese Ergebnisreihen wurde die Auswertenummer des Teilnehmers jeweils um 200 erhöht. Vier Teilnehmer haben nur FTIR-Untersuchungsergebnisse mitgeteilt. Von einem Teilnehmer wurden auch Untersuchungsergebnisse mit der ^{1}H-Kernresonanzspektroskopie (^{1}H-NMR) gemeldet. Diesen Ergebnissen wurde die Auswertenummer 125 zugeteilt.

Zur Mitteilung der Ergebnisse machten 62 Teilnehmer von der für die eigene Ergebniseingabe und die weitere Bearbeitung vorteilhaften Exceldatei Gebrauch. Sechs Teilnehmer verwendeten andere Dateiformate und zwei Teilnehmer sandten die zur Verfügung gestellten Formulare per Post ein.

Falsche Methodenangaben können im Falle der Notwendigkeit einer nach Bestimmungsverfahren differenzierenden Auswertung den Bezugswert beeinflussen. In einigen Fällen fehlte die Methodenangabe ganz oder es war „sonstige“ erfasst, obwohl die verwendete Methode hätte ausgewählt werden können. Insbesondere bei den berechneten Parametern wurden viele falsche Methodenangaben gemacht. Eine Bearbeitung der Daten ohne vorherige Sichtung der einzelnen Labordaten war nicht möglich. In der Regel wurden die Auffälligkeiten nach telefonischer Rücksprache korrigiert.

Untersuchungsergebnisse, die mit dem Wert Null oder einem Minuswert mitgeteilt werden, sind nicht korrekt. Solche Ergebnisse müssen in der Form '< (Zahlenwert der Nachweisgrenze)' oder '< (Zahlenwert der Bestimmungsgrenze)' mitgeteilt werden, weil in den statistischen Auswertungsprogrammen eine Null oder ein Minuswert als Zahl behandelt werden und somit für die Gesamtheit der Untersuchungsergebnisse und laborspezifisch zu fehlerhaften Auswertungsergebnissen führen. Ebenso sind die Angaben 'n.n.' für „nicht nachweisbar“ oder 'n.b.' für „nicht bestimmbar“ unkorrekt, weil diese Angaben ohne den Zahlenwert der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze nicht mit dem Median aller Laborergebnisse verglichen und somit als richtiges oder falsches Untersuchungsergebnis bewertet werden können.

3 Grundlagen für die Auswertung einer Laborvergleichsuntersuchung

Jede Analytik hat das Ziel, den wahren Gehalt an einem Stoff zu ermitteln. Erfahrungsgemäß wird aber bei wiederholter Durchführung einer Analyse, auch wenn dies mit großer Sorgfalt und fachlich korrekt geschieht, nicht immer derselbe Wert, sondern eine Schar mehr oder weniger unterschiedlicher Werte erhalten. Ein gewisses Maß an Streuung der Werte wird daher als unvermeidlich anerkannt. Folglich geht man davon aus, dass der wahre Gehalt des Stoffes im Zentrum der Werte zu finden und ein Untersuchungsergebnis umso besser ist, je näher es diesem wahren Gehalt kommt.

Auch bei einer Laborvergleichsuntersuchung wird für einen Parameter eine Schar von Werten erhalten, deren Güte bewertet werden soll. Hierzu sind zwei Beurteilungsgrößen erforderlich, ein „wahrer Wert“ und ein Maß für die als unvermeidbar akzeptierte Streuung.

3.1 Median – wahrer Wert

Als „wahrer Wert“ eines Parameters und als zentrale Bezugsgröße für die Bewertungen wird der Median aller eingesandten Einzelergebnisse verwendet. Der Median ist der mittlere Wert der nach der Größe geordneten Messergebnisse; bei einer geraden Anzahl von Werten ist er das arithmetische Mittel der beiden in der Mitte liegenden Werte.

Der Median wird dem Mittelwert vorgezogen, weil erfahrungsgemäß in einer Laborvergleichsuntersuchung einzelne Ergebnisse auftreten, die deutlich von den anderen Ergebnissen abweichen. Handelt es sich hierbei um einseitige Abweichungen, so wird in der Regel der Mittelwert deutlich verändert, während der Median kaum beeinflusst wird. Der Median charakterisiert ein Datenkollektiv auch dann sinnvoll, wenn eine mehrgipflige Verteilung, z. B. durch methodenbedingt systematisch unterschiedliche Ergebnisse, vorliegt. Bei einer Normalverteilung bzw. nach einer Elimination von einseitigen Ausreißern stimmen Median und Mittelwert nahezu überein. Daher ist der Median zur Schätzung des „wahren Wertes“ besser geeignet als der Mittelwert.

Zunächst werden alle eingesandten Ergebnisse ausgewertet. Anschließend werden die Laborabweichungen überprüft und gegebenenfalls Zweitberechnungen ohne die Daten von Laboratorien durchgeführt, deren Ergebnisse

- um mehr als 50 % vom Medianwert abweichen
  oder
- um mehr als den fünffachen Betrag der Zielstandardabweichung vom Median abweichen.

3.2 Standardabweichung

Das übliche Maß für die Streuung von Analyseergebnissen ist die Standardabweichung. Sie ist aufgrund des Berechnungsverfahrens stets so groß, dass bei einer Normalverteilung 68,3 % der Werte, auf denen die Berechnung beruht, im Bereich des Mittelwertes ± einer Standardabweichung und etwa 95 % dieser Werte im Bereich des Mittelwertes ± des doppelten Betrages dieser Standardabweichung liegen.

Die Standardabweichung, hier genauer die Standardabweichung zwischen den Laboratorien, ist ein sinnvolles Maß zur Beschreibung der gegebenen Qualität der Ergebnisse einer Laborvergleichsuntersuchung. Sie wird daher für jeden Parameter zunächst unter Einbeziehung aller Analyseergebnisse berechnet.

Eine aus den Ergebnissen der beteiligten Laboratorien berechnete Standardabweichung ist jedoch von diesen abhängig und daher nicht zu einer unabhängigen Bewertung der Einzelergebnisse geeignet. Diese Bedenken treffen grundsätzlich auch zu, wenn das Streumaß für die Bewertung der Einzelergebnisse mit den robusten statistischen Verfahren ermittelt wird. Bei deren Anwendung wird der Einfluss stark abweichender Befunde zwar vermindert, diese werden aber nicht eliminiert. Zur objektiven Bewertung der Ergebnisse sollte möglichst ein Maßstab der Streuung verwendet werden, der unabhängig von der jeweiligen Laborvergleichsuntersuchung ermittelt wurde, die Zielstandardabweichung.

3.3 Zielstandardabweichung

Die in Abschnitt 2 zitierten Regeln für Laborvergleichsuntersuchungen lassen die Verwendung verschiedener geeigneter Zielstandardabweichungen zu.

3.3.1 Zielstandardabweichung aus der Vergleichstandardabweichung

Experimentell ermittelte Zielstandardabweichungen beschreiben nach allgemeinen, praktischen Erfahrungen bei verbreiteten, gut trainierten Standardverfahren und Konzentrationen, wie sie in der Qualitätsweinanalyse zu bestimmen sind, in der Regel zutreffend die bei sorgfältiger Arbeitsweise einhaltbaren Streuungen. Sie sind daher in der Regel vorrangig als Maßstab der zulässigen Streuung geeignet.

Zur Bewertung von Laborvergleichsuntersuchungen im Weinbereich kommen vor allem die in Ringversuchen ermittelten Standardabweichungen aus der Methodensammlung der Internationalen Organisation für Rebe und Wein (OIV) in Betracht. Viele der zur Untersuchung von Wein angewandten OIV-Methoden enthalten experimentell ermittelte Angaben über die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit[a] der Untersuchungsergebnisse. Aus der in den Methodenbeschreibungen angegebenen, in Ringversuchen ermittelten Wiederholbarkeit r bzw. der Vergleichbarkeit R ergibt sich die Wiederholstandardabweichung s_r bzw. die Vergleichstandardabweichung s_R, indem Wiederholbarkeit bzw. Vergleichbarkeit durch den Faktor 2,8 dividiert werden.

3.3.2 Zielstandardabweichung nach Horwitz

Fehlen experimentelle, in Ringversuchen ermittelte Daten, so kann auf ein von Horwitz (Analytical Chemistry 54 (1982), S. 67A-76A) auf der Basis zahlreicher Auswertungen methodenprüfender Ringversuche entwickeltes Verfahren zur Berechnung der zwischen Ergebnissen verschiedener Laboratorien zu erwartenden Streuung zurück gegriffen werden. Diese Berechnung erfolgt in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten nach der Formel:

$$\%s_H = 2 \wedge (1 - 0{,}5 \log (M))$$

mit $\%s_H$ = relative (prozentuale) Standardabweichung zwischen Laboratorien

und M = Median oder Gesamtmittelwert.

M wird in relativen Konzentrationseinheiten eingesetzt, z. B. entspricht 1 g/L einer relativen Konzentration von 0,001 kg/L.

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

---

[a] Die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit, nach DIN ISO 5725 Wiederholgrenze und Vergleichgrenze genannt, sind Parameter, mit denen sich die Präzision einer gegebenen Methode beschreiben lässt. Der Wert der Wiederholgrenze entspricht der maximalen absoluten Differenz zweier Analyseergebnisse, die man bei Anwendung der gegebenen Methode zur Untersuchung eines Probematerials unter gleichen Bedingungen (ein Mitarbeiter, gleiche Geräte, Labor oder Analysezeitpunkt) bei vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Die Vergleichgrenze entspricht der maximalen absoluten Differenz zweier Analyseergebnisse, die man bei Anwendung der identischen Methode zur Untersuchung von identischem Probematerial unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Mitarbeiter, Geräte, Laboratorien oder Aufarbeitungszeiten) bei vorgegebener statistischer Wahrscheinlichkeit erwarten darf. Sofern bei den Analyseverfahren nichts anderes vermerkt wird, beträgt diese Wahrscheinlichkeit 95 %.

Die Einhaltung der Wiederholbarkeit kann innerhalb jedes einzelnen Labors geprüft und nachgewiesen werden. Für die Vergleichbarkeit kann dies bevorzugt durch die Teilnahme an einer gemeinschaftlichen Untersuchung einheitlichen Probenmateriales durch eine größere Zahl von Laboratorien, einer Laborvergleichsuntersuchung, belegt werden.

Aus dieser relativen Standardabweichung wird der Wert der Zielstandardabweichung s_H berechnet nach:

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

3.3.3 Empfehlung der Arbeitsgruppe „Wein und Spirituosen“ des ALS

Die Arbeitsgruppe „Wein und Spirituosen“ des Arbeitskreises Lebensmittelchemischer Sachverständiger der Länder und des Bundes (ALS) hat empfohlen, für die Bewertung der Leistungen eines Labors in einer Wein-Laborvergleichsuntersuchung grundsätzlich Zielstandardabweichungen heranzuziehen, die aus den statistischen Kennzahlen der in der Verordnung (EWG) Nr. 2676/90 genannten Referenzmethoden oder aus Ringversuchen des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes stammen. Die berechnete Zielstandardabweichung nach Horwitz soll nur dann angewendet werden, wenn kein experimentell begründeter Wert zur Verfügung steht.

3.3.4 Auswahl der Zielstandardabweichung

Für die Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker werden auf der Basis der vorstehenden Überlegungen für die Bewertung der Laborleistung die Zielstandardabweichungen vorrangig aus den Referenzmethoden bzw. in den OIV-Methoden genannten Vergleichbarkeiten abgeleitet.

Soweit die Referenzmethode keine geeigneten Daten enthält oder diese sich als ungeeignet erweisen, kommen andere akzeptierte experimentelle Daten, z. B. aus Ringversuchen des ehemaligen Bundesgesundheitsamtes, in Betracht, die durch Laboratorien ermittelt wurden, die in der Anwendung der Methoden, insbesondere auf Wein, erfahren sind.

Fehlen experimentelle Daten, wird zur Bewertung der Laborleistung die nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung eingesetzt.

3.4 Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Score

Alle Laborergebnisse werden durch Z-Scores bewertet. Der Z-Score wird für jeden Parameter und jedes Untersuchungsergebnis eines Labors mit Hilfe der Zielstandardabweichung berechnet nach:

$$\mathbf{Z = (m - M) / s_Z}$$

mit

Z = Wert des Z-Scores

m = Untersuchungsergebnis des Labors

M = Median der Untersuchungsergebnisse

s_Z = Zielstandardabweichung.

Der Z-Score gibt somit wieder, um welches Vielfache der Zielstandardabweichung sich der Laborwert von dem Median unterscheidet. Anhand des Z-Scores werden die Analyseergebnisse wie folgt beurteilt:

Z-Score	Bewertung
0 bis ≤ 2	Die Analytik entspricht den Anforderungen.
> 2 bis < 3	Die Analytik sollte überprüft werden.
≥ 3	Die Analytik entspricht nicht den Anforderungen.

In den Tabellen des Berichtes werden, jeweils mit Angabe der Quelle, sowohl Z-Scores aufgeführt, die mit der Zielstandardabweichung nach der Regel von Horwitz als auch Z-Scores, die aufgrund einer experimentell ermittelten Zielstandardabweichung berechnet wurden. Die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien in den für jedes Labor ausgestellten Laborergebnismitteilungen erfolgt mit der gemäß der Rangfolge nach Abschnitt 3.3.4 ausgewählten Zielstandardabweichung, sofern im Einzelfall nichts anderes mitgeteilt wird.

3.5 Bewertung der Laborergebnisse – berücksichtigte Untersuchungsverfahren

Grundlage der Bewertung der Laborleistung sind in der Regel die Ergebnisse aller herkömmlichen physikalisch-chemischen Untersuchungsverfahren. Ein Einfluss der Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) sowie der ^{1}H-Kernresonanzspektroskopie wird grundsätzlich ausgeschlossen.

Weiterhin werden aufgrund fachlicher und rechtlicher Erwägungen bei den in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführten Parametern nur die Ergebnisse der jeweils genannten Methoden zur Ermittlung der zentralen Bewertungsgrößen Median (als Vertreter des "wahren" Wertes), Standardabweichung der Laborergebnisse und der „herkömmlichen“ Zielstandardabweichung verwendet.

Tabelle 2:

Parameter	Berücksichtigte Untersuchungsverfahren
Vorhandener Alkohol	Destillationsverfahren
Vergärbare Zucker	Enzymatik und HPLC
Freie Schweflige Säure	differenziert nach Reduktoneinfluss auf den Wert
Gesamte Schweflige Säure	differenziert nach Destillationsverfahren und jodometrischer Bestimmung mit/ohne Reduktonabzug
Flüchtige Säure	Ergebnisse von Verfahren mit SO_2-Korrektur

3.6 Untere Grenze des Anwendungsbereiches

Bei geringen Stoffgehalten, d. h. bei Messungen an der unteren Grenze des Anwendungsbereiches jeder Methode ist in der Regel die Streuung der Messergebnisse erheblich größer als die dokumentierte Vergleichstandardabweichung des jeweils zum Vergleich herangezogenen Verfahrens oder die nach Horwitz berechnete, bei geeigneten und beherrschten Untersuchungsverfahren zu erwartende Vergleichstandardabweichung. Es ergeben sich dann keine sinnvollen Bewertungen der Messergebnisse durch den Z-Score. Stoffgehalte in diesem Grenzbereich sind häufig, insbesondere für die Anwendung des FTIR-Verfahrens, weder aus Gründen der Identitätssicherung noch der sachgerechten Behandlung oder Bewertung des Erzeugnisses von Bedeutung. Andernfalls ist ein zu deren Erfassung geeignetes Messverfahren anzuwenden. Daher hat der Wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung bereits anlässlich der 6. Sitzung (2009) empfohlen, in diesem Grenzbereich keine Z-Scores zu berechnen. In diesem Konzentrationsbereich können bei der FTIR-Untersuchung auch negative Messwerte auftreten. Diese Empfehlung wurde anlässlich der 7. Sitzung (2010) dahingehend fortentwickelt, dass für die Ergebnisse an der unteren Grenze des Anwendungsbereiches aller Messverfahren keine Z-Scores berechnet werden. Diese gilt als erreicht, wenn das Dreifache der experimentell entwickelten Zielstandardabweichung den Betrag des Bezugswertes erreicht oder überschreitet.

3.7 Besonderheiten bei der Auswertung von FTIR-Ergebnissen

Die mittels FTIR-Verfahren erhaltenen Ergebnisse werden entsprechend der Empfehlung des Wissenschaftlichen Arbeitsausschusses FTIR-Kalibrierung stets unter Bezugnahme auf den Median der Ergebnisse der anderen Analyseverfahren ausgewertet. Soweit sie nur in einem Befund gemeinsam mit den Ergebnissen herkömmlicher Methoden mitgeteilt werden, erfolgt die Bewertung mit dem – in der Regel strengeren – Leistungskriterium (Zielstandardabweichung), das auf die Bewertung der Ergebnisse aller anderen Methoden angewendet wird. Somit werden nur die als gesonderte Ergebnisreihen mitgeteilten FTIR-Untersuchungsergebnisse mit dem speziell empfohlenen, in der Regel großzügigeren Leistungskriterium, der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichung ($s_{Ü\ FTIR}$) bewertet. Dies berücksichtigt auch, dass die Präzision der FTIR-Methode – auch infolge von Matrixeffekten – in der Regel geringer ist als die Präzision der Ergebnisse herkömmlicher Verfahren und dass die FTIR-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.

3.8 Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung

3.8.1 Horrat-Wert

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

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

Die Horrat-Werte gelten als weitere Kriterien für die Bewertung des Gesamtergebnisses der Laborvergleichsuntersuchung. Die Quotienten aus der Standardabweichung zwischen den Laboratorien (s_L) geteilt durch die Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H) bzw. geteilt durch die experimentelle Zielstandardabweichung (s_{exp}) sollen unter der Voraussetzung der Verwendung einer geeigneten Zielstandardabweichung 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.

3.8.2 Standardfehler – Zuverlässigkeit des Bezugswertes - Vertrauensbereich

Neben der Betrachtung der Streuung zwischen den Ergebnissen der Laboratorien ist auch zu beachten, ob der zentrale Bezugswert, der Median, als Basis der Differenzbildung zu den Ergebnissen der einzelnen Laboratorien genügend zuverlässig ist, da die Unsicherheit dieses Bezugswertes keinen wesentlichen Einfluss auf den Z-Score haben soll. Als Anhaltspunkt hierfür kann bei der in der Regel gegebenen praktischen Übereinstimmung von Median und Mittelwert der Quotient (Q) aus dem Standardfehler des Mittelwertes (u_M) und der Zielstandardabweichung (s_Z) herangezogen werden. Es werden der Standardfehler des Mittelwertes und die Standardabweichung zwischen den Laborergebnissen (s_L) herangezogen, die nach

Ausschluss extrem abweichender Laborbefunde erhalten werden. Die Berechnung erfolgt somit nach der Formel:

$$\mathbf{Q = u_M/s_Z} \quad \text{mit} \quad \mathbf{u_M = s_L/\sqrt{n}}.$$

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-Scores gegeben. Liegt der Quotient im Bereich zwischen 0,3 und 0,5, soll auf die eingeschränkte Sicherheit des Bezugswertes hingewiesen werden, während bei Werten des Quotienten über 0,5 die Unsicherheit des Bezugswertes für eine gültige Bewertung der Laborleistung zu groß ist.

Liegen aus dem Kreis der an einer Laborvergleichsuntersuchung teilnehmenden Mitgliedslaboratorien zu wenige, z. B. unter 10 Untersuchungsergebnisse vor, so wird dieses Kriterium häufig nicht erfüllt. Es könnten daher keine gültigen Bewertungen möglich sein. Wurde in einer derartigen Situation dasselbe Untersuchungsmaterial zu etwa derselben Zeit von einem weiteren Kreis an Laboratorien untersucht, so werden die Ergebnisse der Mitgliedslaboratorien möglichst mit denen der anderen Laboratorien zusammengefasst und dann bewertet, da so in der Regel eine gültige Bewertung der Laborleistung durch den Z-Score erreicht werden kann.

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

$$\textbf{Vertrauensbereich (95\%-Konfidenzintervall)} = \mathbf{t * s_L/\sqrt{n}}$$

t = Student-Faktor aus Tabelle (95 % Wahrscheinlichkeit, zweiseitige Betrachtung)
s_L = Standardabweichung zwischen den Laborergebnissen
n = Anzahl der berücksichtigten Laboratorien

4 Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung – herkömmliche Ergebnisse

Bei dieser Laborvergleichsuntersuchung konnten 22 Parameter mit herkömmlichen Methoden bestimmt werden. Das Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung belegt die Zusammenstellung der deskriptiv-statistischen Daten in der nachstehenden Tabelle 3. Diese beruht auf den Ergebnissen der herkömmlichen, chemisch-physikalischen Bestimmungsverfahren, die für den Gesamterfolg der Laborvergleichsuntersuchung maßgeblich sind. Die Ergebnisse des FTIR-Verfahrens wurden aus den in Abschnitt 3 genannten Gründen ausgeschlossen.

Laborergebnisse, die um mehr als 50 % vom Median abweichen, werden zwar mit Z-Scores bewertet aber bei den statistischen Auswertungen nicht berücksichtigt. Sofern derartige Werte auftraten, ist ihre Anzahl in der Spalte "Alle Werte" der Tabelle 3 in Klammern angegeben und in der davorstehenden Zahl nicht enthalten. Erkennbar in fehlerhaften Einheiten mitgeteilt

wurde von drei Teilnehmern der Wert für Vorhandenen Alkohol und von einem Teilnehmer der Wert für Gesamtalkohol (%vol statt g/L). Diese Werte wurden bei der Auswertung in die Einheit g/L umgerechnet. Einzelne, um mehr als 50 % vom Median abweichende Ergebnisse traten außer bei der Gesamten Äpfelsäure, der Citronensäure, den Reduktonen und der Freien Schwefligen Säure nur bei den FTIR-Ergebnissen auf.

Bei den Parametern Freie und Gesamte Schweflige Säure sind jeweils die Ergebnisse mehrerer Auswertungsvarianten dargestellt. Die Gründe werden nachstehend diskutiert. Dies geschieht insbesondere, wenn eine differenzierte Betrachtung für die Bewertung des Gesamtergebnisses bzw. eine zutreffende Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Laboratorien oder zum Aufzeigen von Verbesserungspotential sinnvoll ist.

Für die Bewertung des Gesamtergebnisses der Laborvergleichsuntersuchung anhand der Daten der Tabelle ist – ggf. in der für die Bewertung maßgeblichen Auswertungsvariante – zunächst auf den Anteil der Ergebnisse zu achten, die extrem, d. h. um mehr als den fünffachen Absolutbetrag der Zielstandardabweichung vom Bezugswert, dem Median abweichen ($|z| > 5$) und daher von der weiteren Auswertung 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 wurde in der Regel auch für die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien verwendet. Auf der Basis der jeweils maßgeblichen Auswertungsalternative wich bei 19 von 22[b] 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 Acetat (gesamt 35) und Flüchtige Säure (gesamt 19). Drei von 64 Laborergebnissen wurden bei dem Parameter Relative Dichte ausgeschlossen. Der höchstzulässige Anteil von 22,2 % wurde in keinem Fall überschritten.

Für die meisten der 22 Parameter lagen die Werte des Quotienten s_L/s_{exp} bzw. s_L/s_H unter 1,5 und zeigen eine insgesamt gute bis befriedigende Vergleichbarkeit der Laborergebnisse an. Für den Parameter Gesamte Äpfelsäure war der Wert des Quotienten s_L/s_{exp} mit 1,61 leicht erhöht. Ein Betrag des Quotienten s_L/s_{exp} bzw. s_L/s_H von über 2,0 ergab sich bei den Parametern Weinsäure, Citronensäure und den Reduktonen.

Die Quotienten aus dem Standardfehler des Mittelwertes u_M und der Zielstandardabweichung s_{exp} bzw. s_H lagen bei 14 von 22 Parametern nicht über 0,3. Bei sechs Parametern war der Wert für diesen Quotienten leicht bis stark erhöht. Der Höchstwert 0,5, bei dessen Überschreiten in der Regel keine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes gegeben ist, wurde bei der Gesamten Äpfelsäure und der Citronensäure überschritten.

Die Ergebnisse der auffälligen und einiger weiterer Parameter werden in Abschnitt 5 diskutiert.

[b] Die Varianten bei der Auswertung einzelner Parameter werden hierbei nicht als eigenständige Parameter gewertet.

Tabelle 3: Deskriptiv-statistische Kennzahlen der Ergebnisse mit herkömmlichen Methoden

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimal-Wert	Mittel-Wert	Median-Wert	Maximal-Wert	Labor-Stdabw. s_L	Labor-Std-fehler u_M	Zielstandardabweichung n. Horwitz s_H	Zielstandardabweichung experim. s_{exp}	Quotienten s_L/s_H	Quotienten s_L/s_{exp}	Quotienten u_M/s_H	Quotienten u_M/s_{exp}
Relative Dichte 20 °C/20 °C	64	61	1,00050	1,000694	1,000700	1,00120	0,000099	0,000013		0,000132		0,75		0,10
Gesamtalkohol (g/L)	58	58	97,9	100,6	100,7	102,0	0,7411	0,0973	2,845	1,063	0,26	0,70	0,03	0,09
Vorhandener Alkohol (g/L)	23	23	90,1	91,66	91,50	93,3	0,7709	0,1607	2,623	0,535	0,29	1,44	0,06	0,30
Gesamtextrakt (g/L)	62	62	40,8	41,63	41,65	43,3	0,3964	0,0503	1,344	0,594	0,29	0,67	0,04	0,08
Zuckerfreier Extrakt (g/L)	61	61	21,6	22,66	22,60	25,6	0,6881	0,0881	0,800	1,0482	0,86	0,66	0,11	0,08
Vergärbare Zucker (g/L)	51	51	16,9	18,90	19,00	19,7	0,4339	0,0608	0,690	0,559	0,63	0,78	0,09	0,11
Glucose (g/L)	44	44	8,13	9,029	9,000	10,3	0,3353	0,0506	0,366	0,287	0,92	1,17	0,14	0,18
Fructose (g/L)	44	43	8,78	9,905	10,00	10,6	0,3664	0,0559	0,400	0,314	0,92	1,17	0,14	0,18
Glycerin (g/L)	19	19	4,96	5,593	5,630	5,99	0,2260	0,0518	0,246		0,92		0,21	
pH-Wert	50	49	3,30	3,468	3,470	3,68	0,0637	0,0091		0,0476		1,34		0,19
Gesamtsäure (g/L)	63	63	6,50	6,831	6,800	7,30	0,1474	0,0186	0,288	0,107	0,51	1,38	0,06	0,17
Weinsäure (g/L)	36	35	1,11	1,490	1,490	1,87	0,1662	0,0281	0,079		2,09		0,35	
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	10 (1)	9	1,77	1,989	2,000	2,15	0,1104	0,0368	0,102	0,0687	1,08	1,61	0,36	0,54
L-Äpfelsäure (g/L)	32	32	1,34	1,472	1,480	1,60	0,0587	0,0104	0,079	0,0555	0,74	1,06	0,13	0,19
Gesamte Milchsäure (g/L)	15	15	2,12	2,621	2,676	3,00	0,2527	0,0652	0,131		1,94		0,50	
L-Milchsäure (g/L)	31	31	1,62	1,933	1,960	2,17	0,1315	0,0236	0,100	0,105	1,31	1,25	0,24	0,22
Citronensäure [mg/L]	12 (1)	12	525,0	625,1	638,0	695,0	54,21	15,65	38,62	23,21	1,40	2,34	0,41	0,67
Acetat (g/L)	35	33	0,321	0,4047	0,3900	0,510	0,0499	0,0087	0,0254		1,96		0,34	
Flüchtige Säure (g/L), SO2 korr.	19	17	0,430	0,5276	0,5300	0,620	0,0528	0,0128	0,0330		1,60		0,39	
Reduktone (mg/L)	45 (13)	45	2,80	6,163	6,000	9,77	1,994	0,2972	0,7331		2,72		0,41	
Freie Schweflige Säure (mg/L)														
- nur Destillation + Photometrie	12 (1)	12	23,0	29,63	29,90	35,1	3,581	1,034	2,869		1,25		0,36	
Freie Schwefl. Säure incl. Red. (mg/L)	21 (1)	21	27,0	31,81	31,00	37,0	2,859	0,6239	2,958		0,97		0,21	
Freie Schwefl. Säure excl. Red. (mg/L)	31	31	16,0	26,32	26,00	37,0	4,580	0,8226	2,548	2,958	1,80	1,55	0,32	0,28
Gesamte Schweflige Säure (mg/L)														
- nur Destillationsverfahren	23	22	125,0	132,2	131,0	140,0	4,478	0,9548	10,06	5,357	0,45	0,84	0,09	0,18
Ges. Schwefl. Säure incl. Red. (mg/L)	14	13	124,0	134,2	135,0	142,0	6,453	1,790	10,32	5,357	0,63	1,20	0,17	0,33
Ges. Schwefl. Säure excl. Red. (mg/L)	19	18	124,0	136,5	136,3	150,0	5,571	1,313	10,40	5,357	0,54	1,04	0,13	0,25

Erläuterungen zu Tabelle 3:

Alle Werte: Gesamtzahl der betrachteten Werte; in Klammern zusätzlich die Anzahl der Werte, die um mehr als 50 % vom Median abweichen und nicht berücksichtigt wurden.
Gültige Werte: verbleibende Werte nach Ausschluss der Werte, deren Z-Score größer als absolut 5 ist.

Labor-Stdabw. (s_L) = Standardabweichung der Werte zwischen den Laboratorien
Labor-Stdfehler (u_M) = Standardfehler (Unsicherheit) des Mittelwertes der Laborergebnisse
Zielstdabw. nach Horwitz (s_H) = Zielstandardabweichung berechnet nach Horwitz
Zielstdabw. experim. (s_{exp}) = Zielstandardabweichung aus experimentellen Daten (z. B. OIV-Methoden)

Quotient s_L/s_H = Quotient aus Labor-Stdabw. (s_L) und der Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)
Quotient s_L/s_{exp} = Quotient aus Labor-Stdabw. (s_L) und der Zielstandardabweichung experimentell (s_{exp})
Quotient u_M/s_H = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. (u_M) und der Zielstdabw. nach Horwitz (s_H)
Quotient u_M/s_{exp} = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. (u_M) und der Zielstdabw. experim. (s_{exp})

Blaue Markierungen kennzeichnen auffällige Befunde.
Rote Markierungen kennzeichnen die Überschreitung von Grenzwerten für eine gültige Z-Score-Bewertung.

5 Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden

5.1 Vorhandener Alkohol

Der Parameter Vorhandener Alkohol wurde nach verschiedenen Destillationsverfahren, refraktometrisch, hochleistungsflüssigkeitschromatographisch sowie mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIR) und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) im mittleren Infrarot bestimmt. Eine Berechnung der deskriptiv-statistischen Kennzahlen auf der Grundlage der Ergebnisse aller herkömmlichen Methoden führt häufig zu einem merklich erhöhten 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 Wert des Quotienten s_L/s_{exp} von 1,44 und eine uneingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes ergab.

5.2 Gesamtalkohol, Gesamtextrakt und Zuckerfreier Extrakt

Die auf der Grundlage der Werte für Relative Dichte, Vorhandenen Alkohol und Vergärbare Zucker berechneten und damit von diesen abhängigen Ergebnisse für Gesamtalkohol, Gesamtextrakt und Zuckerfreien Extrakt sind Standardparameter der amtlichen Qualitätsweinanalyse. Eine Überprüfung der Berechnung dieser Daten anhand der mitgeteilten analytischen Ergebnisse erfolgte nicht.

5.3 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 bei der Bewertung der Laborergebnisse und damit der Laborleistung ausschließlich die Ergebnisse spezifischer Methoden zugrunde gelegt.

Bei der Methode nach Rebelein handelt es sich um eine Schnellmethode, die nicht spezifisch nur den vergärbaren Zucker erfasst. Die Methode ist ohne weitere Vorkehrungen für die Bestimmung zumindest in Rotwein nicht geeignet. Es muss eine Probenvorbereitung durchgeführt werden, die die Störstoffe vor der eigentlichen Zuckerbestimmung abtrennt. Es liegt in der Verantwortung des Labors, auch bei der Analyse von Weißwein diesen systematischen Effekt zu berücksichtigen.

5.4 Weinsäure

Für den Bezugswert von 1,49 g/L wurden die Untersuchungsergebnisse mittels HPLC und Photometrie berücksichtigt. Die 35 gültigen von insgesamt 36 Ergebnissen wiesen bei beiden Methoden eine starke Streuung (s_L = 0,166 g/L) auf, was zu einem Wert des Quotienten s_L/s_Z von 2,09 und damit über dem Höchstwert von 2,0 führte. Auch die Zuverlässigkeit des

Bezugswertes war bei einem Wert des Quotienten u_M/s_Z von 0,35 leicht eingeschränkt. Deshalb werden die hier für Weinsäure erhaltenen Z-Scores als nicht gültig bewertet.

Die Untersuchung des Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat bei 18 Teilnehmern mit 17 gültigen Werten einen Medianwert von 1,40 g/L ergeben. Die Laborstandardabweichung lag bei 0,092 g/L. Die Z-Scores waren uneingeschränkt gültig.

5.5 Gesamte Äpfelsäure

Es wurden nur elf mit herkömmlichen Methoden (10 x HPLC und 1 x Enzymatik, autom.) ermittelte Ergebnisse mitgeteilt, wobei ein Wert mit mehr als 50 % Abweichung vom Median bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Ein weiteres Ergebnis wurde bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt, da es einen Z-Score über 5 aufwies. Der festgestellte Medianwert lag bei 2,00 g/L. Die zu dem Wert von 1,61 für den Quotienten s_L/s_{exp} führende Streuung der Laborergebnisse hat bei der geringen Teilnehmerzahl zur Folge, dass die Unsicherheit des Bezugswertes relativ groß ist. Infolgedessen liegt der Wert des Quotienten u_M/s_{exp} mit 0,54 knapp über dem Höchstwert von 0,5 für die Ermittlung zuverlässiger Z-Scores. Die für die Gesamte Äpfelsäure erhaltenen Z-Scores werden daher als eingeschränkt gültig bewertet.

5.6 Citronensäure

Für diesen Parameter wurden nur 13 Ergebnisse mit herkömmlichen Methoden mitgeteilt, wobei ein Wert mit mehr als 50 % Abweichung vom Median bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Der festgestellte Medianwert lag bei 638 mg/L. Der Quotient s_L/s_{exp} liegt mit einem Wert von 2,34 über dem Höchstwert. Auch hier führt die geringe Teilnehmerzahl zu einem erhöhten Wert des Quotienten u_M/s_{exp} von 0,67. Die hier für Citronensäure erhaltenen Z-Scores werden daher als nicht gültig bewertet.

5.7 Acetat (als Essigsäure)

Für diesen Parameter wurden insgesamt 35 mit herkömmlichen Verfahren ermittelte Laborergebnisse eingesandt. 31 Laborergebnisse wurden automatisiert enzymatisch bestimmt und vier Ergebnisse mittels HPLC. In der Laborergebnistabelle 6.19.1 sind bei den enzymatischen Verfahren auch die Enzymkits erfasst, soweit sie mitgeteilt wurden. Es ist bekannt, dass von dem am häufigsten verwendeten Enzymkit in Abhängigkeit vom Säuregehalt des Weines signifikant höhere Acetatwerte erhalten werden als mit den anderen Kits und Methoden. Daher wenden einige Laboratorien Korrekturmaßnahmen an, die aber nicht mitgeteilt wurden. Deshalb und weil von 14 Teilnehmern überhaupt keine Angaben zum Enzymkit gemacht wurden, war eine getrennte Bewertung der Laborergebnisse für die automatisiert enzymatischen und die Ergebnisse der anderen Verfahren nicht möglich. Die Bewertung der Laborergebnisse erfolgte mit den Daten der automatisierten enzymatischen Bestimmung und der HPLC-Bestimmung.

Der festgestellte Medianwert lag bei 0,39 g/L. Der Wert des Quotienten s_L/s_Z lag mit 1,96 am Höchstwert von 2,0. Die Zuverlässigkeit des Bezugswertes war bei einem Wert des Quotienten

u_M/s_Z von 0,34 nur leicht eingeschränkt. Deshalb werden die hier für Acetat erhaltenen Z-Scores als noch gültig bewertet.

5.8 Flüchtige Säure

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. Das Prinzip des Verfahrens ist eine Abtrennung flüchtiger Stoffe aus dem Probematerial durch Destillation und anschließende acidimetrische Titration. Die Berechnung der Konzentration erfolgt als Essigsäure, die den Hauptbestandteil der sauren flüchtigen Stoffe darstellt. Wegen der Miterfassung weiterer sauer reagierender, flüchtiger Bestandteile ist der Ergebniswert grundsätzlich höher als der mit spezifischen Methoden bestimmte Gehalt an Essigsäure. Die Empfehlungen des Verbandes zur Durchführung der Bestimmung dieses Parameters waren in der Exceldatei zur Ergebnismitteilung enthalten. Die Empfehlung berücksichtigt, dass die Korrektur differenziert nach der im Destillat enthaltenen Freien und Gebundenen Schwefligen Säure durchzuführen ist. Abweichend von der OIV-Methode wurde keine Korrektur des Einflusses der in das Destillat übergegangenen Sorbinsäure gefordert, da dieser Stoff von der Mehrzahl der teilnehmenden Laboratorien nicht routinemäßig bestimmt wird.

Das Ergebnis der Bestimmung der Flüchtigen Säure sollte unter Korrektur oder Ausschluss des Einflusses der Schwefligen Säure mitgeteilt werden und wurde auf dieser Grundlage bewertet, weil diese Vorgehensweise verbindlicher Bestandteil der OIV-Methode ist. Die Mitteilung der Korrekturbeträge im Falle der Berücksichtigung eines erhöhten Blindwertes und für den Einfluss der Schwefligen Säure wurde – berechnet als Essigsäure im Prüfgut – in der Einheit g/L erbeten. Einer besonderen Tabelle im Datenbereich (Abschnitt 6.20.2) kann entnommen werden, dass die zusätzlichen Angaben unvollständig waren. Die Angaben zum Blindwert erfolgten nach den mitgeteilten Zahlenwerten augenscheinlich mehrfach als Laugenverbrauch in der Einheit mL und nicht, wie erbeten, als Essigsäure in der Einheit g/L.

Unter Berücksichtigung von Ergebnissen aus Ringversuchen der Deutschen Weinanalytiker ist es sinnvoll bei Medianwerten bis etwa 0,45 g/L die als konzentrationsunabhängig angegebene Vergleichstandardabweichung des OIV-Verfahrens von ± 0,029 g/L und bei höheren Gehalten die nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung zur Berechnung der Z-Scores zu verwenden.

In dem Prüfgut lag der Medianwert mit 0,53 g/L knapp über dem Mittelwert von 0,45 g/L der im methodenprüfenden OIV-Ringversuch eingesetzten Prüfgüter. Die Auswertung erfolgte mit der Horwitz-Standardabweichung. Die Werte der Quotienten s_L/s_Z und u_M/s_Z waren mit 1,69 und 0,39 nur leicht erhöht. Deshalb werden die hier für Flüchtige Säure erhaltenen Z-Scores als gültig bewertet.

5.9 Schweflige Säure und Reduktone

Die jodometrische Bestimmung der Schwefligen Säure ist in der Praxis das überwiegend eingesetzte Bestimmungsprinzip. Allerdings werden hierbei auch andere Stoffe, die Reduktone und insbesondere zugesetzte Ascorbinsäure, erfasst, die unter den Bedingungen des

Untersuchungsverfahrens durch Jod oxidiert werden. Die Reduktone werden daher bestimmt und in Abzug gebracht, um zutreffendere Ergebnisse für den wahren Gehalt an Schwefliger Säure zu erhalten. Zugleich ist aus Laborvergleichsunter-suchungen 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 ist. Die Ergebnisse der Bestimmungen der Schwefligen Säure sollten so mitgeteilt werden, dass eindeutig erkennbar war, ob um den Gehalt an Reduktonen korrigiert wurde.

5.9.1 Reduktone

Wird der Gehalt an Schwefliger Säure jodometrisch bestimmt, ist in der Regel eine Bestimmung der Reduktone (berechnet als SO_2) erforderlich. Es wurde eine Reaktionszeit von 5 Minuten für die Bindung der Freien Schwefligen Säure empfohlen. Der Medianwert der Laborergebnisse lag bei 6,0 mg/L und damit im unteren Anwendungsbereich des Bestimmungsverfahrens. Die Teilnehmerergebnisse zeigten erwartungsgemäß eine große Streuung. Der Höchstwert von 2,0 für den Quotienten s_L/s_H wurde mit rund 2,7 deutlich überschritten. Obwohl die Zuverlässigkeit des Bezugswertes mit dem Wert des Quotienten u_M/s_H von 0,41 nur leicht eingeschränkt ist, werden die hier für die Reduktone erhaltenen Z-Scores nicht als gültig bewertet.

5.9.2 Freie Schweflige Säure

Die Laborergebnisse für Freie Schweflige Säure wurden in drei Gruppen aufgeteilt. In der ersten wurden durch Destillations- oder photometrische Verfahren bestimmte Laborergebnisse zusammengefasst. Die zweite Gruppe bildeten die Ergebnisse jodometrischer Bestimmungen ohne Abzug der Reduktone. Die Bewertung erfolgte durch Bezug auf den Median der jeweiligen Datengruppe und die daraus nach Horwitz als Leistungskriterium berechnete Zielstandardabweichung. Die dritte Gruppe bildeten die Laborergebnisse aus jodometrischen Bestimmungen unter Abzug der Reduktone. Als Basis wurde der Median der unter Reduktonabzug erhaltenen Werte verwendet. Für die Ermittlung des Leistungskriteriums wurde die Fehlerfortpflanzung durch die Differenzbildung nicht berücksichtigt, sondern aufgrund der Erfahrungen aus den Vorjahren derselbe Wert wie bei der Bewertung der Ergebnisse einschließlich der Reduktone verwendet.

Mit dem Wert des Quotienten u_M/s_Z von 0,36 ist bei der Gruppe der Destillations- und photometrischen Verfahren die Zuverlässigkeit des Bezugswertes wegen der geringen Anzahl an Ergebnissen leicht eingeschränkt. Bei der Datengruppe der jodometrischen Bestimmungen mit Reduktonabzug lag der Wert des Quotienten s_L/s_Z knapp über dem Richtwert 1,5, was auch die mangelnde Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Reduktonbestimmung widerspiegelt. Die Höchstwerte der Quotienten s_L/s_Z von 2,0 und u_M/s_Z von 0,5 wurden in keinem Fall überschritten. Für den Parameter Freie Schweflige Säure konnten für alle Bestimmungsverfahren gültige Z-Scores ermittelt werden.

5.9.3 Gesamte Schweflige Säure

Im Falle der Gesamten Schwefligen Säure erfolgte die Bewertung der Qualität der Laborergebnisse unter Bezug auf den Median der Ergebnisse aus Destillationsverfahren, da diese als Referenzverfahren vorgegeben sind. Als Leistungskriterium wurde die Vergleichstandardabweichung des Referenzverfahrens als Zielstandardabweichung verwendet, weil diese die Erwartung an die Vergleichbarkeit der Laborergebnisse prägt.

Bei dem Parameter Gesamte Schweflige Säure ergibt sich wegen des geringen Reduktongehaltes kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen aus den Verfahren ohne Reduktoneinfluss bzw. unter Abzug des Reduktonwertes zu den Ergebnissen jodometrischer Bestimmungen ohne Abzug der Reduktone. Die Werte der Quotienten s_L/s_Z und u_M/s_Z lagen bei allen Bestimmungsverfahren unter den Höchstwerten. Deshalb werden alle für die Gesamte Schweflige Säure erhaltenen Z-Scores als gültig bewertet.

5.10 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 anwenden, die Möglichkeit eingeräumt, einen zusätzlichen Befund mit diesem Verfahren unter Verwendung einer freigestellten Kalibrierung zu erstellen und einzusenden. Dies ermöglicht den Teilnehmern aktuell den Stand dieser Analytik zu überprüfen. Insgesamt wurden von 30 Teilnehmern FTIR-Ergebnisse eingesandt. Zum größten Teil handelte es sich um Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung, vereinzelt wurden auch 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.

In den Abschnitten 3.5 und 3.6 wurde erklärt, warum alle FTIR-Ergebnisse bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung insoweit unberücksichtigt blieben, als sie nicht zur Ermittlung des Bezugswertes und der Laborstandardabweichung sowie der darauf beruhenden Bewertungsgrößen für den Gesamterfolg der Laborvergleichsuntersuchung herangezogen wurden. Es erfolgt aber eine Bewertung der Laborergebnisse. Für die Parameter Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtextrakt, Vergärbare Zucker, Gesamtsäure, Glucose, Fructose, Glycerin, pH-Wert, Weinsäure, Gesamte Äpfelsäure, Gesamte Milchsäure und Flüchtige Säure hat der Wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung Zielstandardabweichungen ($s_{Ü\ FTIR}$) empfohlen, die den bei der FTIR-Untersuchung möglichen Matrixeinfluss berücksichtigen. Sie wurden mit Ausnahme der Parameter Gesamtextrakt und Gesamtsäure zur Bewertung der Laborergebnisse verwendet. Für diese Parameter ist die zur Bewertung der Untersuchungsergebnisse mit herkömmlichen Methoden verwendete Zielstandardabweichung größer bzw. bei der Gesamtsäure nur geringfügig kleiner als die Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung. Daher wurden diese Parameter mit der Zielstandardabweichung für die Ergebnisse herkömmlicher Methoden bewertet.

FTIR-Messergebnisse für oben nicht genannte Parameter, insbesondere Zuckerfreier Extrakt, Acetat und Freie Schweflige Säure wurden mit derselben Zielstandardabweichung wie die Ergebnisse herkömmlicher Verfahren bewertet, weil für diese Parameter keine Matrixeffekte berücksichtigenden Standardabweichungen bekannt sind bzw. im Fall der Freien Schwefligen Säure nicht erforderlich sind. Die FTIR-Ergebnisse für Gesamte Schweflige Säure wurden gemäß einer Empfehlung des Wissenschaftlichen Arbeitsausschusses FTIR-Kalibrierung vom 07.03.2018 aufgrund der Ergebnisse des methodenprüfenden Ringversuches und unter Berücksichtigung der inzwischen mehrjährigen Erfahrungen bei Laborvergleichsuntersuchungen mit der nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichung bewertet.

Die Zuverlässigkeit der Bezugswerte und die Einhaltung des Höchstwertes für den Quotienten s_L/s_Z ist beim Vergleich mit den Ergebnissen der herkömmlichen Analytik auf der Grundlage der Matrixeffekte berücksichtigenden Zielstandardabweichungen ($s_{Ü\ FTIR}$) für alle so bewerteten Parameter gegeben. Die Z-Scores stellen in diesen Fällen eine gültige Bewertung der Laborleistung dar.

Die Abweichungen der FTIR-Laborergebnisse vom Median der herkömmlichen Untersuchungsergebnisse und die wie beschrieben berechneten Z-Scores sind in den Ergebnistabellen des Abschnittes 6 aufgeführt, aber in der Regel in den Graphiken nicht dargestellt. Die Teilnahmebescheinigungen für die Laboratorien stellen das mittels FTIR-Verfahren erhaltene Laborergebnis im Vergleich zum Median der Ergebnisse herkömmlicher Analytik dar. Für die Bewertung der einzelnen Parameter wurden die Zielstandardabweichungen $s_{Ü\ FTIR}$ bzw. $s_{exp\ herk.}$ wie oben beschrieben verwendet.

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

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

Diese wurden, wie bereits bei der Auswertung früherer Laborvergleichsuntersuchungen und anders als bei den Ergebnissen der herkömmlichen Untersuchungsmethoden nicht unter Ausschluss stark abweichender Laborergebnisse, sondern durch ein robustes Verfahren zur Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung erhalten. Der Median aller FTIR-

Messergebnisse einschließlich der Ausreißer bleibt Bezugswert. Ausreißer werden nicht ausgeschlossen, sondern ihr Einfluss auf Mittelwert und Standardabweichung vermindert.

Da wirkliche Ausreißer bei den Ergebnissen der FTIR-Messungen selten, aber eine zu breite homogene Streuung häufiger ist, wird durch die robuste Berechnungsweise ein "Zuschneiden" der Ergebnisse auf die Zielstandardabweichung vermieden. Die Streuung der Laborergebnisse erhöhende Einflüsse, wie die Verwendung ungeeigneter Kalibrierungen und Unterlassen von notwendigen Slope-Interzept-Korrekturen, werden so im Gesamtergebnis deutlicher erkennbar, ohne die Ermittlung zutreffender Z-Scores für einzelne Laborergebnisse zu beeinträchtigen, sofern genügend Laborergebnisse für eine ausreichende Sicherheit des Bezugswertes vorliegen. Dies ist für die Parameter Gesamtextrakt und Acetat nicht der Fall, weil die Anzahl der Laborergebnisse zu diesen Parametern für eine aussagekräftige Bewertung zu gering ist. Sie sind in der Tabelle 4 nicht aufgeführt.

Geht man davon aus, dass in der überwiegenden Zahl der teilnehmenden Laboratorien geeignete Kalibrierungen verwendet und somit gültige Medianwerte erhalten werden, kann jeder Teilnehmer selbst mit den Medianwerten und den experimentellen Zielstandardabweichungen (s_{FTIR}) Z-Scores für den Vergleich der FTIR-Ergebnisse untereinander nach der Formel „Z-Score = (Messwert – Medianwert)/s_{FTIR}“ berechnen. Diese werden daher im Abschnitt 6 in den Tabellen der Laborergebnisse für die einzelnen Parameter nicht wiedergeben und sind in den Ergebnismitteilungen für die einzelnen Laboratorien ebenfalls nicht enthalten. Die Streuung dieser Messergebnisse wird neben dem Pflegezustand der Geräte von den unterschiedlichen eingesetzten Produktkalibrierungen und den ggf. durchgeführten Slope-Interzept-Korrekturen geprägt.

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

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

In Tabelle 4 wird der Wert 1,5 für den Quotienten s_L/s_{FTIR} nur bei den Parametern Vorhandener Alkohol, Glycerin und Freie Schweflige Säure eingehalten. Bei drei der 14 bewerteten Parameter liegt der Wert des Quotienten s_L/s_{FTIR} zwischen 1,5 und dem Höchstwert von 2,0, bei acht Parametern über dem Höchstwert. Es wird wieder deutlich, dass bei den FTIR-Untersuchungen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens nicht erreicht wurde bzw. zumindest ein Teil

der eingesetzten Produktkalibrierungen in hohem Maße gegenüber den vorliegenden Matrixunterschieden empfindlich ist. Darüber hinaus ist zu beachten, dass – vor allem infolge der großen Standardabweichungen der Laborergebnisse trotz ausreichender Ergebnisanzahl – die Daten der Spalte "Quotient u_M/s_{FTIR}" nur in zwei Fällen eine uneingeschränkte, in neun Fällen eine eingeschränkte und in drei Fällen eine unzureichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes (Mittelwert/Median) anzeigen.

Tabelle 4: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen

Parameter	Alle Werte	Mittel-Wert	Median-Wert	Labor-Stdabw. s_L	Zielstdabw. n. Horwitz s_H	Zielstdabw. exp. FTIR s_{FTIR}	Quotient s_L/s_H	Quotient s_L/s_{FTIR}	Quotient u_M/s_{FTIR}
Relative Dichte 20 °C/20 °C	28	1,00095	1,000960	0,000276		0,000146		1,89	0,36
Vorhandener Alkohol [g/L]	29	91,72	91,70	0,8788	2,6277	0,739	0,33	1,19	0,22
Vergärbare Zucker [g/L]	29	18,81	18,87	0,8281	0,6860	0,354	1,21	2,34	0,43
Glucose [g/L]	27	9,191	9,050	0,6149	0,3675	0,288	1,67	2,13	0,41
Fructose [g/L]	27	9,438	9,500	0,5209	0,3829	0,222	1,36	2,35	0,45
Glycerin [g/L]	22	5,799	5,750	0,3165	0,2500	0,265	1,27	1,19	0,25
pH-Wert	28	3,442	3,445	0,0639		0,0188		3,40	0,64
Gesamtsäure [g/L]	29	6,816	6,810	0,1750	0,2886	0,0816	0,61	2,15	0,40
Weinsäure [g/L]	25	1,887	1,900	0,2254	0,0976	0,132	2,31	1,71	0,34
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	25	1,921	1,940	0,2427	0,0993	0,0975	2,44	2,49	0,50
Gesamte Milchsäure [g/L]	25	2,398	2,470	0,4365	0,1219	0,0805	3,58	5,42	1,08
Flüchtige Säure [g/L]	26	0,496	0,490	0,0861	0,0309	0,0427	2,79	2,02	0,40
Freie Schweflige Säure [mg/L]	10	30,05	30,00	4,0576	2,8768	2,88	1,41	1,41	0,45
Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	10	123,99	124,00	17,594	9,6040	9,60	1,83	1,83	0,58

Erläuterungen zu Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**Tabelle 4:**

Blaue Markierungen kennzeichnen auffällige Befunde.
Rote Markierungen kennzeichnen die Überschreitung von Grenzwerten.
Alle Werte = Gesamtzahl der betrachteten Werte
Mittelwert = Robuster Mittelwert
Labor-Stdabw. (s_L) = Robuste Standardabweichung der Werte zwischen den Laboratorien
Zielstdabw. n. Horwitz (s_H) = Zielstandardabweichung berechnet nach Horwitz
Zielstdabw. exp. FTIR (s_{FTIR}) = Zielstandardabweichung aus experimentellen Daten (Vergleichstandardabweichung aus der Methodenvalidierung des FTIR-Verfahrens)
Quotient (s_L/s_H) = Quotient aus der Robusten Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung nach Horwitz
Quotient (s_L/s_{FTIR}) = Quotient aus der Robusten Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung für die Bewertung der Ergebnisse des FTIR-Verfahrens
Quotient (u_M/s_{FTIR}) = Quotient aus dem Standardfehler des Robusten Mittelwertes und der Zielstandardabweichung für die Bewertung der Ergebnisse des FTIR-Verfahrens

Schließlich ist von Interesse, inwieweit die Zentralwerte (Mittelwerte bzw. Mediane) der Ergebnisse der Vergleichsverfahren (herkömmliche Verfahren) und des FTIR-Verfahrens übereinstimmen respektive voneinander abweichen. Anhaltspunkte für das Auftreten und Ausmaß von Matrixeinflüssen liefert die Abweichung des Medians der FTIR-Ergebnisse vom Median der Ergebnisse der Vergleichsmethoden sowie der Z-Score, der nach Division dieser Abweichung durch den Wert der jeweiligen Zielstandardabweichung, in der Regel der Matrixeffekte berücksichtigenden Übereinstimmungsstandardabweichung ($s_{Ü\ FTIR}$) erhalten wird. Diese Daten enthält Tabelle 5.

Die absoluten Werte der Z-Scores liegen bei 11 Parametern unter 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. Damit eignen sich die Z-Scores der Laborergebnisse für diese Parameter zur Prüfung auf die Eignung und Pflege der eingesetzten Kalibrierung. Der Z-Score für die Relative Dichte ist mäßig erhöht. Bei einem absoluten Z-Scorebetrag über 1,5 wird ein zu beachtender Matrixeffekt für die Parameter Fructose und Weinsäure angezeigt.

Tabelle 5: Vergleich der Mediane der Untersuchungsergebnisse mit FTIR und den herkömmlichen Verfahren

Parameter [Einheit]	Median FTIR	Median herk. Verf.	Abweichung	ZielStdAbw	Z-Score
Relative Dichte 20 °C/20 °C	1,000960	1,00070	0,000260	0,000190	1,37
Vorhandener Alkohol [g/L]	91,70	91,50	0,200	0,886	0,23
Vergärbare Zucker [g/L]	18,87	19,00	-0,130	0,584	-0,22
Glucose [g/L]	9,050	9,00	0,050	0,408	0,12
Fructose [g/L]	9,500	10,00	-0,500	0,330	-1,52
Glycerin [g/L]	5,750	5,630	0,120	0,348	0,34
pH-Wert	3,445	3,470	-0,025	0,049	-0,51
Gesamtsäure [g/L]	6,810	6,800	0,010	0,145	0,07
Weinsäure [g/L]	1,900	1,490	0,410	0,227	1,81
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	1,940	2,000	-0,060	0,218	-0,28
Gesamte Milchsäure [g/L]	2,470	2,676	-0,206	0,209	-0,99
Flüchtige Säure [g/L]	0,490	0,530	-0,040	0,089	-0,45
Freie Schweflige Säure [mg/L]	30,00	29,90	0,10	2,87	0,03
Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	124,00	131,00	-7,00	10,06	-0,70

6 Ergebnisse zu den einzelnen Parametern

6.1 Darstellung der analytischen Ergebnisse

Die analytischen Ergebnisse werden jeweils in Form von drei Tabellen und in der Regel 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.

6.1.1 Aufbau der Laborergebnistabelle

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

6.1.2 Aufbau der Tabelle der deskriptiven Ergebnisse

In der Tabelle 'Deskriptive Ergebnisse' werden die beschreibenden statistischen Werte angegeben, die aus allen einbezogenen (Daten, die nicht mehr als 50 % vom Median abweichen), mit herkömmlichen Methoden erhaltenen Laborwerten (Spalte: alle Daten) bzw. den nach Ausschluss stark abweichender Ergebnisse (Z-Score > |5|) verbleibenden Daten (Spalte: ber. Daten) berechnet wurden. Sie beschreiben die Grundlage der Bewertung der Laborleistungen. Falls es zweckmäßig ist, können in dieser Tabelle eine Spalte oder Zeilen entfallen oder die Tabelle um zusätzliche Spalten erweitert werden.

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

6.1.3 Aufbau der Tabelle mit den Angaben zu den Analyseverfahren

Die Tabelle mit den Angaben zu den Analyseverfahren gibt 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 abweichender Laborergebnisse vermindert wird.

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

6.1.4 Aufbau der Graphiken

Zur Veranschaulichung und zum optischen Vergleich werden für jeden Parameter sowohl die Abweichungen vom Median als auch die Z-Scores dargestellt. Beide Graphiken geben einen Eindruck über die Verteilung der Analysedaten. Die Darstellungsmaßstäbe wurden so gewählt, dass die Graphiken möglichst übersichtlich sind. Sie sind für die Darstellung der Abweichungen und der Z-Scores für alle Parameter im Prinzip gleich aufgebaut. In der Regel wurden nur die vorliegenden Laborergebnisse herkömmlicher Methoden einschließlich ^{1}H-Kernresonanzspektroskopie 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-Scores wurde einheitlich für alle Graphiken auf den Bereich von -5 bis +5 festgelegt, so dass größere Z-Scores, die in der Regel nur bei einzelnen, stark abweichenden Ergebnissen erhalten werden, nicht vollständig dargestellt werden.

6.2 Relative Dichte 20 °C/20 °C

6.2.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 8.4	1,00076	0,000060	0,45	
2	LwK 8.4	1,00074	0,000040	0,30	
5	LwK 8.4	1,00061	-0,000090	-0,68	
6	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
7	LwK 8.4	1,00068	-0,000020	-0,15	
8	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
9	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
10	LwK 8.4	1,00071	0,000010	0,08	
11	LwK 8.4	1,00062	-0,000080	-0,61	
12	LwK 8.4	1,00063	-0,000070	-0,53	
13	LwK 8.4	1,00067	-0,000030	-0,23	
15	LwK 8.4	0,98466	-0,016040	-121,52	(**)
16	LwK 8.4	1,00082	0,000120	0,91	
17	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
18	LwK 8.4	1,00061	-0,000090	-0,68	
19	LwK 8.4	1,00080	0,000100	0,76	
20	LwK 8.4	1,00066	-0,000040	-0,30	
21	LwK 8.4	1,00160	0,000900	6,82	(**)
22	LwK 8.4	1,00063	-0,000070	-0,53	
23	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
24	LwK 8.4	1,00120	0,000500	3,79	
25	LwK 8.4	1,00074	0,000040	0,30	
26	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
27	LwK 8.4	1,00073	0,000030	0,23	
28	LwK 8.4	1,00079	0,000090	0,68	
29	LwK 8.4	1,00071	0,000010	0,08	
30	LwK 8.4	1,00060	-0,000100	-0,76	
31	LwK 8.4	1,00073	0,000030	0,23	
32	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
33	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
34	LwK 8.4	1,00090	0,000200	1,52	
35	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
38	LwK 8.4	1,00069	-0,000010	-0,08	
39	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
40	LwK 8.4	0,99900	-0,001700	-12,88	(**)
41	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
42	LwK 8.4	1,00069	-0,000010	-0,08	
43	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
44	LwK 8.1	1,00050	-0,000200	-1,52	
45	LwK 8.4	1,00062	-0,000080	-0,61	
46	LwK 8.4	1,00060	-0,000100	-0,76	
47	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
48	LwK 8.1	1,00072	0,000020	0,15	
49	LwK 8.4	1,00064	-0,000060	-0,45	
50	LwK 8.4	1,00069	-0,000010	-0,08	
51	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
52	LwK 8.4	1,00074	0,000040	0,30	
53	LwK 8.4	1,00074	0,000040	0,30	
54	LwK 8.4	1,00063	-0,000070	-0,53	
55	LwK 8.4	1,00060	-0,000100	-0,76	
56	LwK 8.4	1,00064	-0,000063	-0,48	
57	LwK 8.4	1,00056	-0,000140	-1,06	
58	LwK 8.4	1,00080	0,000100	0,76	
59	LwK 8.4	1,00050	-0,000200	-1,52	
60	LwK 8.4	1,00078	0,000080	0,61	
61	LwK 8.4	1,00071	0,000010	0,08	
62	LwK 8.4	1,00050	-0,000200	-1,52	
63	LwK 8.4	1,00066	-0,000040	-0,30	
64	LwK 8.4	1,00066	-0,000040	-0,30	
65	LwK 8.4	1,00073	0,000030	0,23	
66	LwK 8.4	1,00077	0,000070	0,53	
67	LwK 8.4	1,00063	-0,000070	-0,53	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
68	LwK 8.4	1,00070	0,000000	0,00	
69	LwK 8.4	1,00071	0,000010	0,08	
201	FTIR	1,00110	0,000400	2,11	
202	FTIR	1,00160	0,000900	4,74	
203	FTIR	0,99818	-0,002520	-13,26	(**)
204	FTIR	1,00100	0,000300	1,58	
207	FTIR	1,00068	-0,000020	-0,11	
208	FTIR	1,00100	0,000300	1,58	
210	FTIR	1,00090	0,000200	1,05	
213	FTIR	1,00080	0,000100	0,53	
214	FTIR	1,00070	0,000000	0,00	
215	FTIR	0,99789	-0,002810	-14,79	(**)
216	FTIR	1,00940	0,008700	45,79	(**)
219	FTIR	1,00120	0,000500	2,63	
220	FTIR	1,00090	0,000200	1,05	
221	FTIR	1,00120	0,000500	2,63	
229	FTIR	1,00120	0,000500	2,63	
233	FTIR	1,00101	0,000310	1,63	
234	FTIR	1,00110	0,000400	2,11	
236	FTIR	1,00080	0,000100	0,53	
237	FTIR	1,00105	0,000350	1,84	
239	FTIR	1,00068	-0,000020	-0,11	
245	FTIR	1,00080	0,000100	0,53	
250	FTIR	1,00078	0,000080	0,42	
254	FTIR	1,00121	0,000510	2,68	
256	FTIR	1,00310	0,002400	12,63	(**)
257	FTIR	1,00074	0,000040	0,21	
265	FTIR	1,00101	0,000310	1,63	
266	FTIR	1,00070	0,000000	0,00	
270	FTIR	1,00092	0,000220	1,16	

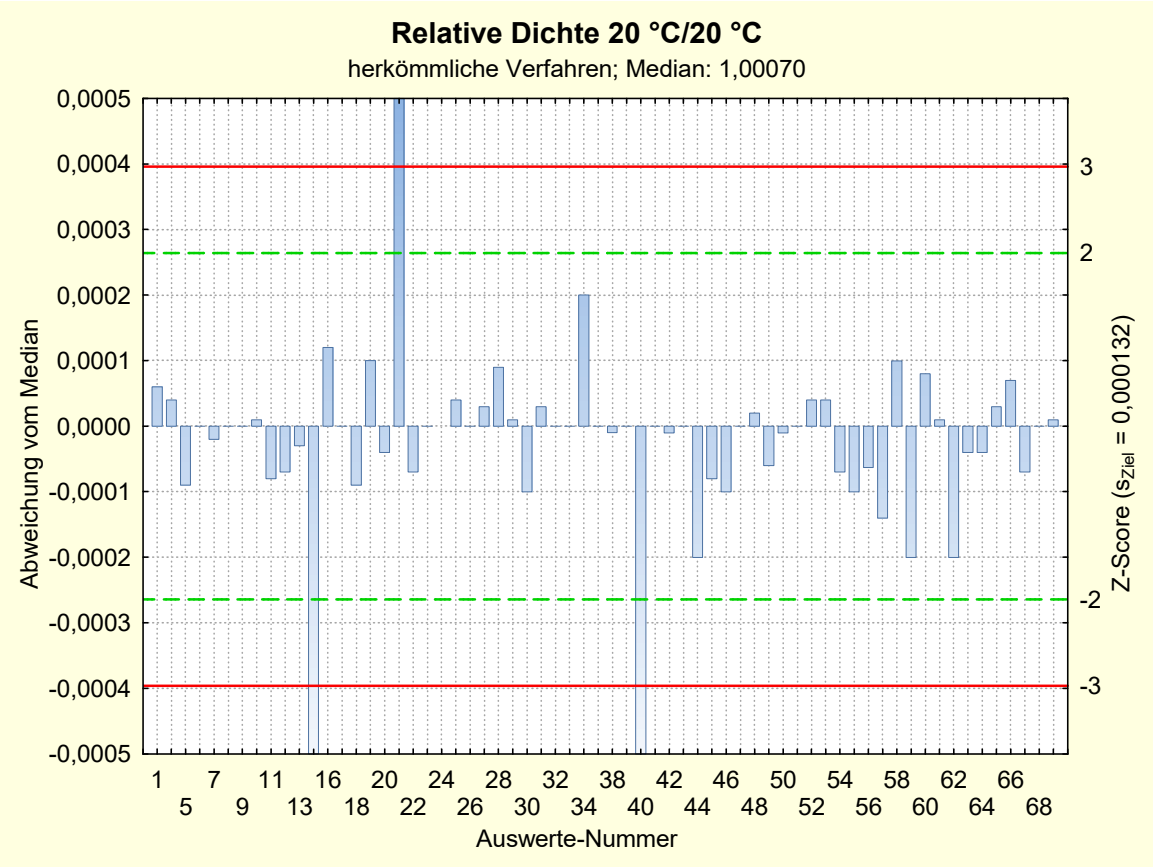
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet. Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

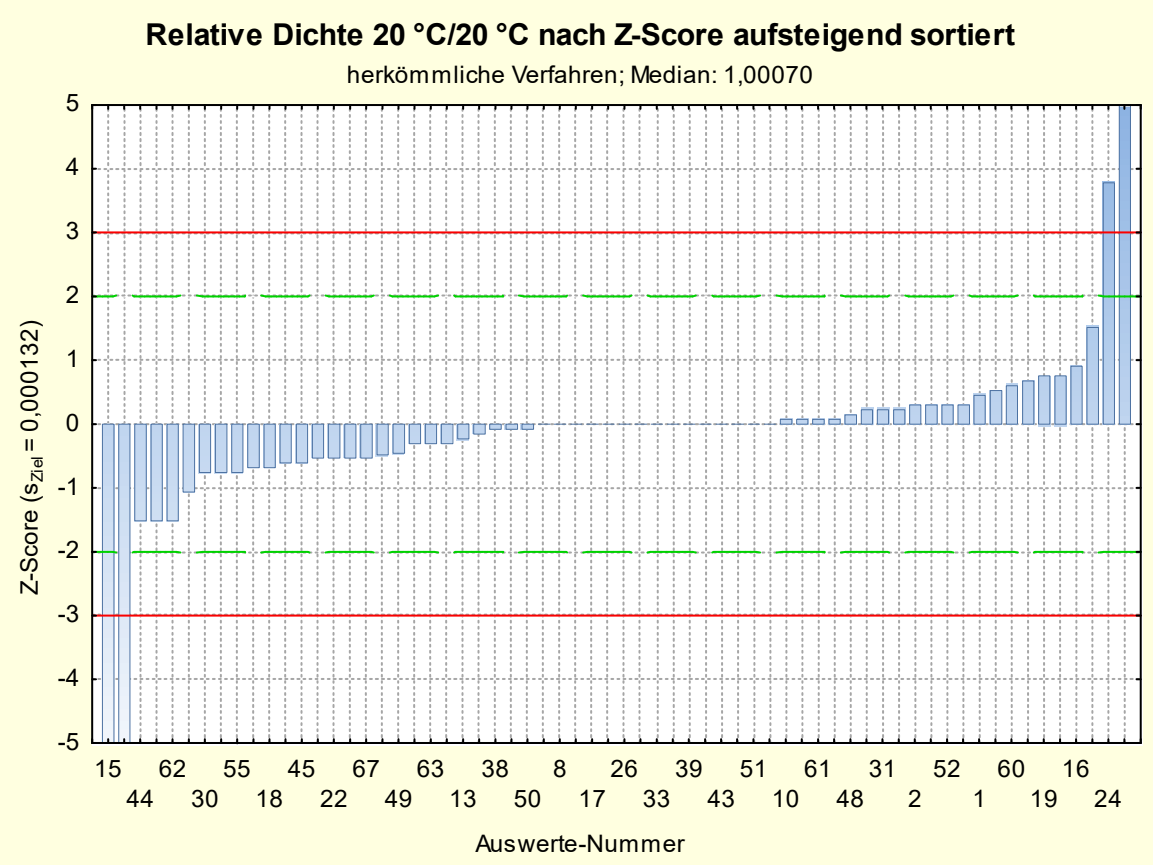
6.2.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Relative Dichte 20 °C/20 °C	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	64	61
Minimalwert	0,98466	1,00050
Mittelwert	1,000431	1,000694
Median	1,000700	1,000700
Maximalwert	1,00160	1,00120
Standardabweichung (s_L)	0,002020	0,000099
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,000252	0,000013
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,000132	0,000132
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,000190	0,000190
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	15,30	0,75
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	10,63	0,80
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	1,91	0,10
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	1,33	0,10

6.2.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufig-keit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 8.1	Pyknometrische Methode; OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2A	2	1,00061	0,000176
LwK 8.4	Biegeschwinger-Methode, OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2b	62	1,00069	0,000070
	herkömmliche Verfahren	64	1,00069	0,000071
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	1,00095	0,000276


Relative Dichte 20 °C/20 °C
herkömmliche Verfahren; Median: 1,00070
Abweichung vom Median
Z-Score (s_{Ziel} = 0,000132)
Auswerte-Nummer


Relative Dichte 20 °C/20 °C nach Z-Score aufsteigend sortiert
herkömmliche Verfahren; Median: 1,00070
Z-Score (s_{Ziel} = 0,000132)
Auswerte-Nummer

6.3 Gesamtalkohol [g/L]

6.3.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	99,70	-1,000	-0,35	-0,94	
2	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,68	0,980	0,34	0,92	
5	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,10	-0,600	-0,21	-0,56	
6	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,01	-0,690	-0,24	-0,65	
7	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	99,29	-1,410	-0,50	-1,33	
8	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,77	0,070	0,02	0,07	
9	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,31	0,610	0,21	0,57	
10	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,70	0,000	0,00	0,00	
11	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,30	-0,400	-0,14	-0,38	
12	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,30	-0,400	-0,14	-0,38	
13	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,30	-0,400	-0,14	-0,38	
16	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,90	0,200	0,07	0,19	
17	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	101,05	0,350	0,12	0,33	
18	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,00	-0,700	-0,25	-0,66	
19	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,00	-0,700	-0,25	-0,66	
20	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,20	0,500	0,18	0,47	
21	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	98,90	-1,800	-0,63	-1,69	
22	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,90	0,200	0,07	0,19	
24	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	97,90	-2,800	-0,98	-2,63	
25	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,80	1,100	0,39	1,03	
26	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	100,30	-0,400	-0,14	-0,38	
27	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,00	-0,700	-0,25	-0,66	
28	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,80	0,100	0,04	0,09	
29	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,90	0,200	0,07	0,19	
30	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,95	1,250	0,44	1,18	
31	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,50	0,800	0,28	0,75	
32	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,03	0,332	0,12	0,31	
33	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,00	-0,700	-0,25	-0,66	
34	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	99,50	-1,200	-0,42	-1,13	
35	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,42	0,720	0,25	0,68	
38	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,30	-0,400	-0,14	-0,38	
39	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,23	0,530	0,19	0,50	
40	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,30	0,600	0,21	0,56	
43	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,80	0,100	0,04	0,09	
44	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	100,70	0,000	0,00	0,00	
45	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,42	-0,276	-0,10	-0,26	
46	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	101,80	1,100	0,39	1,03	
47	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,39	-0,310	-0,11	-0,29	
48	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,22	0,520	0,18	0,49	
49	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	100,10	-0,600	-0,21	-0,56	
51	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	99,60	-1,100	-0,39	-1,03	
52	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,70	0,000	0,00	0,00	
53	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,70	0,000	0,00	0,00	
54	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	101,10	0,400	0,14	0,38	
55	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,30	0,600	0,21	0,56	
56	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,20	0,500	0,18	0,47	
57	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,70	0,000	0,00	0,00	
58	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	100,61	-0,090	-0,03	-0,08	
59	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,80	0,100	0,04	0,09	
60	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,80	0,100	0,04	0,09	
61	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,60	-0,100	-0,04	-0,09	
62	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	99,69	-1,010	-0,35	-0,95	
63	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	101,00	0,300	0,11	0,28	
64	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	101,40	0,700	0,25	0,66	
65	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	101,20	0,500	0,18	0,47	
66	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,20	1,500	0,53	1,41	
67	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,60	-0,100	-0,04	-0,09	
68	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,40	-0,300	-0,11	-0,28	
69	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	100,90	0,200	0,07	0,19	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
201	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	100,40	-0,300	-0,11	-0,28	
207	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	100,43	-0,270	-0,09	-0,25	
208	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	99,92	-0,785	-0,28	-0,74	
216	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	99,23	-1,470	-0,52	-1,38	
220	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	98,90	-1,800	-0,63	-1,69	
236	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	98,80	-1,900	-0,67	-1,79	
237	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	101,10	0,400	0,14	0,38	
239	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	100,34	-0,360	-0,13	-0,34	
254	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	100,40	-0,300	-0,11	-0,28	
256	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	101,10	0,400	0,14	0,38	
257	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	100,80	0,100	0,04	0,09	
265	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,30	1,600	0,56	1,51	

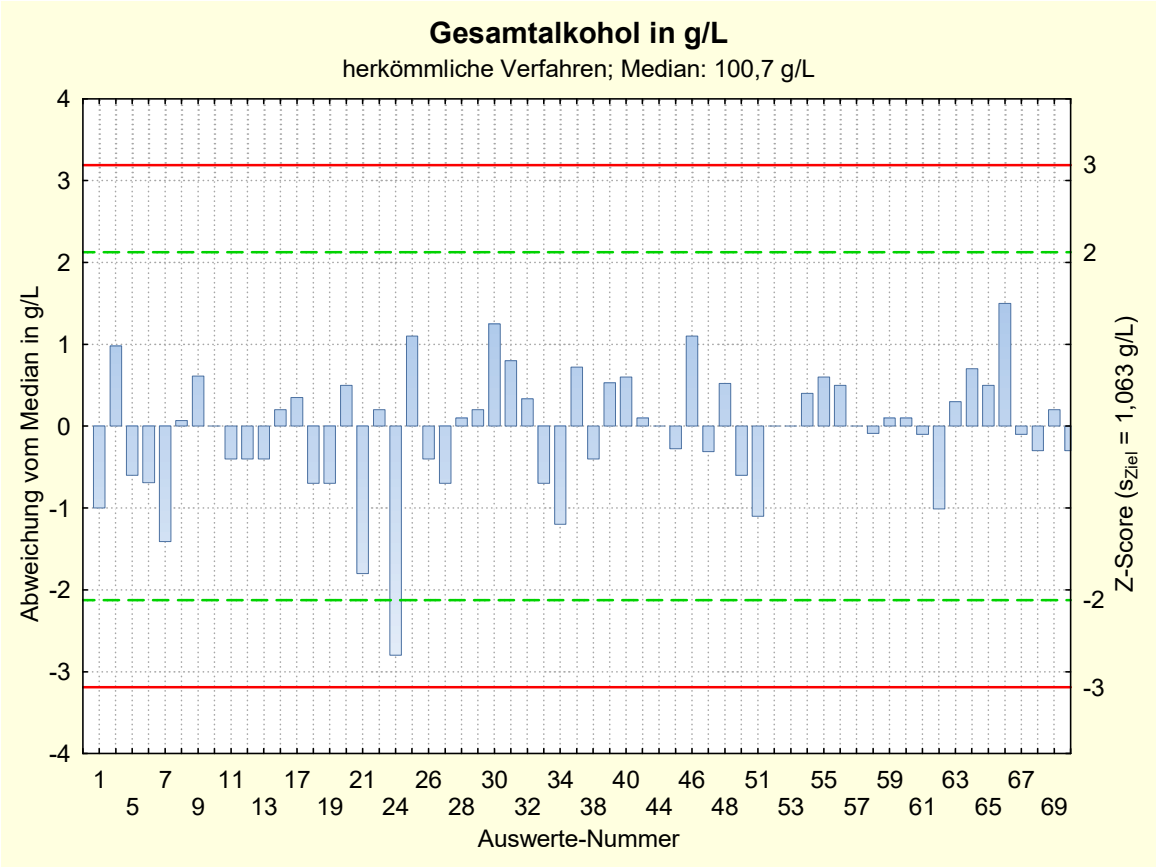
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet.
Rot markierte Werte wurden bei der Auswertung aus der Einheit %vol mit dem Faktor 7,8924 umgerechnet.

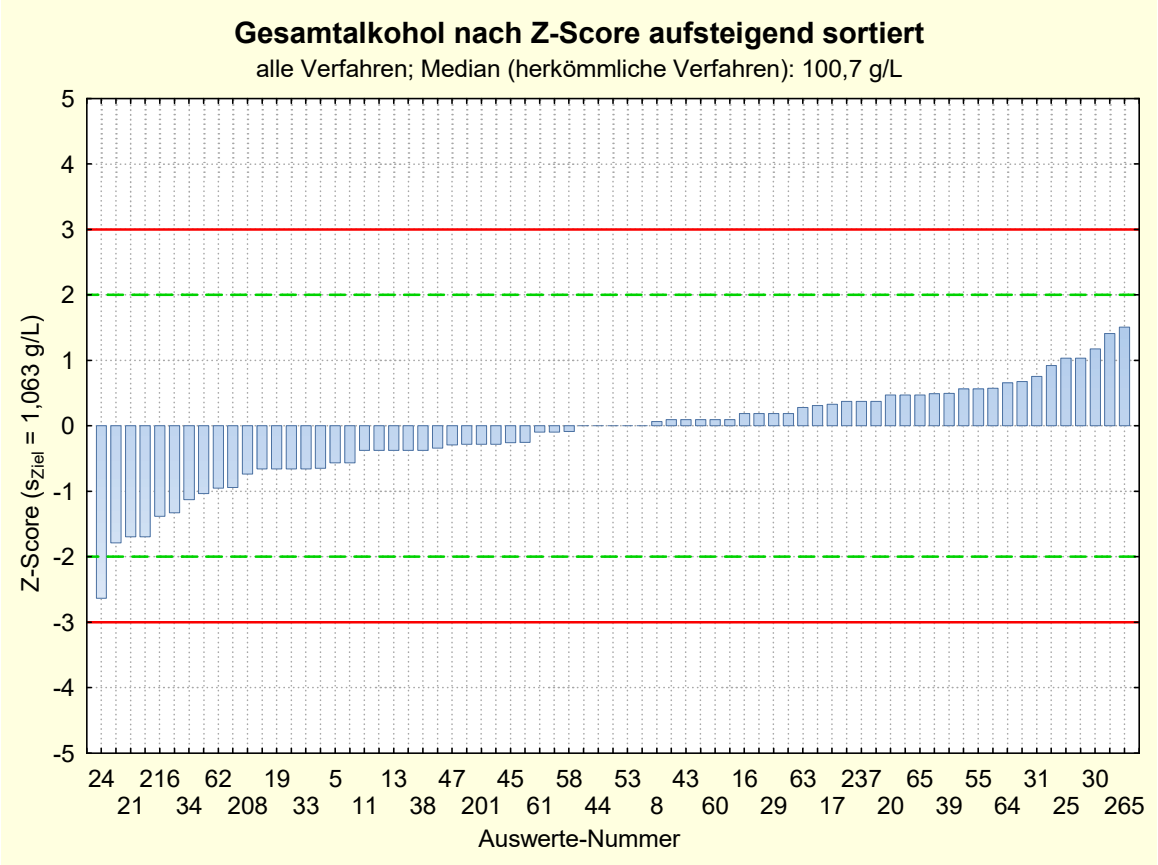
6.3.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtalkohol [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	58
Minimalwert	97,90
Mittelwert	100,622
Median	100,700
Maximalwert	101,95
Standardabweichung (s_L)	0,741
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,097
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,845
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	1,063
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,26
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,70
Quotient (u_M/s_H)	0,03
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,09

6.3.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	(Gesamtzucker [Glucose+Fructose, enzymat. oder HPLC]*0,47)+ Vorh. Alkohol [g/L]	48	100,65	0,694
LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	((Gesamtzucker [reduktometr.]-1)*0,47)+ Vorh. Alkohol [g/L]	10	100,77	0,639
	herkömmliche Verfahren	58	100,67	0,675
LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	(Gesamtzucker [FTIR-Glucose+FTIR-Fructose]*0,47)+ Vorh. Alkohol [FTIR] [g/L]	13	100,45	1,222


Gesamtalkohol in g/L
herkömmliche Verfahren; Median: 100,7 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (s_{Ziel} = 1,063 g/L)
Auswerte-Nummer


Gesamtalkohol nach Z-Score aufsteigend sortiert
alle Verfahren; Median (herkömmliche Verfahren): 100,7 g/L
Z-Score (s_{Ziel} = 1,063 g/L)
Auswerte-Nummer

6.4 Vorhandener Alkohol [g/L]

6.4.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 2.1	90,84	-0,660	-0,25	-1,23	
2	LwK 2.5	92,82	1,320	0,50	2,47	
5	LwK 2.4	91,35	-0,150	-0,06	-0,28	
6	LwK 2.5	91,20	-0,300	-0,11	-0,56	
7	LwK 2.4	90,53	-0,970	-0,37	-1,81	
8	LwK 2.9	91,73	0,230	0,09	0,43	
9	LwK 2.9	92,27	0,770	0,29	1,44	
10	LwK 2.9	91,70	0,200	0,08	0,37	
11	LwK 2.4	91,40	-0,100	-0,04	-0,19	
12	LwK 2.7	91,21	-0,290	-0,11	-0,54	
13	LwK 2.4	91,35	-0,150	-0,06	-0,28	
15	LwK 2.4	90,97	-0,528	-0,20	-0,99	
16	LwK 2.1	92,04	0,540	0,21	1,01	
17	LwK 2.1	91,92	0,423	0,16	0,79	
18	LwK 2.4	91,25	-0,250	-0,10	-0,47	
19	LwK 2.4	91,00	-0,500	-0,19	-0,93	
20	LwK 2.9	92,60	1,100	0,42	2,06	
21	LwK 2.1	90,10	-1,400	-0,53	-2,62	
22	LwK 2.9	92,00	0,500	0,19	0,93	
23	LwK 2.9	92,42	0,920	0,35	1,72	
24	LwK 2.9	89,70	-1,800	-0,69	-3,36	
25	LwK 2.9	92,70	1,200	0,46	2,24	
26	LwK 2.9	91,30	-0,200	-0,08	-0,37	
27	LwK 2.9	91,30	-0,200	-0,08	-0,37	
28	LwK 2.9	91,60	0,100	0,04	0,19	
29	LwK 2.4	91,97	0,470	0,18	0,88	
30	LwK 2.5	93,00	1,500	0,57	2,80	
31	LwK 2.9	92,50	1,000	0,38	1,87	
32	LwK 2.9	92,22	0,720	0,27	1,35	
33	LwK 2.1	92,30	0,800	0,31	1,50	
34	LwK 2.9	90,80	-0,700	-0,27	-1,31	
35	LwK 2.4	92,30	0,800	0,31	1,50	
38	LwK 2.4	91,60	0,100	0,04	0,19	
39	LwK 2.9	92,37	0,870	0,33	1,63	
40	LwK 2.4	93,31	1,810	0,69	3,38	
41	LwK 2.9	91,90	0,400	0,15	0,75	
42	LwK 2.5	91,79	0,290	0,11	0,54	
43	LwK 2.9	91,90	0,400	0,15	0,75	
44	LwK 2.1	91,50	0,000	0,00	0,00	
45	LwK 2.7	91,40	-0,100	-0,04	-0,19	
46	LwK 2.9	92,70	1,200	0,46	2,24	
47	LwK 2.4	91,30	-0,200	-0,08	-0,37	
48	LwK 2.1	92,35	0,850	0,32	1,59	
49	LwK 2.5	91,40	-0,100	-0,04	-0,19	
50	LwK 2.1	92,03	0,530	0,20	0,99	
51	LwK 2.9	90,80	-0,700	-0,27	-1,31	
52	LwK 2.9	91,60	0,100	0,04	0,19	
53	LwK 2.9	91,50	0,000	0,00	0,00	
54	LwK 2.9	92,50	1,000	0,38	1,87	
55	LwK 2.5	92,30	0,800	0,31	1,50	
56	LwK 2.9	92,40	0,900	0,34	1,68	
57	LwK 2.9	91,80	0,300	0,11	0,56	
58	LwK 2.5	91,40	-0,100	-0,04	-0,19	
59	LwK 2.4	92,20	0,700	0,27	1,31	
60	LwK 2.9	91,90	0,400	0,15	0,75	
61	LwK 2.9	91,70	0,200	0,08	0,37	
62	LwK 2.5	90,95	-0,550	-0,21	-1,03	
63	LwK 2.5	91,70	0,200	0,08	0,37	
64	LwK 2.9	92,40	0,900	0,34	1,68	
65	LwK 2.5	92,40	0,900	0,34	1,68	
66	LwK 2.4	93,20	1,700	0,65	3,18	
67	LwK 2.5	91,50	0,000	0,00	0,00	

Fortsetzung Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
68	LwK 2.4	91,40	-0,100	-0,04	-0,19	
69	LwK 2.9	91,90	0,400	0,15	0,75	
201	LwK 2.8	91,60	0,100	0,04	0,11	
202	LwK 2.8	93,93	2,430	0,93	2,74	
203	LwK 2.8	91,47	-0,030	-0,01	-0,03	
204	LwK 2.8	91,50	0,000	0,00	0,00	
207	LwK 2.8	91,88	0,380	0,14	0,43	
208	LwK 2.8	91,22	-0,280	-0,11	-0,32	
210	LwK 2.8	92,95	1,450	0,55	1,64	
213	LwK 2.8	90,91	-0,590	-0,22	-0,67	
214	LwK 2.8	91,10	-0,400	-0,15	-0,45	
215	LwK 2.8	91,05	-0,449	-0,17	-0,51	
216	LwK 2.8	93,07	1,570	0,60	1,77	
219	LwK 2.8	91,90	0,400	0,15	0,45	
220	LwK 2.8	89,80	-1,700	-0,65	-1,92	
221	LwK 2.8	91,40	-0,100	-0,04	-0,11	
229	LwK 2.8	91,87	0,370	0,14	0,42	
233	LwK 2.8	92,13	0,630	0,24	0,71	
234	LwK 2.8	91,70	0,200	0,08	0,23	
236	LwK 2.8	90,10	-1,400	-0,53	-1,58	
237	LwK 2.8	91,50	0,000	0,00	0,00	
239	LwK 2.8	92,21	0,710	0,27	0,80	
245	LwK 2.8	91,80	0,300	0,11	0,34	
249	LwK 2.8	91,10	-0,400	-0,15	-0,45	
250	LwK 2.8	92,03	0,530	0,20	0,60	
254	LwK 2.8	91,70	0,200	0,08	0,23	
256	LwK 2.8	92,10	0,600	0,23	0,68	
257	LwK 2.8	91,50	0,000	0,00	0,00	
265	LwK 2.8	93,40	1,900	0,72	2,14	
266	LwK 2.8	93,60	2,100	0,80	2,37	
270	LwK 2.8	85,74	-5,760	-2,20	-6,50	(**)

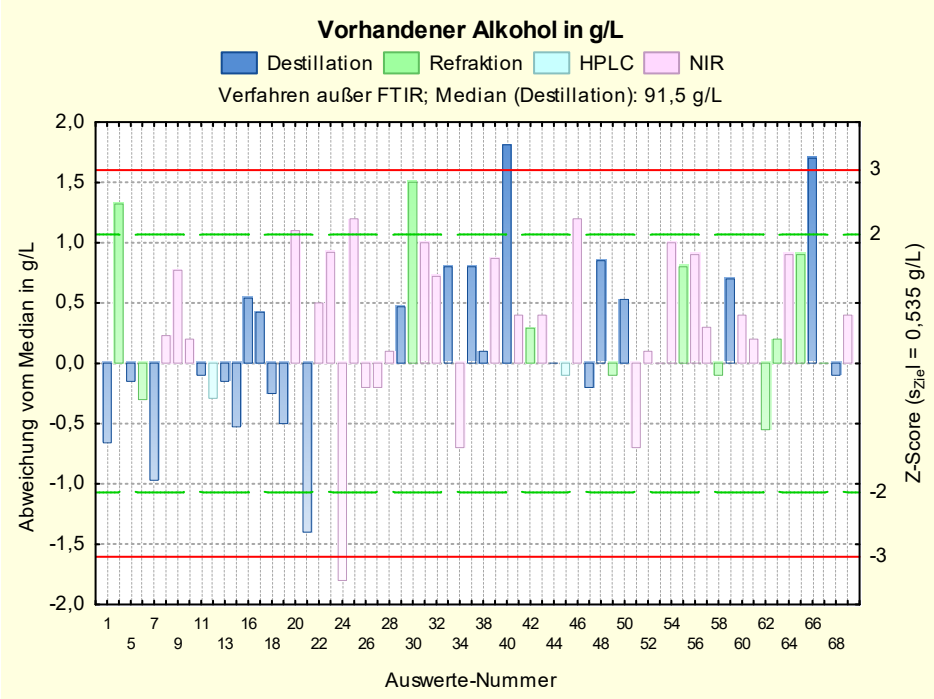
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Rot markierte Werte wurden bei der Auswertung aus der Einheit %vol mit dem Faktor 7,8924 umgerechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

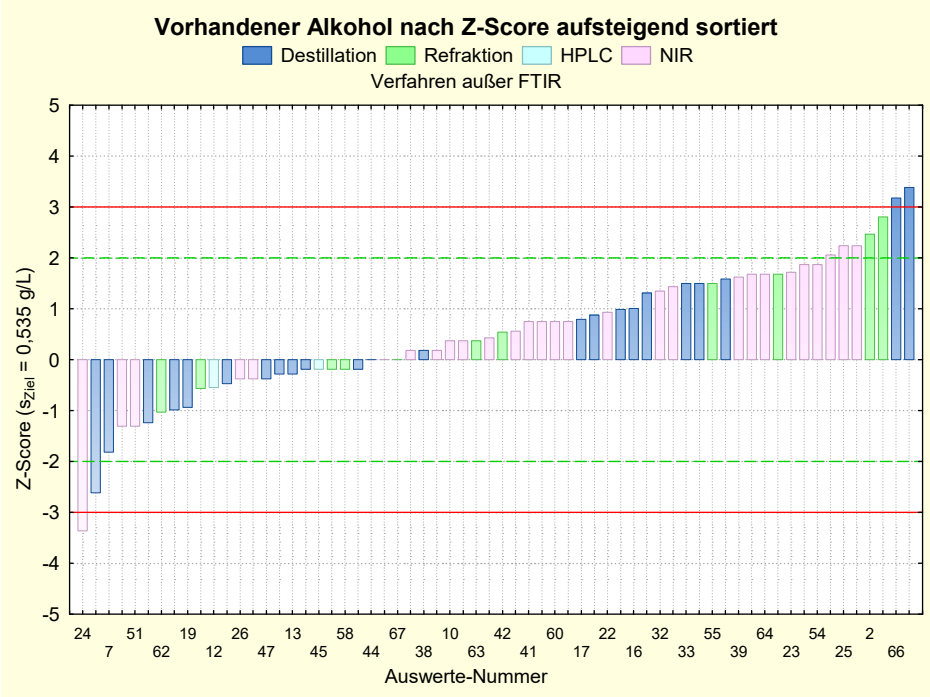
6.4.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vorhandenen Alkohol [g/L] nur Destillationsverfahren	alle Daten
Gültige Werte	23
Minimalwert	90,10
Mittelwert	91,662
Median	91,500
Maximalwert	93,31
Standardabweichung (s_L)	0,771
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,161
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,623
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,535
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,886
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,29
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,44
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,87
Quotient (u_M/s_H)	0,06
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,30
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,18

6.4.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 2.1	Destillation nach Neutralisation; OIV-MA-AS312-01A Nr. 4A oder Nr. 4B	8	91,70	0,742
LwK 2.4	Einfache direkte Destillation nach AVV V2	15	91,60	0,715
	Destillationsverfahren	23	91,64	0,725
LwK 2.5	Berechnung aus relativer Dichte und Refraktion	11	91,86	0,764
LwK 2.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	2	91,31	0,152
LwK 2.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29	91,72	0,879
LwK 2.9	Nah-Infrarotspektroskopie	28	91,93	0,575





6.5 Gesamtextrakt [g/L]

6.5.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.2	41,5	-0,20	-0,15	-0,34	
2	LwK 3.3 (herk.)	42,1	0,45	0,33	0,76	
5	LwK 3.3 (herk.)	41,2	-0,45	-0,33	-0,76	
6	LwK 3.3 (herk.)	41,3	-0,35	-0,26	-0,59	
7	LwK 3.3 (herk.)	41,1	-0,55	-0,41	-0,93	
8	LwK 3.3 (herk.)	41,7	0,05	0,04	0,08	
9	LwK 3.3 (herk.)	41,8	0,15	0,11	0,25	
10	LwK 3.3 (herk.)	41,6	-0,05	-0,04	-0,08	
11	LwK 3.3 (herk.)	41,3	-0,35	-0,26	-0,59	
12	LwK 3.3 (herk.)	41,1	-0,55	-0,41	-0,93	
13	LwK 3.3 (herk.)	41,4	-0,25	-0,19	-0,42	
16	LwK 3.3 (herk.)	42,1	0,45	0,33	0,76	
17	LwK 3.2	41,8	0,15	0,11	0,25	
18	LwK 3.3 (herk.)	41,2	-0,45	-0,33	-0,76	
19	LwK 3.3 (herk.)	41,7	0,05	0,04	0,08	
20	LwK 3.3 (herk.)	41,8	0,15	0,11	0,25	
21	LwK 3.3 (herk.)	43,3	1,65	1,23	2,78	
22	LwK 3.3 (herk.)	41,4	-0,25	-0,19	-0,42	
23	LwK 3.3 (herk.)	41,9	0,25	0,19	0,42	
24	LwK 3.3 (herk.)	42,1	0,45	0,33	0,76	
25	LwK 3.3 (herk.)	42,0	0,35	0,26	0,59	
26	LwK 3.3 (herk.)	41,4	-0,25	-0,19	-0,42	
27	LwK 3.3 (herk.)	41,4	-0,25	-0,19	-0,42	
28	LwK 3.3 (herk.)	41,8	0,15	0,11	0,25	
29	LwK 3.3 (herk.)	41,7	0,05	0,04	0,08	
30	LwK 3.3 (herk.)	41,9	0,25	0,19	0,42	
31	LwK 3.3 (herk.)	42,0	0,35	0,26	0,59	
32	LwK 3.3 (herk.)	41,8	0,15	0,11	0,25	
33	LwK 3.3 (herk.)	41,5	-0,15	-0,11	-0,25	
34	LwK 3.3 (herk.)	41,8	0,15	0,11	0,25	
35	LwK 3.3 (herk.)	41,8	0,15	0,11	0,25	
38	LwK 3.3 (herk.)	41,6	-0,05	-0,04	-0,08	
39	LwK 3.3 (herk.)	41,9	0,25	0,19	0,42	
40	LwK 3.3 (herk.)	42,5	0,80	0,60	1,35	
41	LwK 3.3 (herk.)	41,5	-0,15	-0,11	-0,25	
43	LwK 3.3 (herk.)	41,9	0,25	0,19	0,42	
44	LwK 3.2	41,1	-0,55	-0,41	-0,93	
45	LwK 3.3 (herk.)	41,2	-0,45	-0,34	-0,76	
46	LwK 3.3 (herk.)	41,6	-0,05	-0,04	-0,08	
47	LwK 3.3 (herk.)	41,4	-0,25	-0,19	-0,42	
48	LwK 3.2	41,8	0,15	0,11	0,25	
49	LwK 3.3 (herk.)	41,2	-0,45	-0,33	-0,76	
50	LwK 3.2	41,7	0,05	0,04	0,08	
51	LwK 3.3 (herk.)	41,2	-0,45	-0,33	-0,76	
52	LwK 3.3 (herk.)	41,7	0,05	0,04	0,08	
53	LwK 3.3 (herk.)	41,8	0,15	0,11	0,25	
54	LwK 3.3 (herk.)	41,8	0,15	0,11	0,25	
55	LwK 3.3 (herk.)	41,5	-0,15	-0,11	-0,25	
56	LwK 3.3 (herk.)	41,7	0,05	0,04	0,08	
57	LwK 3.3 (herk.)	41,3	-0,35	-0,26	-0,59	
58	LwK 3.3 (herk.)	41,7	0,05	0,04	0,08	
59	LwK 3.3 (herk.)	41,0	-0,65	-0,48	-1,09	
60	LwK 3.3 (herk.)	41,6	-0,05	-0,04	-0,08	
61	LwK 3.3 (herk.)	41,5	-0,15	-0,11	-0,25	
62	LwK 3.3 (herk.)	40,8	-0,83	-0,62	-1,40	
63	LwK 3.3 (herk.)	41,5	-0,15	-0,11	-0,25	
64	LwK 3.3 (herk.)	41,8	0,15	0,11	0,25	
65	LwK 3.3 (herk.)	42,0	0,35	0,26	0,59	
66	LwK 3.3 (herk.)	42,2	0,55	0,41	0,93	
67	LwK 3.3 (herk.)	40,9	-0,75	-0,56	-1,26	
68	LwK 3.3 (herk.)	41,5	-0,15	-0,11	-0,25	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
69	LwK 3.3 (herk.)	41,6	-0,05	-0,04	-0,08	
201	herk./FTIR 1	41,5	-0,20	-0,15	-0,34	
203	FTIR-Basis	42,4	0,71	0,53	1,20	
214	FTIR (gemessen)	42,2	0,55	0,41	0,93	
216	FTIR-Basis	41,8	0,15	0,11	0,25	
220	FTIR-Basis	41,4	-0,25	-0,19	-0,42	
234	herk./FTIR 1	43,1	1,45	1,08	2,44	
236	FTIR (gemessen)	43,0	1,35	1,00	2,27	
237	herk./FTIR 1	41,5	-0,15	-0,11	-0,25	
239	FTIR-Basis	41,7	0,05	0,04	0,08	
257	FTIR-Basis	41,6	-0,05	-0,04	-0,08	
265	herk./FTIR 1	42,3	0,65	0,48	1,09	
270	FTIR-Basis	40,0	-1,67	-1,24	-2,81	

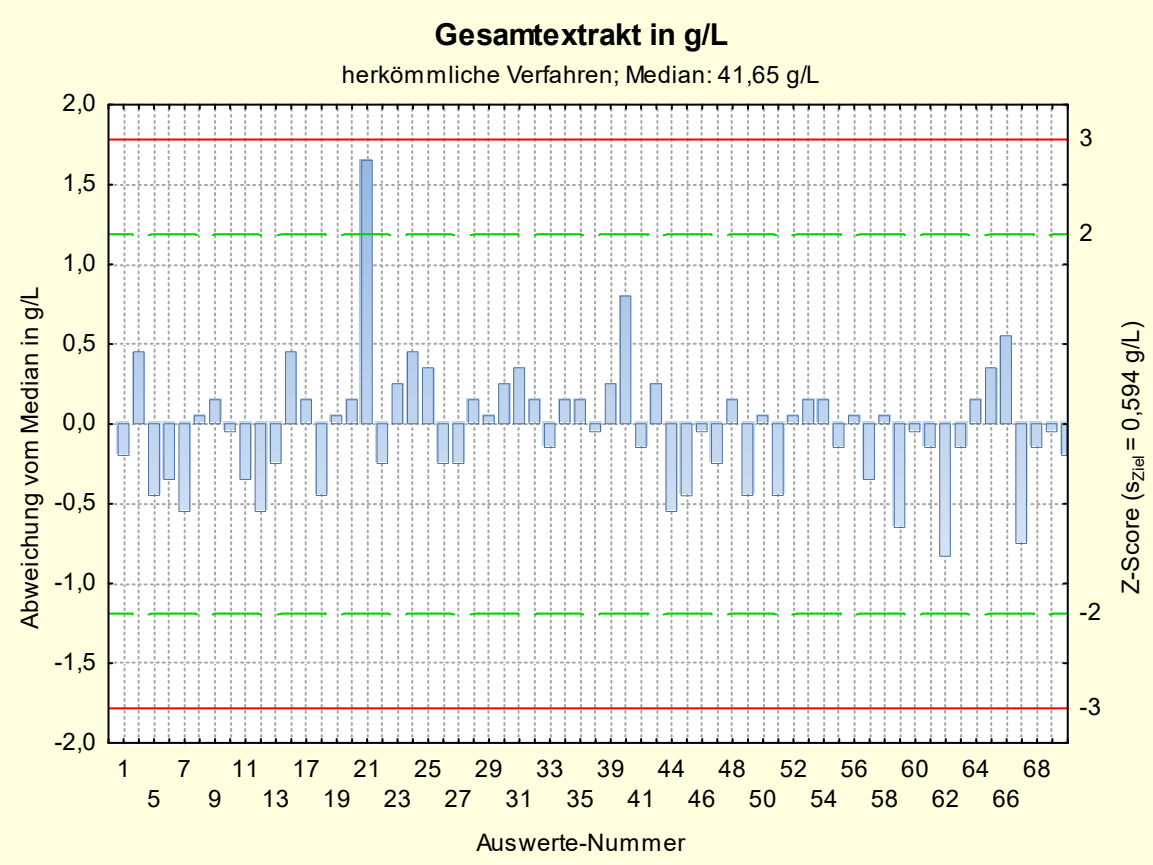
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet.

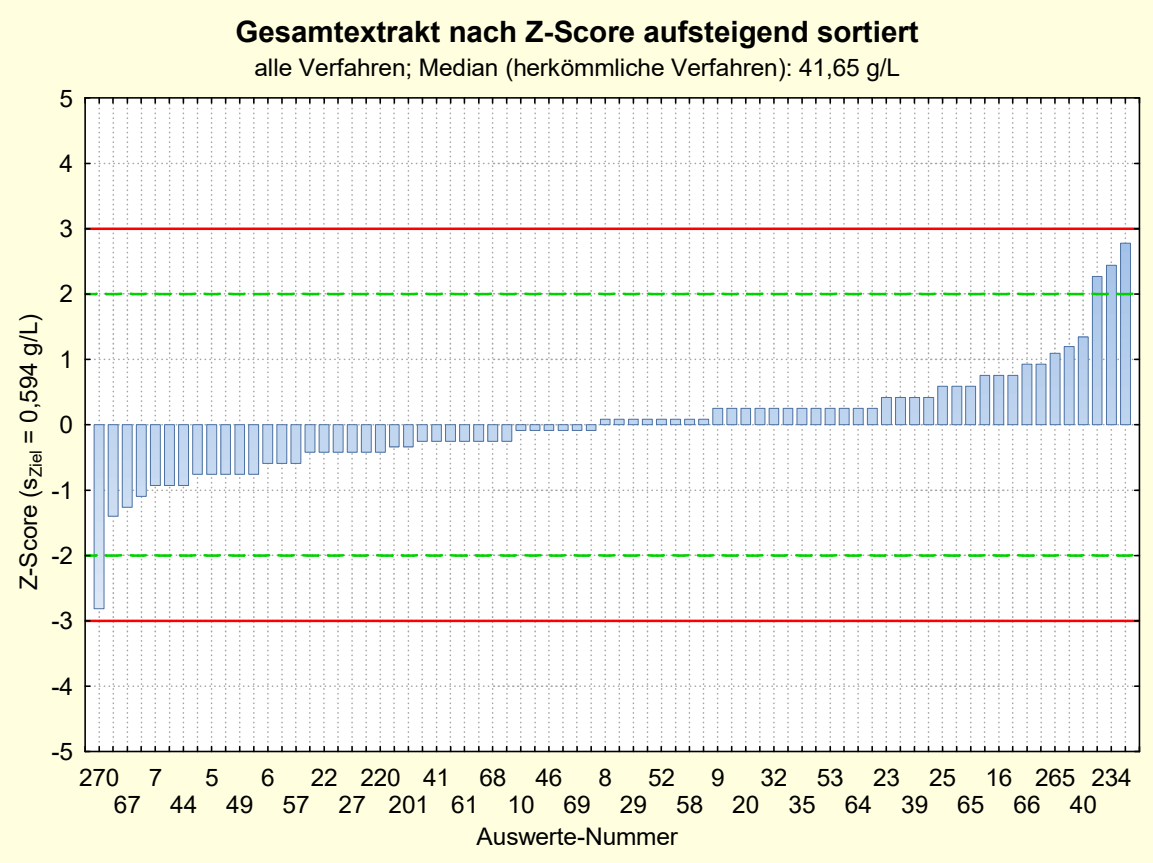
6.5.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtextrakt [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	62
Minimalwert	40,8
Mittelwert	41,63
Median	41,65
Maximalwert	43,3
Standardabweichung (s_L)	0,396
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,050
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,344
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,594
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,29
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,67
Quotient (u_M/s_H)	0,04
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,08

6.5.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 3.2	Berechnung nach Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	5	41,58	0,330
LwK 3.3	Berechnung nach Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebenen Methode)	57	41,61	0,348
	herkömmliche Verfahren	62	41,61	0,352
FTIR (gemessen)	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (nur bei Ermittlung aus Infrarotspektrum)	2	42,60	0,641
herk./FTIR 1	Berechnung nach Tabarie (Basis: Dichte nach LwK 8.1 bis 8.4 + FTIR-Alkohol)	4	42,02	0,762
FTIR-Basis	Berechnung nach Tabarie (Basis: FTIR-Dichte + FTIR-Alkohol)	6	41,57	0,631


Gesamtextrakt in g/L
herkömmliche Verfahren; Median: 41,65 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (s_{Ziel} = 0,594 g/L)
Auswerte-Nummer


Gesamtextrakt nach Z-Score aufsteigend sortiert
alle Verfahren; Median (herkömmliche Verfahren): 41,65 g/L
Z-Score (s_{Ziel} = 0,594 g/L)
Auswerte-Nummer

6.6 Zuckerfreier Extrakt [g/L]

6.6.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
2	LwK 3.3 (herk.)	23,3	0,70	0,88	0,67	
5	LwK 3.3 (herk.)	22,5	-0,10	-0,13	-0,10	
6	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
7	LwK 3.3 (herk.)	22,5	-0,10	-0,13	-0,10	
8	LwK 3.3 (herk.)	22,5	-0,10	-0,13	-0,10	
9	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
10	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
11	LwK 3.3 (herk.)	22,3	-0,30	-0,38	-0,29	
12	LwK 3.3 (herk.)	21,8	-0,80	-1,00	-0,76	
13	LwK 3.3 (herk.)	22,4	-0,20	-0,25	-0,19	
16	LwK 3.3 (herk.)	23,2	0,60	0,75	0,57	
17	LwK 3.2	22,3	-0,27	-0,34	-0,26	
18	LwK 3.3 (herk.)	22,5	-0,10	-0,13	-0,10	
19	LwK 3.3 (herk.)	22,7	0,10	0,13	0,10	
20	LwK 3.3 (herk.)	23,4	0,80	1,00	0,76	
21	LwK 3.3 (herk.)	24,7	2,10	2,63	2,00	
22	LwK 3.3 (herk.)	22,4	-0,20	-0,25	-0,19	
24	LwK 3.3 (herk.)	24,6	2,00	2,50	1,91	
25	LwK 3.3 (herk.)	22,7	0,10	0,13	0,10	
26	LwK 3.3 (herk.)	22,2	-0,40	-0,50	-0,38	
27	LwK 3.3 (herk.)	22,8	0,20	0,25	0,19	
28	LwK 3.3 (herk.)	22,1	-0,50	-0,63	-0,48	
29	LwK 3.3 (herk.)	22,7	0,10	0,13	0,10	
30	LwK 3.3 (herk.)	22,8	0,20	0,25	0,19	
31	LwK 3.3 (herk.)	22,8	0,20	0,25	0,19	
32	LwK 3.3 (herk.)	23,0	0,40	0,50	0,38	
33	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
34	LwK 3.3 (herk.)	23,8	1,20	1,50	1,14	
35	LwK 3.3 (herk.)	22,4	-0,20	-0,25	-0,19	
38	LwK 3.3 (herk.)	23,0	0,40	0,50	0,38	
39	LwK 3.3 (herk.)	23,0	0,40	0,50	0,38	
40	LwK 3.3 (herk.)	25,6	3,00	3,75	2,86	
41	LwK 3.3 (herk.)	22,8	0,20	0,25	0,19	
43	LwK 3.3 (herk.)	23,0	0,40	0,50	0,38	
44	LwK 3.2	21,6	-1,00	-1,25	-0,95	
45	LwK 3.3 (herk.)	22,0	-0,60	-0,75	-0,57	
46	LwK 3.3 (herk.)	22,3	-0,30	-0,38	-0,29	
47	LwK 3.3 (herk.)	22,1	-0,55	-0,69	-0,52	
48	LwK 3.2	22,9	0,30	0,38	0,29	
49	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
50	LwK 3.2	22,3	-0,30	-0,38	-0,29	
51	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
52	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
53	LwK 3.3 (herk.)	22,3	-0,30	-0,38	-0,29	
54	LwK 3.3 (herk.)	21,8	-0,80	-1,00	-0,76	
55	LwK 3.3 (herk.)	22,4	-0,20	-0,25	-0,19	
56	LwK 3.3 (herk.)	23,0	0,40	0,50	0,38	
57	LwK 3.3 (herk.)	22,3	-0,30	-0,38	-0,29	
58	LwK 3.3 (herk.)	22,1	-0,50	-0,63	-0,48	
59	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
60	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
61	LwK 3.3 (herk.)	22,7	0,10	0,13	0,10	
62	LwK 3.3 (herk.)	22,2	-0,38	-0,48	-0,36	
63	LwK 3.3 (herk.)	21,7	-0,90	-1,13	-0,86	
64	LwK 3.3 (herk.)	22,6	0,00	0,00	0,00	
65	LwK 3.3 (herk.)	23,4	0,80	1,00	0,76	
66	LwK 3.3 (herk.)	22,2	-0,40	-0,50	-0,38	
67	LwK 3.3 (herk.)	21,6	-1,00	-1,25	-0,95	
68	LwK 3.3 (herk.)	22,3	-0,30	-0,38	-0,29	
69	LwK 3.3 (herk.)	22,5	-0,10	-0,13	-0,10	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
201	herk./FTIR 1	22,7	0,10	0,13	0,10	
216	FTIR Basis 2	23,6	1,00	1,25	0,95	
220	FTIR Basis 2	22,1	-0,50	-0,63	-0,48	
236	FTIR Basis 1	24,5	1,90	2,38	1,81	
237	herk./FTIR 1	23,3	0,70	0,88	0,67	
239	FTIR Basis 2	22,6	0,00	0,00	0,00	
257	FTIR Basis 2	21,7	-0,90	-1,13	-0,86	
265	herk./FTIR 1	23,3	0,70	0,88	0,67	

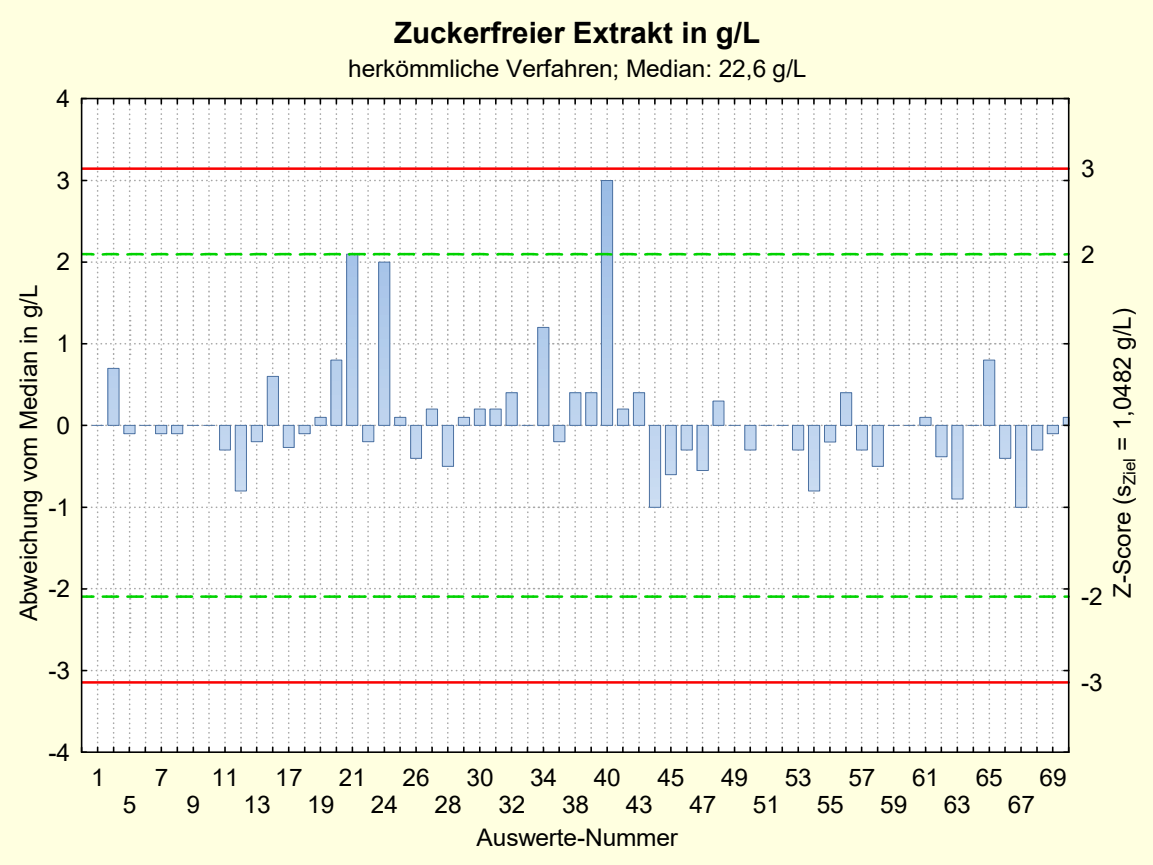
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet.

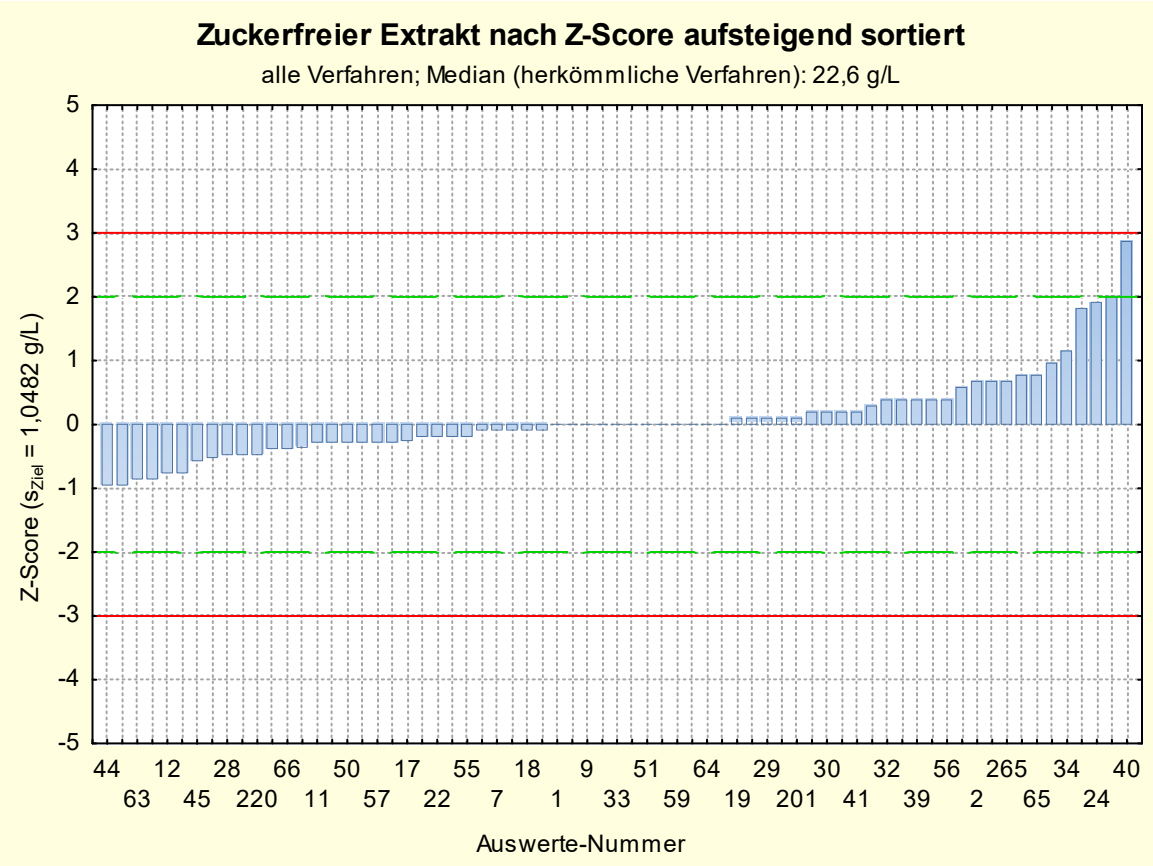
6.6.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Zuckerfreien Extrakt [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	61
Minimalwert	21,6
Mittelwert	22,66
Median	22,60
Maximalwert	25,6
Standardabweichung (s_L)	0,688
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,088
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,800
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	1,048
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,86
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,66
Quotient (u_M/s_H)	0,11
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,08

6.6.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 3.2	Berechnung nach Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	4	22,29	0,581
LwK 3.3	Berechnung nach Tabarie (Basis: Dichte, Alkohol und Zucker nach der jeweils angegebenen herk. Methode)	57	22,59	0,439
	herkömmliche Verfahren	61	22,58	0,445
herk./FTIR 1	Berechnung nach Tabarie (Basis: Dichte nach LwK 8.1 bis 8.4; FTIR-Alkohol; FTIR-Zucker)	3	23,10	0,386
FTIR Basis 1	FTIR gemessener Gesamtextrakt - FTIR-Zucker	1	24,50	
FTIR Basis 2	Berechnung nach Tabarie (Basis: FTIR-Dichte; FTIR-Alkohol; FTIR-Zucker)	4	22,44	0,807


Zuckerfreier Extrakt in g/L
herkömmliche Verfahren; Median: 22,6 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (s_{Ziel} = 1,0482 g/L)
Auswerte-Nummer


Zuckerfreier Extrakt nach Z-Score aufsteigend sortiert
alle Verfahren; Median (herkömmliche Verfahren): 22,6 g/L
Z-Score (s_{Ziel} = 1,0482 g/L)
Auswerte-Nummer

6.7 Vergärbare Zucker [g/L]

6.7.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Enzymatik und HPLC

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 4.5	18,85	-0,150	-0,22	-0,27	
2	LwK 4.5	18,85	-0,150	-0,22	-0,27	
5	LwK 4.5	18,67	-0,333	-0,48	-0,60	
6	LwK 4.7	18,75	-0,250	-0,36	-0,45	
7	LwK 4.5	18,64	-0,360	-0,52	-0,64	
8	LwK 4.5	19,23	0,230	0,33	0,41	
9	LwK 4.5	19,18	0,180	0,26	0,32	
10	LwK 4.5	19,10	0,100	0,14	0,18	
11	LwK 4.5	19,00	0,000	0,00	0,00	
12	LwK 4.7	19,32	0,320	0,46	0,57	
13	LwK 4.5	19,00	0,000	0,00	0,00	
15	LwK 4.4	20,85	1,850	2,68	3,31	
16	LwK 4.5	18,90	-0,100	-0,14	-0,18	
17	LwK 4.4	20,47	1,470	2,13	2,63	
18	LwK 4.7	18,72	-0,280	-0,41	-0,50	
19	LwK 4.5	19,04	0,040	0,06	0,07	
20	LwK 4.5	18,40	-0,600	-0,87	-1,07	
21	LwK 4.5	18,70	-0,300	-0,43	-0,54	
22	LwK 4.5	19,00	0,000	0,00	0,00	
23	LwK 4.5	19,10	0,100	0,14	0,18	
24	LwK 4.5	17,60	-1,400	-2,03	-2,51	
25	LwK 4.7	19,30	0,300	0,43	0,54	
26	LwK 4.4	19,20	0,200	0,29	0,36	
27	LwK 4.5	18,63	-0,370	-0,54	-0,66	
28	LwK 4.5	19,72	0,720	1,04	1,29	
29	LwK 4.5	19,02	0,020	0,03	0,04	
30	LwK 4.7	19,05	0,050	0,07	0,09	
31	LwK 4.7	19,20	0,200	0,29	0,36	
32	LwK 4.7	18,75	-0,250	-0,36	-0,45	
33	LwK 4.5	18,72	-0,280	-0,41	-0,50	
34	LwK 4.7	18,50	-0,500	-0,72	-0,90	
35	LwK 4.5	19,10	0,100	0,14	0,18	
38	LwK 4.7	18,60	-0,400	-0,58	-0,72	
39	LwK 4.7	18,85	-0,150	-0,22	-0,27	
40	LwK 4.7	16,90	-2,100	-3,04	-3,76	
41	LwK 4.7	18,70	-0,300	-0,43	-0,54	
42	LwK 4.5	18,72	-0,280	-0,41	-0,50	
43	LwK 4.5	18,95	-0,050	-0,07	-0,09	
44	LwK 4.4	19,50	0,500	0,72	0,90	
45	LwK 4.5	19,20	0,200	0,29	0,36	
46	LwK 4.4	19,60	0,600	0,87	1,07	
47	LwK 4.5	19,35	0,350	0,51	0,63	
48	LwK 4.5	18,88	-0,120	-0,17	-0,21	
49	LwK 4.4	18,60	-0,400	-0,58	-0,72	
50	LwK 4.5	19,36	0,360	0,52	0,64	
51	LwK 4.7	18,60	-0,400	-0,58	-0,72	
52	LwK 4.5	19,20	0,200	0,29	0,36	
53	LwK 4.5	19,22	0,220	0,32	0,39	
54	LwK 4.4	20,00	1,000	1,45	1,79	
55	LwK 4.5	19,09	0,090	0,13	0,16	
56	LwK 4.5	18,70	-0,300	-0,43	-0,54	
57	LwK 4.5	18,94	-0,060	-0,09	-0,11	
58	LwK 4.4	19,60	0,600	0,87	1,07	
59	LwK 4.4	18,40	-0,600	-0,87	-1,07	
60	LwK 4.5	19,00	0,000	0,00	0,00	
61	LwK 4.5	18,84	-0,160	-0,23	-0,29	
62	LwK 4.4	18,60	-0,400	-0,58	-0,72	
63	LwK 4.4	19,80	0,800	1,16	1,43	
64	LwK 4.7	19,19	0,188	0,27	0,34	
65	LwK 4.4	18,60	-0,400	-0,58	-0,72	
66	LwK 4.4	20,10	1,100	1,59	1,97	
67	LwK 4.5	19,36	0,360	0,52	0,64	
68	LwK 4.5	19,20	0,200	0,29	0,36	

Fortsetzung Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Enzymatik und HPLC

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
69	LwK 4.7	19,10	0,100	0,14	0,18	
201	LwK 4.8	18,75	-0,250	-0,36	-0,43	
202	LwK 4.8	19,53	0,530	0,77	0,91	
203	LwK 4.8	17,66	-1,340	-1,94	-2,29	
204	LwK 4.8	19,60	0,600	0,87	1,03	
207	LwK 4.8	18,20	-0,800	-1,16	-1,37	
208	LwK 4.8	18,50	-0,500	-0,72	-0,86	
210	LwK 4.8	20,02	1,020	1,48	1,75	
213	LwK 4.8	19,50	0,500	0,72	0,86	
214	LwK 4.8	19,50	0,500	0,72	0,86	
215	LwK 4.8	19,90	0,900	1,30	1,54	
216	LwK 4.8	18,20	-0,800	-1,16	-1,37	
219	LwK 4.8	19,20	0,200	0,29	0,34	
220	LwK 4.8	18,70	-0,300	-0,43	-0,51	
221	LwK 4.8	18,96	-0,040	-0,06	-0,07	
229	LwK 4.8	18,87	-0,130	-0,19	-0,22	
233	LwK 4.8	18,52	-0,480	-0,70	-0,82	
234	LwK 4.8	18,90	-0,100	-0,14	-0,17	
236	LwK 4.8	18,50	-0,500	-0,72	-0,86	
237	LwK 4.8	18,20	-0,800	-1,16	-1,37	
239	LwK 4.8	19,10	0,100	0,14	0,17	
245	LwK 4.8	17,90	-1,100	-1,59	-1,88	
249	LwK 4.8	18,00	-1,000	-1,45	-1,71	
250	LwK 4.8	17,51	-1,490	-2,16	-2,55	
254	LwK 4.8	18,30	-0,700	-1,01	-1,20	
256	LwK 4.8	19,20	0,200	0,29	0,34	
257	LwK 4.8	19,90	0,900	1,30	1,54	
265	LwK 4.8	19,00	0,000	0,00	0,00	
266	LwK 4.8	19,80	0,800	1,16	1,37	
270	LwK 4.8	16,73	-2,270	-3,29	-3,89	

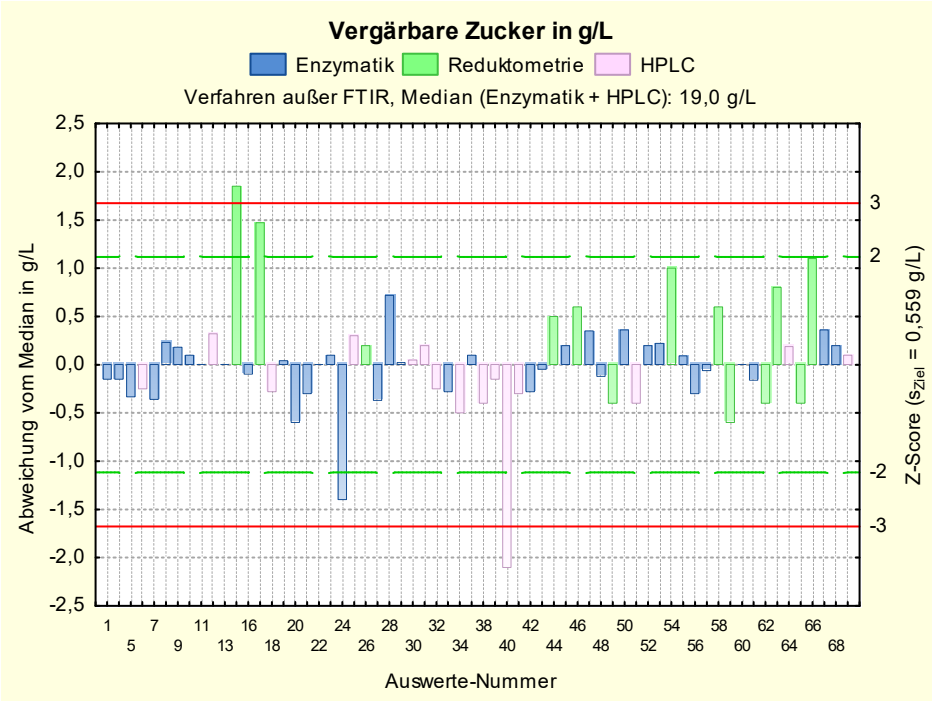
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.

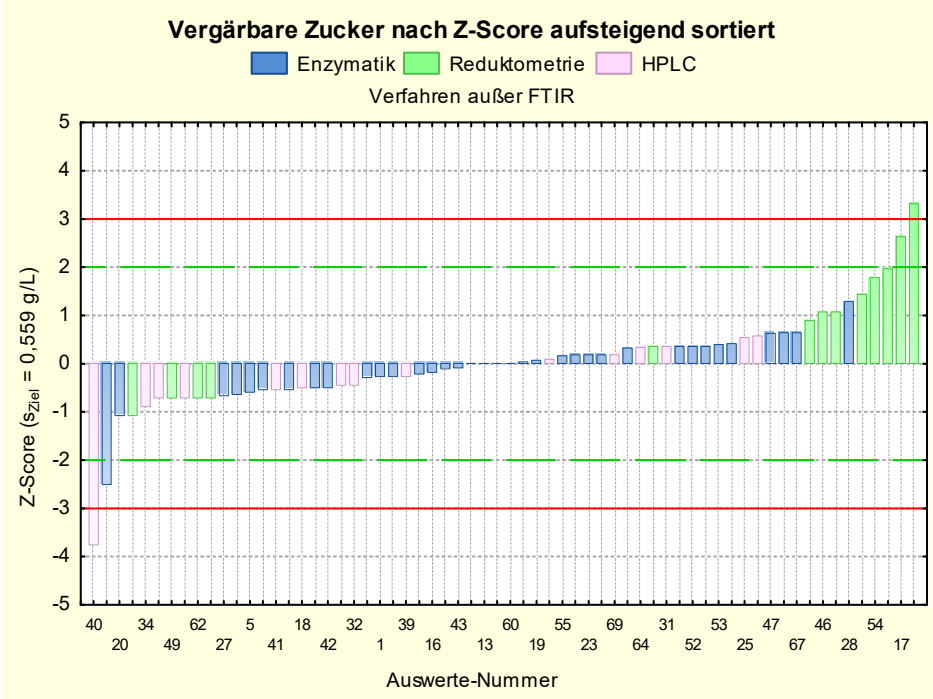
6.7.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vergärbare Zucker [g/L] nur enzymatische + HPLC-Verfahren	alle Daten
Gültige Werte	51
Minimalwert	16,90
Mittelwert	18,902
Median	19,000
Maximalwert	19,72
Standardabweichung (s_L)	0,434
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,061
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,690
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,559
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,584
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,63
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,78
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,74
Quotient (u_M/s_H)	0,09
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,11
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,10

6.7.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 4.4	Schnellmethode nach Dr. Rebelein	13	19,49	0,854
LwK 4.5	Enzymatische Methode; OIV-MA-AS311-02	36	18,98	0,270
LwK 4.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	15	18,86	0,347
	enzymatische und HPLC-Verfahren	51	18,95	0,296
LwK 4.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29	18,81	0,828





6.8 Glucose [g/L]

6.8.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
5	enzymat. autom.	8,86	-0,138	-0,38	-0,48	
6	HPLC	8,90	-0,100	-0,27	-0,35	
7	enzymat. autom.	8,86	-0,142	-0,39	-0,49	
8	enzymat. autom.	9,13	0,130	0,36	0,45	
9	enzymat. autom.	9,05	0,050	0,14	0,17	
10	enzymat. autom.	8,90	-0,100	-0,27	-0,35	
11	enzymat. autom.	8,90	-0,100	-0,27	-0,35	
12	HPLC	9,03	0,030	0,08	0,10	
13	enzymat. autom.	9,00	0,000	0,00	0,00	
16	enzymat. autom.	9,27	0,270	0,74	0,94	
18	HPLC	8,77	-0,230	-0,63	-0,80	
19	enzymat. autom.	10,03	1,030	2,82	3,59	
20	enzymat. autom.	9,20	0,200	0,55	0,70	
21	enzymat. autom.	8,88	-0,120	-0,33	-0,42	
22	enzymat. autom.	9,00	0,000	0,00	0,00	
25	HPLC	9,00	0,000	0,00	0,00	
27	enzymat. autom.	8,87	-0,130	-0,36	-0,45	
28	enzymat. autom.	9,17	0,170	0,46	0,59	
29	enzymat. autom.	9,10	0,100	0,27	0,35	
30	HPLC	8,90	-0,100	-0,27	-0,35	
31	HPLC	9,03	0,030	0,08	0,10	
32	HPLC	8,74	-0,260	-0,71	-0,91	
33	enzymat. autom.	8,92	-0,080	-0,22	-0,28	
34	HPLC	10,26	1,260	3,44	4,39	
35	enzymat. autom.	9,00	0,000	0,00	0,00	
38	HPLC	8,83	-0,170	-0,46	-0,59	
39	HPLC	8,82	-0,180	-0,49	-0,63	
40	HPLC	8,13	-0,870	-2,38	-3,03	
41	HPLC	9,80	0,800	2,19	2,79	
42	enzymat. autom.	8,80	-0,199	-0,54	-0,69	
43	enzymat. autom.	9,09	0,090	0,25	0,31	
45	enzymat. autom.	9,34	0,340	0,93	1,18	
50	enzymat. autom.	8,86	-0,140	-0,38	-0,49	
51	HPLC	8,70	-0,300	-0,82	-1,04	
52	enzymat. autom.	8,98	-0,020	-0,05	-0,07	
53	enzymat. autom.	9,00	0,000	0,00	0,00	
55	enzymat. autom.	9,06	0,060	0,16	0,21	
56	enzymat. autom.	9,11	0,110	0,30	0,38	
57	enzymat. autom.	9,01	0,010	0,03	0,03	
60	enzymat. autom.	9,00	0,000	0,00	0,00	
61	enzymat. autom.	8,78	-0,220	-0,60	-0,77	
64	HPLC	9,04	0,041	0,11	0,14	
68	enzymat. autom.	9,12	0,120	0,33	0,42	
69	HPLC	9,05	0,049	0,13	0,17	
125	NMR	9,25	0,252	0,69	0,88	
202	FTIR	9,05	0,050	0,14	0,12	
204	FTIR	10,30	1,300	3,55	3,19	
207	FTIR	8,60	-0,400	-1,09	-0,98	
208	FTIR	8,94	-0,060	-0,16	-0,15	
210	FTIR	9,83	0,830	2,27	2,03	
213	FTIR	10,10	1,100	3,01	2,70	
214	FTIR	9,50	0,500	1,37	1,23	
215	FTIR	8,70	-0,300	-0,82	-0,74	
216	FTIR	8,95	-0,050	-0,14	-0,12	
219	FTIR	9,00	0,000	0,00	0,00	
220	FTIR	10,10	1,100	3,01	2,70	
221	FTIR	9,17	0,170	0,46	0,42	
229	FTIR	8,94	-0,060	-0,16	-0,15	
233	FTIR	8,72	-0,280	-0,77	-0,69	
234	FTIR	10,70	1,700	4,65	4,17	
236	FTIR	9,50	0,500	1,37	1,23	
237	FTIR	9,10	0,100	0,27	0,25	
239	FTIR	8,10	-0,900	-2,46	-2,21	
245	FTIR	9,30	0,300	0,82	0,74	
249	FTIR	8,70	-0,300	-0,82	-0,74	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
250	FTIR	8,80	-0,200	-0,55	-0,49	
254	FTIR	9,50	0,500	1,37	1,23	
256	FTIR	9,02	0,020	0,05	0,05	
257	FTIR	9,80	0,800	2,19	1,96	
265	FTIR	9,20	0,200	0,55	0,49	
266	FTIR	8,90	-0,100	-0,27	-0,25	
270	FTIR	7,60	-1,400	-3,83	-3,43	

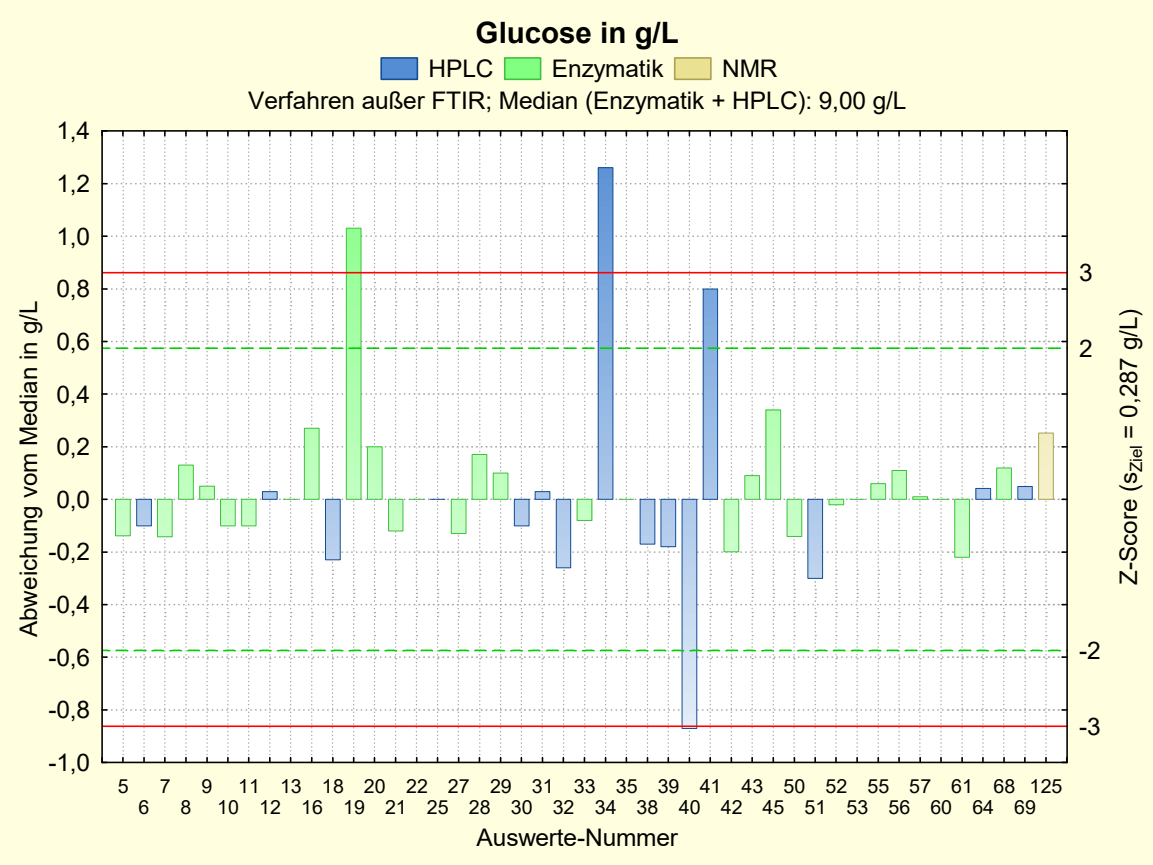
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 202 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.

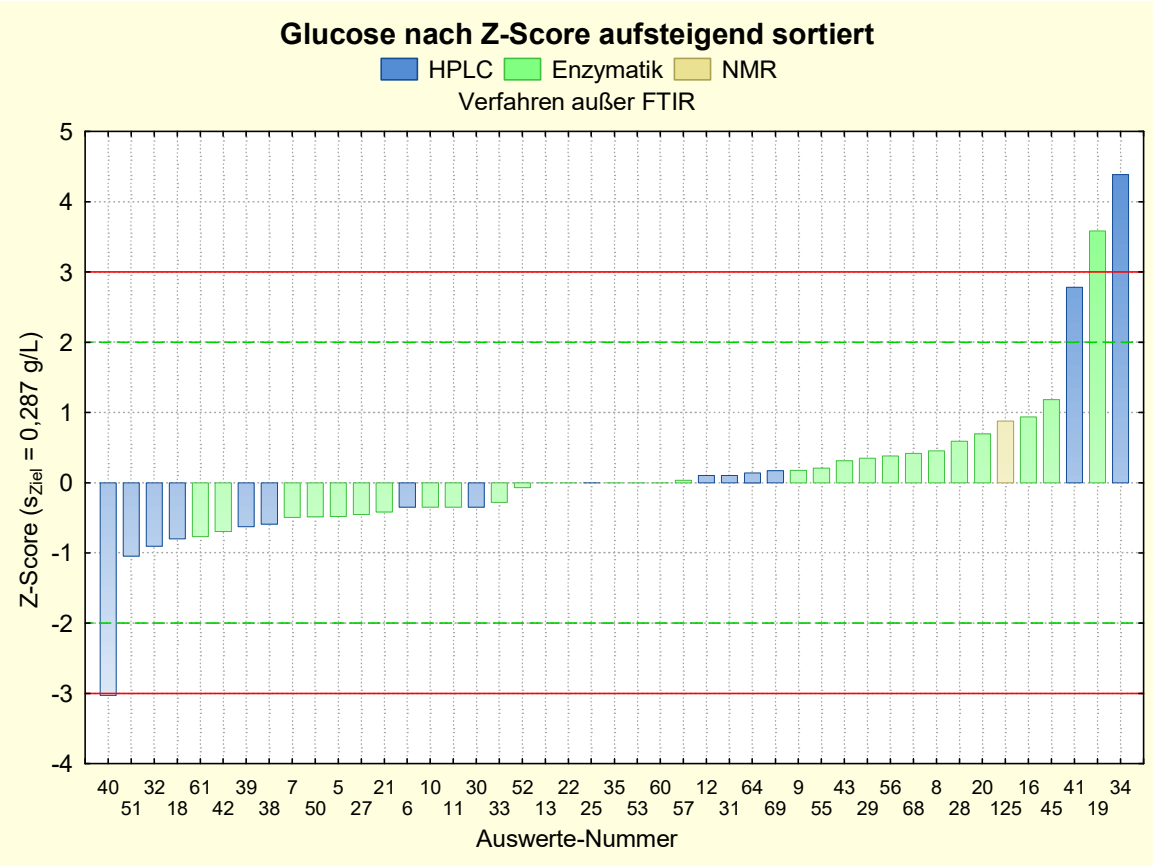
6.8.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glucose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	44
Minimalwert	8,13
Mittelwert	9,029
Median	9,000
Maximalwert	10,26
Standardabweichung (s_L)	0,335
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,051
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,366
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,287
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,408
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,92
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,17
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,82
Quotient (u_M/s_H)	0,14
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,18
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,12

6.8.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	15	8,927	0,213
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiert	29	9,013	0,154
	herkömmliche Verfahren	44	8,988	0,172
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27	9,191	0,615
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	9,252	


Glucose in g/L
HPLC
Enzymatik
NMR
Verfahren außer FTIR; Median (Enzymatik + HPLC): 9,00 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (s_{Ziel} = 0,287 g/L)
Auswerte-Nummer


Glucose nach Z-Score aufsteigend sortiert
HPLC
Enzymatik
NMR
Verfahren außer FTIR
Z-Score (s_{Ziel} = 0,287 g/L)
Auswerte-Nummer

6.9 Fructose [g/L]

6.9.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
5	enzymat. autom.	9,81	-0,195	-0,49	-0,62	
6	HPLC	9,80	-0,200	-0,50	-0,64	
7	enzymat. autom.	9,78	-0,220	-0,55	-0,70	
8	enzymat. autom.	10,10	0,100	0,25	0,32	
9	enzymat. autom.	10,13	0,130	0,33	0,41	
10	enzymat. autom.	10,16	0,160	0,40	0,51	
11	enzymat. autom.	10,10	0,100	0,25	0,32	
12	HPLC	10,29	0,290	0,72	0,92	
13	enzymat. autom.	10,05	0,050	0,13	0,16	
16	enzymat. autom.	9,57	-0,430	-1,07	-1,37	
18	HPLC	9,95	-0,050	-0,13	-0,16	
19	enzymat. autom.	9,01	-0,990	-2,48	-3,15	
20	enzymat. autom.	9,20	-0,800	-2,00	-2,55	
21	enzymat. autom.	9,77	-0,230	-0,58	-0,73	
22	enzymat. autom.	10,00	0,000	0,00	0,00	
25	HPLC	10,30	0,300	0,75	0,95	
27	enzymat. autom.	9,74	-0,260	-0,65	-0,83	
28	enzymat. autom.	10,55	0,550	1,38	1,75	
29	enzymat. autom.	9,92	-0,080	-0,20	-0,25	
30	HPLC	10,10	0,100	0,25	0,32	
31	HPLC	10,16	0,160	0,40	0,51	
32	HPLC	10,01	0,010	0,02	0,03	
33	enzymat. autom.	9,80	-0,200	-0,50	-0,64	
34	HPLC	8,24	-1,760	-4,40	-5,60	(**)
35	enzymat. autom.	10,10	0,100	0,25	0,32	
38	HPLC	9,75	-0,250	-0,63	-0,80	
39	HPLC	10,03	0,030	0,07	0,10	
40	HPLC	8,78	-1,220	-3,05	-3,88	
41	HPLC	8,90	-1,100	-2,75	-3,50	
42	enzymat. autom.	9,75	-0,247	-0,62	-0,79	
43	enzymat. autom.	9,86	-0,140	-0,35	-0,45	
45	enzymat. autom.	9,85	-0,150	-0,38	-0,48	
50	enzymat. autom.	10,39	0,387	0,97	1,23	
51	HPLC	9,90	-0,100	-0,25	-0,32	
52	enzymat. autom.	10,22	0,220	0,55	0,70	
53	enzymat. autom.	10,22	0,220	0,55	0,70	
55	enzymat. autom.	10,03	0,030	0,07	0,10	
56	enzymat. autom.	9,58	-0,420	-1,05	-1,34	
57	enzymat. autom.	9,93	-0,070	-0,18	-0,22	
60	enzymat. autom.	10,00	0,000	0,00	0,00	
61	enzymat. autom.	10,06	0,060	0,15	0,19	
64	HPLC	10,15	0,147	0,37	0,47	
68	enzymat. autom.	10,03	0,032	0,08	0,10	
69	HPLC	10,09	0,091	0,23	0,29	
125	NMR	10,16	0,156	0,39	0,50	
202	FTIR	8,50	-1,500	-3,75	-4,55	
204	FTIR	7,90	-2,100	-5,25	-6,36	(**)
207	FTIR	9,60	-0,400	-1,00	-1,21	
208	FTIR	9,56	-0,440	-1,10	-1,33	
210	FTIR	10,19	0,190	0,47	0,58	
213	FTIR	9,46	-0,540	-1,35	-1,64	
214	FTIR	10,00	0,000	0,00	0,00	
215	FTIR	9,50	-0,500	-1,25	-1,52	
216	FTIR	9,24	-0,760	-1,90	-2,30	
219	FTIR	9,90	-0,100	-0,25	-0,30	
220	FTIR	8,60	-1,400	-3,50	-4,24	
221	FTIR	9,79	-0,210	-0,53	-0,64	
229	FTIR	9,88	-0,120	-0,30	-0,36	
233	FTIR	9,80	-0,200	-0,50	-0,61	
234	FTIR	9,80	-0,200	-0,50	-0,61	
236	FTIR	9,00	-1,000	-2,50	-3,03	
237	FTIR	9,10	-0,900	-2,25	-2,73	
239	FTIR	9,20	-0,800	-2,00	-2,42	
245	FTIR	9,50	-0,500	-1,25	-1,52	
249	FTIR	9,30	-0,700	-1,75	-2,12	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
250	FTIR	8,67	-1,330	-3,33	-4,03	
254	FTIR	9,60	-0,400	-1,00	-1,21	
256	FTIR	10,18	0,180	0,45	0,55	
257	FTIR	9,60	-0,400	-1,00	-1,21	
265	FTIR	9,80	-0,200	-0,50	-0,61	
266	FTIR	9,10	-0,900	-2,25	-2,73	
270	FTIR	9,10	-0,900	-2,25	-2,73	

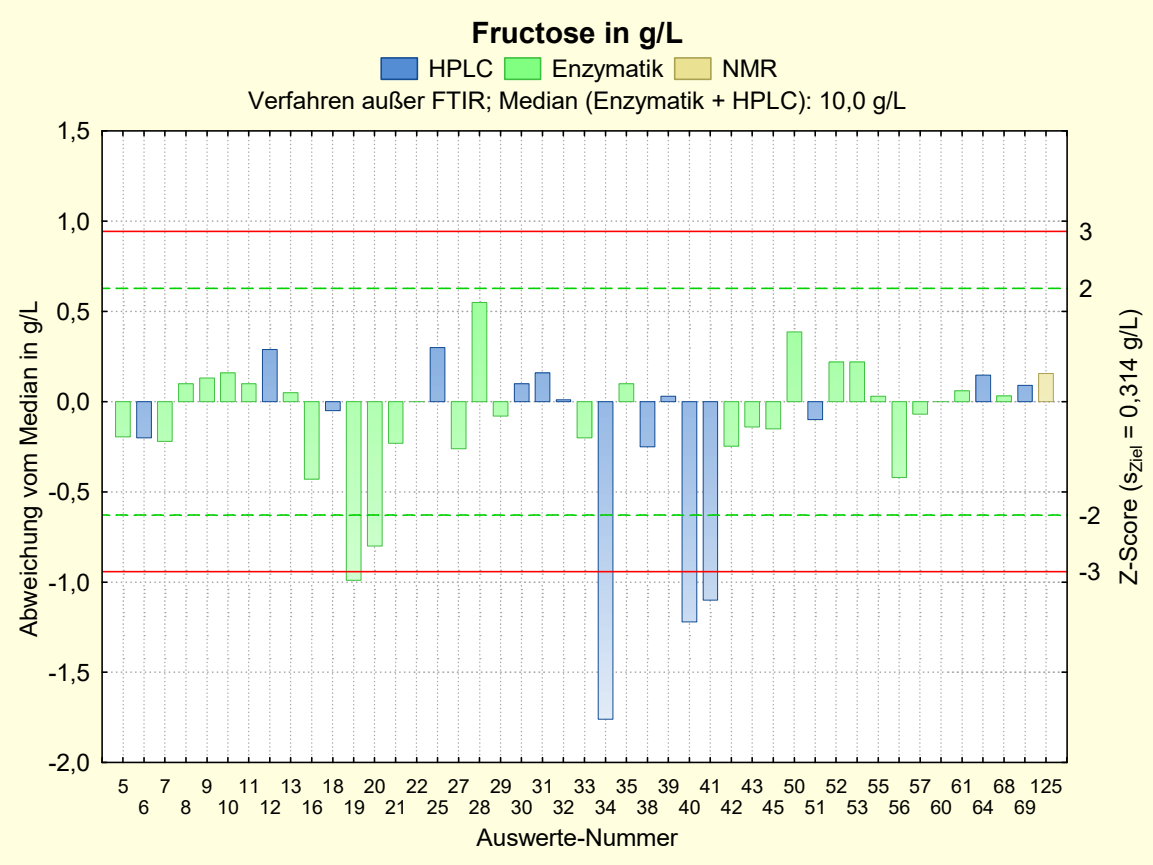
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 202 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

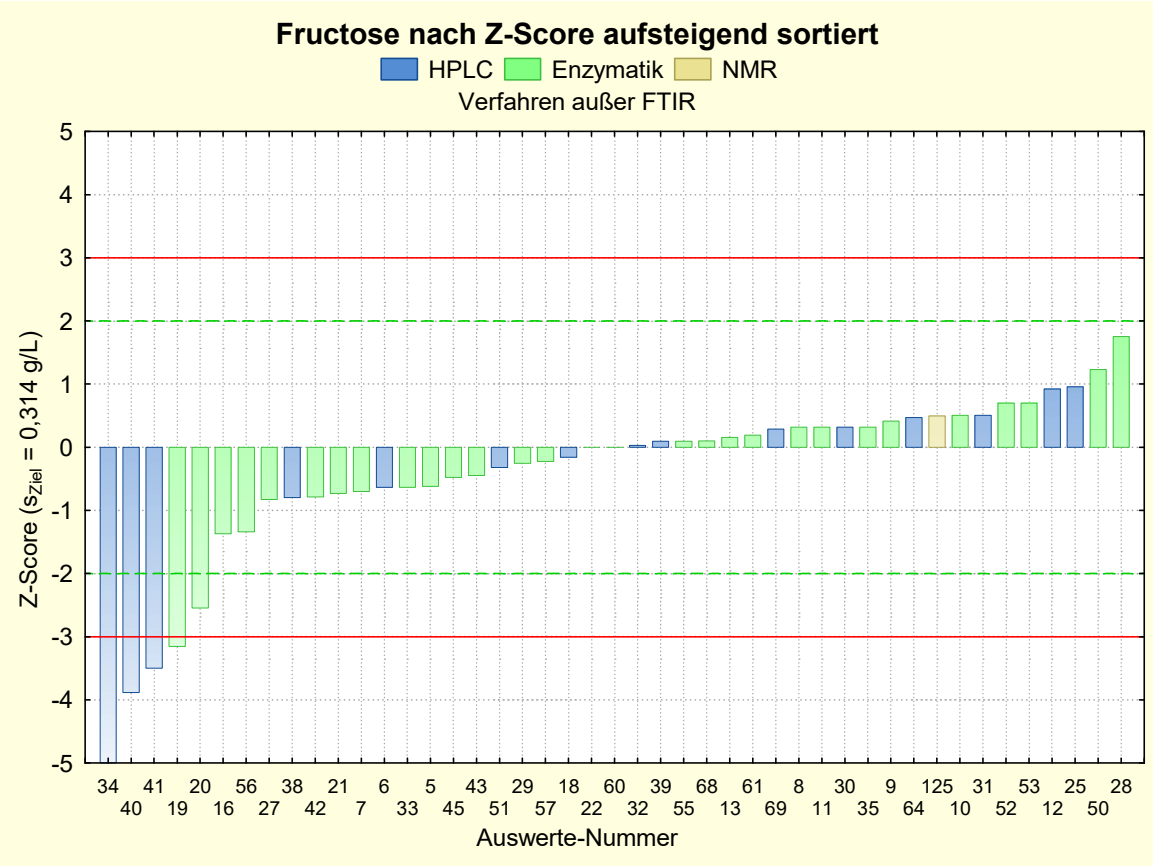
6.9.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Fructose [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	44	43
Minimalwert	8,24	8,78
Mittelwert	9,867	9,905
Median	10,000	10,000
Maximalwert	10,55	10,55
Standardabweichung (s_L)	0,441	0,366
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,066	0,056
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,400	0,400
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,314	0,314
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,330	0,330
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,10	0,92
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,40	1,17
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	1,34	1,11
Quotient (u_M/s_H)	0,17	0,14
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,21	0,18
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,20	0,17

6.9.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	15	9,907	0,367
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiert	29	9,943	0,251
	herkömmliche Verfahren	44	9,943	0,267
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27	9,438	0,521
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	10,156	


Fructose in g/L
HPLC
Enzymatik
NMR
Verfahren außer FTIR; Median (Enzymatik + HPLC): 10,0 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (s_{Ziel} = 0,314 g/L)
Auswerte-Nummer


Fructose nach Z-Score aufsteigend sortiert
HPLC
Enzymatik
NMR
Verfahren außer FTIR
Z-Score (s_{Ziel} = 0,314 g/L)
Auswerte-Nummer

6.10 Glycerin [g/L]

6.10.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
12	HPLC	5,63	0,000	0,00		
13	enzymat. autom.	5,82	0,190	0,77		
16	enzymat. autom.	4,96	-0,670	-2,73		
18	HPLC	5,26	-0,370	-1,51		
19	enzymat. autom.	5,76	0,127	0,52		
25	HPLC	5,40	-0,230	-0,94		
28	enzymat. autom.	5,67	0,040	0,16		
30	HPLC	5,70	0,070	0,29		
31	HPLC	5,50	-0,130	-0,53		
34	HPLC	5,60	-0,030	-0,12		
38	HPLC	5,49	-0,140	-0,57		
39	enzymat. autom.	5,70	0,070	0,29		
40	HPLC	5,99	0,360	1,47		
41	HPLC	5,60	-0,030	-0,12		
45	enzymat. autom.	5,77	0,140	0,57		
51	HPLC	5,46	-0,170	-0,69		
57	enzymat. autom.	5,71	0,080	0,33		
64	HPLC	5,52	-0,110	-0,45		
69	HPLC	5,72	0,092	0,37		
125	NMR	5,72	0,093	0,38		
202	FTIR	5,65	0,020	0,08	0,06	
204	FTIR	5,87	0,240	0,98	0,69	
207	FTIR	5,52	-0,110	-0,45	-0,32	
208	FTIR	5,63	0,000	0,00	0,00	
210	FTIR	5,61	-0,020	-0,08	-0,06	
213	FTIR	6,12	0,490	2,00	1,41	
214	FTIR	5,60	-0,030	-0,12	-0,09	
215	FTIR	5,60	-0,030	-0,12	-0,09	
219	FTIR	5,60	-0,030	-0,12	-0,09	
221	FTIR	6,12	0,490	2,00	1,41	
229	FTIR	5,87	0,240	0,98	0,69	
234	FTIR	6,80	1,170	4,77	3,36	
236	FTIR	6,60	0,970	3,95	2,79	
237	FTIR	5,50	-0,130	-0,53	-0,37	
239	FTIR	6,10	0,470	1,91	1,35	
245	FTIR	5,70	0,070	0,29	0,20	
250	FTIR	5,80	0,170	0,69	0,49	
254	FTIR	5,50	-0,130	-0,53	-0,37	
256	FTIR	5,83	0,200	0,81	0,57	
257	FTIR	6,42	0,790	3,22	2,27	
265	FTIR	5,90	0,270	1,10	0,78	
270	FTIR	4,60	-1,030	-4,19	-2,96	

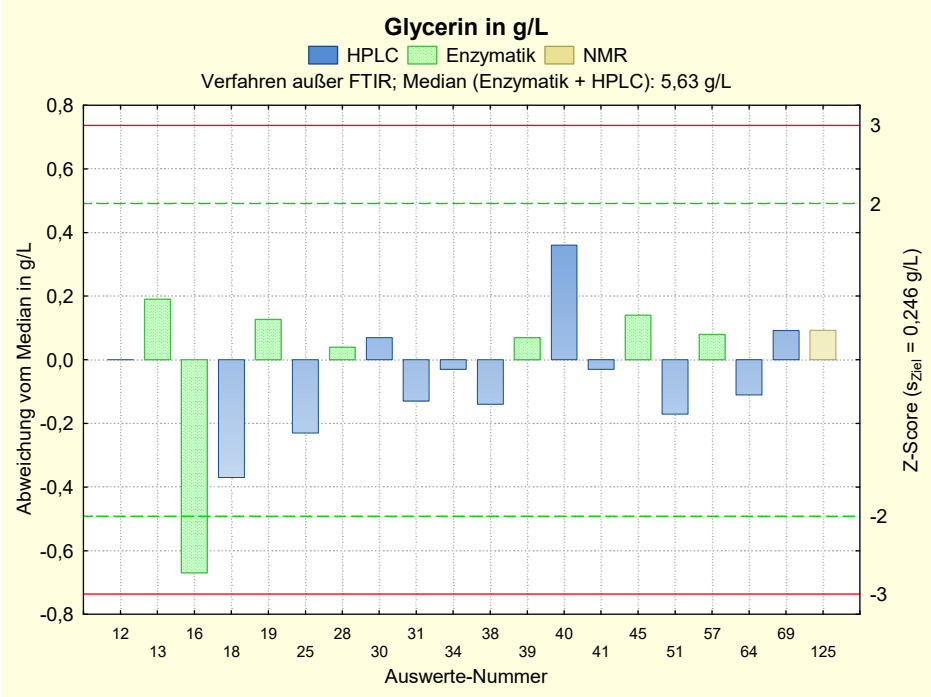
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 202 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.

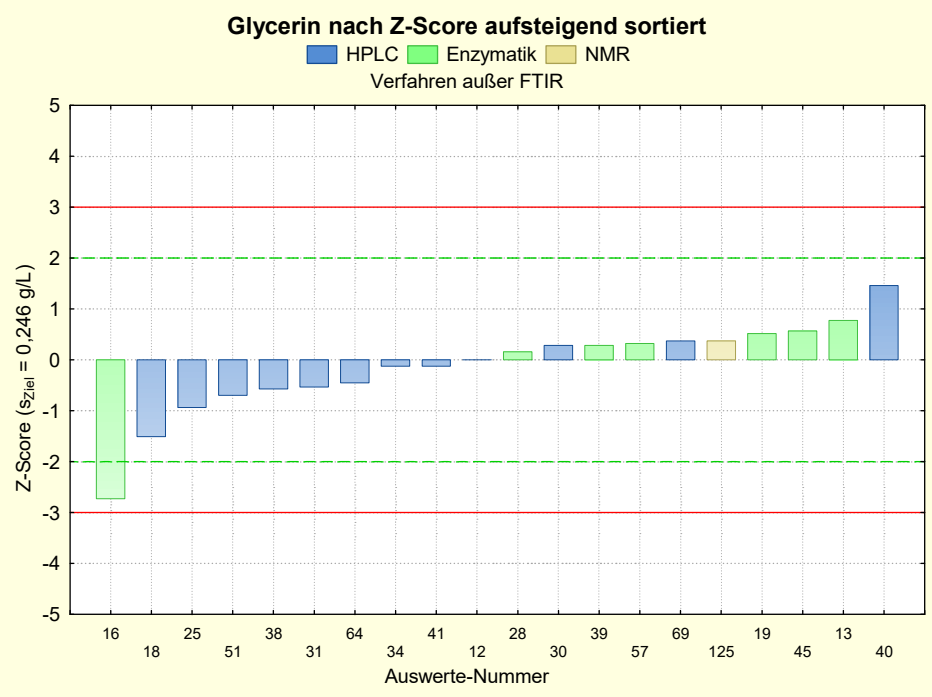
6.10.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glycerin [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	19
Minimalwert	4,96
Mittelwert	5,593
Median	5,630
Maximalwert	5,99
Standardabweichung (s_L)	0,226
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,052
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,246
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,348
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,92
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,65
Quotient (u_M/s_H)	0,21
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,15

6.10.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	12	5,562	0,157
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	7	5,716	0,083
	herkömmliche Verfahren	19	5,611	0,180
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	22	5,799	0,317
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	5,723	





6.11 pH-Wert

6.11.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	potentiometr.	3,55	0,080	1,68	
2	potentiometr.	3,35	-0,120	-2,52	
5	potentiometr.	3,48	0,010	0,21	
7	potentiometr.	3,47	0,000	0,00	
8	potentiometr.	3,50	0,030	0,63	
9	potentiometr.	3,49	0,020	0,42	
11	potentiometr.	3,50	0,030	0,63	
13	potentiometr.	3,46	-0,010	-0,21	
15	potentiometr.	3,40	-0,070	-1,47	
16	potentiometr.	3,50	0,030	0,63	
17	potentiometr.	3,40	-0,070	-1,47	
18	potentiometr.	3,47	0,000	0,00	
19	potentiometr.	3,48	0,010	0,21	
20	potentiometr.	3,49	0,020	0,42	
21	potentiometr.	3,43	-0,040	-0,84	
23	potentiometr.	3,50	0,030	0,63	
25	potentiometr.	3,43	-0,040	-0,84	
26	potentiometr.	3,46	-0,010	-0,21	
27	potentiometr.	3,45	-0,020	-0,42	
28	potentiometr.	3,47	0,000	0,00	
29	potentiometr.	3,51	0,040	0,84	
30	potentiometr.	3,53	0,060	1,26	
31	potentiometr.	3,51	0,040	0,84	
32	potentiometr.	3,58	0,110	2,31	
33	potentiometr.	3,50	0,030	0,63	
34	potentiometr.	3,40	-0,070	-1,47	
35	potentiometr.	3,49	0,020	0,42	
38	potentiometr.	3,44	-0,030	-0,63	
39	potentiometr.	3,52	0,050	1,05	
40	potentiometr.	3,54	0,070	1,47	
41	potentiometr.	3,48	0,010	0,21	
42	potentiometr.	3,47	0,000	0,00	
43	potentiometr.	3,49	0,020	0,42	
45	potentiometr.	3,54	0,070	1,47	
49	potentiometr.	3,47	0,000	0,00	
50	potentiometr.	3,45	-0,020	-0,42	
51	potentiometr.	3,40	-0,070	-1,47	
52	potentiometr.	3,46	-0,010	-0,21	
53	potentiometr.	3,43	-0,040	-0,84	
54	potentiometr.	3,44	-0,030	-0,63	
56	potentiometr.	3,40	-0,070	-1,47	
57	potentiometr.	3,48	0,014	0,29	
58	potentiometr.	3,68	0,210	4,41	
60	potentiometr.	3,47	0,000	0,00	
62	potentiometr.	3,10	-0,370	-7,77	(**)
63	potentiometr.	3,32	-0,150	-3,15	
64	potentiometr.	3,49	0,020	0,42	
66	potentiometr.	3,30	-0,170	-3,57	
67	potentiometr.	3,49	0,020	0,42	
69	potentiometr.	3,38	-0,090	-1,89	
201	FTIR	3,49	0,020	0,41	
202	FTIR	3,43	-0,040	-0,81	
203	FTIR	3,49	0,020	0,41	
204	FTIR	3,50	0,030	0,61	
207	FTIR	3,50	0,030	0,61	
208	FTIR	3,47	0,000	0,00	
210	FTIR	3,45	-0,020	-0,41	
213	FTIR	3,50	0,030	0,61	
214	FTIR	3,37	-0,100	-2,03	
215	FTIR	3,53	0,060	1,22	
219	FTIR	3,47	0,000	0,00	
220	FTIR	3,39	-0,080	-1,62	
221	FTIR	3,50	0,030	0,61	
229	FTIR	3,44	-0,030	-0,61	

Fortsetzung: Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
233	FTIR	3,40	-0,071	-1,44	
234	FTIR	3,54	0,070	1,42	
236	FTIR	3,32	-0,150	-3,04	
237	FTIR	3,35	-0,120	-2,43	
239	FTIR	3,37	-0,100	-2,03	
245	FTIR	3,50	0,030	0,61	
249	FTIR	3,45	-0,020	-0,41	
250	FTIR	3,41	-0,060	-1,22	
254	FTIR	3,38	-0,090	-1,83	
256	FTIR	3,42	-0,050	-1,01	
257	FTIR	3,48	0,010	0,20	
265	FTIR	3,38	-0,090	-1,83	
266	FTIR	3,40	-0,070	-1,42	
270	FTIR	3,42	-0,050	-1,01	

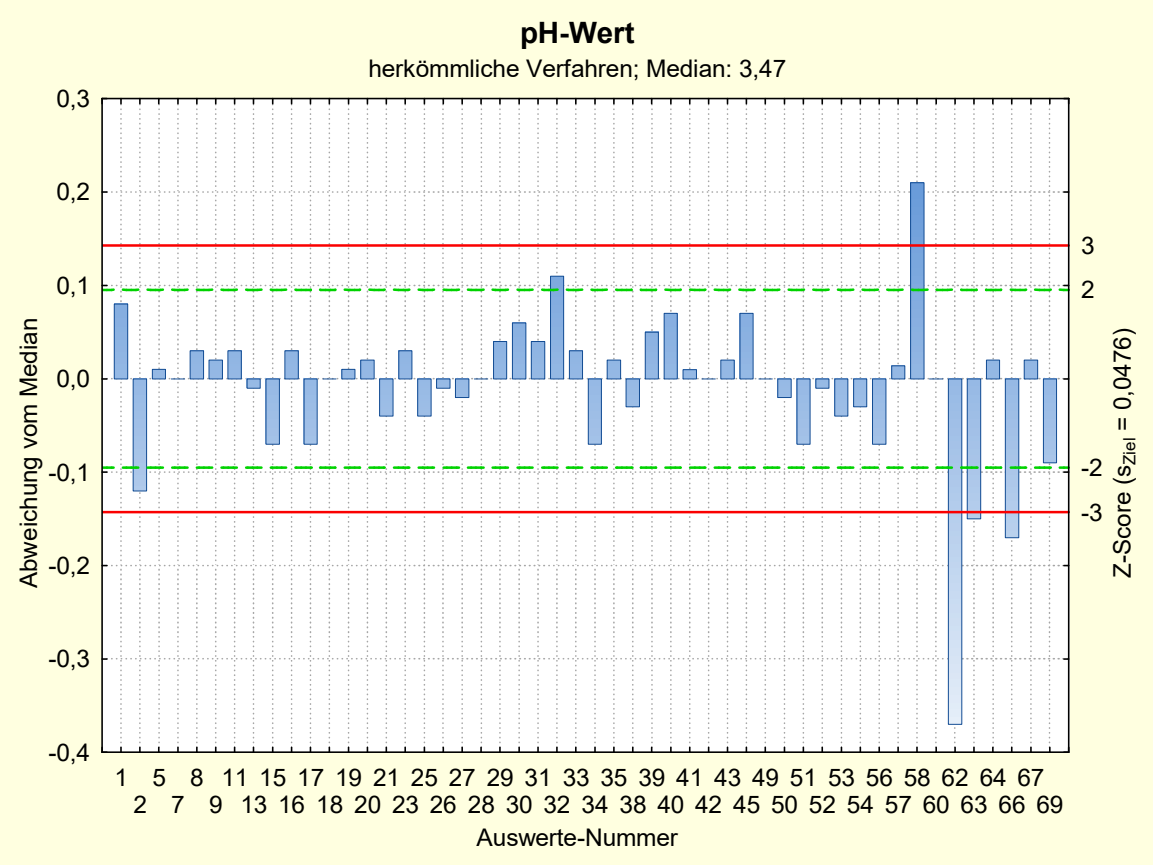
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FT'IR}$ berechnet.

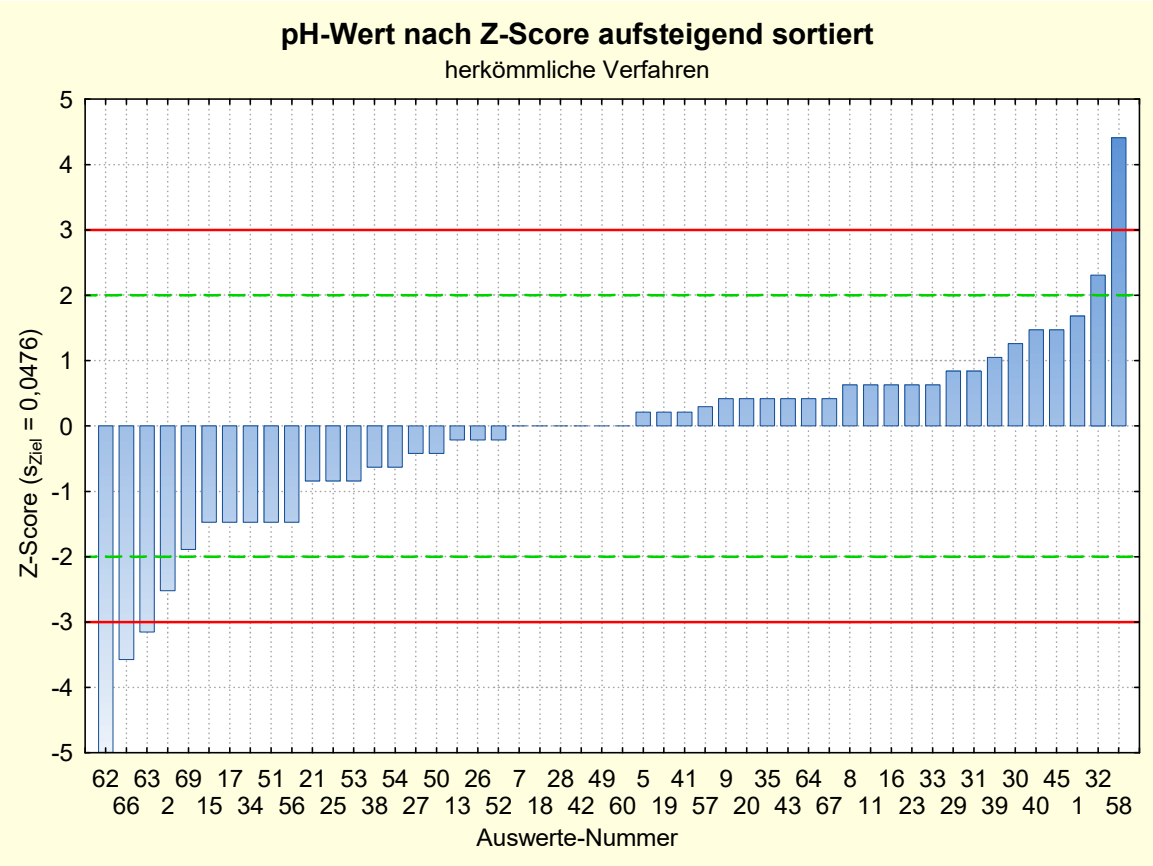
6.11.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für pH-Wert	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	50	49
Minimalwert	3,10	3,30
Mittelwert	3,461	3,468
Median	3,470	3,470
Maximalwert	3,68	3,68
Standardabweichung (s_L)	0,0818	0,0637
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,0116	0,0091
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,0476	0,0476
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,0493	0,0493
Horrat-Wert (s_L/s_H)		
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,72	1,34
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	1,66	1,29
Quotient (u_M/s_H)		
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,24	0,19
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,23	0,18

6.11.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
potentiometr.	potentiometrisch	50	3,468	0,053
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie	28	3,442	0,064
	alle Verfahren	78	3,459	0,058


pH-Wert
herkömmliche Verfahren; Median: 3,47
Abweichung vom Median
Z-Score (sZiel = 0,0476)
Auswerte-Nummer


pH-Wert nach Z-Score aufsteigend sortiert
herkömmliche Verfahren
Z-Score (sZiel = 0,0476)
Auswerte-Nummer

6.12 Gesamtsäure [g/L]

6.12.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 5.2.1	6,90	0,100	0,35	0,93	
2	LwK 5.2.1	6,65	-0,150	-0,52	-1,40	
5	LwK 5.1	6,73	-0,070	-0,24	-0,65	
6	LwK 5.1	6,70	-0,100	-0,35	-0,93	
7	LwK 5.2.1	6,77	-0,030	-0,10	-0,28	
8	LwK 5.1	6,75	-0,050	-0,17	-0,47	
9	LwK 5.2.1	6,95	0,150	0,52	1,40	
10	LwK 5.1	6,60	-0,200	-0,69	-1,87	
11	LwK 5.1	6,70	-0,100	-0,35	-0,93	
12	LwK 5.1	6,80	0,000	0,00	0,00	
13	LwK 5.1	6,75	-0,050	-0,17	-0,47	
15	LwK 5.1	7,12	0,320	1,11	2,99	
16	LwK 5.2.1	6,70	-0,100	-0,35	-0,93	
17	LwK 5.2.1	6,79	-0,010	-0,03	-0,09	
18	LwK 5.1	6,79	-0,010	-0,03	-0,09	
19	LwK 5.1	6,76	-0,040	-0,14	-0,37	
20	LwK 5.1	6,70	-0,100	-0,35	-0,93	
21	LwK 5.1	6,90	0,100	0,35	0,93	
22	LwK 5.1	7,00	0,200	0,69	1,87	
23	photom. autom.	7,07	0,270	0,94	2,52	
24	LwK 5.2.1	7,00	0,200	0,69	1,87	
25	LwK 5.1	6,60	-0,200	-0,69	-1,87	
26	LwK 5.1	7,00	0,200	0,69	1,87	
27	LwK 5.1	7,18	0,380	1,32	3,55	
28	LwK 5.2.1	6,79	-0,010	-0,03	-0,09	
29	LwK 5.2.1	6,85	0,050	0,17	0,47	
30	LwK 5.1	7,00	0,200	0,69	1,87	
31	LwK 5.2.1	6,72	-0,080	-0,28	-0,75	
32	LwK 5.1	6,80	0,000	0,00	0,00	
33	LwK 5.1	6,77	-0,030	-0,10	-0,28	
34	LwK 5.2.1	6,77	-0,030	-0,10	-0,28	
35	LwK 5.1	6,80	0,000	0,00	0,00	
38	LwK 5.2.1	6,72	-0,080	-0,28	-0,75	
39	LwK 5.1	6,82	0,020	0,07	0,19	
40	LwK 5.2.1	7,01	0,210	0,73	1,96	
41	LwK 5.1	6,80	0,000	0,00	0,00	
42	LwK 5.1	6,93	0,130	0,45	1,21	
43	LwK 5.1	6,81	0,010	0,03	0,09	
44	LwK 5.2.1	7,00	0,200	0,69	1,87	
45	LwK 5.2.1	6,86	0,060	0,21	0,56	
46	LwK 5.1	6,80	0,000	0,00	0,00	
47	LwK 5.2.1	6,95	0,150	0,52	1,40	
48	LwK 5.1	6,87	0,070	0,24	0,65	
49	LwK 5.1	7,15	0,350	1,21	3,27	
50	LwK 5.2.1	6,90	0,100	0,35	0,93	
51	LwK 5.1	6,81	0,010	0,03	0,09	
52	LwK 5.2.1	6,75	-0,050	-0,17	-0,47	
53	LwK 5.2.1	6,71	-0,090	-0,31	-0,84	
54	LwK 5.1	6,90	0,100	0,35	0,93	
55	LwK 5.1	6,75	-0,050	-0,17	-0,47	
56	LwK 5.2.1	6,95	0,150	0,52	1,40	
57	LwK 5.2.1	6,87	0,070	0,24	0,65	
58	LwK 5.2.1	6,88	0,080	0,28	0,75	
59	LwK 5.1	6,70	-0,100	-0,35	-0,93	
60	LwK 5.1	6,60	-0,200	-0,69	-1,87	
61	LwK 5.1	6,80	0,000	0,00	0,00	
62	LwK 5.1	7,30	0,500	1,73	4,67	
63	LwK 5.1	6,80	0,000	0,00	0,00	
64	LwK 5.1	6,89	0,090	0,31	0,84	
65	LwK 5.1	7,00	0,200	0,69	1,87	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
66	LwK 5.1	6,50	-0,300	-1,04	-2,80	
67	LwK 5.1	6,77	-0,030	-0,10	-0,28	
68	LwK 5.1	6,75	-0,050	-0,17	-0,47	
69	LwK 5.1	6,65	-0,146	-0,51	-1,36	
201	LwK 5.3 (FTIR)	6,80	0,000	0,00	0,00	
202	LwK 5.3 (FTIR)	6,82	0,020	0,07	0,14	
203	LwK 5.3 (FTIR)	6,83	0,030	0,10	0,21	
204	LwK 5.3 (FTIR)	7,10	0,300	1,04	2,07	
207	LwK 5.3 (FTIR)	7,09	0,290	1,01	2,00	
208	LwK 5.3 (FTIR)	6,72	-0,080	-0,28	-0,55	
210	LwK 5.3 (FTIR)	6,62	-0,180	-0,62	-1,24	
213	LwK 5.3 (FTIR)	6,70	-0,100	-0,35	-0,69	
214	LwK 5.3 (FTIR)	6,90	0,100	0,35	0,69	
215	LwK 5.3 (FTIR)	6,45	-0,350	-1,21	-2,41	
216	LwK 5.3 (FTIR)	6,71	-0,090	-0,31	-0,62	
219	LwK 5.3 (FTIR)	6,90	0,100	0,35	0,69	
220	LwK 5.3 (FTIR)	6,90	0,100	0,35	0,69	
221	LwK 5.3 (FTIR)	7,00	0,200	0,69	1,38	
229	LwK 5.3 (FTIR)	6,93	0,130	0,45	0,90	
233	LwK 5.3 (FTIR)	6,81	0,010	0,03	0,07	
234	LwK 5.3 (FTIR)	6,60	-0,200	-0,69	-1,38	
236	LwK 5.3 (FTIR)	6,80	0,000	0,00	0,00	
237	LwK 5.3 (FTIR)	7,00	0,200	0,69	1,38	
239	LwK 5.3 (FTIR)	6,60	-0,200	-0,69	-1,38	
245	LwK 5.3 (FTIR)	6,80	0,000	0,00	0,00	
249	LwK 5.3 (FTIR)	6,90	0,100	0,35	0,69	
250	LwK 5.3 (FTIR)	6,80	0,000	0,00	0,00	
254	LwK 5.3 (FTIR)	6,80	0,000	0,00	0,00	
256	LwK 5.3 (FTIR)	7,00	0,200	0,69	1,38	
257	LwK 5.3 (FTIR)	6,85	0,050	0,17	0,34	
265	LwK 5.3 (FTIR)	7,00	0,200	0,69	1,38	
266	LwK 5.3 (FTIR)	6,60	-0,200	-0,69	-1,38	
270	LwK 5.3 (FTIR)	5,98	-0,820	-2,84	-5,66	(**)

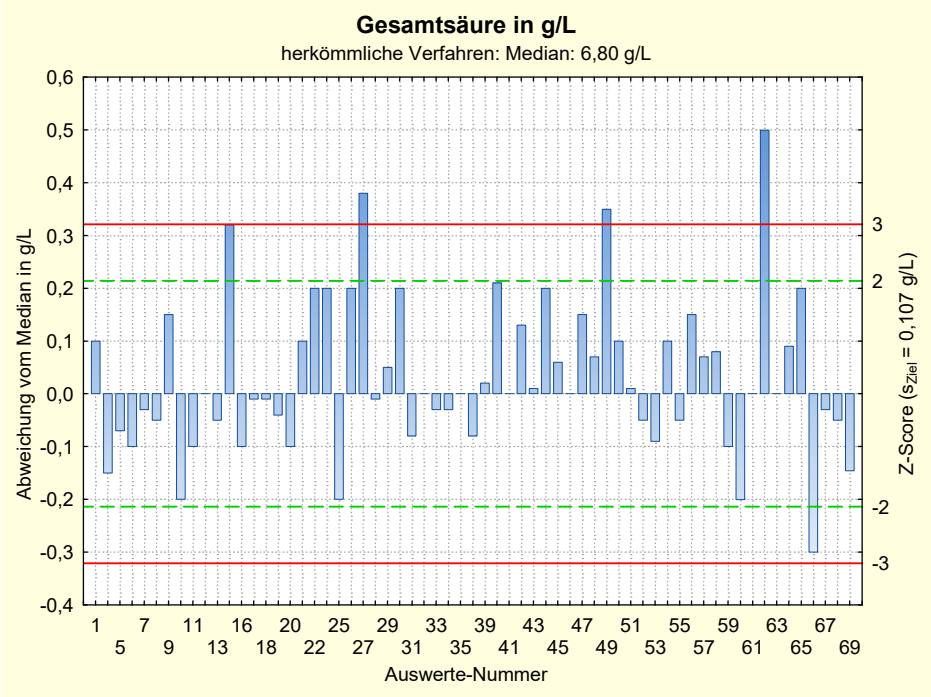
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

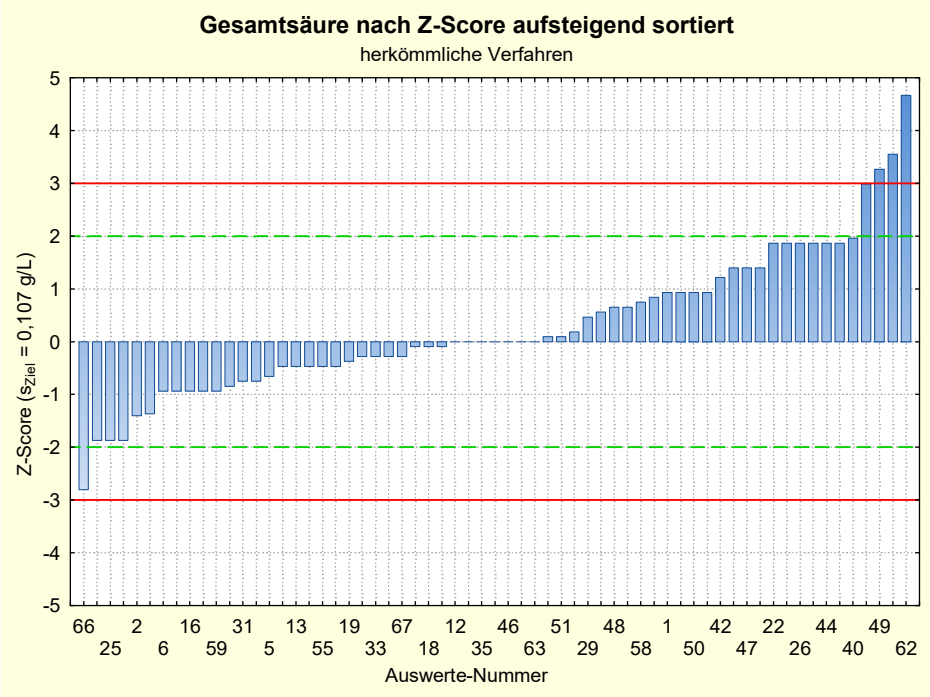
6.12.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	63
Minimalwert	6,50
Mittelwert	6,831
Median	6,800
Maximalwert	7,30
Standardabweichung (s_L)	0,147
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,019
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,288
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,107
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,145
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,51
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,38
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	1,02
Quotient (u_M/s_H)	0,06
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,17
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,13

6.12.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
LwK 5.1	Potentiometrische Bestimmung nach AVV V7	41	6,813	0,145
LwK 5.2.1	Potentiometrische Bestimmung nach OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.2	22	6,841	0,123
	herkömmliche Verfahren	63	6,823	0,134
photom. autom	photometrisch mit Bromkresolpurpur, automatisiert	1	7,070	
LwK 5.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29	6,816	0,149





6.13 Weinsäure [g/L]

6.13.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebnis-wert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
5	photometr. autom.	1,41	-0,080	-1,01		
7	photometr. autom.	1,55	0,060	0,76		
8	photometr. autom.	1,57	0,080	1,01		
9	photometr. autom.	1,53	0,040	0,50		
10	photometr. autom.	1,87	0,380	4,79		
12	HPLC	1,45	-0,040	-0,50		
13	HPLC	1,78	0,290	3,65		
16	photometr. autom.	1,13	-0,360	-4,54		
18	photometr. Hand	1,30	-0,190	-2,39		
19	photometr. autom.	1,47	-0,020	-0,25		
21	photometr. autom.	1,70	0,210	2,65		
25	HPLC	1,44	-0,050	-0,63		
27	photometr. autom.	1,47	-0,020	-0,25		
28	photometr. autom.	1,42	-0,070	-0,88		
29	photometr. autom.	1,41	-0,080	-1,01		
30	HPLC	1,22	-0,270	-3,40		
33	photometr. autom.	1,52	0,030	0,38		
34	photometr. autom.	2,00	0,510	6,43		(**)
35	photometr. autom.	1,34	-0,150	-1,89		
38	HPLC	1,49	0,000	0,00		
39	HPLC	1,58	0,090	1,13		
40	HPLC	1,63	0,140	1,76		
41	HPLC	1,60	0,110	1,39		
42	photometr. autom.	1,51	0,019	0,24		
43	photometr. autom.	1,42	-0,070	-0,88		
45	photometr. autom.	1,35	-0,140	-1,76		
50	photometr. autom.	1,54	0,050	0,63		
51	HPLC	1,56	0,070	0,88		
52	photometr. autom.	1,62	0,130	1,64		
53	photometr. autom.	1,45	-0,040	-0,50		
57	photometr. autom.	1,68	0,190	2,39		
58	photometr. Hand	1,11	-0,380	-4,79		
60	photometr. Hand	1,72	0,230	2,90		
61	photometr. autom.	1,47	-0,020	-0,25		
64	HPLC	1,60	0,110	1,39		
67	photometr. autom.	1,37	-0,120	-1,51		
68	photometr. autom.	1,35	-0,140	-1,76		
125	NMR	1,42	-0,069	-0,88		
202	FTIR	2,04	0,541	6,77	2,38	
203	FTIR	1,54	0,041	0,51	0,18	
204	FTIR	2,21	0,711	8,90	3,13	
207	FTIR	1,47	-0,029	-0,37	-0,13	
208	FTIR	1,98	0,481	6,02	2,12	
210	FTIR	1,87	0,371	4,64	1,63	
213	FTIR	1,64	0,141	1,76	0,62	
214	FTIR	1,70	0,201	2,51	0,88	
215	FTIR	2,10	0,601	7,52	2,65	
219	FTIR	1,90	0,401	5,02	1,76	
220	FTIR	1,95	0,451	5,64	1,98	
221	FTIR	1,51	0,011	0,13	0,05	
229	FTIR	1,82	0,321	4,02	1,41	
234	FTIR	2,10	0,601	7,52	2,65	
236	FTIR	2,00	0,501	6,27	2,20	
237	FTIR	2,10	0,601	7,52	2,65	
239	FTIR	1,90	0,401	5,02	1,76	
245	FTIR	1,70	0,201	2,51	0,88	
249	FTIR	2,40	0,901	11,28	3,97	
250	FTIR	1,76	0,261	3,26	1,15	
254	FTIR	1,90	0,401	5,02	1,76	
256	FTIR	1,67	0,171	2,14	0,75	
257	FTIR	2,06	0,561	7,02	2,47	
265	FTIR	1,90	0,401	5,02	1,76	
266	FTIR	1,60	0,101	1,26	0,44	
270	FTIR	1,95	0,451	5,64	1,98	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 202 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

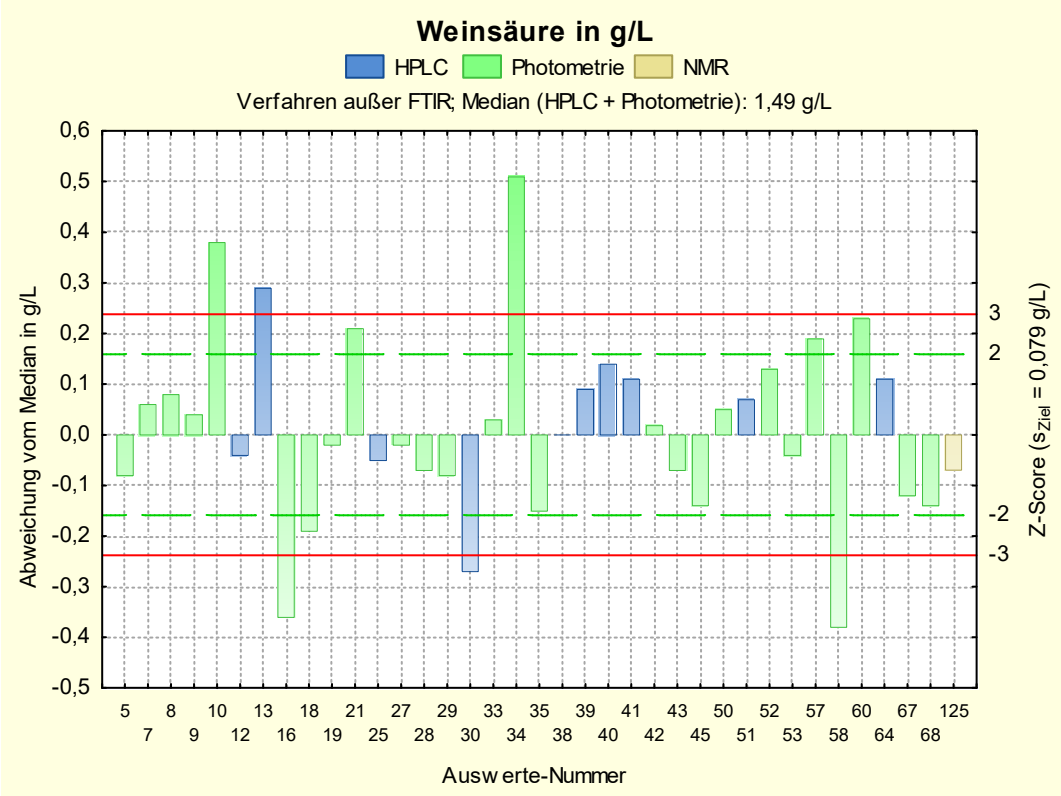
6.13.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Weinsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	36	35
Minimalwert	1,11	1,11
Mittelwert	1,504	1,490
Median	1,500	1,490
Maximalwert	2,00	1,87
Standardabweichung (s_L)	0,185	0,166
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,031	0,028
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,080	0,079
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,227	0,227
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,31	2,09
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,81	
Quotient (u_M/s_H)	0,39	0,35
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,14	

6.13.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	10	1,544	0,123
photometr. Hand	photometrisch nach Rebelein (Schnellmethode), manuell	3	1,377	0,354
photometr. autom.	photometrisch, automatisiert	23	1,494	0,142
	HPLC und photometrische Verfahren	36	1,501	0,161
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	25	1,887	0,225
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	1,421	

Die Labore L61 und L203 sind in den deskriptiven Daten und den Angaben zu den Analyseverfahren nicht berücksichtigt, da ihr Verfahren zunächst nicht erfasst war. Deshalb fehlt die Auswerte-Nummer 61 auch in der Graphik.



6.14 Gesamte Äpfelsäure [g/L]

6.14.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
12	HPLC	2,00	0,000	0,00	0,00	
13	HPLC	1,59	-0,410	-4,02	-5,97	(**)
25	HPLC	2,00	0,000	0,00	0,00	
30	HPLC	0,59	-1,410	-13,83	-20,52	(*)
34	enzymat. autom.	1,90	-0,100	-0,98	-1,46	
38	HPLC	1,95	-0,050	-0,49	-0,73	
39	HPLC	2,05	0,050	0,49	0,73	
40	HPLC	1,77	-0,230	-2,26	-3,35	
41	HPLC	2,09	0,090	0,88	1,31	
51	HPLC	1,99	-0,010	-0,10	-0,15	
64	HPLC	2,15	0,150	1,47	2,18	
125	NMR	1,90	-0,099	-0,97	-1,44	
201	FTIR	2,00	0,005	0,05	0,02	
202	FTIR	1,04	-0,955	-9,39	-4,38	
203	FTIR	1,69	-0,305	-3,00	-1,40	
204	FTIR	2,24	0,245	2,41	1,12	
207	FTIR	1,94	-0,055	-0,54	-0,25	
210	FTIR	1,91	-0,085	-0,84	-0,39	
213	FTIR	1,99	-0,005	-0,05	-0,02	
214	FTIR	2,50	0,505	4,97	2,32	
215	FTIR	2,10	0,105	1,03	0,48	
219	FTIR	1,90	-0,095	-0,93	-0,44	
220	FTIR	1,90	-0,095	-0,93	-0,44	
221	FTIR	2,13	0,135	1,33	0,62	
229	FTIR	1,99	-0,005	-0,05	-0,02	
236	FTIR	1,60	-0,395	-3,88	-1,81	
237	FTIR	2,10	0,105	1,03	0,48	
239	FTIR	2,00	0,005	0,05	0,02	
245	FTIR	1,80	-0,195	-1,92	-0,89	
249	FTIR	1,70	-0,295	-2,90	-1,35	
250	FTIR	1,81	-0,185	-1,82	-0,85	
254	FTIR	2,00	0,005	0,05	0,02	
256	FTIR	1,58	-0,415	-4,08	-1,90	
257	FTIR	1,92	-0,075	-0,74	-0,34	
265	FTIR	2,00	0,005	0,05	0,02	
266	FTIR	2,40	0,405	3,98	1,86	
270	FTIR	1,00	-0,995	-9,78	-4,56	

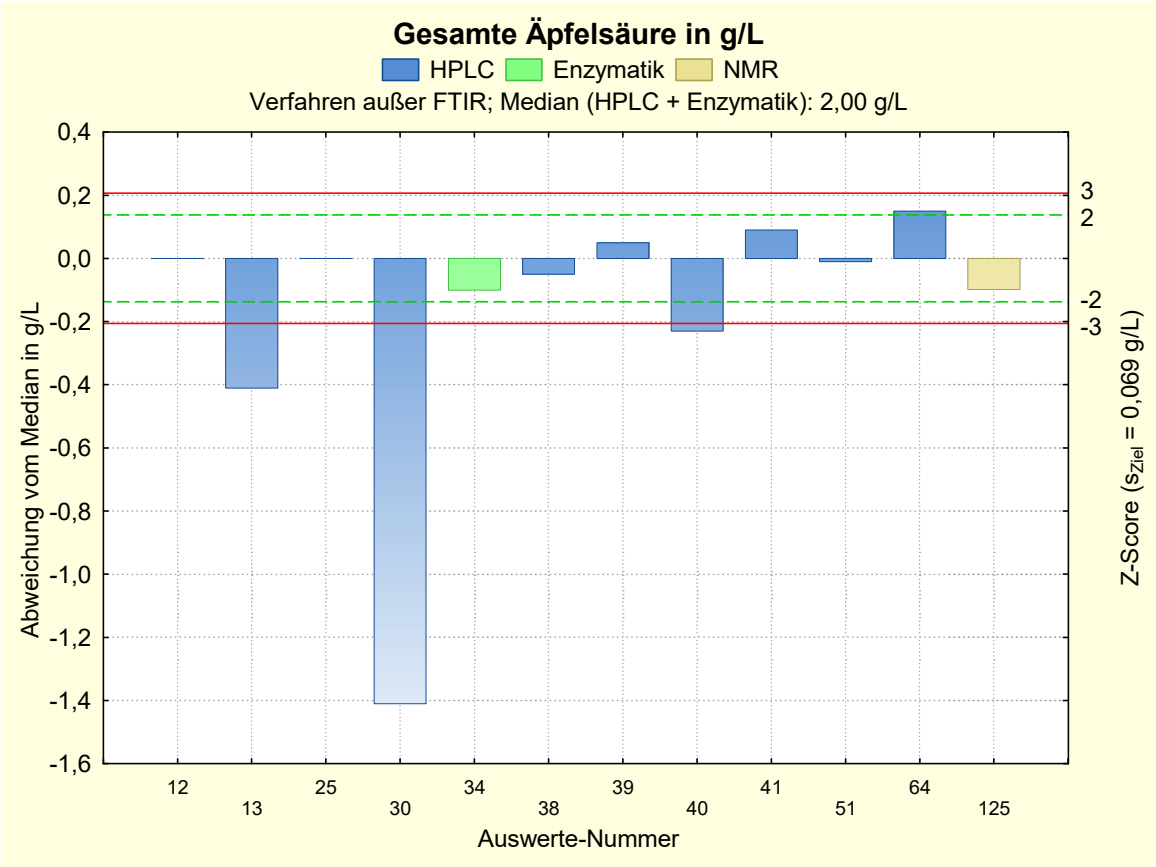
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.14.2 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	10	1,918	0,227
enz. autom.	D- und L-Äpfelsäure (Summe), enzymatisch, automatisiert	1	1,900	
	herkömmliche Verfahren	11	1,925	0,197
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	25	1,921	0,243
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	1,901	

6.14.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Äpfelsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	10	9
Minimalwert	1,59	1,77
Mittelwert	1,949	1,989
Median	1,995	2,000
Maximalwert	2,15	2,15
Standardabweichung (s_L)	0,164	0,110
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,052	0,037
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,102	0,102
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,069	0,069
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,218	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,61	1,08
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	2,38	1,61
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,75	
Quotient (u_M/s_H)	0,51	0,38
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,75	0,54
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,24	



6.15 L-Äpfelsäure [g/L]

6.15.1 Laborergebnisse

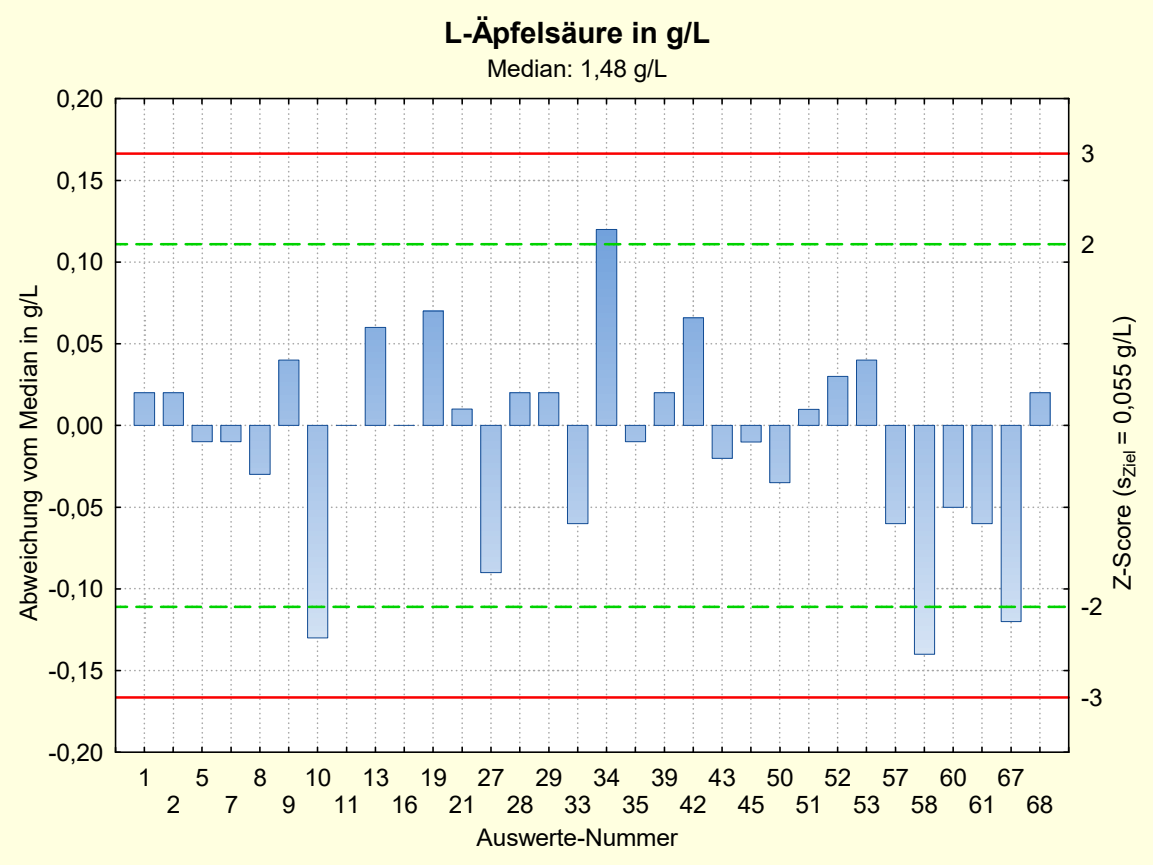
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebnis-wert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enz.(L-) autom.	1,50	0,020	0,25	0,36	
2	enz.(L-) autom.	1,50	0,020	0,25	0,36	
5	enz.(L-) autom.	1,47	-0,010	-0,13	-0,18	
7	enz.(L-) autom.	1,47	-0,010	-0,13	-0,18	
8	enz.(L-) autom.	1,45	-0,030	-0,38	-0,54	
9	enz.(L-) autom.	1,52	0,040	0,51	0,72	
10	enz.(L-) autom.	1,35	-0,130	-1,65	-2,34	
11	enz.(L-) autom.	1,48	0,000	0,00	0,00	
13	enz.(L-) autom.	1,54	0,060	0,76	1,08	
16	enz.(L-) autom.	1,48	0,000	0,00	0,00	
19	enz.(L-) autom.	1,55	0,070	0,89	1,26	
21	enz.(L-) autom.	1,49	0,010	0,13	0,18	
27	enz.(L-) autom.	1,39	-0,090	-1,14	-1,62	
28	enz.(L-) autom.	1,50	0,020	0,25	0,36	
29	enz.(L-) autom.	1,50	0,020	0,25	0,36	
33	enz.(L-) autom.	1,42	-0,060	-0,76	-1,08	
34	enz.(L-) autom.	1,60	0,120	1,52	2,16	
35	enz.(L-) autom.	1,47	-0,010	-0,13	-0,18	
39	enz.(L-) autom.	1,50	0,020	0,25	0,36	
42	enz.(L-) autom.	1,55	0,066	0,84	1,19	
43	enz.(L-) autom.	1,46	-0,020	-0,25	-0,36	
45	enz.(L-) autom.	1,47	-0,010	-0,13	-0,18	
50	enz.(L-) autom.	1,45	-0,035	-0,44	-0,63	
51	enz.(L-) autom.	1,49	0,010	0,13	0,18	
52	enz.(L-) autom.	1,51	0,030	0,38	0,54	
53	enz.(L-) autom.	1,52	0,040	0,51	0,72	
57	enz.(L-) autom.	1,42	-0,060	-0,76	-1,08	
58	enz.(L-) Hand	1,34	-0,140	-1,77	-2,52	
60	enz.(L-) autom.	1,43	-0,050	-0,63	-0,90	
61	enz.(L-) autom.	1,42	-0,060	-0,76	-1,08	
67	enz.(L-) autom.	1,36	-0,120	-1,52	-2,16	
68	enz.(L-) autom.	1,50	0,020	0,25	0,36	

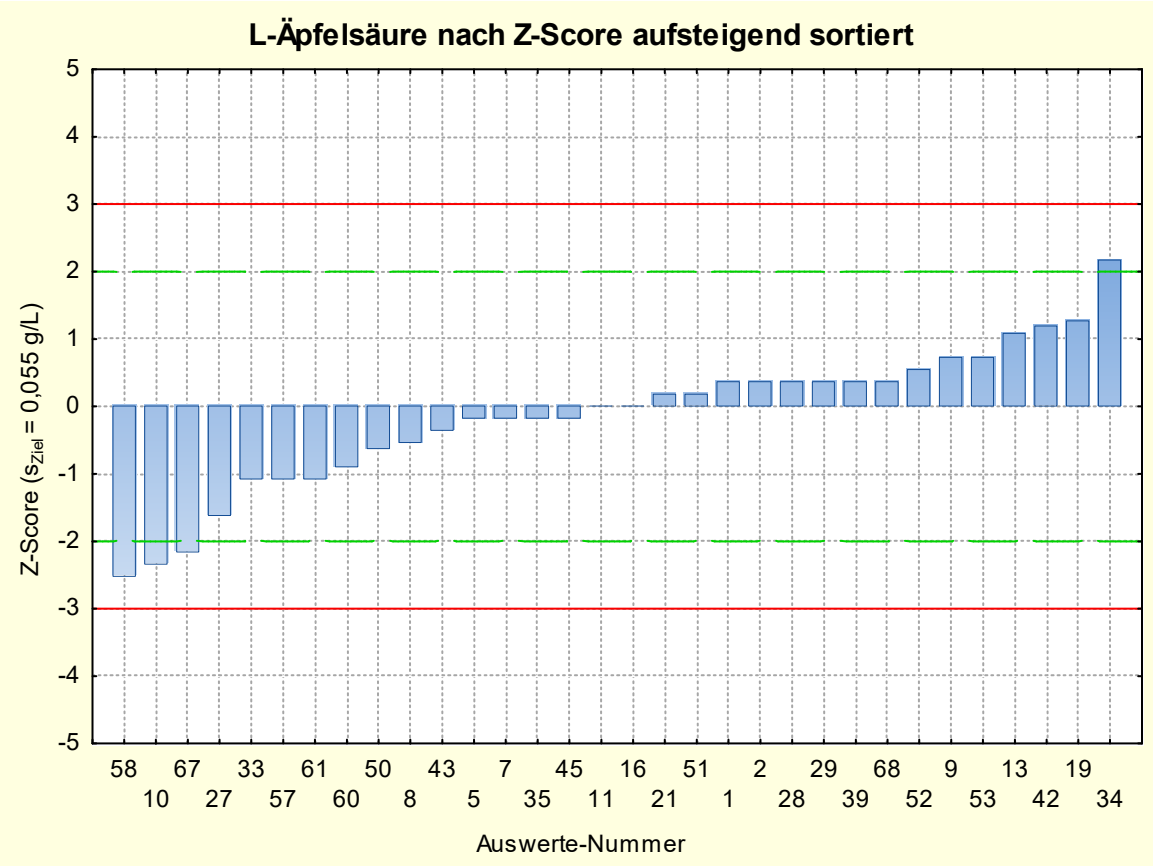
6.15.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Äpfelsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	32
Minimalwert	1,34
Mittelwert	1,472
Median	1,480
Maximalwert	1,60
Standardabweichung (s_L)	0,059
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,010
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,079
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,055
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,74
Quotient (s_L/s_{exp})	1,06
Quotient (u_M/s_H)	0,13
Quotient (u_M/s_{exp})	0,19

6.15.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automati-siert	31	1,478	0,050
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form, manuell	1	1,340	
	alle Verfahren	32	1,474	0,054


L-Äpfelsäure in g/L
Median: 1,48 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (sZiel = 0,055 g/L)
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
-0,05
-0,10
-0,15
-0,20
3
2
-2
-3
1 2 5 7 8 9 10 11 13 16 19 21 27 28 29 33 34 35 39 42 43 45 50 51 52 53 57 58 60 61 67 68
Auswerte-Nummer


L-Äpfelsäure nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (sZiel = 0,055 g/L)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
58 10 67 27 33 57 61 60 50 8 43 5 7 35 45 11 16 21 51 1 2 28 29 39 68 52 9 53 13 42 19 34
Auswerte-Nummer

6.16 Gesamte Milchsäure [g/L]

6.16.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
12	HPLC	2,68	0,000	0,00		
13	enzymat. autom.	2,82	0,144	1,10		
16	enzymat. autom.	2,12	-0,556	-4,26		
25	HPLC	2,66	-0,016	-0,12		
28	enzymat. autom.	2,60	-0,074	-0,57		
30	HPLC	2,46	-0,216	-1,65		
38	HPLC	2,69	0,014	0,11		
39	HPLC	2,69	0,014	0,11		
40	HPLC	2,12	-0,556	-4,26		
41	HPLC	2,77	0,098	0,75		
42	enzymat. autom.	2,96	0,284	2,18		
43	enzymat. autom.	2,51	-0,166	-1,27		
51	HPLC	2,71	0,034	0,26		
57	enzymat. autom.	2,52	-0,153	-1,17		
64	HPLC	3,00	0,324	2,48		
125	NMR	2,87	0,196	1,50		
201	FTIR	2,20	-0,476	-3,65	-2,28	
202	FTIR	1,81	-0,866	-6,63	-4,14	
203	FTIR	2,32	-0,356	-2,73	-1,70	
204	FTIR	2,79	0,114	0,87	0,55	
207	FTIR	1,37	-1,306	-10,01	-6,25	(**)
210	FTIR	2,51	-0,166	-1,27	-0,79	
213	FTIR	3,01	0,334	2,56	1,60	
215	FTIR	3,00	0,324	2,48	1,55	
219	FTIR	2,30	-0,376	-2,88	-1,80	
220	FTIR	2,90	0,224	1,72	1,07	
221	FTIR	2,59	-0,086	-0,66	-0,41	
229	FTIR	2,87	0,194	1,49	0,93	
234	FTIR	1,80	-0,876	-6,71	-4,19	
236	FTIR	1,90	-0,776	-5,94	-3,71	
237	FTIR	2,50	-0,176	-1,35	-0,84	
239	FTIR	2,40	-0,276	-2,11	-1,32	
245	FTIR	2,30	-0,376	-2,88	-1,80	
249	FTIR	2,60	-0,076	-0,58	-0,36	
250	FTIR	2,61	-0,066	-0,51	-0,32	
254	FTIR	2,10	-0,576	-4,41	-2,76	
256	FTIR	2,47	-0,206	-1,58	-0,99	
257	FTIR	2,58	-0,096	-0,74	-0,46	
265	FTIR	2,70	0,024	0,18	0,11	
266	FTIR	1,40	-1,276	-9,78	-6,11	(**)
270	FTIR	2,08	-0,596	-4,57	-2,85	

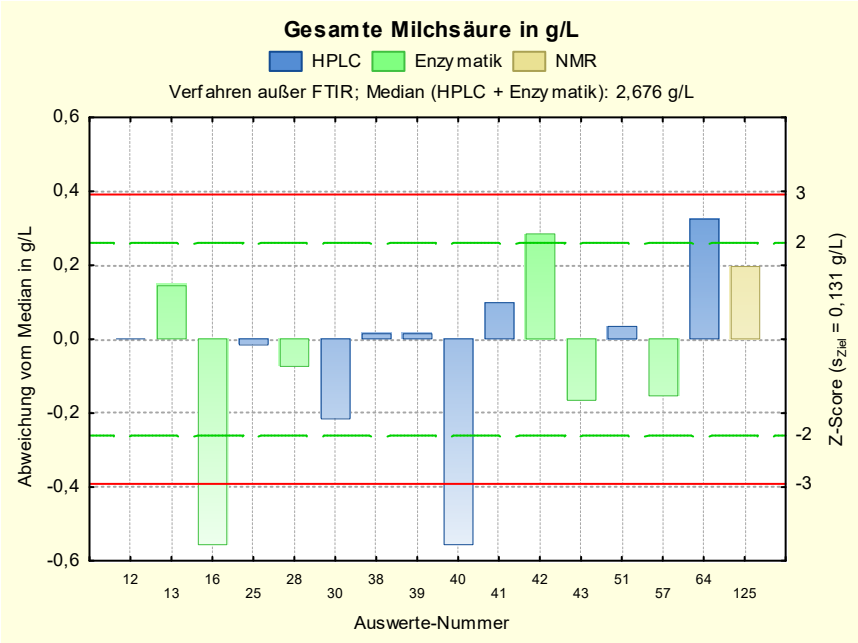
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

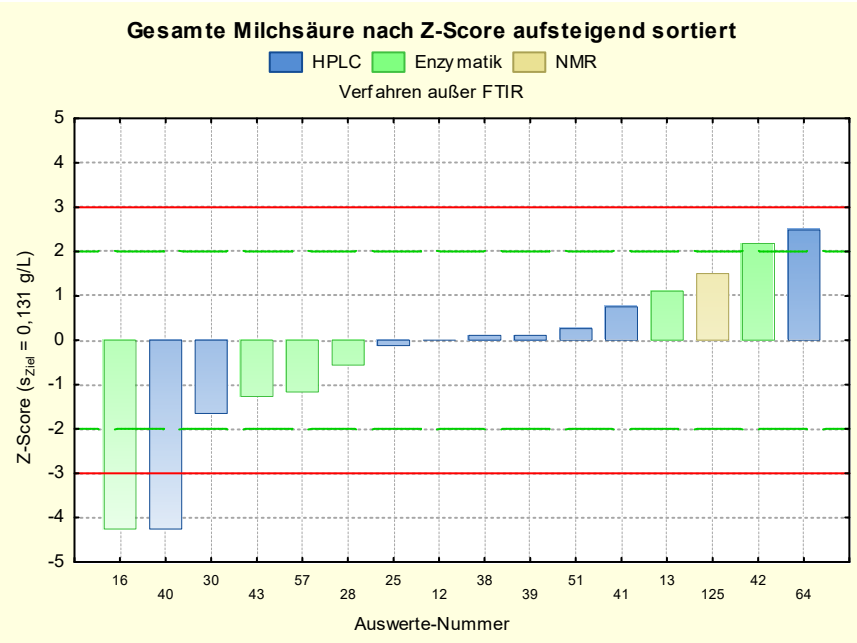
6.16.2 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	9	2,665	0,181
enzymat. autom.	D- und L-Milchsäure, enzymatisch, automatisiert	6	2,582	0,311
	herkömmliche Verfahren	15	2,644	0,233
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	25	2,398	0,437
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	2,872	

6.16.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Milchsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	15
Minimalwert	2,12
Mittelwert	2,621
Median	2,676
Maximalwert	3,00
Standardabweichung (s_L)	0,253
Standardfehler des Mittelwertes	0,065
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,131
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,209
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,94
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	1,21
Quotient (u_M/s_H)	0,50
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,31





6.17 L-Milchsäure [g/L]

6.17.1 Laborergebnisse

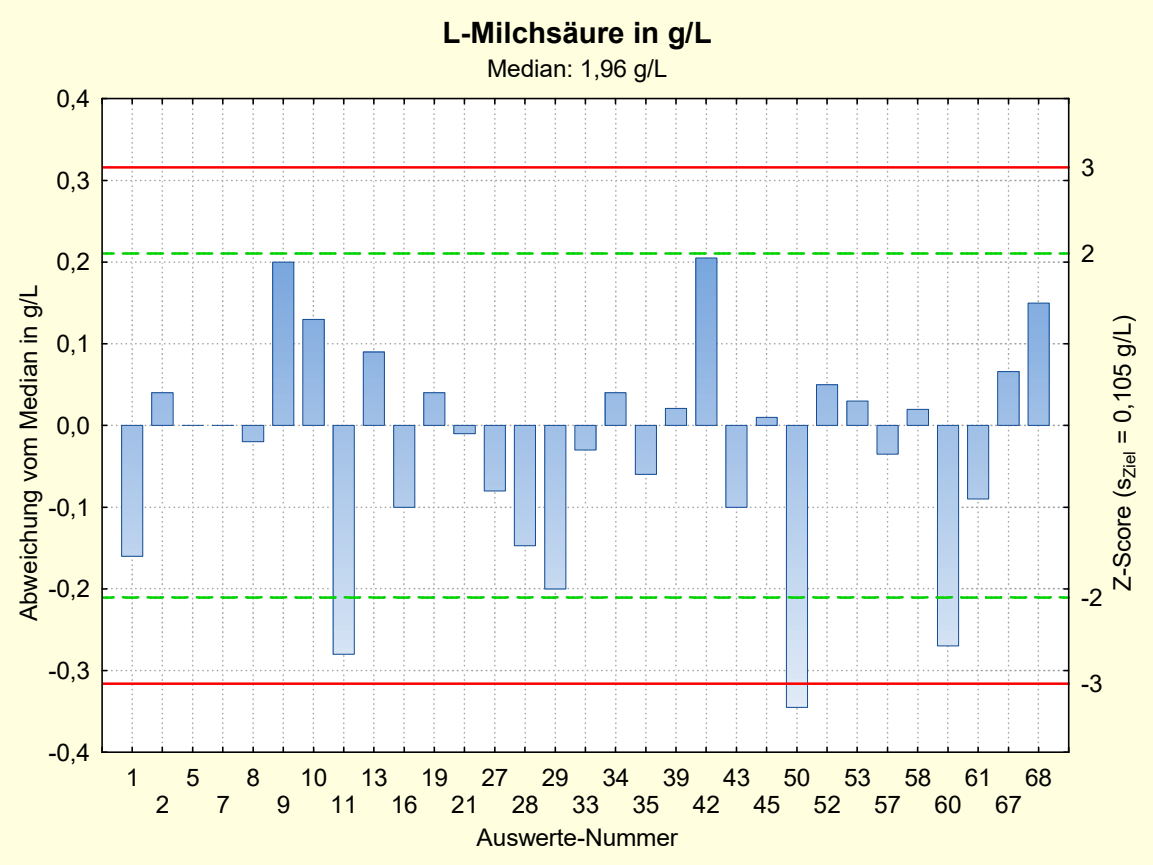
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enz.(L-) autom.	1,80	-0,160	-1,60	-1,52	
2	enz.(L-) autom.	2,00	0,040	0,40	0,38	
5	enz.(L-) autom.	1,96	0,000	0,00	0,00	
7	enz.(L-) autom.	1,96	0,000	0,00	0,00	
8	enz.(L-) autom.	1,94	-0,020	-0,20	-0,19	
9	enz.(L-) autom.	2,16	0,200	2,00	1,90	
10	enz.(L-) autom.	2,09	0,130	1,30	1,23	
11	enz.(L-) autom.	1,68	-0,280	-2,79	-2,66	
13	enz.(L-) autom.	2,05	0,090	0,90	0,85	
16	enz.(L-) autom.	1,86	-0,100	-1,00	-0,95	
19	enz.(L-) autom.	2,00	0,040	0,40	0,38	
21	enz.(L-) autom.	1,95	-0,010	-0,10	-0,09	
27	enz.(L-) autom.	1,88	-0,080	-0,80	-0,76	
28	enz.(L-) autom.	1,81	-0,147	-1,47	-1,40	
29	enz.(L-) autom.	1,76	-0,200	-2,00	-1,90	
33	enz.(L-) autom.	1,93	-0,030	-0,30	-0,28	
34	enz.(L-) autom.	2,00	0,040	0,40	0,38	
35	enz.(L-) autom.	1,90	-0,060	-0,60	-0,57	
39	enz.(L-) autom.	1,98	0,021	0,21	0,20	
42	enz.(L-) autom.	2,17	0,205	2,05	1,95	
43	enz.(L-) autom.	1,86	-0,100	-1,00	-0,95	
45	enz.(L-) autom.	1,97	0,010	0,10	0,09	
50	enz.(L-) autom.	1,62	-0,345	-3,44	-3,28	
52	enz.(L-) autom.	2,01	0,050	0,50	0,47	
53	enz.(L-) autom.	1,99	0,030	0,30	0,28	
57	enz.(L-) autom.	1,93	-0,035	-0,35	-0,33	
58	enz.(L-) Hand	1,98	0,020	0,20	0,19	
60	enz.(L-) autom.	1,69	-0,270	-2,69	-2,56	
61	enz.(L-) autom.	1,87	-0,090	-0,90	-0,85	
67	enz.(L-) autom.	2,03	0,066	0,66	0,63	
68	enz.(L-) autom.	2,11	0,150	1,50	1,42	

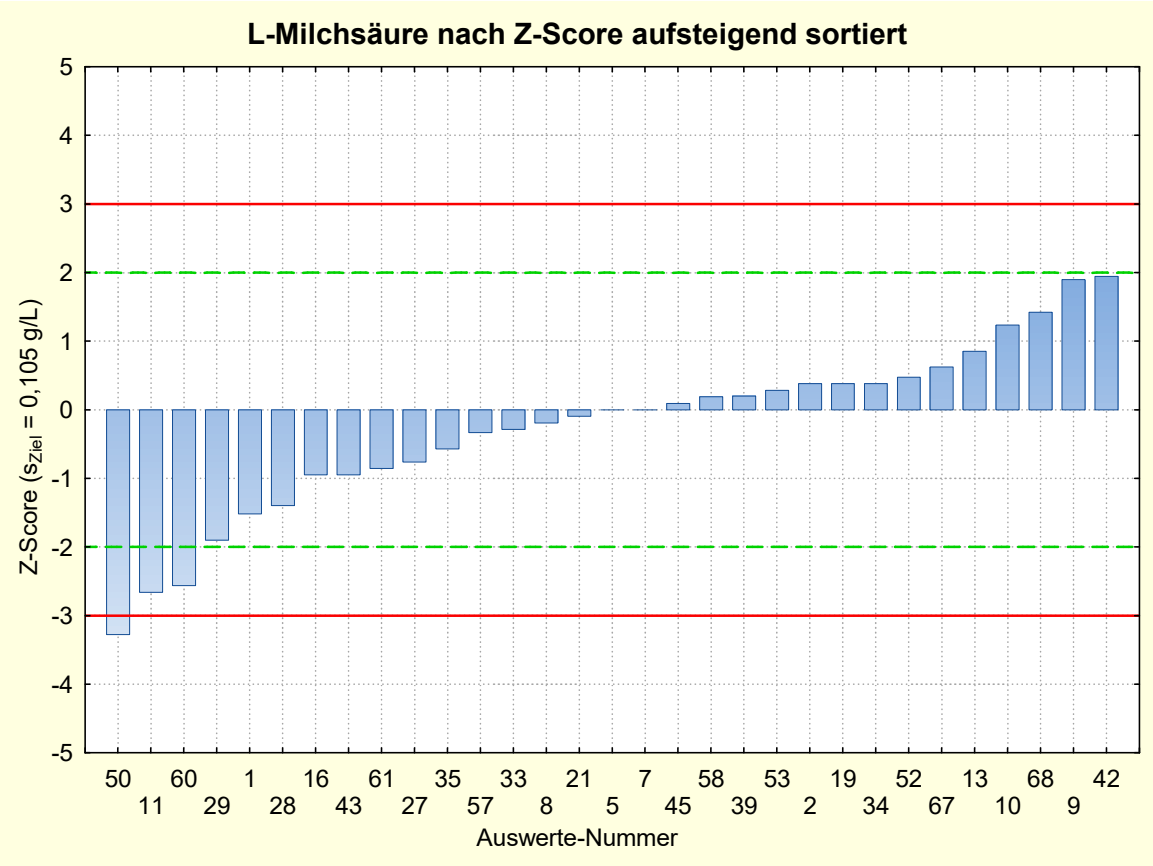
6.17.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Milchsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	31
Minimalwert	1,62
Mittelwert	1,933
Median	1,960
Maximalwert	2,17
Standardabweichung (s_L)	0,132
Standardfehler des Mittelwertes	0,024
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,100
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,105
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,31
Quotient (s_L/s_{exp})	1,25
Quotient (u_M/s_H)	0,24
Quotient (u_M/s_{exp})	0,22

6.17.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	30	1,941	0,128
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form, manuell	1	1,980	
	alle Verfahren	31	1,940	0,122


L-Milchsäure in g/L
Median: 1,96 g/L
Abweichung vom Median in g/L
Z-Score (s_{Ziel} = 0,105 g/L)
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
-0,4
3
2
-2
-3
1 5 8 10 13 19 27 29 34 39 43 50 53 58 61 68
2 7 9 11 16 21 28 33 35 42 45 52 57 60 67
Auswerte-Nummer


L-Milchsäure nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (s_{Ziel} = 0,105 g/L)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
50 60 1 16 61 35 33 21 7 58 53 19 52 13 68 42
11 29 28 43 27 57 8 5 45 39 2 34 67 10 9
Auswerte-Nummer

6.18 Citronensäure [mg/L]

6.18.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Werte aus HPLC- und enzymatischen Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
13	enzymat. autom.	635	-3,00	-0,08	-0,13	
16	enzymat. autom.	618	-20,00	-0,52	-0,86	
19	enzymat. autom.	670	32,00	0,83	1,38	
25	HPLC	570	-68,00	-1,76	-2,93	
28	enzymat. autom.	662	24,00	0,62	1,03	
30	HPLC	540	-98,00	-2,54	-4,22	
35	keine Angabe	550	-88,00	-2,28	-3,79	
38	HPLC	525	-113,00	-2,93	-4,87	
39	HPLC	620	-18,00	-0,47	-0,78	
40	HPLC	646	8,00	0,21	0,34	
41	HPLC	695	57,00	1,48	2,46	
45	enzymat. autom.	6800	6162,00	159,57	265,44	(*)
57	enzymat. autom.	641	3,00	0,08	0,13	
64	HPLC	679	41,00	1,06	1,77	
125	NMR	649	10,59	0,27	0,46	
213	FTIR	495	-143,00	-3,70	-6,16	(**)
215	FTIR	340	-298,00	-7,72	-12,84	(**)
219	FTIR	370	-268,00	-6,94	-11,54	(**)
239	FTIR	790	152,00	3,94	6,55	(**)
245	FTIR	400	-238,00	-6,16	-10,25	(**)
254	FTIR	240	-398,00	-10,31	-17,14	(*)

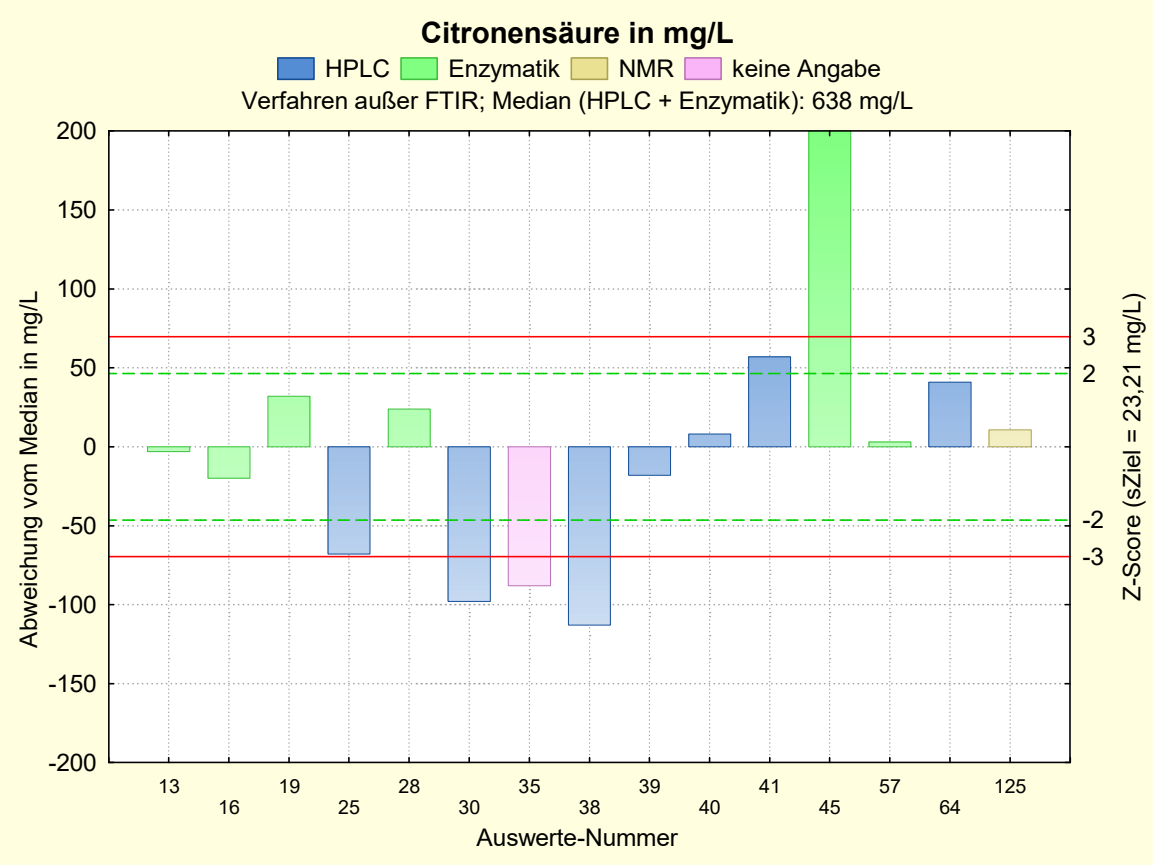
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 213 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk.}$ berechnet.
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

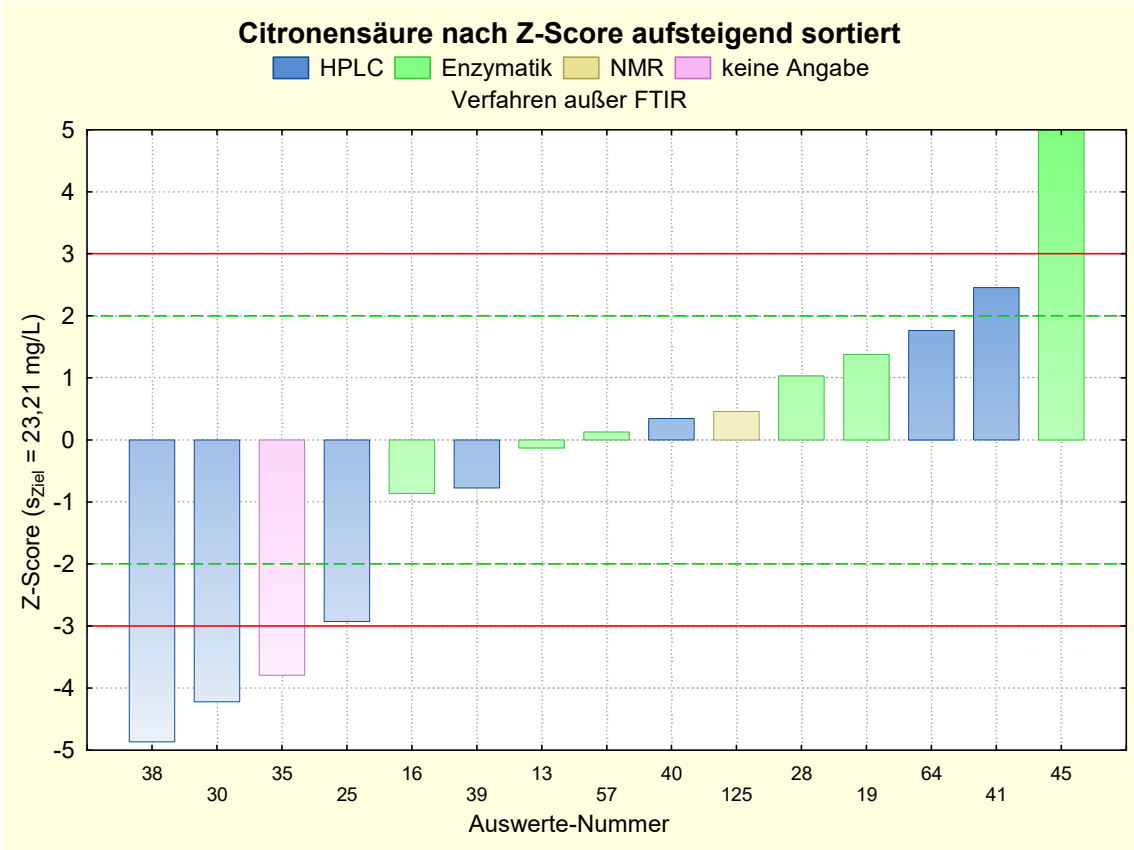
6.18.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Citronensäure [mg/L]	alle Daten
Gültige Werte	12
Minimalwert	525,0
Mittelwert	625,08
Median	638,00
Maximalwert	695,0
Standardabweichung (s_L)	54,21
Standardfehler des Mittelwertes	15,65
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	38,62
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	23,21
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,40
Quotient (s_L/ $s_{exp\ herk.}$)	2,34
Quotient (u_M/s_H)	0,41
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,67

6.18.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel mg/L	Robuste StdAbw. mg/L
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	7	610,7	76,22
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	6	656,7	38,38
	HPLC- und enzymatische Verfahren	13	635,0	64,67
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	6	419,8	169,5
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	648,6	
k. A.	keine Angabe	1	550,0	


Citronensäure in mg/L
HPLC
Enzymatik
NMR
keine Angabe
Verfahren außer FTIR; Median (HPLC + Enzymatik): 638 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (sZiel = 23,21 mg/L)
200
150
100
50
0
-50
-100
-150
-200
3
2
-2
-3
13
16
19
25
28
30
35
38
39
40
41
45
57
64
125
Auswerte-Nummer


Citronensäure nach Z-Score aufsteigend sortiert
HPLC
Enzymatik
NMR
keine Angabe
Verfahren außer FTIR
Z-Score (sZiel = 23,21 mg/L)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
38
30
35
25
16
39
13
57
40
125
28
19
64
41
45
Auswerte-Nummer

6.19 Acetat (als Essigsäure) [g/L]

6.19.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Enzymatik und HPLC

Auswerte-Nr.	Verfahren	Enzymkit	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
1	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,410	0,020	0,79	
2	enzymat. autom.	k. A.	0,470	0,080	3,15	
5	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,365	-0,025	-0,98	
7	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,450	0,060	2,36	
8	enzymat. autom.	k. A.	0,430	0,040	1,57	
9	enzymat. autom.	R-Biopharm	0,380	-0,010	-0,39	
10	enzymat. autom.	k. A.	0,550	0,160	6,29	(**)
11	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,510	0,120	4,72	
13	enzymat. autom.	R-Biopharm E8226	0,350	-0,040	-1,57	
19	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,490	0,100	3,93	
20	enzymat. autom.	k. A.	0,360	-0,030	-1,18	
21	enzymat. autom.	k. A.	0,510	0,120	4,72	
23	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,370	-0,020	-0,79	
25	HPLC		0,400	0,010	0,39	
28	enzymat. autom.	Megazyme	0,360	-0,030	-1,18	
29	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,390	0,000	0,00	
31	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,530	0,140	5,51	(**)
33	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,460	0,070	2,75	
34	enzymat. autom.	k. A.	0,380	-0,010	-0,39	
35	enzymat. autom.	k. A.	0,380	-0,010	-0,39	
38	HPLC		0,350	-0,040	-1,57	
39	enzymat. autom.	Megazyme	0,364	-0,026	-1,02	
40	HPLC		0,321	-0,069	-2,71	
42	enzymat. autom.	Thermo	0,376	-0,014	-0,55	
43	enzymat. autom.	k. A.	0,380	-0,010	-0,39	
45	enzymat. autom.	Megazyme	0,460	0,070	2,75	
50	enzymat. autom.	Thermo	0,450	0,060	2,36	
51	enzymat. autom.	BioSystems	0,420	0,030	1,18	
52	enzymat. autom.	k. A.	0,340	-0,050	-1,97	
53	enzymat. autom.	k. A.	0,360	-0,030	-1,18	
57	enzymat. autom.	k. A.	0,453	0,063	2,48	
60	enzymat. autom.	k. A.	0,400	0,010	0,39	
61	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,376	-0,014	-0,55	
64	HPLC		0,430	0,040	1,57	
67	enzymat. autom.	Thermo 984318	0,410	0,020	0,79	
125	NMR		0,318	-0,072	-2,83	
203	FTIR		0,380	-0,010	-0,39	
214	FTIR		1,800	1,410	55,47	(*)
239	FTIR		0,330	-0,060	-2,36	

k. A. = keine Angabe

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 203 wurden mit der Zielstandardabweichung s_H berechnet.

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

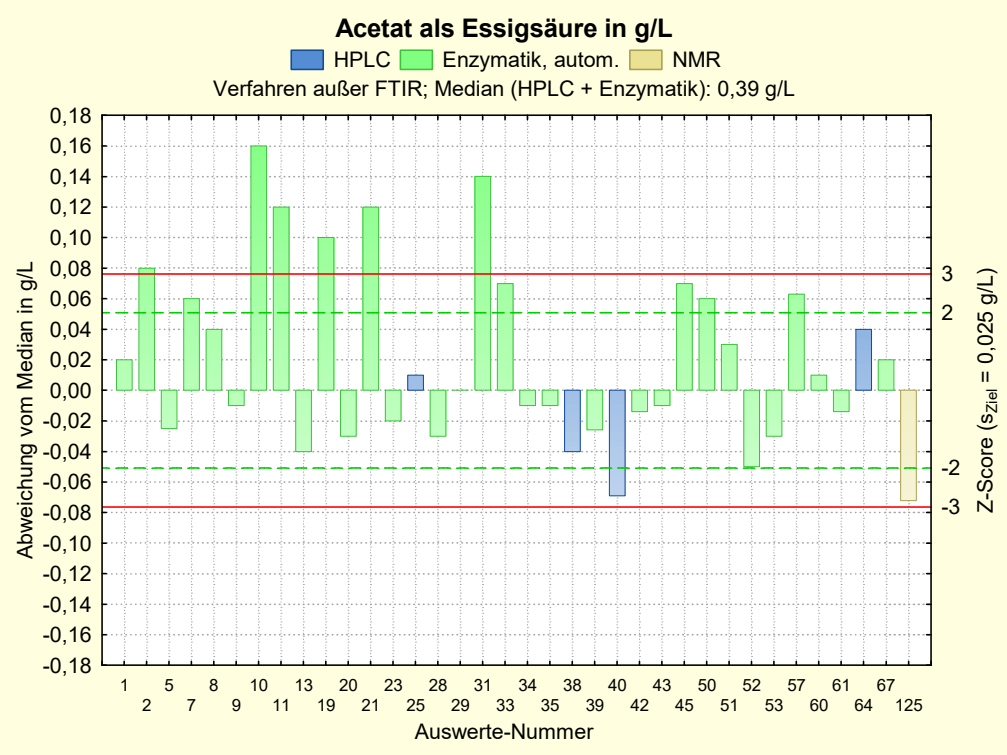
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

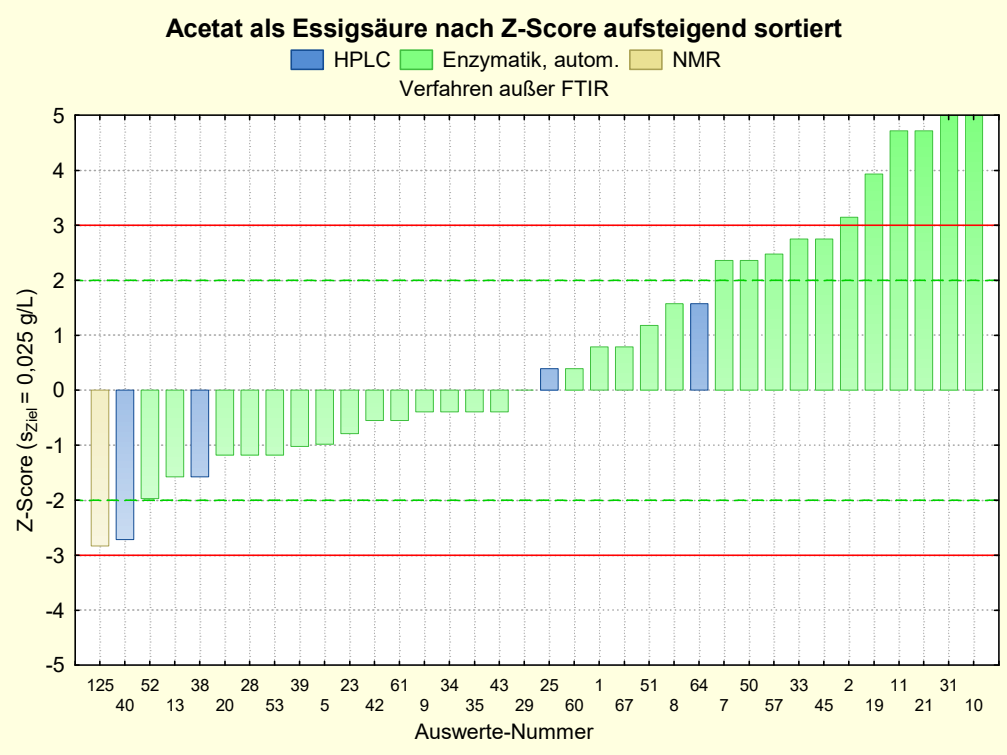
6.19.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Acetat [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	35	33
Minimalwert	0,321	0,321
Mittelwert	0,412	0,405
Median	0,400	0,390
Maximalwert	0,550	0,510
Standardabweichung (s_L)	0,058	0,050
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,010	0,009
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,026	0,025
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)		
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,23	1,96
Quotient (s_L/ $s_{exp\ herk.}$)		
Quotient (u_M/s_H)	0,38	0,34
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)		

6.19.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	31	0,414	0,060
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	4	0,375	0,056
	HPLC- und enzymatische Verfahren	35	0,409	0,059
NMR	^{1}H-Kernresonanzspektroskopie	1	0,318	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	3	0,796	0,867





6.20 Flüchtige Säure [g/L]

6.20.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Destillationsverfahren mit SO2-Korrektur

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
5	Gerhardt SO2 ausg.	0,528	-0,0020	-0,06		
8	Gerhardt SO2 ausg.	0,536	0,0060	0,18		
9	Gerhardt SO2 korr.	0,750	0,2200	6,67		(**)
12	Halbmikro SO2 korr.	0,494	-0,0360	-1,09		
13	Gerhardt SO2 korr.	0,579	0,0490	1,49		
16	OIV SO2-korr.	0,524	-0,0060	-0,18		
17	Halbmikro SO2 unber.	0,533	0,0028	0,08		
18	Gerhardt SO2 korr.	0,450	-0,0800	-2,43		
19	Gerhardt SO2 korr.	0,620	0,0900	2,73		
28	Halbmikro SO2 korr.	0,612	0,0820	2,49		
30	Halbmikro SO2 korr.	0,340	-0,1900	-5,76		(**)
31	Gerhardt SO2 ausg.	0,570	0,0400	1,21		
33	Gerhardt SO2 korr.	0,560	0,0300	0,91		
38	Gerhardt SO2 korr.	0,536	0,0060	0,18		
41	Gerhardt SO2 unber.	0,610	0,0800	2,43		
49	Büchi SO2 korr.	0,430	-0,1000	-3,03		
50	Gerhardt SO2 korr.	0,500	-0,0300	-0,91		
52	Gerhardt SO2 korr.	0,520	-0,0100	-0,30		
53	Halbmikro SO2 korr.	0,530	0,0000	0,00		
54	Gerhardt SO2 korr.	0,530	0,0000	0,00		
57	Rentschler mod. korr.	0,451	-0,0790	-2,39		
201	FTIR	0,540	0,0100	0,30	0,11	
202	FTIR	0,740	0,2100	6,37	2,36	
204	FTIR	0,520	-0,0100	-0,30	-0,11	
207	FTIR	0,490	-0,0400	-1,21	-0,45	
208	FTIR	0,480	-0,0500	-1,52	-0,56	
210	FTIR	0,550	0,0200	0,61	0,22	
213	FTIR	0,560	0,0300	0,91	0,34	
214	FTIR	0,410	-0,1200	-3,64	-1,35	
215	FTIR	0,410	-0,1200	-3,64	-1,35	
219	FTIR	0,420	-0,1100	-3,33	-1,23	
220	FTIR	0,380	-0,1500	-4,55	-1,68	
221	FTIR	0,530	0,0000	0,00	0,00	
229	FTIR	0,450	-0,0800	-2,43	-0,90	
234	FTIR	0,370	-0,1600	-4,85	-1,80	
236	FTIR	0,580	0,0500	1,52	0,56	
237	FTIR	0,530	0,0000	0,00	0,00	
245	FTIR	0,470	-0,0600	-1,82	-0,67	
249	FTIR	0,460	-0,0700	-2,12	-0,79	
250	FTIR	0,470	-0,0600	-1,82	-0,67	
254	FTIR	0,490	-0,0400	-1,21	-0,45	
256	FTIR	0,500	-0,0300	-0,91	-0,34	
257	FTIR	0,360	-0,1700	-5,15	-1,91	
260	FTIR	0,690	0,1600	4,85	1,80	
265	FTIR	0,470	-0,0600	-1,82	-0,67	
266	FTIR	0,590	0,0600	1,82	0,67	
270	FTIR	0,600	0,0700	2,12	0,79	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{Ü\ FTIR}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.20.2 Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Wiederfindung %	Destillatblindwert (als Essigsäure) g/L	SO2-Korrekturbetrag (als Essigsäure) g/L
5	Gerhardt SO2 ausg.	95,1	0,024	
8	Gerhardt SO2 ausg.	98,5	0,060	
9	Gerhardt SO2 korr.	104,7		0,130
12	Halbmikro SO2 korr.			
13	Gerhardt SO2 korr.	101,9	0,095	0,193
16	OIV SO2-korr.			
17	Halbmikro SO2 unber.			
18	Gerhardt SO2 korr.	96,0	0,120	0,140
19	Gerhardt SO2 korr.	99,8	0,750	0,110
28	Halbmikro SO2 korr.	99,9		0,135
30	Halbmikro SO2 korr.		0,030	
31	Gerhardt SO2 ausg.	100,0	0,030	
33	Gerhardt SO2 korr.	97,0	0,084	0,150
38	Gerhardt SO2 korr.	>95	0,085	0,132
41	Gerhardt SO2 unber.			
49	Büchi SO2 korr.		0,084	0,130
50	Gerhardt SO2 korr.			
52	Gerhardt SO2 korr.	97,0	0,096	0,188
53	Halbmikro SO2 korr.	96,7	0,060	0,165
54	Gerhardt SO2 korr.	98,0	0,042	0,143
57	Rentschler mod. korr.	99,5	0,035	entfällt

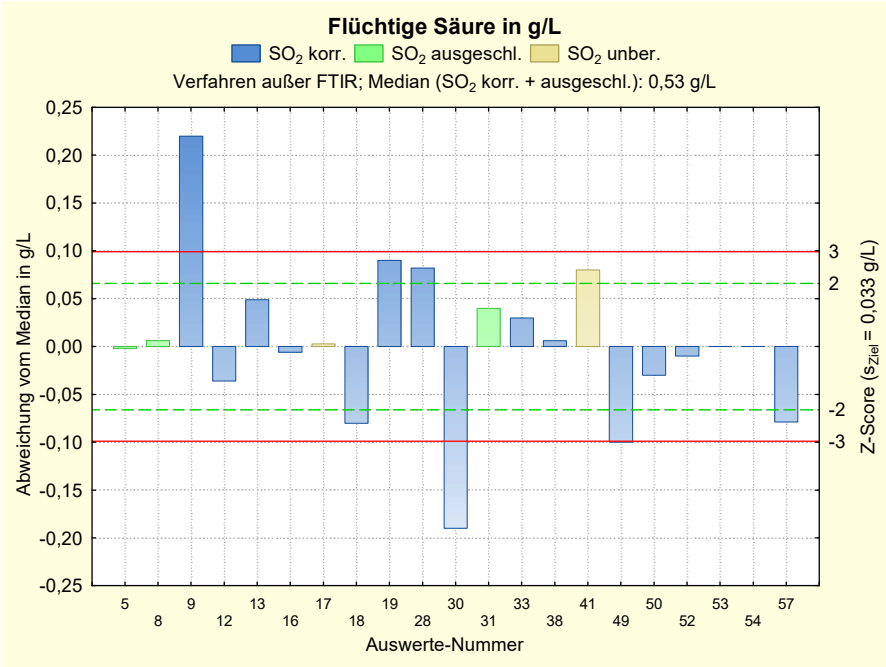
SO_2-Korrekturbetrag und Destillationsblindwert in g/L sollten als Essigsäure berechnet werden.
Bei einigen Destillationsblindwerten erscheint dies nach dem Augenschein zweifelhaft.

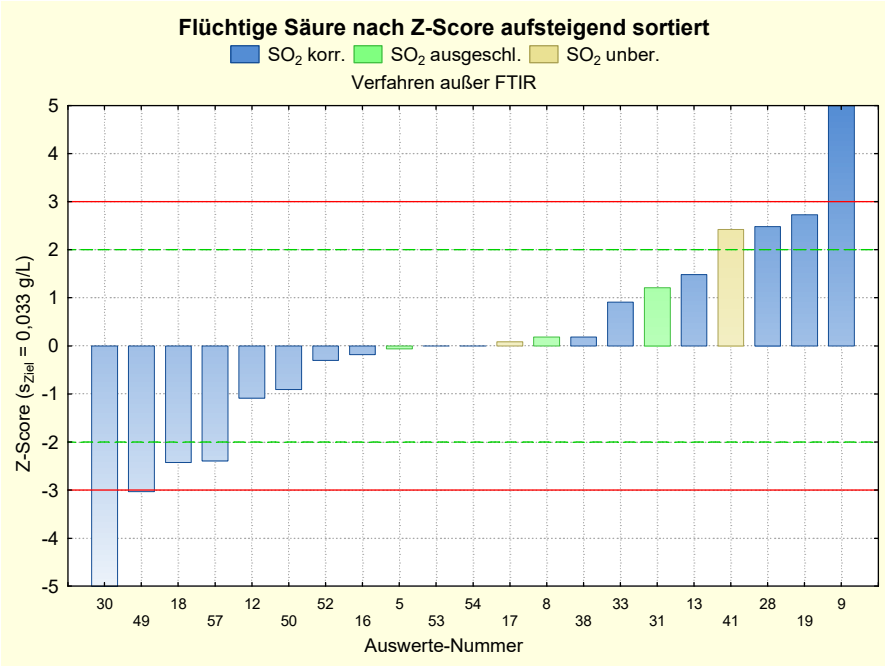
6.20.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Flüchtige Säure [g/L] SO_2-Einfluss korrigiert	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	19	17
Minimalwert	0,340	0,430
Mittelwert	0,5295	0,5276
Median	0,5300	0,5300
Maximalwert	0,750	0,620
Standardabweichung (s_L)	0,085	0,053
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,019	0,013
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,033	0,033
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,089	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,57	1,60
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	0,95	
Quotient (u_M/s_H)	0,59	0,39
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,22	

6.20.4 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel g/L	Robuste StdAbw. g/L
SO_2 korr.	Verfahren mit SO_2-Korrektur oder SO_2-Ausschluss			
- Halbmikro	Halbmikrodestillation n. AVV, SO_2 korrigiert	4	0,494	0,129
- Gerhardt	Destillationsapparat Gerhardt, SO_2-Ausschluss	3	0,542	0,020
	SO_2 korrigiert	9	0,550	0,069
- OIV	OIV-MA-AS-313-02, SO2 korrigiert	1	0,524	
- Rentschler	Verfahren n. Rentschler, modifiziert, SO_2 korrigiert	1	0,451	
- Büchi	Destillationsapparat Büchi, SO_2-Einfluss korrigiert	1	0,430	
	herkömmliche Verfahren, SO_2-korrigiert/ausgeschl.	19	0,528	0,067
SO_2 unber.	Verfahren ohne Berücksichtigung des SO_2-Einflusses			
- Halbmikro	Halbmikrodestillation n. AVV, ohne SO_2-Ausschluss	1	0,533	
- Gerhardt	Destillationsapparat Gerhardt, ohne SO_2-Ausschluss	1	0,610	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	26	0,496	0,086





6.21 Reduktone [mg/L]

6.21.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebnis-wert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Reaktionszeit [min]	Hinweis
1	sonstige	2,0	-4,00	-5,46		(*)
4	Glyoxal/Stärke	5,0	-1,00	-1,36	8	
5	Glyoxal/Stärke	3,5	-2,50	-3,41	5	
6	Glyoxal/potent.	9,0	3,00	4,09	10	
8	Glyoxal/Stärke	5,0	-1,00	-1,36	5	
9	Glyoxal/potent.	4,0	-2,00	-2,73	15	
10	Glyoxal/Stärke	8,0	2,00	2,73	10	
11	Glyoxal/potent.	8,0	2,00	2,73	5	
12	Propionaldehyd/Stärke	6,0	0,00	0,00	5	
13	Acetaldehyd/potent.	1,0	-5,00	-6,82	30	(*)
15	Glyoxal/potent.	6,4	0,40	0,55	5	
17	Glyoxal/Stärke	10,0	4,00	5,46	5	(*)
18	Glyoxal/potent.	2,0	-4,00	-5,46	15	(*)
19	Glyoxal/Stärke	1,0	-5,00	-6,82	10	(*)
20	Glyoxal/Stärke	9,0	3,00	4,09	5	
21	Glyoxal/Stärke	0,0	-6,00	-8,18	5	(*)
22	Acetaldehyd/Stärke	8,0	2,00	2,73	5	
24	Glyoxal/potent.	13,0	7,00	9,55	10	(*)
25	Glyoxal/Stärke	6,0	0,00	0,00	5	
26	Propionaldehyd/potent.	6,0	0,00	0,00	8	
27	Glyoxal/Stärke	6,3	0,30	0,41	10	
29	Glyoxal/potent.	8,1	2,07	2,82		
30	Glyoxal/potent.	3,0	-3,00	-4,09	5	
31	Glyoxal/potent.	5,0	-1,00	-1,36	5	
32	Glyoxal/potent.	9,8	3,77	5,14	5	(**)
33	Glyoxal/potent.	12,0	6,00	8,18	5	(*)
34	Glyoxal/Stärke	4,2	-1,80	-2,46		
36	Glyoxal/potent.	4,0	-2,00	-2,73	5	
38	Glyoxal/potent.	6,2	0,15	0,20	4	
39	Glyoxal/potent.	8,9	2,90	3,96	5	
40	Glyoxal/potent.	2,4	-3,64	-4,97	5	(*)
41	Glyoxal/potent.	17,0	11,00	15,01	10	(*)
42	Glyoxal/potent.	4,5	-1,50	-2,05	10	
44	Acetaldehyd/Stärke	8,0	2,00	2,73	5	
45	Glyoxal/potent.	8,0	2,00	2,73	5	
46	Glyoxal/Stärke	16,0	10,00	13,64	5	(*)
47	Glyoxal/Stärke	5,0	-1,00	-1,36	5	
48	Glyoxal/Stärke	7,5	1,50	2,05	15	
49	Acetaldehyd/Stärke	6,0	0,00	0,00	10	
50	Glyoxal/Stärke	7,0	1,00	1,36	10	
51	Glyoxal/potent.	6,0	0,00	0,00	6	
52	Glyoxal/Stärke	9,0	3,00	4,09	7	
53	Glyoxal/Stärke	7,0	1,00	1,36	7	
54	Glyoxal/Stärke	3,0	-3,00	-4,09	5	
55	Propionaldehyd/Stärke	11,0	5,00	6,82	20	(*)
56	Propionaldehyd/Stärke	7,0	1,00	1,36	5	
57	Glyoxal/MTT	2,8	-3,20	-4,37	5	
58	Glyoxal/Stärke	3,8	-2,20	-3,00	5	
59	Glyoxal/Stärke	6,0	0,00	0,00	5	
60	Propionaldehyd/Stärke	11,0	5,00	6,82		(*)
61	Propionaldehyd/Stärke	9,0	3,00	4,09	5	
62	Acetaldehyd/Stärke	6,0	0,00	0,00	5	
63	Glyoxal/potent.	9,4	3,44	4,69	5	
64	Glyoxal/potent.	7,0	1,00	1,36	12	
65	Glyoxal/Stärke	5,0	-1,00	-1,36	10	
66	Glyoxal/Stärke	<5				
67	Glyoxal/potent.	3,0	-3,00	-4,09	5	
68	Glyoxal/Stärke	4,0	-2,00	-2,73	5	
69	Glyoxal/Stärke	4,0	-2,00	-2,73		

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

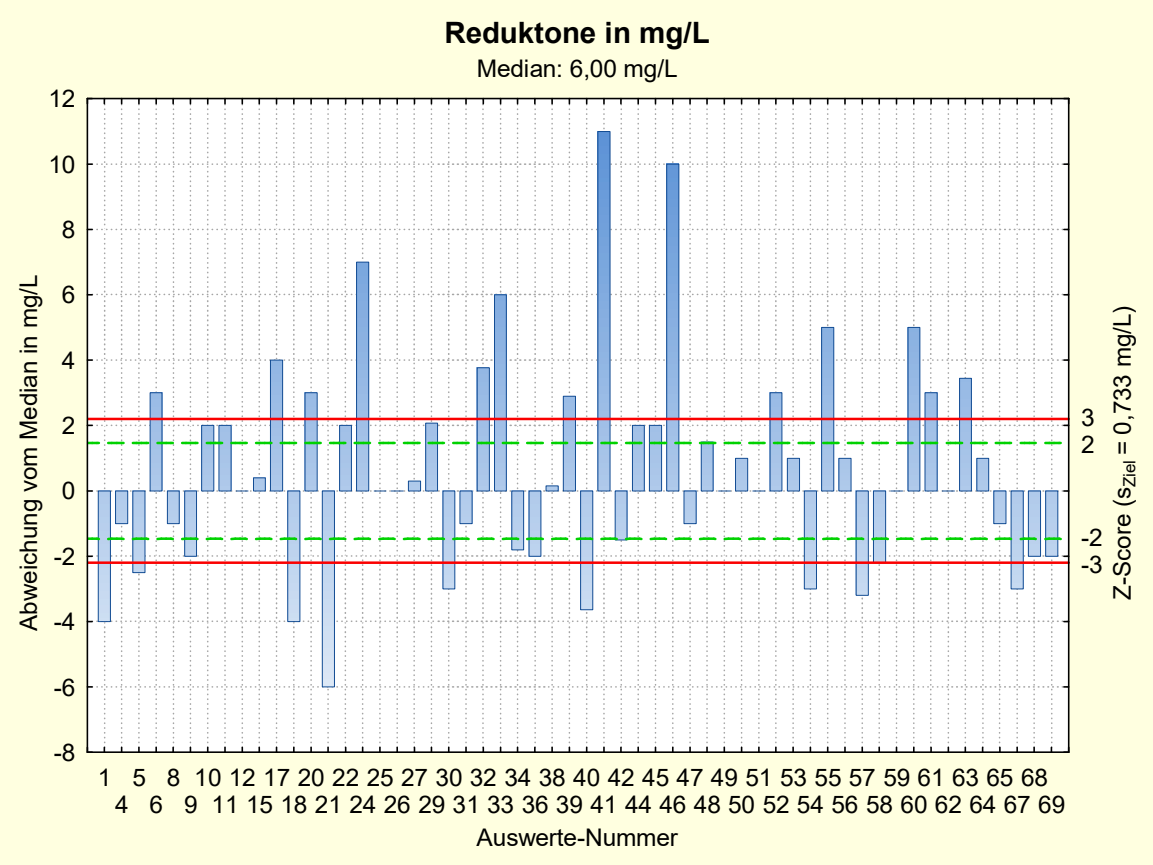
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

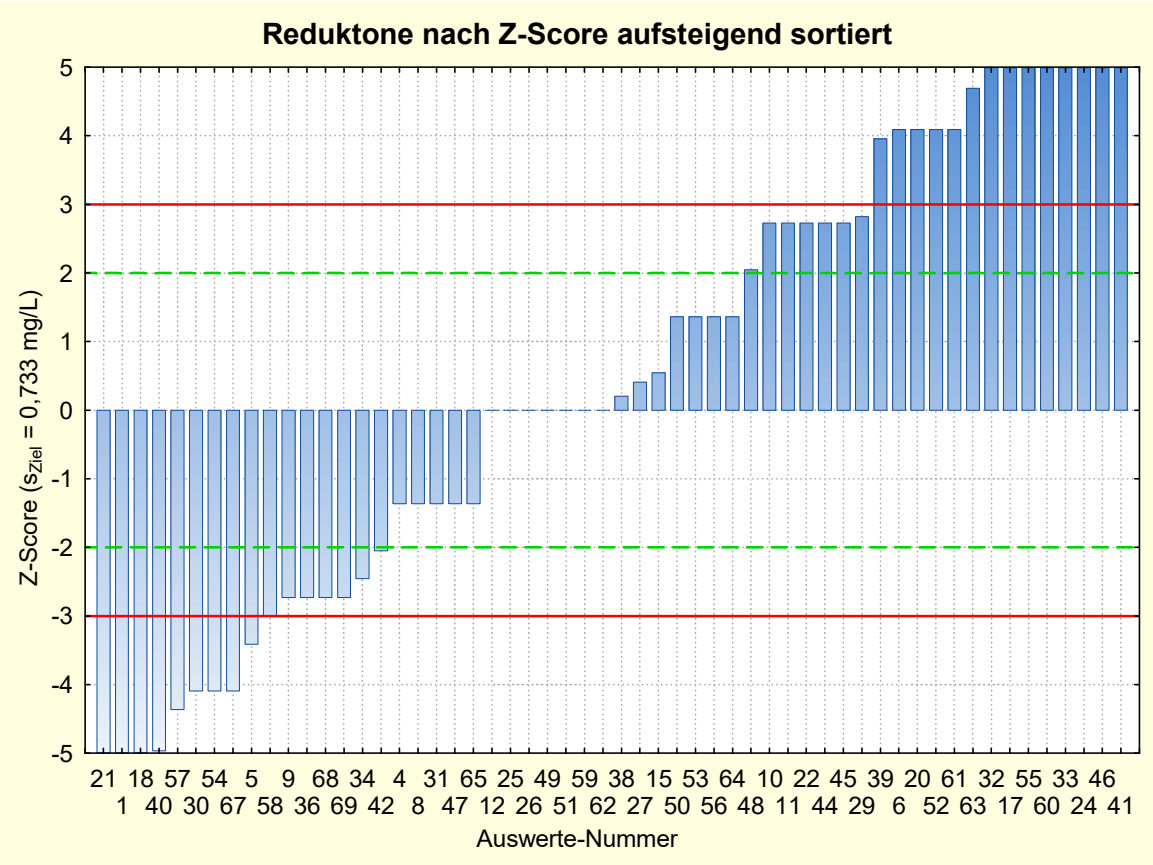
6.21.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Reduktone [mg/L]	alle Daten
Gültige Werte	45
Minimalwert	2,8
Mittelwert	6,16
Median	6,00
Maximalwert	9,8
Standardabweichung (s_L)	1,994
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,297
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,733
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,72
Quotient (u_M/s_H)	0,41

6.21.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel mg/L	Robuste StdAbw. mg/L
Acetaldehyd/Stärke	SO_2-Bindung mit Acetaldehyd; Stärke als Indikator	4	7,00	1,309
Acetaldehyd/potent.	SO_2-Bindung mit Acetaldehyd, Platinelektrode	1	1,00	
Propionaldehyd/Stärke	SO_2-Bindung mit Propionaldehyd; Stärke als Indikator	5	8,80	2,586
Propionaldehyd/potent.	SO_2-Bindung mit Propionaldehyd; Platinelektrode	1	6,00	
Glyoxal/Stärke	SO_2-Bindung mit Glyoxal; Stärke als Indikator	24	5,46	2,984
Glyoxal/potentiometr.	SO_2-Bindung mit Glyoxal; Platinelektrode	22	6,87	3,620
Glyoxal/MTT	SO_2-Bindung mit Glyoxal; MTT als Farbreagenz (n. Beutler & Beinstingl)	1	2,80	
Sonstige	Sonstige Verfahren	1	2,00	
	alle Verfahren	59	6,19	3,238


Reduktone in mg/L
Median: 6,00 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (s_{Ziel} = 0,733 mg/L)
Auswerte-Nummer


Reduktone nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (s_{Ziel} = 0,733 mg/L)
Auswerte-Nummer

6.22 Freie Schweflige Säure [mg/L]

6.22.1 Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss

Bewertungsbasis: Destillations- und photometrische Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebnis-wert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
1	LwK 6.4	28,0	-1,90	-0,66	
2	LwK 6.3	35,1	5,20	1,81	
7	LwK 6.3	34,0	4,10	1,43	
13	LwK 6.2	9,3	-20,60	-7,18	(*)
16	LwK 6.2	27,8	-2,10	-0,73	
19	LwK 6.3	30,0	0,10	0,03	
20	LwK 6.4	27,0	-2,90	-1,01	
23	LwK 6.3	23,0	-6,90	-2,41	
28	LwK 6.3	29,8	-0,10	-0,03	
29	LwK 6.3	34,0	4,10	1,43	
35	LwK 6.3	31,0	1,10	0,38	
43	LwK 6.3	30,0	0,10	0,03	
57	LwK 6.4	25,9	-4,00	-1,39	
203	LwK 6.5 (FTIR)	25,5	-4,40	-1,53	
213	LwK 6.5 (FTIR)	31,0	1,10	0,38	
214	LwK 6.5 (FTIR)	28,0	-1,90	-0,66	
216	LwK 6.5 (FTIR)	25,0	-4,90	-1,71	
229	LwK 6.5 (FTIR)	35,0	5,10	1,78	
237	LwK 6.5 (FTIR)	33,0	3,10	1,08	
250	LwK 6.5 (FTIR)	29,0	-0,90	-0,31	
254	LwK 6.5 (FTIR)	28,0	-1,90	-0,66	
256	LwK 6.5 (FTIR)	31,0	1,10	0,38	
266	LwK 6.5 (FTIR)	35,0	5,10	1,78	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 203 wurden auch mit der Zielstandardabweichung nach Horwitz berechnet.

6.22.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren

a) Bewertungsbasis: jodometrische Verfahren inclusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
4	LwK 6.1 (incl.Red.)	29,0	-2,00	-0,68	
5	LwK 6.1 (incl.Red.)	29,0	-2,00	-0,68	
6	LwK 6.1 (incl.Red.)	57,0	26,00	8,79	(*)
8	LwK 6.1 (incl.Red.)	34,0	3,00	1,01	
10	LwK 6.1 (incl.Red.)	33,0	2,00	0,68	
15	LwK 6.1 (incl.Red.)	30,3	-0,70	-0,24	
17	LwK 6.1 (incl.Red.)	34,0	3,00	1,01	
18	LwK 6.1 (incl.Red.)	27,0	-4,00	-1,35	
30	LwK 6.1 (incl.Red.)	33,0	2,00	0,68	
31	LwK 6.1 (incl.Red.)	31,0	0,00	0,00	
44	LwK 6.1 (incl.Red.)	30,0	-1,00	-0,34	
50	LwK 6.1 (incl.Red.)	35,0	4,00	1,35	
54	LwK 6.1 (incl.Red.)	29,0	-2,00	-0,68	
55	LwK 6.1 (incl.Red.)	33,0	2,00	0,68	
56	LwK 6.1 (incl.Red.)	37,0	6,00	2,03	
58	LwK 6.1 (incl.Red.)	34,1	3,10	1,05	
59	LwK 6.1 (incl.Red.)	30,0	-1,00	-0,34	
60	LwK 6.1 (incl.Red.)	36,0	5,00	1,69	
65	LwK 6.1 (incl.Red.)	29,0	-2,00	-0,68	
67	LwK 6.1 (incl.Red.)	35,6	4,60	1,56	
68	LwK 6.1 (incl.Red.)	30,0	-1,00	-0,34	
69	LwK 6.1 (incl.Red.)	29,0	-2,00	-0,68	

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

b) Bewertungsbasis: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone

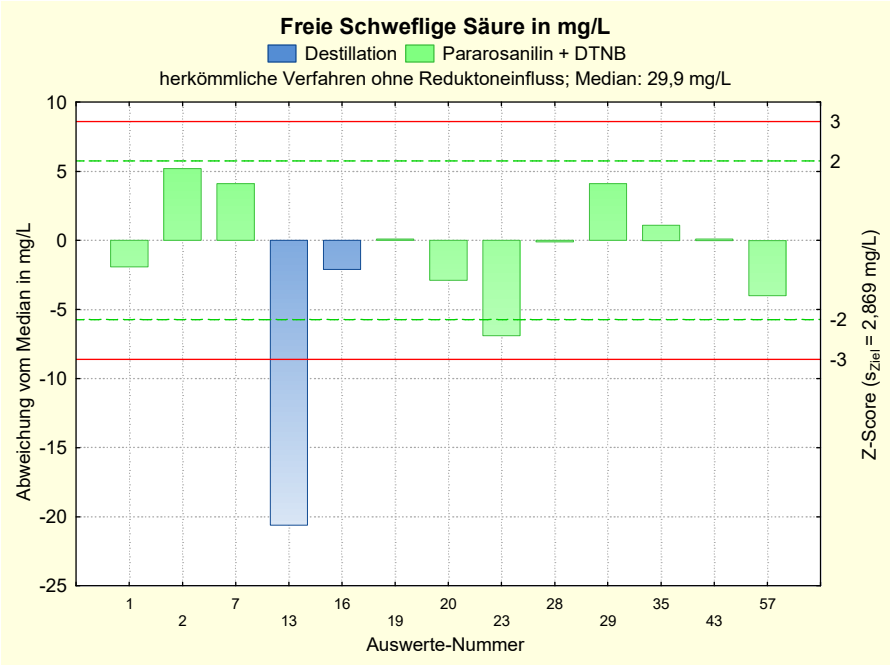
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score s_H incl.	Hinweis
9	Redox (excl. Red.)	25,5	-0,50	-0,20	-0,17	
11	LwK 6.1 (excl.Red.)	24,0	-2,00	-0,79	-0,68	
12	LwK 6.1 (excl.Red.)	17,5	-8,50	-3,34	-2,87	
21	LwK 6.1 (excl.Red.)	21,0	-5,00	-1,96	-1,69	
22	LwK 6.1 (excl.Red.)	30,0	4,00	1,57	1,35	
24	LwK 6.1 (excl.Red.)	32,0	6,00	2,36	2,03	
25	LwK 6.1 (excl.Red.)	34,0	8,00	3,14	2,70	
26	LwK 6.1 (excl.Red.)	30,0	4,00	1,57	1,35	
27	LwK 6.1 (excl.Red.)	26,0	0,00	0,00	0,00	
32	LwK 6.1 (excl.Red.)	28,2	2,20	0,86	0,74	
33	LwK 6.1 (excl.Red.)	22,0	-4,00	-1,57	-1,35	
34	LwK 6.1 (excl.Red.)	27,7	1,70	0,67	0,57	
36	LwK 6.1 (excl.Red.)	31,0	5,00	1,96	1,69	
38	LwK 6.1 (excl.Red.)	27,8	1,80	0,71	0,61	
39	LwK 6.1 (excl.Red.)	23,6	-2,40	-0,94	-0,81	
40	LwK 6.1 (excl.Red.)	28,5	2,50	0,98	0,85	
41	LwK 6.1 (excl.Red.)	24,0	-2,00	-0,79	-0,68	
42	LwK 6.1 (excl.Red.)	26,1	0,07	0,03	0,03	
45	Redox (excl. Red.)	30,0	4,00	1,57	1,35	
46	LwK 6.1 (excl.Red.)	16,0	-10,00	-3,93	-3,38	
47	LwK 6.1 (excl.Red.)	24,0	-2,00	-0,79	-0,68	
48	LwK 6.1 (excl.Red.)	22,5	-3,50	-1,37	-1,18	
49	LwK 6.1 (excl.Red.)	25,0	-1,00	-0,39	-0,34	
51	LwK 6.1 (excl.Red.)	27,0	1,00	0,39	0,34	
52	LwK 6.1 (excl.Red.)	27,0	1,00	0,39	0,34	
53	LwK 6.1 (excl.Red.)	26,0	0,00	0,00	0,00	
61	LwK 6.1 (excl.Red.)	22,0	-4,00	-1,57	-1,35	
62	LwK 6.1 (excl.Red.)	24,0	-2,00	-0,79	-0,68	
63	LwK 6.1 (excl.Red.)	23,6	-2,39	-0,94	-0,81	
64	LwK 6.1 (excl.Red.)	37,0	11,00	4,32	3,72	
66	LwK 6.1 (excl.Red.)	33,0	7,00	2,75	2,37	

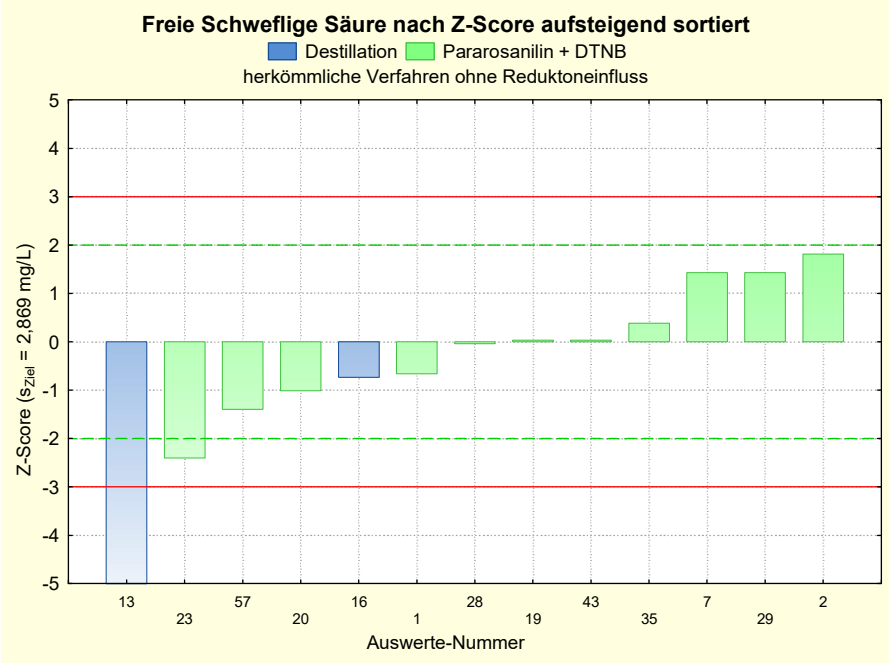
6.22.3 Deskriptive Ergebnisse

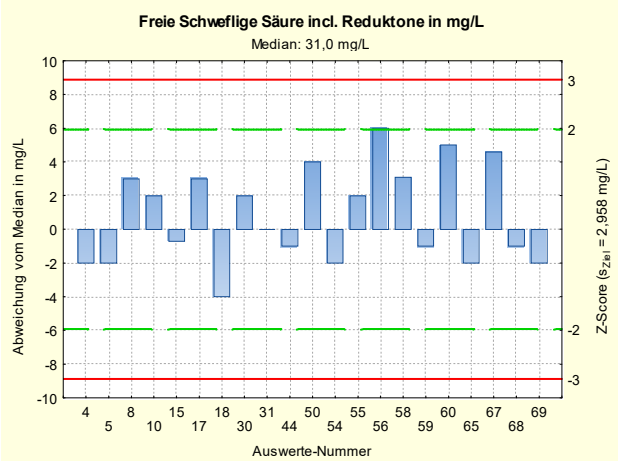
Ergebnisse für Freie Schweflige Säure [mg/L]	Destillation Photometrie alle Daten	Jodometrie incl. Reduktone. alle Daten	Jodometrie excl. Reduktone alle Daten
Gültige Werte	12	21	31
Minimalwert	23,0	27,0	16,0
Mittelwert	29,63	31,81	26,32
Median	29,90	31,00	26,00
Maximalwert	35,1	37,0	37,0
Standardabweichung (s_L)	3,581	2,859	4,580
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	1,034	0,624	0,823
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,869	2,958	2,548
Zielstandardabweichung incl. Reduktone ($s_{Hincl.}$)			2,958
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,25	0,97	1,80
Quotient ($s_L/s_{Hincl.}$)			1,55
Quotient (u_M/s_H)	0,36	0,21	0,32
Quotient ($u_M/s_{Hincl.}$)			0,28

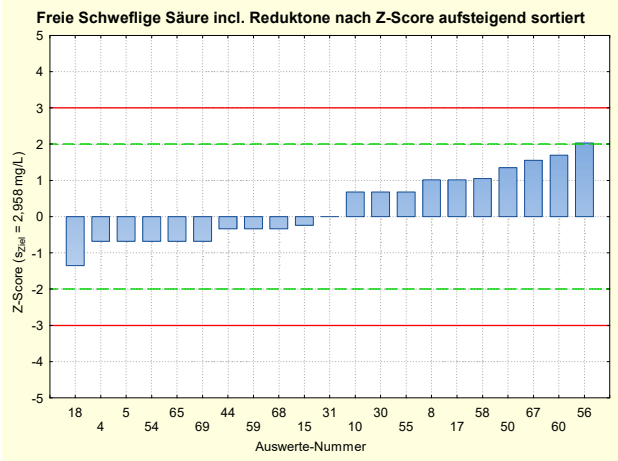
6.22.4 Angaben zu den Analyseverfahren

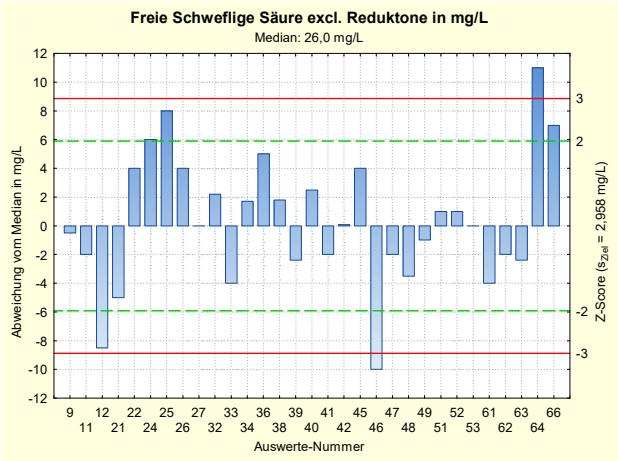
Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel mg/L	Robuste StdAbw. mg/L
LwK 6.1	Direkte jodometrische Titration OIV-MA-AS323-04B			
- incl. Red.	- ohne Abzug der Reduktone	22	32,05	3,421
- excl. Red.	- mit Abzug der Reduktone	29	26,20	4,400
Redox - excl. Red.	Jodometrische Bestimmung mit pH-Meter im mV-Modus und der elektrometr. Endpunktbest., mit Abzug der Reduktone	2	27,75	3,608
LwK 6.2	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	2	18,55	14,83
LwK 6.3	Pararosanilinmethode	8	31,28	3,312
LwK 6.4	DTNB-Verfahren	3	26,97	1,191
	alle Verfahren ohne Reduktoneinfluss	13	29,13	4,404
LwK 6.5	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	10	30,05	4,058

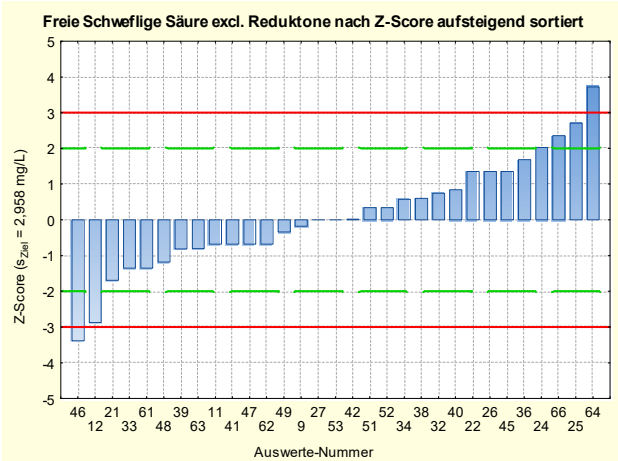





Freie Schweflige Säure incl. Reduktone in mg/L
Median: 31,0 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (s_{Zel} = 2,958 mg/L)
Auswerte-Nummer


Freie Schweflige Säure incl. Reduktone nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (s_{Zel} = 2,958 mg/L)
Auswerte-Nummer


Freie Schweflige Säure excl. Reduktone in mg/L
Median: 26,0 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (s_{Zel} = 2,958 mg/L)
Auswerte-Nummer


Freie Schweflige Säure excl. Reduktone nach Z-Score aufsteigend sortiert
Z-Score (s_{Zel} = 2,958 mg/L)
Auswerte-Nummer

6.23 Gesamte Schweflige Säure [mg/L]

6.23.1 Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss

a) Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 7.7	138,0	7,00	0,70	1,31	
2	LwK 7.7	131,0	0,00	0,00	0,00	
5	LwK 7.4.1	129,5	-1,50	-0,15	-0,28	
7	LwK 7.4.2	129,0	-2,00	-0,20	-0,37	
10	LwK 7.4.1	133,0	2,00	0,20	0,37	
11	LwK 7.4.1	131,0	0,00	0,00	0,00	
12	LwK 7.3	129,6	-1,40	-0,14	-0,26	
13	LwK 7.3	94,9	-36,10	-3,59	-6,74	(**)
16	LwK 7.3	129,0	-2,00	-0,20	-0,37	
17	LwK 7.4.2	130,0	-1,00	-0,10	-0,19	
18	LwK 7.4.1	128,0	-3,00	-0,30	-0,56	
19	LwK 7.4.1	127,0	-4,00	-0,40	-0,75	
20	LwK 7.7	128,0	-3,00	-0,30	-0,56	
21	LwK 7.4.1	125,0	-6,00	-0,60	-1,12	
23	LwK 7.7	133,0	2,00	0,20	0,37	
25	LwK 7.4.2 mod.	138,0	7,00	0,70	1,31	
28	LwK 7.7	135,0	4,00	0,40	0,75	
29	LwK 7.4.2	133,0	2,00	0,20	0,37	
34	LwK 7.3	126,6	-4,40	-0,44	-0,82	
35	LwK 7.7	131,0	0,00	0,00	0,00	
38	LwK 7.4.2	132,0	1,00	0,10	0,19	
41	LwK 7.4.2	140,0	9,00	0,89	1,68	
43	LwK 7.7	138,0	7,00	0,70	1,31	
49	LwK 7.4.2	131,0	0,00	0,00	0,00	
50	LwK 7.4.1	140,0	9,00	0,89	1,68	
52	LwK 7.7	129,0	-2,00	-0,20	-0,37	
53	LwK 7.4.2	131,0	0,00	0,00	0,00	
57	LwK 7.7	132,7	1,70	0,17	0,32	
59	LwK 7.4.1	134,0	3,00	0,30	0,56	
61	LwK 7.4.1	136,0	5,00	0,50	0,93	
64	LwK 7.3	136,0	5,00	0,50	0,93	
67	LwK 7.7	127,3	-3,70	-0,37	-0,69	
68	LwK 7.4.2	140,0	9,00	0,89	1,68	

b) Werte aus FTIR-Verfahren; Bewertungsbasis: Median:Destillationsverfahren
Zielstandardabweichung: nach Horwitz

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
203	LwK 7.8 (FTIR)	138,0	7,00	0,70		
213	LwK 7.8 (FTIR)	98,5	-32,50	-3,23		
214	LwK 7.8 (FTIR)	153,0	22,00	2,19		
216	LwK 7.8 (FTIR)	120,0	-11,00	-1,09		
229	LwK 7.8 (FTIR)	133,0	2,00	0,20		
237	LwK 7.8 (FTIR)	119,0	-12,00	-1,19		
250	LwK 7.8 (FTIR)	107,0	-24,00	-2,39		
254	LwK 7.8 (FTIR)	113,0	-18,00	-1,79		
256	LwK 7.8 (FTIR)	133,0	2,00	0,20		
266	LwK 7.8 (FTIR)	128,0	-3,00	-0,30		

6.23.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren

a) Bewertungsbasis:Zielstandardabweichung: Destillationsverfahren,
Median: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
9	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	134,2	-2,05	-0,20	-0,38	
22	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	136,0	-0,25	-0,02	-0,05	
24	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	135,0	-1,25	-0,12	-0,23	
26	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	134,0	-2,25	-0,22	-0,42	
27	LwK 7.5.2 (excl. Red.)	97,2	-39,05	-3,75	-7,29	(**)
32	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	143,2	6,95	0,67	1,30	
33	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	134,0	-2,25	-0,22	-0,42	
36	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	138,0	1,75	0,17	0,33	
39	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	141,0	4,75	0,46	0,89	
42	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	141,1	4,80	0,46	0,90	
45	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	150,0	13,75	1,32	2,57	
46	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	124,0	-12,25	-1,18	-2,29	
47	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	137,0	0,75	0,07	0,14	
48	LwK 7.5.2 (excl. Red.)	136,5	0,25	0,02	0,05	
51	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	140,0	3,75	0,36	0,70	
60	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	138,0	1,75	0,17	0,33	
62	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	131,0	-5,25	-0,50	-0,98	
63	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	132,6	-3,68	-0,35	-0,69	
66	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	132,0	-4,25	-0,41	-0,79	

b) Bewertungsbasis: Zielstandardabweichung: Destillationsverfahren
Median: jodometrische Verfahren inclusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
4	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	137,0	2,00	0,19	0,37	
6	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	167,0	32,00	3,10	5,97	(**)
8	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	130,0	-5,00	-0,48	-0,93	
15	LwK 7.5.2 (incl. Red.)	124,5	-10,50	-1,02	-1,96	
30	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	142,0	7,00	0,68	1,31	
31	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	136,0	1,00	0,10	0,19	
40	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	127,0	-8,00	-0,77	-1,49	
44	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	131,0	-4,00	-0,39	-0,75	
54	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	124,0	-11,00	-1,07	-2,05	
55	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	135,0	0,00	0,00	0,00	
56	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	141,0	6,00	0,58	1,12	
58	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	140,7	5,70	0,55	1,06	
65	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	134,0	-1,00	-0,10	-0,19	
69	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	142,0	7,00	0,68	1,31	

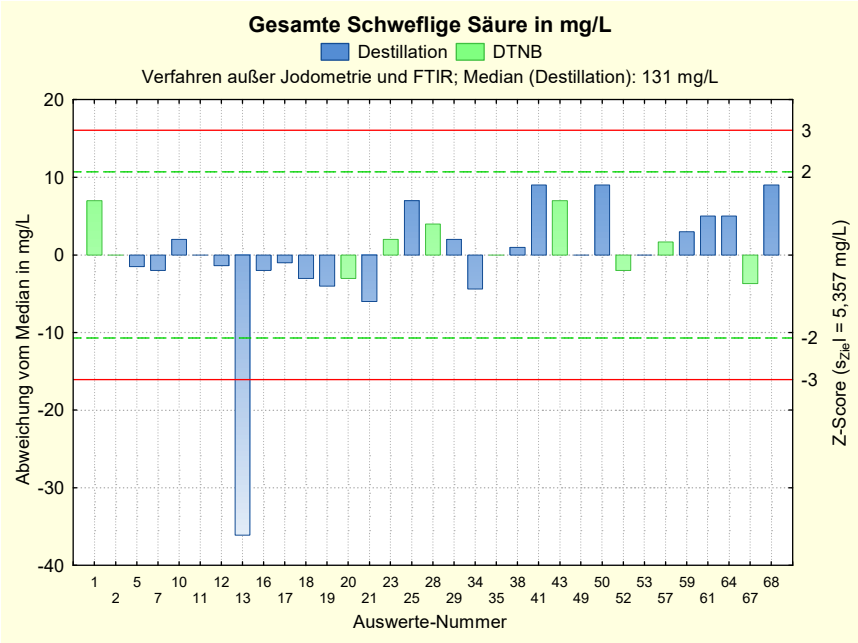
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

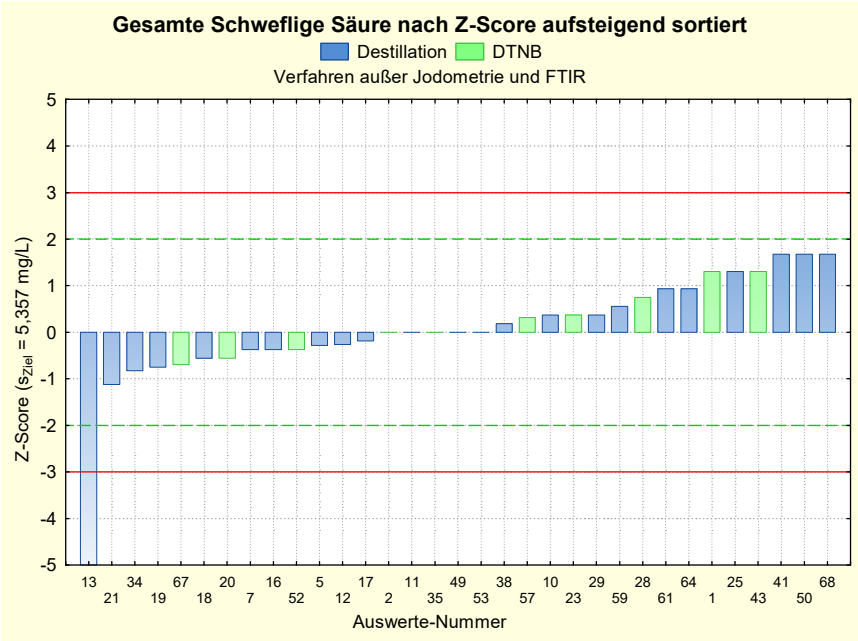
6.23.3 Angaben zu den Analyseverfahren

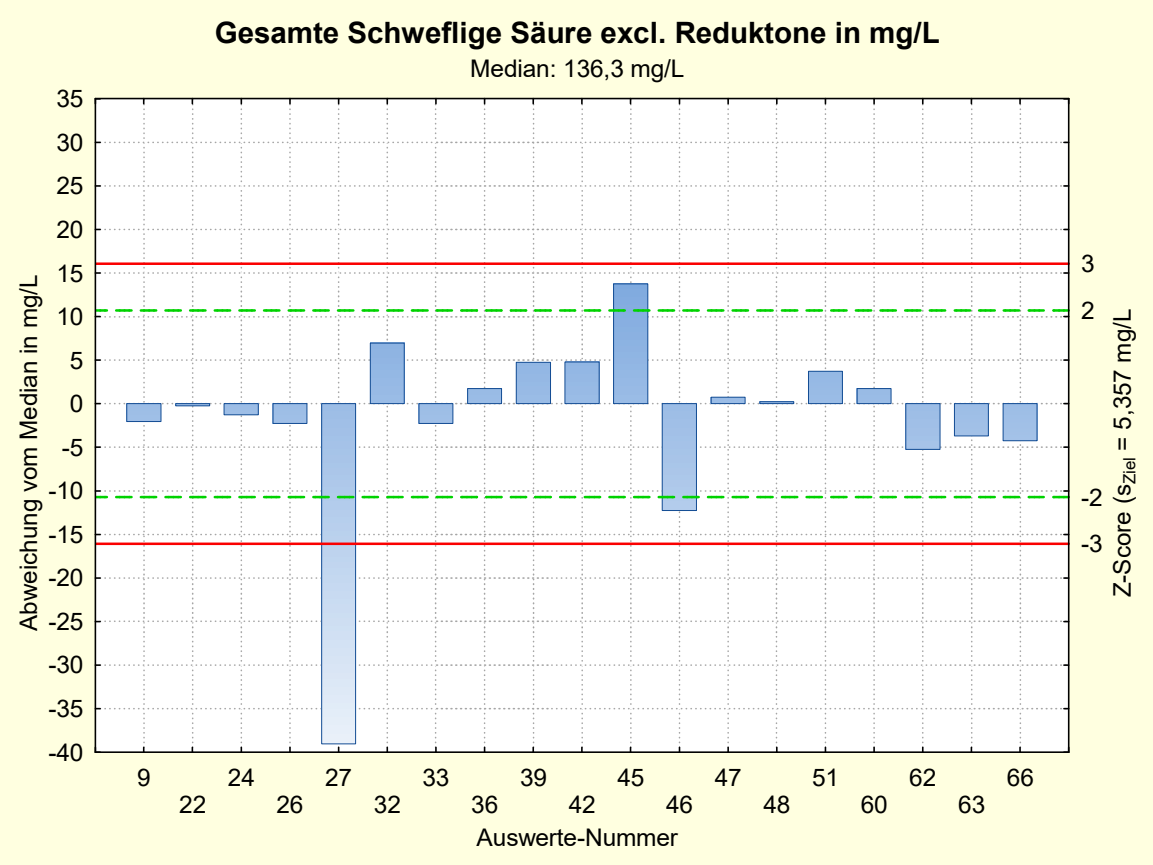
Methode	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel mg/L	Robuste StdAbw. mg/L
LwK 7.3	Methode nach Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	5	125,8	11,66
LwK 7.4.1	Destillationsmethode nach Dr. Jakob	9	131,4	5,169
LwK 7.4.2	Destillationsmethode nach Dr. Rebelein	8	133,1	4,657
LwK 7.4.2m	modifizierte Destillationsmethode n. Dr. Rebelein	1	138,0	
	jodometrisch unter Abzug der Reduktone			
LwK 7.5.1 excl.	- nach einfacher Hydrolse	17	136,5	4,880
LwK 7.5.2 excl.	- nach doppelter Hydrolyse	2	116,9	31,51
	jodometrisch ohne Abzug der Reduktone			
LwK 7.5.1 incl.	- nach einfacher Hydrolyse	13	136,0	7,430
LwK 7.5.2 incl.	- nach doppelter Hydrolyse	1	124,5	
LwK 7.7	DTNB-Verfahren	10	132,3	4,321
LwK 7.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	10	124,0	17,59

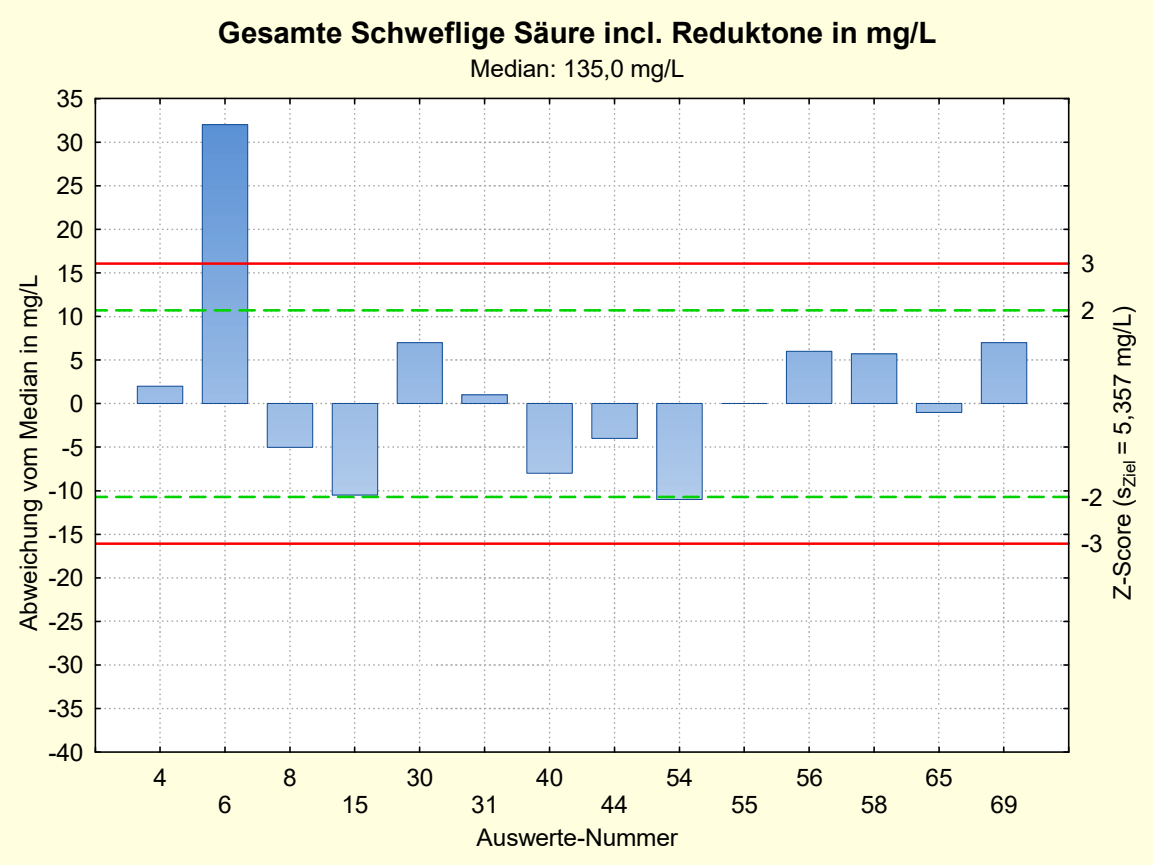
6.23.4 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	Destillation ber. Daten	Jodometrisch excl. Reduktone ber. Daten	Jodometrisch incl. Reduktone ber. Daten
Gültige Werte	22	18	13
Minimalwert	125,0	124,0	124,0
Mittelwert	132,21	136,53	134,17
Median	131,00	136,25	135,00
Maximalwert	140,0	150,0	142,0
Standardabweichung (s_L)	4,478	5,571	6,453
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,955	1,313	1,790
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	10,063	10,404	10,323
Zielstandardabweichung experim. ($s_{exp\ herk.}$)	5,357	5,357	5,357
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,45	0,54	0,63
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	0,84	1,04	1,20
Quotient (u_M/s_H)	0,09	0,13	0,17
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,18	0,25	0,33






Gesamte Schweflige Säure excl. Reduktone in mg/L
Median: 136,3 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (s_{Ziel} = 5,357 mg/L
Auswerte-Nummer
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
3
2
-2
-3
9
22
24
26
27
32
33
36
39
42
45
46
47
48
51
60
62
63
66


Gesamte Schweflige Säure incl. Reduktone in mg/L
Median: 135,0 mg/L
Abweichung vom Median in mg/L
Z-Score (s_{Ziel} = 5,357 mg/L)
Auswerte-Nummer
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
3
2
-2
-3
4
6
8
15
30
31
40
44
54
55
56
58
65
69

7 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

Name/Firma	PLZ	Ort
ABC-Labor GmbH	D 54486	Mülheim
Analytisches Labor Link GmbH	D 67551	Worms-Pfeddersheim
Analytisches Labor Link GmbH	D 67256	Weisenheim/Sand
Anton Paar Germany GmbH	D 73760	Ostfildern
Bataillard AG	CH-6023	Rothenburg
Breko GmbH	D 28217	Bremen
Briegel Oenologie e.K.	D 67146	Deidesheim
Carl Jung GmbH	D 65385	Rüdesheim
Das Weinlabor Carl Klein GmbH	D 97318	Kitzingen
Deutsches Weintor	D 76831	Ilbesheim
Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinhessen-Nahe-Hunsrück	D 55276	Oppenheim
Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinpfalz	D 67435	Neustadt/Weinstr.
Domaines Vinsmoselle Centrallaboratoire	L 5404	Bech-Kleinmacher
Felsengartenkellerei Besigheim eG	D 74394	Hessigheim
Henkell & Söhnlein Sektkellerei KG	D 65187	Wiesbaden
Hochschule Geisenheim University	D 65366	Geisenheim
Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau	A 3400	Klosterneuburg
Institut Heidger KG	D 54518	Osann-Monzel
Jacques´ Wein-Depot Wein-Einzelhandel GmbH	D 40219	Düsseldorf
Jordan Analytik	D 97246	Eibelstadt
Kost GmbH & Co. KG	D 55459	Aspisheim
Kost GmbH & Co. KG	D-56856	Zell (Mosel)
Kunzmann Weinkellerei - Mineralbrunnen - Fruchtsaft GmbH & Co. KG	D 86453	Dasing
Laboratorium Lacher	D 79238	Ehrenkirchen
Marco Köninger Oenologie	D 77876	Kappelrodeck
PK-Weinlabor	D 67273	Weisenheim/Berg
Rimuss & Strada Wein AG	CH-8215	Hallau
Rotkäppchen Mumm Sektkellereien GmbH	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
Vinocare GmbH & Co. KG - Weinlabor	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinberatung Stübinger	D 76829	Landau
Weinkellerei Reh Kendermann	D 55411	Bingen
Weinkellerei Zimmermann-Graeff & Müller GmbH	D 56856	Zell
Weinlabor Baumann GmbH & Co. KG	D 67483	Edesheim
Weinlabor Wolfgang Bergmann	D 91478	Markt Nordheim
Weinlabor Karl-Josef Bollig	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Braun e.K.	D 67435	Neustadt-Mußbach
Weinlabor Emmel	D 67483	Edesheim
Weinlabor Hans-Jürgen Franzen	D 56814	Bremm
Weinlabor Geissel	D 67169	Kallstadt
Weinlabor B. Höfer GmbH	D 65375	Oestrich-Winkel
Weinlabor Thomas Kaufmann	D 54536	Kröv
Weinlabor Edith Kessler GmbH	D 76829	Landau-Wollmesheim
Weinlabor Kiefer	D 67487	Maikammer
Weinlabor Krauß	D 55291	Saulheim
Weinlabor Beate Lex	D 54340	Klüsserath
Weinlabor R. Meyer	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Möndel-Börtzler	D 67487	Maikammer
Weinlabor Christine Müller	D 72070	Tübingen
Weinlabor Neumann	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinlabor Peitz	D 55595	Wallhausen
Weinlabor Beate Pfitzenmaier	D 76831	Birkweiler
Weinlabor Karl Porn	D 54518	Osann-Monzel
Weinlabor Porten	D 56814	Bruttig
Weinlabor Helmut Schmitt	D 55450	Langenlonsheim
Weinlabor Paul Schumacher	D 53474	Bad Neuenahr-Ahrweiler
Weinlabor Vier Jahresszeiten	D 67098	Bad Dürkheim
Weinlaboratorien Dr. Kleinknecht	D 55232	Alzey
Weinlaboratorien Dr. Kleinknecht	D 55543	Bad Kreuznach
Wein- und Bodenlabor Dr. Nilles	D 97332	Volkach
Wein- und Bodenlabor Rebholz	D 55237	Flonheim
Wein- und Sektgut Christel Currle	D 70329	Stuttgart-Uhlbach

Fortsetzung: Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

Name/Firma	PLZ	Ort
Wine Analytics	D 54346	Mehring
Witowski GmbH & Co. KG - Zentrallabor	D 55232	Alzey
Witowski GmbH & Co. KG - Zentrallabor	D 67595	Bechtheim
WLV Weinanalytik GmbH	D 65366	Geisenheim
WSB Labor Ruzycki	D 55278	Hahnheim