



DEUTSCHE WEINANALYTIKER E.V.

VERBAND DER AMTLICH ZUGELASSENEN WEINLABORATORIEN

Laborvergleichsuntersuchung 2013

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

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

Stand: 06.12.2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung	7
2.1	Untersuchungsmaterial	7
2.1.1	Herstellung des Untersuchungsgutes	7
2.1.2	Ergebnisse der Homogenitätsprüfung	8
2.1.3	Verteilung des Untersuchungsgutes	10
2.2	Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang	10
2.3	Ergebnisübermittlung und Behandlung	12
3	Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung	13
4	Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden	16
4.1	Vorhandener Alkohol	16
4.2	Vergärbare Zucker	17
4.3	Schweflige Säure und Reduktone	17
4.3.1	Reduktone	18
4.3.2	Freie Schweflige Säure	18
4.3.3	Gesamte Schweflige Säure	19
4.4	Weinsäure	19
4.5	Gesamte und L-Äpfelsäure	20
4.6	Citronensäure	20
4.7	Flüchtige Säure und Acetat	21
4.7.1	Acetat	21
4.7.2	Flüchtige Säure	22
4.8	Testlösung 11	23
4.8.1	Testlösung 11: Acetat	24
4.8.2	Testlösung 11: Flüchtige Säure	24
4.9	Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	24
5	Ergebnisse zu den einzelnen Parametern	30
5.1	Darstellung der analytischen Ergebnisse	30
5.1.1	Aufbau der Laborergebnistabelle	30
5.1.2	Aufbau der Tabellen der deskriptiven Ergebnisse	30
5.1.3	Aufbau der Tabelle der Angaben zu den Analyseverfahren	31
5.1.4	Aufbau der Graphiken	31
5.2	Relative Dichte 20 °C/20 °C	32
5.2.1	Laborergebnisse	32
5.2.2	Deskriptive Ergebnisse	33
5.2.3	Methodenübersicht	34
5.3	Gesamter Alkohol [g/L]	35
5.3.1	Laborergebnisse	35
5.3.2	Deskriptive Ergebnisse	36
5.3.3	Methodenübersicht	36
5.4	Vorhandener Alkohol [g/L]	38
5.4.1	Laborergebnisse	38
5.4.2	Deskriptive Ergebnisse	39
5.4.3	Methodenübersicht	40

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2013

5.5	Gesamtextrakt [g/L]	41
5.5.1	Laborergebnisse	41
5.5.2	Deskriptive Ergebnisse	42
5.5.3	Methodenübersicht	42
5.6	Zuckerfreier Extrakt [g/L]	44
5.6.1	Laborergebnisse	44
5.6.2	Deskriptive Ergebnisse	45
5.6.3	Methodenübersicht	45
5.7	Vergärbare Zucker [g/L]	47
5.7.1	Laborergebnisse (Bewertungsbasis: enzymatische und HPLC-Werte)	47
5.7.2	Deskriptive Ergebnisse	48
5.7.3	Methodenübersicht	49
5.8	Gesamtsäure [g/L]	50
5.8.1	Laborergebnisse	50
5.8.2	Deskriptive Ergebnisse	51
5.8.3	Methodenübersicht	52
5.9	Reduktone [mg/L]	53
5.9.1	Laborergebnisse	53
5.9.2	Deskriptive Ergebnisse	53
5.9.3	Methodenübersicht	54
5.10	Freie Schweflige Säure [mg/L]	55
5.10.1	Laborergebnisse	55
5.10.2	Deskriptive Ergebnisse	56
5.10.3	Methodenübersicht	56
5.11	Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	58
5.11.1	Laborergebnisse mit Destillations- und photometrische Verfahren Bewertungsbasis: Destillationsverfahren	58
5.11.2	Laborergebnisse mit jodometrischen Verfahren Bewertungsbasis einschließlich Reduktone	58
5.11.3	Methodenübersicht	59
5.11.4	Deskriptive Ergebnisse	60
5.12	Glucose [g/L]	61
5.12.1	Laborergebnisse	61
5.12.2	Deskriptive Ergebnisse	62
5.12.3	Methodenübersicht	62
5.13	Fructose [g/L]	64
5.13.1	Laborergebnisse	64
5.13.2	Deskriptive Ergebnisse	65
5.13.3	Methodenübersicht	65
5.14	Glycerin [g/L]	67
5.14.1	Laborergebnisse	67
5.14.2	Methodenübersicht	67
5.14.3	Deskriptive Ergebnisse	68
5.15	pH-Wert	69
5.15.1	Laborergebnisse	69
5.15.2	Deskriptive Ergebnisse	70
5.15.3	Methodenübersicht	70
5.16	Weinsäure [g/L]	72
5.16.1	Laborergebnisse	72
5.16.2	Deskriptive Ergebnisse	73
5.16.3	Methodenübersicht	73

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2013

5.17	Gesamte Äpfelsäure [g/L]	75
5.17.1	Laborergebnisse	75
5.17.2	Methodenübersicht	75
5.17.3	Deskriptive Ergebnisse	76
5.18	L-Äpfelsäure [g/L]	77
5.18.1	Laborergebnisse	77
5.18.2	Deskriptive Ergebnisse	77
5.18.3	Methodenübersicht	77
5.19	Gesamte Milchsäure [g/L]	79
5.19.1	Laborergebnisse	79
5.19.2	Methodenübersicht	79
5.19.3	Deskriptive Ergebnisse	80
5.20	L-Milchsäure [g/L]	81
5.20.1	Laborergebnisse	81
5.20.2	Deskriptive Ergebnisse	81
5.20.3	Methodenübersicht	81
5.21	Citronensäure [mg/L]	83
5.21.1	Laborergebnisse	83
5.21.2	Deskriptive Ergebnisse	83
5.21.3	Methodenschlüssel	83
5.22	Acetat (als Essigsäure) [g/L]	85
5.22.1	Laborergebnisse	85
5.22.2	Deskriptive Ergebnisse	85
5.22.3	Methodenschlüssel	85
5.23	Flüchtige Säure [g/L]	87
5.23.1	Laborergebnisse	87
5.23.2	Zusätzliche Angaben zur Untersuchung	88
5.23.3	Deskriptive Ergebnisse	89
5.23.4	Methodenübersicht	89
5.24	Testlösung 11: Acetat (als Essigsäure) [g/L]	91
5.24.1	Laborergebnisse	91
5.24.2	Deskriptive Ergebnisse	91
5.24.3	Methodenschlüssel	91
5.25	Testlösung 11: Flüchtige Säure [g/L]	93
5.25.1	Laborergebnisse	93
5.25.2	Methodenübersicht	93
5.25.3	Deskriptive Ergebnisse	94
6	Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer	95

1 Einleitung

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

Der vorliegende Bericht beschreibt die Durchführung und die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker, die für den Zeitraum zwischen dem 30. September und dem 30. Oktober 2013 ausgeschrieben wurde. Dieser Termin wurde vom Beirat des Verbandes empfohlen, um einen optimalen zeitlichen Abstand zu der Laborvergleichsuntersuchung der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz einzustellen. Er gibt den Teilnehmern die Möglichkeit zu Beginn der größten Nachfrage den aktuellen Stand ihrer Analytik zu überprüfen.

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Die Laborvergleichsuntersuchung 2013 wurde gemäß den "Allgemeinen Regeln zur Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker" veranstaltet. Im folgenden wird über die Ergebnisse berichtet.

2.1 Untersuchungsmaterial

2.1.1 Herstellung des Untersuchungsgutes

Für die Untersuchungen wurde ein Weißwein eingesetzt, der als Standardlösung für die Weinanalytik angeboten werden soll und für diese Verwendung erheblich modifiziert wurde. Ziel dieser Veränderungen war ein Erzeugnis, dessen analytische Beschaffenheit mit den bisherigen Standardlösungen für die Weinanalytik möglichst überein stimmt und als Positivprobe für einige nicht natürliche Weininhaltsstoffe geeignet ist. Nähere Angaben zu den Zusätzen und den Ergebnissen der produktionsbegleitenden Analysen werden in dem gesonderten Bericht zur Feststellung der Bezugswerte für die neue Charge der Standardlösung dokumentiert. Soweit die vorgenommenen Veränderungen für diese Laborvergleichsuntersuchung von Bedeutung sind, wird hierauf an den entsprechenden Stellen des Berichtes hingewiesen. Bereits hier ist jedoch zu erwähnen, dass Saccharose zur Einstellung des gewünschten Zuckergehaltes verwendet wurde.

Außerdem wurde zur Überprüfung der Analytik der Flüchtigen Säure eine Lösung hergestellt, die 1,2 g/L Essigsäure und weitere Zusätze von Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure enthielt, in 0,33 L-Flaschen abgefüllt und als Testlösung 11 bezeichnet wurde.

2.1.2 Ergebnisse der Homogenitätsprüfung

Während der Füllung des Gesamtvolumens von etwa 4.400 Liter in 0,25-L-Flaschen wurde jede 16. Flasche als Probe entnommen und fortlaufend nummeriert. Insgesamt wurden so 1172 Proben gezogen, von denen 48 Proben für die Homogenitätsprüfung ausgelost wurden. Die Reihenfolge entsprach bei der ersten Messung ihrer Ziehung aus der Gesamtheit der Proben. Für die wiederholte Messung wurde eine neue Reihenfolge ausgelost. Für beide Messungen ist die Reihenfolge also zufälliger Natur. Für jeden Durchgang wurden fünf Teilproben benutzt, an denen mittels elektronischer Densitometrie, Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie, automatisierter Photometrie (enzymatische und kolorimetrische Methoden) sowie Atomabsorptionsspektrometrie zahlreiche, aus der Tabelle 1 ersichtliche Parameter unterschiedlicher Konzentrationsbereiche bestimmt wurden. Die Untersuchungen zur Prüfung der Homogenität wurden am 05.06.2013 durchgeführt.

Die einzelnen Messergebnisse der Homogenitätsprüfung werden in dem Bericht zur Feststellung der Bezugswerte für die neuen Charge der Standardlösung dokumentiert und das Verfahren sowie die Ergebnisse ihrer Auswertung detailliert dargestellt. Die Vorgehensweise entspricht der aus den Berichten über vorangegangene Laborvergleichsuntersuchungen bekannten. Als Zusammenfassung werden daher hier nur die Ergebnisse der varianzanalytischen Prüfungen in der Tabelle 1 wiedergegeben und hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Durchführung dieser Laborvergleichsuntersuchung erläutert. Da dem Prüfgut bei der Herstellung Saccharose zugesetzt wurde, die zur Zeit der Homogenitätsprüfung nur unvollständig invertiert war, wurden nur Parameter berücksichtigt, bei denen der unterschiedliche Saccharosegehalt keinen Einfluss auf die Prüfergebnisse hat.

Bereits bei der Vorbereitung der Proben für die Homogenitätsuntersuchungen war eine rötliche Färbung der zuerst abgefüllten Proben aufgefallen. Die graphische Darstellung der Messergebnisse zeigte insbesondere für die absolute Dichte zu Beginn einen deutlichen Anstieg und in der Mitte des Füllablaufs – zeitlich der Mittagspause zuzuordnen – eine Phase erhöhter Messwerte. Die varianzanalytischen Berechnungen wurden daher sowohl für alle untersuchten Proben als auch unter Ausschluss der Proben aus den gestörten Bereichen des Füllvorganges durchgeführt. In der Spalte 'Parameter' der Tabelle 1 sind bei alternativen Berechnungen jeweils die Füllnummern der ausgeschlossenen Proben bzw. durch den Zusatz 'korr.' die Korrektur einer Korrelation zur Messfolge angegeben. Die Zeilen mit den entscheidungsrelevanten Berechnungsvarianten sind durch fette Schrift hervorgehoben.

Tabelle 1: Ergebnisse der Varianzanalyse

Parameter	Mittelwert	N	F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für s_{Pr}
					Wiederholg. (s_r)	Proben (s_{Pr})	Ziel (s_z)	s_r/s_z	s_{Pr}/s_z	
Dichte absolut	1,015375	48	167,978	0,0000	0,000012	0,000113	0,000132	0,093	0,854	0,000047
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	1,015396	39	25,183	0,0000	0,000011	0,000037	0,000132	0,081	0,283	0,000047
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	1,015393	40	28,845	0,0000	0,000011	0,000040	0,000132	0,082	0,306	0,000047
Rel. Dichte 20°C/20°C	1,017197	48	33,675	0,0000	0,000027	0,000109	0,000132	0,205	0,827	0,000049
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	1,017216	40	7,544	0,0000	0,000025	0,000045	0,000132	0,189	0,343	0,000049
Vorhandener Alkohol (FTIR)	97,932	48	5,202	0,0000	0,351	0,508	0,535	0,656	0,950	0,2704
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	98,063	39	1,176	0,3085	0,357	0,106	0,535	0,666	0,198	0,2850
Vorh. Alkohol (FTIR), korr.	97,503	48	24,165	0,0000	0,161	0,548	0,535	0,301	1,025	0,2076
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	97,635	39	5,324	0,0000	0,158	0,233	0,535	0,296	0,435	0,2123
Gesamtsäure (FTIR)	11,009	48	4,964	0,0000	0,047	0,067	0,107	0,442	0,622	0,0458
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	11,023	40	0,820	0,7310	0,049		0,107	0,458		0,0477
pH-Wert (FTIR)	3,294	48	1,153	0,3125	0,013	0,004	0,048	0,280	0,077	0,0182
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	3,296	40	0,854	0,6879	0,013		0,048	0,277		0,0186
Gesamtzucker (FTIR)	61,106	48	3,255	0,0000	0,272	0,289	1,693	0,161	0,171	0,6116
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	61,168	39	0,931	0,5861	0,264		1,694	0,156		0,6226
Weinsäure (FTIR)	3,408	48	0,677	0,9083	0,045		0,160	0,283		0,0615
Äpfelsäure (FTIR)	1,634	48	0,606	0,9558	0,105		0,059	1,774		0,0622
Milchsäure (FTIR)	2,168	48	2,453	0,0012	0,066	0,056	0,109	0,603	0,514	0,0529
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	2,183	40	1,316	0,1953	0,067	0,027	0,110	0,613	0,244	0,0556
Flüchtige Säure (FTIR)	1,241	48	1,397	0,1259	0,041	0,018	0,068	0,598	0,266	0,0328
Gesamtglucose (enz.)	30,796	48	1,099	0,3723	0,446	0,099	0,874	0,510	0,114	0,3938
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	30,809	39	0,911	0,6119	0,461		0,875	0,527		0,4148
Zucker nach Inv. alle Gruppen	58,865	48	1,076	0,4008	0,875	0,170	1,632	0,536	0,104	0,7505
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	58,938	40	0,947	0,5671	0,849		1,634	0,519		0,7665
Freie SO2 (phot.)	67,979	48	1,019	0,4739	4,361	0,425	5,764	0,757	0,074	3,1548
Freie SO2 (phot.), korr.	72,172	48	2,680	0,0004	2,705	2,480	6,064	0,446	0,409	2,6019
Gesamte SO2 (phot.)	165,521	48	1,018	0,4755	4,985	0,471	5,357	0,931	0,088	3,3470
Ges.SO2 (phot.), korr.	170,633	48	2,747	0,0003	2,970	2,776	5,357	0,554	0,518	2,4989
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	171,102	40	2,542	0,0021	2,850	2,503	5,357	0,532	0,467	2,5387
Kupfer (AAS)	1,421	48	1,218	0,2493	0,070	0,023	0,216	0,323	0,107	0,0849
ohne Pr. Nr.<100, 580 - 641	1,425	39	0,792	0,7634	0,073		0,216	0,338		0,0883
Eisen (AAS)	2,509	48	2,527	0,0009	0,100	0,087	0,350	0,286	0,250	0,1344
ohne Pr. Nr.<60, 580 - 641	2,482	40	1,236	0,2535	0,102	0,035	0,346	0,294	0,101	0,1368

Soweit die varianzanalytischen Berechnungen bei Einhalten eines Wertes $s_r/s_z < 0,5$ keine Signifikanz ergaben, ist für die entsprechenden Parameter – ggf. nach Korrektur messbedingter Abhängigkeiten – eine ausreichende Homogenität für die Laborvergleichsuntersuchung nachgewiesen. Für die übrigen Parameter ist letztlich zu prüfen, ob der in der letzten Spalte der Tabelle 1 aufgeführte maximale Wert für die Standardabweichung zwischen den Proben s_{Pr} nicht überschritten wird. Ist diese Bedingung erfüllt so ist ebenfalls eine ausreichende Homogenität nachgewiesen. Dies ist lediglich für die Parameter Vorhandener Alkohol und Gesamte Schweflige Säure nicht der Fall. Bei beiden Parametern besteht jedoch eine negative Korrelation der Messwerte zum Füllablauf, die als Ursache der geringen Überschreitung des maximalen Wertes für s_{Pr} anzusehen ist. Für den Einsatz in der Laborvergleichsuntersuchung wurde nur ein Teilbereich zwischen den Probennummern 772 bis 1048 verwendet, für den keine Überschreitung des Höchstwertes für s_{Pr} gegeben ist. Somit ergibt sich letztlich die Schlussfolgerung, dass das Material für die Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung 2013 geeignet ist.

2.1.3 Verteilung des Untersuchungsgutes

Jeder Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung erhielt je eine Flasche der Testlösung und je 3 Flaschen a 0,25 L des Untersuchungsmaterials. Diese wurden aus der oben genannten Teilmenge der während der Produktion entnommen 1172 Probeflaschen nach dem Ziehen mehrerer für eine weitere Homogenitätsprüfung geeigneter Probensätze und aus dem von Homogenitätsstörungen nicht betroffenen Bereich entnommen. Der Versand geschah in der Regel über einen Paketdienst. 14 Laboratorien erhielten das Material durch Kurier. Insgesamt wurde 81 Laboratorien einschließlich 6 externer Teilnehmer Untersuchungsgut zugestellt. Ein Mitglied hatte aufgrund der Versandankündigung mitgeteilt, dass es nicht teilnehmen könne. Eine Sendung wurde als nicht zustellbar zurückgeschickt. Das betroffene Mitglied erklärte bei den Nachforschungen, dass es wegen anstehender Laboraufgabe auf eine Teilnahme verzichte. Alle anderen Sendungen erreichten den Empfänger.

2.2 Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang

Die Laboratorien erhielten mit den Proben ein Begleitschreiben, mit dem sie insbesondere gebeten wurden, die Ergebnismitteilungen unter Beachtung der erbetenen Anzahl gültiger Stellen, auch wenn diese von der allgemein üblichen Stellenzahl abweicht, sorgfältig vorzunehmen und die erbetenen Zusatzauskünfte zu geben.

Die sinnvoll zu bestimmenden Parameter ergaben sich aus dem Formblatt zur Ergebnismitteilung, das dem Informationsschreiben beigelegt war. Zusätzlich wurden Formblätter und eine Excelmappe zur Mitteilung der Ergebnisse auf der Internetseite des Verbandes zum Herunterladen bereitgestellt. Durch die Gestaltung der Excelmappe, insbesondere die Nennung des Bestimmungsprinzips nach Auswahl einer Kurzbezeichnung, eine Auf-

forderung zur Methodenangabe nach der Eingabe eines Ergebnisses und die Abfrage ergänzender Informationen, werden korrekte Angaben zur Untersuchungsmethode unterstützt. Zugleich vermeidet ihre Verwendung Fehler bei der Übernahme der Ergebnisse in die Auswertung. Die Formulare enthielten zu den Parametern Vergärbare Zucker, Reduktone, Citronensäure, Flüchtige Säure und zu den in der Regel mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie oder Photometerautomaten bestimmten Parametern zusätzliche Abfragen zur Methodik vor allem im Hinblick auf die zur Kalibrierung verwendeten Standards. Dies ermöglicht im Bedarfsfall eine Prüfung, ob die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung durch die Auswahl der Kalibrierstandards beeinflusst sein können. Im vorliegenden Fall besteht hieran besonderes Interesse, da die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung eine Grundlage der Bezugswerte für die Charge 1061305 der Standardlösung zur Weinanalytik sind.

Die Teilnehmer wurden insbesondere darüber informiert, dass die Ergebnisse für den Parameter Vergärbare Zucker wiederum gemäß der gültigen Definition des Zuckerbegriffes als Summe von Glucose und Fructose sowie ggf. Saccharose auf der Basis der Ergebnisse hochleistungsflüssigkeitschromatographischer und enzymatischer Bestimmungen bewertet werden, obwohl bei dem vorliegenden Weißwein mit hohem Zuckergehalt im Fall der Anwendung reduktometrischer Methoden kein deutlicher Ergebnisunterschied zu erwarten war. Wegen der noch im Juli bei einer anderen Laborvergleichsuntersuchung beobachteten Saccharosegehalte zwischen 2 g/L und 9 g/L wurde ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der Zucker nach Inversion erfolgen solle. Außerdem wurden 25 bis 30 Teilnehmer, bei denen angenommen werden konnte, dass das Untersuchungsgut auch ohne Inversion untersucht werden würde, um die Mitteilung eines eventuellen Saccharosenachweises gebeten.

Weiterhin wurde darauf hingewiesen, dass die Bestimmung des Gehaltes an Reduktionen anheimgestellt sei und die Ergebnisse jodometrischer Methoden für die Parameter Freie und Gesamte Schweflige Säure nicht um den Gehalt an Reduktionen korrigiert werden sollten.

Bei dem Parameter Flüchtige Säure wurde ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Bewertung der Laborergebnisse auf der Basis der unter Korrektur oder Ausschluss des Einflusses der Schwefligen Säure erhaltenen Ergebnisse von Destillationsverfahren bewertet werden sollten. Neben einer mangelhaften Überwachung der Wiederfindung vorgelegter Essigsäure ist ein ungleichmäßiges Vorgehen bei der Berücksichtigung des Einflusses der Schwefligen Säure eine Hauptursache mangelnder Ergebnisübereinstimmung und unbefriedigender Gesamtergebnisse in Laborvergleichsuntersuchungen.

Grundsätzlich sollen nur Ergebnisse aus dem eigenen Labor mitgeteilt werden. Es wurde aber angeboten, Ergebnisse, die in einem anderen als dem einsendenden Labor ermittelt wurden, bei Nennung des Unterauftragnehmers zu bewerten. Diese Nennung ist wichtig,

um eine Beeinträchtigung der Auswertung durch mehrfache Berücksichtigung einer eventuellen systematischen Abweichung zu vermeiden. In keinem Fall wurde die Beteiligung eines Unterauftragnehmer mitgeteilt.

Teilnehmer, die ein Infrarotmessgerät (z.B. WineScan) zur Weinanalyse einsetzen, wurden um eine zusätzliche Untersuchung mit diesem Verfahren gebeten und erhielten hierzu ergänzende Hinweise. Die mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) erhaltenen Ergebnisse wurden unter Bezugnahme auf den Median der Ergebnisse der anderen Analyseverfahren ausgewertet. Auf Einzelheiten wird im Abschnitt 4.9 eingegangen. Als Abgabetermin wurde im Informationsschreiben der 30.10.2013 und als Ausschlussstermin der 05.11.2013 genannt. Teilnehmer, die bis zum Ausschlussstermin kein Ergebnis eingesandt hatten, wurden telefonisch erinnert und erhielten bei Bedarf eine individuelle Nachfrist. Erst zum 15.11.2013 lagen alle Ergebnisse vor.

2.3 Ergebnisübermittlung und Behandlung

Die Übermittlung der Ergebnisse erfolgte nur eingeschränkt termingerecht. Bis zum regulären Abgabedatum, dem 30.10.2013, trafen nur 46, bis zum Ausschlussstermin 05.11.2013 weitere 22 Ergebnismitteilungen ein. Drei Teilnehmer entschuldigten sich wegen anderweitiger Inanspruchnahme und ein weiteres Labor wegen Betriebsaufgabe. Sechs Laboratorien nahmen eine zusätzliche Nachfrist in Anspruch. Zwei Teilnehmer sandten trotz Gewährung einer Nachfrist kein Ergebnis ein. Als Begründung für Verzögerungen aller Art wurde häufiger als den vorangegangenen Jahren eine hohe Inanspruchnahme durch das späte Herbstgeschehen angeben. Insgesamt sind 74 Ergebnisreihen eingegangen. Trotz des zögerlichen Ergebniseingangs konnte den Laboratorien ihr Auswertungsergebnis mit Versandtermin vom 22.11.2013 kurzfristig mitgeteilt werden.

19 Laboratorien teilten zusätzlich vollständige Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung mit, während 2 ausländische Laboratorien überwiegend FTIR-Untersuchungsergebnisse als normale Ergebnisse abgaben. Weitere Laboratorien teilten FTIR-Untersuchungsergebnisse gemischt mit den Ergebnissen der herkömmlichen Methoden ohne zu differenzieren und teilweise doppelt, d.h. sowohl als Bestandteil der normalen Ergebnisreihe als auch der FTIR-Untersuchungsergebnisse mit. Dies ist nachteilig, weil Ergebnisse dann doppelt in die Auswertung eingehen und nicht bzw. nur mit erheblichem Mehraufwand mit den zutreffenden Zielstandardabweichungen bewertet werden können. Zur Mitteilung der Ergebnisse machte mit 53 die überwiegende Zahl der Teilnehmer von der für die eigene Ergebniseingabe und die weitere Bearbeitung vorteilhaften Excelmappe Gebrauch. Die zur Verfügung gestellten Formulare oder deren im Internet bereitgestellte Variante, die von 21 Teilnehmern verwendet wurden, verursachen einen wesentlich höheren Auswertungsaufwand. Insgesamt waren die Methodenangaben einschließlich der Kodierungen für die Parameter der Qualitätsweinprüfung fast vollständig, so dass nur wenige Rückfragen notwendig wurden.

3 Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung

Das Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung belegt die Zusammenstellung der deskriptiv-statistischen Daten in der folgenden Tabelle 2. Diese beruht auf den Ergebnissen der herkömmlichen, chemisch-physikalischen Bestimmungsverfahren, die für den Gesamterfolg der Laborvergleichsuntersuchung maßgeblich sind. Laborergebnisse, die in fehlerhaften Einheiten angegeben wurden oder um mehr als 50 % vom Median abweichen, werden zwar mit Z-Score bewertet aber bei den statistischen Auswertungen nicht berücksichtigt. Sofern derartige Werte auftraten ist ihre Anzahl in der Spalte "alle Werte" der Tabelle 1 in Klammern angegeben. bei dem Parameter Vorhandener Alkohol wurden zwei Laborergebnisse entgegen der Anforderung in der Einheit %vol angegeben, während um mehr als 50 % vom Median abweichende Ergebnisse bei den Parametern Gesamte Schweflige Säure, Reduktone und Flüchtige Säure beobachtet wurden.

Ein Einfluss der Ergebnisse mit Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) wurde ausgeschlossen, da der wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung für die amtliche Weinanalytik empfohlen hat, die mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse vorrangig im Vergleich zu den Ergebnissen der herkömmlichen Untersuchungsmethoden und unter Verwendung Matrixeffekte berücksichtigender Zielstandardabweichungen zu bewerten. Außerdem wird die Methode, abgesehen von den für die amtliche Qualitätsweinanalyse zugelassenen Parametern, von vielen Teilnehmern nur zu orientierenden Untersuchungen benutzt und liefert für einige Parameter nur orientierende Ergebnisse. Die Laborergebnisse der FTIR-Untersuchungen wurden daher entsprechend diesen Empfehlungen bewertet. Das Gesamtbild wird im Abschnitt 4.9 gesondert besprochen.

Bei den Parametern Vorhandener Alkohol, Vergärbare Zucker, Gesamte Schweflige Säure, Citronensäure, Acetat und Flüchtige Säure sind jeweils die Ergebnisse mehrerer Auswertungsvarianten dargestellt. Die Gründe werden nachstehend diskutiert. Dies geschieht, wenn eine differenzierte Betrachtung für die Bewertung des Gesamtergebnisses bzw. eine zutreffende Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Laboratorien oder zum Aufzeigen von Verbesserungspotential sinnvoll ist. Eine gemeinsame Bewertung mit den Ergebnissen aus einer anderen Gruppe von Laboratorien, die identisches Material untersucht hat, war nicht erforderlich, da die Anzahl der Ergebnisse für eine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes genügte und die gemeinsame Bewertung Probleme verdecken kann, die in der hier beteiligten Gruppe der Laboratorien bestehen könnten.

Die Untersuchungsergebnisse auf Acetat bzw. Flüchtige Säure an der Testlösung 11 bleiben bei den folgenden Überlegungen zum Gesamterfolg außer Betracht.

Rückmeldungen zum Saccharosenachweis berichteten von "nicht nachweisbar" bis zu für die Auswertung unbedeutenden Gehalten unter 2,0 g/L. Die Inversion kann somit als abgeschlossen angesehen werden.

Tabelle 2: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung 2013

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimal-Wert	Mittel-Wert	Median-Wert	Maximal-Wert	Labor-Stdbw. s_L	Labor-Stdfehler	Zielstdabw s_H	Zielstdabw s_{exp}	Quotient s_L/s_H	Quotient s_L/s_{exp}	Zuv. H.	Zuv. exp
Relative Dichte 20 °C/20 °C	70	68	1,0168	1,01746	1,01746	1,0177	0,000117	0,000014		0,000132		0,89		0,11
Gesamtalkohol (g/L)	66	66	123,60	128,234	128,450	132,9222	1,458	0,180	3,499	1,063	0,42	1,37	0,05	0,17
Vorhandener Alkohol (g/L); alle Verfahren	51(2)	49	96,10	98,491	98,610	100,9500	0,996	0,142	2,795	0,535	0,36	1,86	0,05	0,27
Vorhandener Alkohol (g/L), Destillationsverf.	26	26	96,70	98,787	98,950	99,6000	0,709	0,139	2,803	0,535	0,25	1,33	0,05	0,26
Gesamtextrakt (g/L)	67	67	86,10	87,649	87,700	88,9000	0,525	0,064	2,530	0,594	0,21	0,88	0,03	0,11
Zuckerfreier Extrakt (g/L)	66	65	20,40	24,411	24,500	26,5000	1,359	0,169	0,856	1,048	1,59	1,30	0,20	0,16
Vergärbare Zucker (g/L); alle Verfahren	69	69	60,60	63,330	63,000	68,0500	1,573	0,189	1,910	1,744	0,82	0,90	0,10	0,11
Vergärbare Zucker (g/L); enz.+HPLC	45	45	61,00	63,401	63,160	68,0500	1,561	0,233	1,914	1,748	0,82	0,89	0,12	0,13
Gesamtsäure (g/L)	72	71	10,40	10,826	10,830	11,2000	0,167	0,020	0,428	0,107	0,39	1,56	0,05	0,19
Freie Schweflige Säure (mg/L)	73	73	32,0	43,12	43,60	57,0	3,98	0,47	3,95		1,01		0,12	
Gesamte Schweflige Säure (mg/L); alle Verf.	71(1)	70	126,0	141,04	141,00	161,0	6,74	0,81	10,71	5,36	0,63	1,26	0,08	0,15
Gesamte Schweflige Säure (mg/L), Dest.verf.	24	24	126,0	138,77	138,50	160,1	6,77	1,38	10,55	5,36	0,64	1,26	0,13	0,26
Gesamte Schweflige Säure (mg/L); jodometr..	43(1)	42	131,0	142,61	142,00	161,0	6,39	0,99	10,78	5,36	0,59	1,19	0,09	0,18
Reduktone (mg/L)	32(3)	32	3,0	5,96	6,00	9,0	1,68	0,30	0,73		2,29		0,40	
Glucose (g/L)	46	45	29,77	31,605	31,558	34,20	0,847	0,126	1,062	0,895	0,80	0,95	0,12	0,14
Fructose (g/L)	46	46	29,70	31,528	31,450	33,85	0,827	0,122	1,059	0,892	0,78	0,93	0,12	0,14
Glycerin (g/L)	27	26	5,78	6,091	6,012	6,80	0,232	0,046	0,260		0,90		0,18	
pH-Wert	66	65	2,83	2,974	2,980	3,18	0,0642	0,0080		0,0476		1,35		0,17
Weinsäure (g/L)	47	45	2,05	2,574	2,630	2,99	0,214	0,032	0,129		1,67			
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	18	18	2,56	2,716	2,705	2,96	0,115	0,027	0,132	0,087	0,87	1,33	0,21	0,31
L-Äpfelsäure (g/L)	27	27	1,62	1,845	1,860	2,11	0,116	0,022	0,096	0,065	1,21	1,78	0,23	0,34
Gesamte Milchsäure (g/L)	23	23	2,04	2,310	2,280	2,55	0,137	0,029	0,114		1,21		0,25	
L-Milchsäure (g/L)	21	21	1,37	1,670	1,660	1,92	0,123	0,027	0,087	0,092	1,42	1,35	0,31	0,29
Citronensäure (mg/L); s_{exp}	19	16	970,0	1072,75	1079,00	1163,0	59,23	14,81	60,34	23,21	0,98	2,55	0,25	0,64
Citronensäure (mg/L); s_{Horw}	19	18	913,0	1072,33	1079,00	1225,0	77,20	18,20	60,34		1,28		0,30	
Acetat als Essigsäure (g/L)	22	20	0,876	1,0402	1,0150	1,300	0,1040	0,0233	0,0573		1,82		0,41	
Acetat als Essigsäure (g/L); z_{Max} 4,9	19	19	0,876	1,0266	1,0100	1,200	0,0865	0,0198	0,0570		1,52		0,35	
Flüchtige Säure (g/L),Dest. nur SO_2 -korr.; s_{exp}	27(1)	22	0,946	1,0903	1,0755	1,178	0,0550	0,0117	0,0602	0,0286	0,91	1,92	0,19	0,41
Flüchtige Säure (g/L),Dest. nur SO_2 -korr., s_{Horw}	27(1)	26	0,919	1,1003	1,0935	1,260	0,0783	0,0153	0,0610		1,28		0,25	
Testlösung 11: Flüchtige Säure (g/L)	45(1)	43	0,900	1,1968	1,2000	1,400	0,1036	0,0158	0,0660		1,57		0,24	
Testlösung 11: Acetat als Essigsäure (g/L)	14	14	1,065	1,2449	1,2450	1,470	0,1272	0,0340	0,0681		1,87		0,50	

Erläuterungen zur Tabelle 2:

Labor-Stdbw. (s_L) = Standardabweichung der Werte zwischen den Laboratorien

Labor-Stdfehler = Standardfehler des Mittelwertes der Laborergebnisse

Zielstdabw. n. Horwitz (s_H) = Zielstandardabweichung berechnet nach HorwitzZielstdabw. experim. (s_{exp}) = Zielstandardabweichung aus experimentellen Daten (z.B. OIV-Methoden)Quotient s_L/s_H = Quotient aus Labor-Stdbw. (s_L) und der Zielstandardabweichung n. HorwitzQuotient s_L/s_{exp} = Quotient aus Labor-Stdbw. (s_L) und der Zielstdabw. experim. (s_{exp})

Zuv. H = Quotient aus dem Standardfehler des Mittelwertes und der Zielstdabw. n. Horwitz

(s_H)

Zuv. exp. = Quotient aus dem Standardfehler des Mittelwertes und der Zielstdabw. experim.

(s_{exp})**Alle Werte:** Gesamtzahl der betrachteten Werte; in Klammern zusätzlich die Anzahl der Werte, die um mehr als 50 % vom Median abweichen.**Blaue** Markierungen kennzeichnen auffällige Befunde, die im Text diskutiert werden.**Rote** Markierungen kennzeichnen die Überschreitung von Grenzwerten für eine gültige Z-Score-Bewertung.

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

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

Der Quotient s_L/s_{Ziel} aus der Laborstandardabweichung und der in der maßgeblichen Auswertungsvariante angewandten Zielstandardabweichung lag bei 18 der 22 Parameter ggf. nach Ausschluss der extrem abweichenden Ergebnisse unter 1,5 bzw. erreichte diesen Wert. Bei den Parametern Gesamtsäure, Weinsäure und L-Äpfelsäure wurden erhöhte Werte zwischen 1,6 und 1,9 erhalten. Ein Wert des Quotienten s_L/s_{Ziel} über 1,5 bedeutet eine signifikante Überschreitung der Zielstandardabweichung. Obwohl in dieser Situation noch gültige Z-Score erhalten werden, gibt dies Anlass zu näheren Prüfungen. Geprüft wird insbesondere auf eine Auswirkung systematischer Ergebnisunterschiede zwischen den Bestimmungsverfahren sowie auf das Vorliegen einzelner stark abweichender aber von den Ausschlussregeln nicht erfasster Laborergebnisse, wie im vorliegenden Fall bei dem Parameter Acetat. Als weitere Ursache ist eine Abhängigkeit der

Laborstandardabweichung von der Stoffkonzentration in Betracht zu ziehen, wenn die Zielstandardabweichung als Konstante vorgegeben ist. Dieser Sachverhalt ist für die Bewertung des Gesamtergebnisses bei den Parametern Citronensäure und Flüchtige Säure maßgeblich.

Ein Betrag des Quotienten von 2,0 wurde nur bei dem Parameter **Reduktone** sowie bei Verwendung der experimentellen Zielstandardabweichung bei dem Parameter **Citronensäure** deutlich überschritten. In diesen Fällen ist die Berechnung gültiger Z-Score nicht möglich. Um dies zu signalisieren werden die Daten für diese beiden Parameter in Tabelle 2 sowie die entsprechenden Z-Score in den Laborergebnistabellen der Abschnitte 5.9.1 und 5.21.1 in grauer Schrift dargestellt.

Schließlich ist die Zuverlässigkeit des Bezugswertes zu beachten. Sie wird durch den Quotienten aus dem Standardfehler des Mittelwertes der bereinigten Daten und der Zielstandardabweichung (siehe Spalte 'Zuv. H' bzw. 'Zuv. exp.' der Tabelle 2) beschrieben. Gerundet auf eine Nachkommastelle lag dessen Wert bei 21 von 22 Parametern nicht über 0,3. In diesem Fall ist nach den Aussagen der Norm ISO 13528 keine zu beachtende Auswirkung der Unsicherheit des Bezugswertes auf die Bewertung der Laborergebnisse durch die Z-Score gegeben. Mäßig erhöht, d.h. gerundet nicht über 0,4 ist der Quotient bei dem Parameter Reduktone. Der Höchstwert von 0,5, mit dessen Erreichen keine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes gegeben ist, wird in der für die Bewertung der Laborergebnisse maßgeblichen Berechnungsvariante nicht erreicht.

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

4 Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden

4.1 Vorhandener Alkohol

Der Parameter Vorhandener Alkohol wurde nach verschiedenen Destillationsverfahren, chemisch, refraktometrisch, hochleistungsflüssigkeitschromatographisch sowie mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Nahinfrarotspektroskopie (NIR) bestimmt. Eine erste Berechnung der deskriptiv-statistischen Kennzahlen auf der Grundlage der Ergebnisse mit herkömmlichen Methoden führt zu einem mit fast 1,9 merklich erhöhtem Wert des Quotienten aus Laborstandardabweichung (s_L) und experimenteller Zielstandardabweichung (s_{exp}). Da bekannt ist, dass unter den herkömmlichen Methoden insbesondere die refraktometrische wie unter den neueren Methoden die FTIR-Bestimmung matrixabhängig sind, wurde eine Prüfung auf methodenbedingte Unterschiede durchgeführt. Hierbei zeigten sich (siehe auch Abschnitt 5.4.3) signifikante Abweichungen der

refraktometrischen, der hochleistungsflüssigkeitschromatographischen und der FTIR-Ergebnisse von den Ergebnissen der Destillationsverfahren. Da der "wahre Alkoholgehalt" in der Weinanalytik durch die Destillationsmethoden definiert ist, erfolgte die Bewertung der Laborergebnisse auf der Basis der Ergebnisse mit Destillationsverfahren, bei denen sich ein unauffälliger Wert des Quotienten s_L/s_{exp} von 1,3 ergab.

4.2 Vergärbare Zucker

Auch bei dem Parameter Vergärbare Zucker sind grundsätzlich methodenbedingt unterschiedlichen Untersuchungsergebnisse zu erwarten. Daher wurden, wie bereits beim Versand der Proben angekündigt und seit der Laborvergleichsuntersuchung 2010 gehandhabt, der Bewertung der Laborergebnisse und damit der Laborleistung ausschließlich die Ergebnisse spezifischer, der gültigen Definition des Zuckerbegriffes genügender Untersuchungsmethoden, d.h. die Ergebnisse enzymatischer und hochleistungsflüssigkeitschromatographischer Verfahren zugrunde gelegt. Die in der erste Berechnungsvariante der Tabelle 2 alternativ mit den Ergebnissen aller herkömmlichen Verfahren berechneten beschreibenden statistischen Kennzahlen stimmen bei dem vorliegenden Untersuchungsmaterial praktisch mit den Werten überein, die sich für die Ergebnisse der spezifischen Verfahren ergeben. Dies zeigt indirekt, dass – anders als bei dem Prüfgut in der Laborvergleichsuntersuchung 2012 – im vorliegenden Fall die reduktometrisch bestimmten Werte nicht systematisch von den Ergebnissen der spezifischen Verfahren abweichen. Für die vorgesehene Verwendung des Prüfgutes als Standardlösung für die Weinanalytik ist dies eine vorteilhafte Eigenschaft.

4.3 Schweflige Säure und Reduktone

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

Da in dieser Laborvergleichsuntersuchung ein Prüfgut auf der Grundlage eines qualitätsweingeeigneten Weißweines aus gesundem Lesegut ohne Zusatz von Ascorbinsäure zu untersuchen und nach den Ergebnissen der Homogenitätsprüfung kein merklicher Gehalt an Reduktonen gegeben war, wurde den Teilnehmern die Bestimmung der Reduktone

anheimgestellt. Zugleich wurde für den Fall jodometrischer Bestimmungen der Schwefligen Säure die Mitteilung dieser Untersuchungsergebnisse ohne Abzug der Reduktone aufgegeben. Allerdings wurde dieser "Kundenauftrag" nicht immer beachtet.

4.3.1 Reduktone

Die freiwillige Bestimmung der Reduktone wurde von 35 der 74 Teilnehmer durchgeführt. Die bei der Bestimmung dieses empirischen Parameters bestehenden analytischen Probleme werden auch bei diesem "einfachen" Untersuchungsmaterial daran erkennbar, dass 10 % der eingesandten Laborergebnisse um mehr als 50 % vom Median 6 mg/L aller Ergebnisse abwichen und daher von vornherein bei der statistischen Auswertung nicht zu berücksichtigen waren. Weitere Ausschlüsse ergaben sich mit der hier anzuwendenden, nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichung von $\pm 0,7$ mg/L nicht. Der Quotient s_L/s_Z überschreitet dennoch den Höchstwert 2,0.

Setzt man die Wiederholstandardabweichung mit zwei Dritteln der Vergleichsstandardabweichung und den zehnfachen Betrag der Wiederholstandardabweichung als Bestimmungsgrenze an, so ergibt sich deren Wert auf der Basis der Zielstandardabweichung zu etwa 5 mg/L, auf der Basis der beobachteten Standardabweichung der Laborergebnisse sogar zu rund 11 mg/L. Es ist daher zu schließen, dass der Reduktongehalt des vorliegenden Prüfgutes bestenfalls im Bereich der Bestimmungsgrenze liegt. In diesem Bereich ist in der Regel keine zuverlässige Bewertung der Laborleistung durch den Z-Score möglich. Es erscheint daher auch unter diesem Aspekt sachgerecht für diesen Parameter **keine gültigen Z-Score** auszuweisen. Da sie mithin nur informatorische Bedeutung haben, werden sie in der Tabelle im Abschnitt 5.9.1 ebenso wie die Ergebniszeile zu diesem Parameter in der Laborergebnismitteilung in grauer Schriftfarbe und in der Graphik nicht dargestellt.

4.3.2 Freie Schweflige Säure

Fast alle Teilnehmer haben zu diesem Parameter ein Ergebnis mitgeteilt. Davon entfielen nur 6 Ergebnisse auf nicht jodometrische Verfahren und von den verbleibenden 67 mit jodometrischen Methoden erhaltenen Ergebnissen wurde lediglich in 2 Fällen die Vorgabe missachtet, diese ohne Abzug der Reduktone anzugeben. Die Auswertung wurde daher auf der Basis aller Laborergebnisse vorgenommen, deren Median mit dem Median der jodometrischen Ergebnisse einschließlich der Reduktone übereinstimmt. Mit der nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichung von rund $\pm 4,0$ mg/L, die mit der Vergleichsstandardabweichung des Referenzverfahrens für Gehalte an Gesamte Schweflige Säure unter 50 mg/L von $\pm 3,2$ mg/L vereinbar ist, ergab sich kein Ausschluss von stark abweichenden Laborergebnissen und ein Quotient s_L/s_Z von 1,0. Das Ergebnis zeigt die Eignung und Beherrschung der jodometrischen Bestimmung an. Wegen des geringen Reduktionswertes werden auch die 6 Ergebnisse, die mit die Reduktone nicht erfassenden Methoden erhalten wurden, durch die **Z-Score zutreffend bewertet**.

4.3.3 Gesamte Schweflige Säure

Referenzverfahren für die Bestimmung der Gesamten Schwefligen Säure sind die Destillationsverfahren. Trotz des Hinweises im Begleitschreiben, dass eine jodometrische Bestimmung des Parameters nicht empfohlen wird, wurden nur 24 Laborergebnisse nach Destillationsverfahren und weitere 3 Laborergebnisse nach photometrischen, Reduktone nichterfassenden Verfahren gegenüber 45 Ergebnissen jodometrischer Bestimmung mitgeteilt, davon eines entgegen der Vorgabe nach Abzug der Reduktone.

Bei einem Quotienten s_L/s_{Ziel} von 1,3 zeigt bereits die gemeinsame Auswertung aller Ergebnisse ein befriedigendes Gesamtergebnis. Die Laborstandardabweichung ist mit der Zielstandardabweichung aus dem Referenzverfahren vergleichbar und nur geringfügig erhöht. Die Zusammenstellung der beschreibenden statistischen Kennzahlen sowohl für die 24 Ergebnisse mit Destillationsverfahren als auch für die 44 Ergebnisse jodometrischer Bestimmungen einschließlich der Reduktone zeigt für beide Untergruppen ein vergleichbares Ergebnis. Jedoch liegt der Median der jodometrischen Bestimmungen um gut 4 mg/L – aber nur zwei Drittel des im Mittel bestimmten Reduktonwertes – und damit rund 0,8 Z-Score-Einheiten höher als der Median der Ergebnisse aus Destillationsverfahren. Da die Mitteilung der jodometrisch ermittelten Ergebnisse ausdrücklich einschließlich der Reduktone angefordert und deren Bestimmung anheimgestellt war, wurden beide Ergebnisgruppen getrennt auf der Basis ihres Median aber mit der einheitlichen Zielstandardabweichung von $\pm 5,36$ mg/L bewertet. Die **Z-Score** stellen eine **gültige** Bewertung der Laborleistung dar.

4.4 Weinsäure

Bei dem Parameter **Weinsäure** liegt der Quotient s_L/s_Z mit 1,67 mäßig über dem in der Regel einzuhaltenden Wert 1,5. Eine Prüfung auf Einflüsse der Analysenmethoden zeigt gemäß Abschnitt 5.16.3, dass die robusten Mittelwerte der automatisiert bzw. von Hand durchgeführten photometrischen Bestimmungen mit 2,52 g/L bzw. 2,59 g/L praktisch übereinstimmen, während die hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Bestimmungen mit 2,68 g/L einen schwach signifikant höheren Mittelwert aufwiesen. Andererseits liegen die robusten Standardabweichungen der hochleistungsflüssigkeitschromatographischen mit $\pm 0,144$ g/L und der automatisierten photometrischen Bestimmungen mit $\pm 0,164$ g/L nahe beieinander. Sie sind gegenüber der nach Horwitz berechneten Zielstandardabweichung von $\pm 0,129$ g/L nur unerheblich erhöht, während die von Hand durchgeführten photometrischen Bestimmungen mit einer robusten Standardabweichung von $\pm 0,321$ g/L eine doppelt so große Streuung aufweisen. Das nicht voll befriedigende Gesamtergebnis für diesen Parameter ist daher durch das Zusammenwirken systematischer Unterschiede der Ergebnisse unterschiedlicher Methoden und deren unterschiedliche Streuung bedingt. Insgesamt ergibt sich eine **gültige** Bewertung der Laborleistung durch die **Z-Score**.

4.5 Gesamte und L-Äpfelsäure

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

Während das Gesamtergebnis für den Parameter **Gesamte Äpfelsäure** mit einem Wert des Quotienten s_L/s_Z von 1,3 voll zufrieden stellt, ist dieser Quotient mit 1,8 für **L-Äpfelsäure** merklich erhöht. Während die 6 manuell erstellten Laborergebnisse der enzymatischen Bestimmung mit $\pm 0,087$ g/L eine gegenüber der Zielstandardabweichung von $\pm 0,065$ g/L nur unauffällig erhöhte Standardabweichung aufweisen, ist die Standardabweichung der 18 automatisiert erhaltenen Laborwerte mit $\pm 0,119$ g/L fast doppelt so hoch und damit für das nicht voll zufrieden stellende Ergebnis ursächlich. Ein Hinweis auf die Quelle der erhöhten Streuung ist aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen nicht abzuleiten. Die erhaltenen **Z-Score** sind **als gültig** anzusehen.

4.6 Citronensäure

Für die enzymatische Bestimmung dieses Parameters und den vorliegenden Gehalt an Citronensäure ergibt sich aus der Vergleichsstandardabweichung für die Methode OIV-MA-AS313-09 die Zielstandardabweichung zu $\pm 23,2$ mg/L. Wie die erste Auswertungsalternative zu diesem Parameter in Tabelle 2 zeigt, berechnet sich bei einem Ausschluss von drei Laborergebnissen (16 %) und einer danach verbleibenden Standardabweichung der Laborergebnisse von $\pm 59,3$ mg/L der Quotient s_L/s_Z zu 2,55 und damit deutlich über dem Höchstwert von 2,0 und die Unsicherheit des Bezugswertes ist mit 0,64 für diese Zielstandardabweichung zu hoch für die Ermittlung gültiger Z-Score. Eine Gliederung der Laborergebnisse nach den Untersuchungsmethoden zeigt, dass die Streuung der mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie erhaltenen Ergebnisse mit einer robusten Standardabweichung von ± 133 mg/L auch die nach Horwitz alternativ zu berechnende Zielstandardabweichung von ± 60 mg/L um mehr als das Doppelte übersteigt und damit für diesen Befund ursächlich ist. Dahingegen weisen die enzymatisch bestimmten Laborergebnisse eine robuste Standardabweichung von knapp ± 40 mg/L auf. Schließlich ist die vorgegebene, für alle Konzentrationen über 400 mg/L als konstant angegebene experimentelle Zielstandardabweichung mit knapp 39 % des Betrages der Zielstandardabweichung nach Horwitz mit unter 50 % dieses Wertes auffällig niedrig.

Bei der alternativen Auswertung der Laborergebnisse auf der Basis der Zielstandardabweichung nach Horwitz ergibt sich bei Ausschluss nur eines Laborergebnisses aufgrund eines Z-Score < -5 ein Quotient s_L/s_Z von knapp 1,3 und die erforderliche Zuverlässigkeit des Mittelwertes ist gegeben (Zuv. $H = 0,3$). Obwohl nach der langjährigen Erfahrung aus Laborvergleichsuntersuchungen eine Zielstandardabweichung im Betrag von 80 % des Wertes nach Horwitz eine zutreffendere (strengere) Bewertung der Laborleistung ergeben würde, erscheint es vertretbar die erhaltenen **Z-Score als gültig** zu bewerten.

4.7 Flüchtige Säure und Acetat

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

4.7.1 Acetat

Die Bestimmung des Acetats wurde von 12 Teilnehmern automatisiert enzymatisch und von 10 Teilnehmern hochleistungsflüssigkeitschromatographisch durchgeführt. Da keine experimentell ermittelte Zielstandardabweichung verfügbar ist, wurde diese nach Horwitz berechnet. Es ergab sich ein Ausschluss von zwei Laborergebnissen. Die Laborstandardabweichung überschreitet nach diesem Ausschluss die Zielstandardabweichung um den Faktor 1,8 und die Zuverlässigkeit des Bezugswertes ist bei einer Unsicherheit von 0,4 Z-Score-Einheiten leicht beeinträchtigt. Eine nähere Betrachtung der Ergebnisse zeigte, dass neben den ausgeschlossenen Laborergebnissen eines vorliegt, dessen Z-Score mit 4,97 nur knapp unter der Ausschlussgrenze liegt. Wie die zweite Berechnungsvariante zu diesem Parameter in der Tabelle 2 zeigt, wird bei Ausschluss dieses Laborergebnisses ein nach allen Kriterien zufrieden stellendes Gesamtergebnis erreicht. Alle drei ausgeschlossenen Laborergebnisse wurden mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie erhalten, was auf analytische Schwierigkeiten bei dieser Methode der Acetatbestimmung hinweist und sich auch in der gegenüber den enzymatisch bestimmten Werten deutlich größeren robusten Standardabweichung (siehe Abschnitt 5.22.3) zeigt. Die erhaltenen **Z-Score** stellen eine **gültige Bewertung der Laborleistung** dar.

4.7.2 Flüchtige Säure

Die Essenz der Erfahrungen aus den Gemeinschaftsuntersuchungen zur Verbesserung der Analytik der Flüchtigen Säure wurden in einem Merkblatt zusammengefasst, das den Mitgliedern des Verbandes im Juni 2012 zugesandt wurde. Die Bestimmung des Parameters Flüchtige Säure in der Laborvergleichsuntersuchung 2012 gab den Teilnehmern erstmals die Möglichkeit den Erfolg einer eventueller Anpassung der eigenen Arbeitsweise an die Empfehlungen zu überprüfen. Zwischenzeitlich konnten weitere Erfahrungen anhand der hierbei erzielten Ergebnisse erarbeitet werden.

Das vorliegende Prüfgut soll zukünftig als Standardlösung für die Weinanalytik eingesetzt werden, daher haben zuverlässige Ergebnisse der Bestimmung dieses Parameters eine erhöhte Bedeutung. Die Empfehlungen des Merkblattes konnten aber noch nicht auf der Website des Verbandes allgemein und damit auch für alle Teilnehmer dieser Laborvergleichsuntersuchung bereit gestellt werden. Deshalb enthielt die Excelmappe zur Ergebnismitteilung den Wortlaut des Merkblattes ergänzt um zusätzliche Hinweise zur Berücksichtigung des Einflusses von Schwefliger Säure, die in das Destillat übergegangen ist. Letztere waren auch auf den Unterlagen zur Ergebnismitteilung enthalten, die mit dem Prüfgut den Laboratorien zugesandt wurden.

Die Felder zur Mitteilung des Umganges mit und zum Betrag der Korrekturen für einen Blindwert und das in das Destillat übergegangene Schwefeldioxid wurden aufgrund der zwischenzeitlichen Erfahrungen stark vereinfacht. Das Ergebnis der Bestimmung der Flüchtigen Säure sollte grundsätzlich unter Korrektur des Einflusses der Schwefligen Säure mitgeteilt werden und wurde auch auf dieser Grundlage bewertet. Die Korrekturbeträge wurden – berechnet als Essigsäure im Prüfgut – in der Einheit g/L erbeten. Zur Umrechnung waren zwei Formeln für unterschiedliche Verfahrensweisen bei der Berechnung der Korrektur für Schweflige Säure mitgeteilt. Allerdings war im Nenner der zweiten Formel fehlerhaft ein Faktor 1000 eingetragen, der zu Unklarheiten führte und zu streichen ist.

Inwieweit von diesen Feldern Gebrauch gemacht wurde, kann der erweiterten Tabelle im Datenbereich (Abschnitt 5.23.2) entnommen werden. Die Angaben waren unvollständig. So haben nur 21 von 42 Ergebnisse liefernden Teilnehmern eine Angabe zur Wiederfindung gemacht. Obwohl alle Unterlagen zur Mitteilung der Untersuchungsergebnisse den ausdrücklichen Hinweis enthielten, dass alle Laborergebnisse für den Parameter Flüchtige Säure ausgehend von den unter Korrektur des Einflusses der Schwefligen Säure erhaltenen Laborergebnissen bewertet werden, teilten 14 Teilnehmern zu diesem Parameter ein Ergebnis mit, bei dem dieser Einfluss weder korrigiert noch ausgeschlossen worden war.

Die erste Zeile zu diesem Parameter in der Tabelle 2 enthält die statistischen Daten des Gesamtergebnisses an den unter Einhalten der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen

erhaltenen 28 Laborergebnissen, die bei Anwendung der in der Methode OIV-MA-AS313-2 konzentrationsunabhängig angegebenen Vergleichsstandardabweichung als Zielstandardabweichung erhalten werden. Es ergibt sich die unter allen Parametern höchste Anzahl von fünf (18,5 %) aufgrund eines Z-Score-Betrages über 5 ausgeschlossenen Ergebnissen. Dennoch wird der höchstzulässige Wert von 2,0 für den Quotienten aus der Laborstandardabweichung und der experimentell ermittelten Zielstandardabweichung nach diesem Ausschluss mit 1,92 gerade noch nicht überschritten. Auch die Zuverlässigkeit des Bezugswertes ist noch gegeben.

Die Gemeinschaftsuntersuchungen der Verbandsmitglieder haben jedoch gezeigt, dass die Vergleichsstandardabweichung bei einer OIV-konformen Bestimmung der Flüchtigen Säure konzentrationsabhängig ist und praktisch der nach Horwitz berechneten Vergleichsstandardabweichung entspricht. Für die Anwendung dieser konzentrationsabhängigen Zielstandardabweichung spricht, dass die Vergleichsstandardabweichung des Referenzverfahrens mit $\pm 0,0286$ g/L praktisch identisch ist mit der Vergleichsstandardabweichung nach Horwitz von $\pm 0,0282$ g/L, die sich aus dem Mittelwert von 0,440 g/L Flüchtige Säure der in den OIV-Ringversuchen eingesetzten Proben errechnet.

Der zweiten Auswertungsvariante zu diesem Parameter liegt daher die nach Horwitz berechnete Zielstandardabweichung zugrunde. Neben einem Ergebnis, das um mehr als 50 % vom Median abweicht, ist nur ein Ergebnis wegen zu hohen absoluten Betrages des Z-Score auszuschließen, der Wert des Quotienten s_L/s_Z liegt mit 1,28 im unauffälligen Bereich unter 1,5 und die Zuverlässigkeit des Mittelwertes erfüllt die Anforderungen. Eine nähere Betrachtung zeigt, dass nur zwei Laborergebnisse mit absoluten Z-Score-Beträgen über 3,0 vorliegen. Bei Einhaltung der Verbandsempfehlungen konnten mithin das **deutlich verbesserte Gesamtergebnis des Vorjahres bestätigt und gültige Z-Score** erreicht werden.

4.8 Testlösung 11

Im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung des Prüfgutes als Standardlösung für die Weinanalytik und unter Berücksichtigung der Erfahrung, dass die Angaben zur Wiederingangung vorgelegter Essigsäure bei der Bestimmung der Flüchtigen Säure – wie auch geschehen – unvollständig bzw. gelegentlich auch im Widerspruch zum mitgeteilten Untersuchungsergebnis am Prüfgut stehen, wurde den angemeldeten Teilnehmern zusätzlich zu Prüfgut eine Probeflasche mit einer Testlösung zur Bestimmung der Flüchtigen Säure zugesandt, die neben einer eingewogenen Menge von 1,20 g/L Essigsäure weitere eingewogene Anteile an Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure jedoch keinen Zusatz von Schwefliger Säure enthielt. Auf letzteren Sachverhalt, aufgrund dessen von mehreren Teilnehmern nach einiger Lagerung ein Schimmelwachstum beobachtet wurde, wurde ausdrücklich hingewiesen. Die Laborergebnisse für Flüchtige Säure an dieser Testlösung sollen bei der Feststellung des Bezugswertes für die Standardlösung mit den

an diesem Prüfgut erhaltenen Werten verknüpft werden. Einige Teilnehmer haben nur an dieser Testlösung Flüchtige Säure bestimmt, während andere mit spezifischen Verfahren den Gehalt an Essigsäure bestimmten.

4.8.1 Testlösung 11: Acetat

Die Bestimmung des Gehaltes an Acetat in der Testlösung berechnet als Essigsäure wurde von 14 Teilnehmern jeweils von der Hälfte mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie oder automatisierter enzymatischer Methode durchgeführt. Der Mittelwert liegt mit 1,24 g/L numerisch, jedoch nicht um mehr als das Doppelte des Standardfehlers und damit nicht signifikant über dem Sollwert 1,20 g/L. Der Quotient s_L/s_Z ist mit rund 1,9 deutlich erhöht, wobei die enzymatisch ermittelten Werte stärker streuten als die mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie erhaltenen. Die Sicherheit des Bezugswertes ist bei einem Wert des Quotienten aus Laborstandardfehler und Zielstandardabweichung von 0,50 (Spalte Zuv. H der Tabelle 2) für die Ermittlung zuverlässiger Z-Score zu gering. Die erhaltenen **Z-Score** sind daher **nur** von **orientierendem** Wert.

4.8.2 Testlösung 11: Flüchtige Säure

Nach Ausschluss von zwei Laborergebnissen wegen zu hohen absoluten Betrages des Z-Score ergeben Mittelwert und Median praktisch übereinstimmend den Sollwert von 1,20 g/L Flüchtige Säure. Allerdings ist die Standardabweichung mit 0,104 g/L beträchtlich und übersteigt den nach Horwitz berechneten Zielwert um mehr als das 1,5-fache. Dennoch sind die erhaltenen **Z-Score gültig** und geben vor allem im Vergleich mit dem Ergebnis für Flüchtige Säure an dem Prüfgut wertvolle Hinweise im Falle einer notwendigen Fehlersuche. Liegen beide Werte zu hoch, so ist gegebenenfalls die Höhe des Blindwertes oder der Faktor des Titrationsmittels bzw. die zutreffende Ermittlung des Titrationsendpunktes zu überprüfen. Liegen beide Werte zu niedrig, so ist vorrangig eine unzureichende Wiederfindung anzunehmen, während bei über das Zufallsmaß hinausgehender unterschiedlicher Richtung der Abweichungen von einer nicht genügend beherrschten und daher von Untersuchung zu Untersuchung unterschiedlichen Arbeitsweise auszugehen ist.

4.9 Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Wie im Abschnitt 2.2 mitgeteilt, wurde Laboratorien, die das Verfahren der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie im Bereich des mittleren Infrarot, hier kurz als FTIR-Verfahren bezeichnet, anwenden, die Möglichkeit eingeräumt, einen zusätzlichen Befund mit diesem Verfahren unter Verwendung einer freigestellten Kalibrierung zu erstellen und einzusenden. Dies ermöglicht den Teilnehmern aktuell den Stand dieser Analytik zu überprüfen. Insgesamt wurden 20 Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung eingesandt, davon durch einen Teilnehmer Messergebnisse mit zwei verschiedenen Kalibrierungen. Zwei weitere Laboratorien sandten überwiegend bzw. ausschließlich mittels des FTIR-Verfahrens erhaltene Ergebnisse ein. Von bis zu drei Teilnehmern wurden auch einzelne

FTIR-Ergebnisse als Bestandteil der mit herkömmlichen Verfahren erstellten Ergebnisreihen mitgeteilt wurden, ohne eine eigenständige FTIR-Ergebnisreihe zu übermitteln. Außerdem war der Umfang der in den FTIR-Befunden mitgeteilten Parameterliste nach der Entscheidung des einzelnen Labors unterschiedlich. Daher schwankt die Gesamtzahl der FTIR-Untersuchungsergebnisse zwischen den Parametern.

Zu Beginn des Abschnitts 3 wurde begründet, warum alle FTIR-Ergebnisse bei der Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung insoweit unberücksichtigt blieben, als sie nicht zur Ermittlung des Bezugswertes und der Laborstandardabweichung sowie der darauf bezugnehmenden Bewertungsgrößen für den Gesamterfolg der Laborvergleichsuntersuchung herangezogen wurden. Es erfolgt aber eine Bewertung der Laborergebnisse für die Parameter Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtextrakt, Vergärbare Zucker, Gesamtsäure, Glucose, Fructose, Glycerin, pH-Wert, Weinsäure, Gesamte Äpfelsäure, Gesamte Milchsäure und Flüchtige Säure. Der Wissenschaftliche Arbeitsausschuss FTIR-Kalibrierung hat für alle diese Parameter Zielstandardabweichungen empfohlen, die den bei der FTIR-Untersuchung möglichen Matrixeinfluss berücksichtigen. Sie wurden mit Ausnahme der Parameter Gesamtextrakt, Vergärbare Zucker, Glucose und Fructose bei der Bewertung der Laborergebnisse zur Berechnung der Z-Score verwendet. Eine Tabelle dieser Zielstandardabweichungen ist veröffentlicht¹. Für die genannten Parameter sind die zur Bewertung der Untersuchungsmethoden mit herkömmlichen Methoden verwendeten Zielstandardabweichungen gleich oder größer als Matrixeffekte berücksichtigenden Standardabweichungen. Daher wurden diese Parameter mit den Zielstandardabweichungen für die Ergebnisse herkömmlicher Methoden bewertet. Da kein systematischer Unterschied zwischen reduktometrisch und mit spezifischen Methoden bestimmten Werten für Vergärbare Zucker bestand, war keine Auswertung geboten, die diese mögliche Ursache systematischer Unterschiede berücksichtigt. Die Zuverlässigkeit der Bezugswerte und die Einhaltung des Höchstwertes für den Quotienten s_L/s_{Ziel} ist bei Vergleich mit den Ergebnissen der herkömmlichen Analytik auf der Grundlage dieser Zielstandardabweichungen für alle genannten Parameter gegeben. Die **Z-Score** stellen daher eine **gültige Bewertung** der Laborleistung dar.

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

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

¹ Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz, Bericht über die Laborvergleichsuntersuchung Wein 2010, Teil 1, Seite 15 (www.lwk-rlp.de und weiter über die Stichworte Weinbau/Qualitätsweinprüfung/Untersuchungsmethoden/Labors)

resse. Die Tabelle 3 gibt daher analog zur Tabelle 2 die deskriptiv-statistischen Ergebnisse für die von den Labors eingesandten, d.h. die mit deren Produktkalibrierungen erhaltenen FTIR-Messergebnisse wieder. Die Streuung dieser Messergebnisse wird neben dem Pflegezustand der Geräte von den unterschiedlichen, eingesetzten Produktkalibrierungen und den ggf. durchgeführten Slope-Interzept-Korrekturen geprägt.

Tabelle 3: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen (Produktkalibrierungen der Teilnehmer)

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimum	Mittelwert	Median	Maximum
Relative Dichte 20 °C/20 °C	22	19	1,01730	1,017824	1,017800	1,01839
Vorhandene Alkohol (g/L)	22	19	95,500	97,6281	97,8900	101,300
Gesamtextrakt (g/L)	7	5	87,600	89,1340	89,6000	89,770
Vergärbare Zucker (g/L)	23	15	61,360	62,4033	62,6000	64,200
Gesamtsäure (g/L)	22	17	10,300	10,6818	10,6500	11,080
Glucose (g/L)	18	16	29,810	30,7287	30,7000	31,600
Fructose (g/L)	19	17	29,770	30,4918	30,4000	31,440
Glycerin (g/L)	19	17	5,400	6,2018	6,1300	7,280
pH-Wert	22	12	2,820	2,8933	2,8900	2,990
Weinsäure (g/L)	20	15	2,180	2,7213	2,7000	3,330
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	23	12	2,600	3,0692	3,1000	3,400
Gesamte Milchsäure (g/L)	23	15	1,700	2,0127	2,0400	2,290
Flüchtige Säure (g/L)	16	15	0,840	1,0327	1,0200	1,200

Parameter	Labor-Stdabw. s_L	Labor-Stdfehler	Zielstdabw. s_{How}	Zielstdabw. $s_{expFTIR}$	Quotient s_L/s_{How}	Quotient $s_L/s_{expFTIR}$	Zuv. exp
Relative Dichte 20 °C/20 °C	0,000356	0,000082		0,000146		2,44	0,56
Vorhandene Alkohol (g/L)	1,6922	0,3882	2,7776	0,7390	0,61	2,29	0,53
Gesamtextrakt (g/L)	0,8935	0,3996	2,5765	0,4150	0,35	2,15	0,96
Vergärbare Zucker (g/L)	0,8075	0,2085	1,8999	0,3540	0,43	2,28	0,59
Gesamtsäure (g/L)	0,2308	0,0560	0,4220	0,0816	0,55	2,83	0,69
Glucose (g/L)	0,5733	0,1433	1,0372	0,2880	0,55	1,99	0,50
Fructose (g/L)	0,3827	0,0928	1,0286	0,2200	0,37	1,74	0,42
Glycerin (g/L)	0,5285	0,1282	0,2639	0,2650	2,00	1,99	0,48
pH-Wert	0,0537	0,0155		0,0188		2,85	0,82
Weinsäure (g/L)	0,3043	0,0786	0,1315	0,1320	2,31	2,30	0,60
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	0,2813	0,0812	0,1479	0,0975	1,90	2,89	0,83
Gesamte Milchsäure (g/L)	0,2014	0,0520	0,1037	0,0805	1,94	2,50	0,65
Flüchtige Säure (g/L)	0,1047	0,0270	0,0575	0,0427	1,82	2,45	0,63

Als experimentelle Zielstandardabweichung ($s_{expFTIR}$) wird in dieser und der folgenden Tabelle die Vergleichsstandardabweichung des FTIR-Verfahrens verwendet. Da deren Betrag nicht von Matrixeffekten beeinflusst wird, ist er in der Regel deutlich kleiner als die Matrixeffekte berücksichtigende Zielstandardabweichung ($s_{\bar{u}}$) mit der die FTIR-Laborergebnisse beim Vergleich mit den Ergebnissen herkömmlicher Untersuchungsverfahren bewertet werden. Die Quotienten $s_L/s_{expFTIR}$ zeigen, inwieweit die mit dieser Methode erzielbare Vergleichbarkeit von Ergebnissen erreicht wurde. Darüber hinaus ermöglicht die Standardabweichung $s_{expFTIR}$ wegen ihres gegenüber der Standardabweichung $s_{\bar{u}}$ geringeren Betrages die empfindlichere Erkennung von Unterschieden zwischen den Ergebnissen mit verschiedenen FTIR-Geräten und bei dem vorliegenden, stark matrixmodifizierten Prüfgut vor allem die Abschätzung der Matrixempfindlichkeit von Kalibrierungen. Mit den Daten der Tabelle 3 kann jeder Teilnehmer selbst die Z-Score für den Vergleich von FTIR-Ergebnissen untereinander errechnen. Diese Z-Score sind daher weder in den Tabellen des Abschnittes 5 noch in den Laborergebnismitteilungen ausgewiesen.

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2013

14 Teilnehmer haben außer ihren FTIR-Messergebnissen auch die spektralen Rohdaten (CSV-Dateien) eingesandt. Dies ermöglichte es mit einer einheitlichen Produktkalibrierung die Messergebnisse zu errechnen. Für diese Berechnungen wurde die von der Herstellerfirma empfohlene Produktkalibrierung AP_2011e im Originalzustand, d.h. ohne Anpassung an die speziellen Eigenschaften einzelner Geräte und Probenkollektive verwendet. Für die Parameter Vorhandener Alkohol, Gesamtsäure, Glucose und Fructose enthält diese Produktkalibrierung die vom Wissenschaftlichen Arbeitsausschuss und der Landwirtschaftskammer seit 2011 empfohlenen Parameterkalibrierungen ebenso wie die früher für den reduktometrisch bestimmten Parameter Vergärbare Zucker empfohlene Parameterkalibrierung. Diese wurden bei der Ableitung der Präzisionsparameter des FTIR-Untersuchungsverfahrens verwendet. Die bei Anwendung dieser Produktkalibrierung erhaltenen statistischen Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen (Produktkalibrierung AP_2011e)

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimum	Mittelwert	Median	Maximum
Relative Dichte 20 °C/20 °C	14	13	1,01773	1,018169	1,018055	1,01855
Vorhandener Alkohol (g/L)	14	14	94,753	97,6732	98,0648	98,738
Gesamtextrakt (g/L)	14	14	88,875	89,9209	89,8842	91,211
Vergärbare Zucker (g/L)	14	14	61,893	62,8875	62,9378	63,613
Gesamtsäure (g/L)	14	14	10,546	10,7670	10,7934	10,974
Glucose (g/L)	14	14	29,750	30,8452	30,7369	31,661
Fructose (g/L)	14	14	29,791	30,3124	30,2593	30,953
Glycerin (g/L)	14	13	5,593	6,1525	6,1292	6,737
pH-Wert	14	14	3,008	3,0625	3,0687	3,088
Weinsäure (g/L)	14	14	2,465	2,7198	2,7368	2,878
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	14	13	3,108	3,2685	3,2568	3,461
Gesamte Milchsäure (g/L)	14	14	1,626	1,7741	1,7404	1,941
Flüchtige Säure (g/L)	14	14	0,934	0,9974	1,0011	1,056

Parameter	Labor-Stdabw. s _L	Labor-Stdfehler	Zielstdabw. s _{Horw.}	Zielstdabw. s _{expFTIR}	Quotient s _L /s _{Horw.}	Quotient s _L /s _{expFTIR}	Zuv. exp
Relative Dichte 20 °C/20 °C	0,000285	0,000079		0,000146		1,95	0,54
Vorhandener Alkohol (g/L)	1,1003	0,2941	2,7819	0,7390	0,40	1,49	0,40
Gesamtextrakt (g/L)	0,7006	0,1872	2,5834	0,4150	0,27	1,69	0,45
Vergärbare Zucker (g/L)	0,5008	0,1338	1,9086	0,3540	0,26	1,41	0,38
Gesamtsäure (g/L)	0,1380	0,0369	0,4268	0,0816	0,32	1,69	0,45
Glucose (g/L)	0,5703	0,1524	1,0383	0,2880	0,55	1,98	0,53
Fructose (g/L)	0,2927	0,0782	1,0246	0,2200	0,29	1,33	0,36
Glycerin (g/L)	0,3190	0,0885	0,2639	0,2650	1,21	1,20	0,33
pH-Wert	0,0224	0,0060		0,0188		1,19	0,32
Weinsäure (g/L)	0,1045	0,0279	0,1330	0,1320	0,79	0,79	0,21
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	0,1061	0,0294	0,1542	0,0975	0,69	1,09	0,30
Gesamte Milchsäure (g/L)	0,0958	0,0256	0,0906	0,0805	1,06	1,19	0,32
Flüchtige Säure (g/L)	0,0359	0,0096	0,0566	0,0427	0,63	0,84	0,22

Betrachtet man zur Bewertung dieses Gesamtergebnisses zunächst die Anzahl bzw. den Anteil auszuschließender Laborergebnisse, so zeigt die Tabelle 3, dass bei sechs von 13 Parametern auf der Basis der mit dem Verfahren erreichbaren Vergleichsstreuung, – hier als "Zielstdabw s_{expFTIR}" bezeichnet – ein über 22,2 % liegender und damit zu hoher Anteil an Laborergebnissen ausgeschlossen wird. Dahingegen kommt es bei den Daten der Tabelle 4 nur bei drei Parametern zum Ausschluss eines nachberechneten Wertes. Ein Vergleich der in dieser Laborvergleichsuntersuchung gefundenen Standardabweichung

der Laborergebnisse (Spalte "Labor-Stdabw. s_L ") der Tabelle 3 mit den Vergleichsstandardabweichungen (Spalte "Zielstdabw. s_{expFTIR} "), die in die FTIR-Methode prüfenden Ringversuchen erhalten wurden, zeigt wie an den Daten in der Spalte "Quotient s_L/s_{expFTIR} " ablesbar ist, dass der Wert 1,5 stets überschritten wird und bei der Hälfte der Parametern über dem Höchstwert von 2,0 liegt. Insgesamt zeigen diese Befunde, dass bei den FTIR-Untersuchungen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens bei weitem nicht erreicht wurde. Wird eine sachgerechte Wartung und Pflege der FTIR-Geräte angenommen, so kommt im vorliegenden Fall als Ursache vor allem eine sehr unterschiedliche Empfindlichkeit der Kalibrierungen gegenüber den Matrixveränderungen am Prüfgut in Betracht. Jedoch können auch unterlassene bzw. mit Mängeln behaftete Slope-Interzept-Korrekturen vorliegen. Für diese Überlegungen spricht, dass die Quotienten in der entsprechenden Spalte der Tabelle 4 überwiegend einen deutlich geringeren Wert aufweisen. Bei 9 Parametern liegt der Betrag des Quotienten unter 1,5, und bei 4 Parametern zwischen 1,5 und 2,0. Der Höchstwert wird nicht überschritten. Obwohl keine Korrektur für spezifische Eigenschaften der Laborgeräte durchgeführt wurden, ist damit, wie bereits wiederholt beobachtet, die Ergebnisstreuung auf der Basis einer einheitlichen Produktkalibrierung merklich geringer als auf der Grundlage der laboreigenen Kalibrierungen. Ergänzend ist zu beachten, dass – vor allem infolge der relativ geringen Ergebnisanzahl – die Daten der Spalte "Zuv. exp." bei erhöhten Quotienten auch eine eingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes (Mittelwert/Median) anzeigen.

Die Abweichungen der mit der einheitlichen Produktkalibrierung nachberechneten FTIR-Laborergebnisse vom Median der herkömmlichen Untersuchungsergebnisse und die wie beschrieben berechneten Z-Score sind in den Ergebnistabellen des Abschnittes 5 nicht aufgeführt und ebenfalls in den Graphiken nicht dargestellt.

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

Die absoluten Werte der Z-Score betragen nur bei den Parametern Vergärbare Zucker, Glycerin, Weinsäure und Flüchtige Säure weniger als 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 signifikant bzw. für die praktische Nutzung der Untersuchungsergebnisse nicht relevant. Die Z-Score für Vorhandenen Alkohol, Gesamtsäure und Milchsäure sind nur mäßig erhöht. Damit eignen sich die Z-Score der Untersuchungsergebnisse für diese Parameter zur Prüfung auf die Eignung und Pflege der eingesetzten Kalibrierung. Bei den

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2013

übrigen Parametern weisen die nach teils erheblichen Ausschlüssen von Laborergebnissen gegebenen, recht hohen Z-Score darauf hin, dass bei den vorherrschend eingesetzten Parameterkalibrierungen, die diesen Befund prägen, ein Matrixeffekt so wirksam wird, dass er bei der Bewertung der Laborergebnisse zu beachten ist.

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

Parameter [Einheit]	Median FTIR	Median herk. Verf.	Abweichung	ZielStdAbw	Z-Score
Relative Dichte 20°C/20°C	1,01780	1,01746	0,000345	0,000190	1,82
Vorhandener Alkohol [g/L]	97,890	98,950	-1,060	0,886	-1,20
Gesamtextrakt [g/L]	89,600	87,700	1,900	0,565	3,36
Vergärbare Zucker [g/L]	62,600	63,160	-0,560	0,584	-0,96
Gesamtsäure [g/L]	10,650	10,830	-0,180	0,145	-1,24
Glucose [g/L]	30,700	31,558	-0,858	0,408	-2,10
Fructose [g/L]	30,400	31,450	-1,050	0,473	-2,22
Glycerin [g/L]	6,130	6,012	0,118	0,348	0,34
pH-Wert	2,890	2,980	-0,090	0,049	-1,83
Weinsäure [g/L]	2,700	2,630	0,070	0,227	0,31
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	3,100	2,705	0,395	0,218	1,81
Gesamte Milchsäure [g/L]	2,040	2,280	-0,240	0,209	-1,15
Flüchtige Säure [g/L]	1,020	1,094	-0,074	0,089	-0,82

Nachstehend erfolgt mit der Tabelle 6 auch für die aus den Rohdaten mit der einheitlichen Produktkalibrierung berechneten FTIR-Ergebnisse eine entsprechende Gegenüberstellung der herkömmlichen und der FTIR-Ergebnisse.

Tabelle 6: Vergleich der Mediane der FTIR-Untersuchung mit der Produktkalibrierung AP_2011e und der herkömmlichen Verfahren

Parameter [Einheit]	Median FTIR	Median herk. Verf.	Abweichung	ZielStdAbw	Z-Score
Relative Dichte 20°C/20°C	1,01806	1,01746	0,000600	0,000190	3,16
Vorhandener Alkohol [g/L]	98,065	98,950	-0,885	0,886	-1,00
Gesamtextrakt [g/L]	89,884	87,700	2,184	0,565	3,87
Vergärbare Zucker [g/L]	62,938	63,160	-0,222	0,584	-0,38
Gesamtsäure [g/L]	10,793	10,830	-0,037	0,145	-0,25
Glucose [g/L]	30,737	31,558	-0,821	0,408	-2,01
Fructose [g/L]	30,259	31,450	-1,191	0,473	-2,52
Glycerin [g/L]	6,129	6,012	0,117	0,348	0,34
pH-Wert	3,069	2,980	0,089	0,049	1,80
Weinsäure [g/L]	2,737	2,630	0,107	0,227	0,47
Gesamte Äpfelsäure [g/L]	3,257	2,705	0,552	0,218	2,53
Gesamte Milchsäure [g/L]	1,740	2,280	-0,540	0,209	-2,58
Flüchtige Säure [g/L]	1,001	1,094	-0,092	0,089	-1,04

Während die Streuungen bei Verwendung der einheitlichen Produktkalibrierung geringer ausgefallen sind, erscheinen die systematischen Abweichungen, insbesondere bei den für die amtliche Qualitätsweinanalyse zugelassenen Parametern, bei denen die entsprechenden Parameterkalibrierungen in der Praxis stark verbreitet sind, vergleichbar. Nur bei den Parametern Dichte und Milchsäure sind die systematischen Unterschiede bei den Laborkalibrierungen geringer. Dies könnte bedeuten, dass hier Parameterkalibrierungen verwendet werden, die zumindest gegenüber den bei diesem Prüfgut vorliegenden Matrixeffekten weniger empfindlich sind.

5 Ergebnisse zu den einzelnen Parametern

5.1 Darstellung der analytischen Ergebnisse

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

5.1.1 Aufbau der Laborergebnistabelle

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

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

5.1.2 Aufbau der Tabellen der deskriptiven Ergebnisse

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

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

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

5.1.3 Aufbau der Tabelle der Angaben zu den Analyseverfahren

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

5.1.4 Aufbau der Graphiken

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

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

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

5.2 Relative Dichte 20 °C/20 °C

5.2.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score exper.	6 Hinweis
1	FTIR	1,01814	0,000685	3,61	
2	LwK 8.4	1,01749	0,000035	0,27	
3	LwK 8.4	1,01760	0,000145	1,10	
4	LwK 8.4	1,01748	0,000025	0,19	
5	LwK 8.4	1,01750	0,000045	0,34	
6	LwK 8.4	1,01566	-0,001795	-13,60	(**)
7	LwK 8.4	1,01750	0,000045	0,34	
8	LwK 8.1	1,01743	-0,000025	-0,19	
9	LwK 8.4	1,01680	-0,000655	-4,96	
10	LwK 8.4	1,01747	0,000015	0,11	
11	LwK 8.4	1,01745	-0,000005	-0,04	
12	LwK 8.4	1,01750	0,000045	0,34	
13	LwK 8.4	1,01744	-0,000015	-0,11	
14	LwK 8.4	1,01774	0,000285	2,16	
15	LwK 8.1	1,01730	-0,000155	-1,17	
16	LwK 8.4	1,01740	-0,000055	-0,42	
17	LwK 8.4	1,01756	0,000105	0,80	
18	LwK 8.4	1,01747	0,000015	0,11	
19	FTIR	1,01816	0,000705	3,71	
20	LwK 8.4	1,01750	0,000045	0,34	
21	LwK 8.1	1,01729	-0,000165	-1,25	
23	LwK 8.4	1,01745	-0,000005	-0,04	
24	LwK 8.4	1,01742	-0,000035	-0,27	
25	LwK 8.1	1,01740	-0,000055	-0,42	
26	LwK 8.4	1,01737	-0,000085	-0,64	
27	LwK 8.4	1,01750	0,000045	0,34	
28	LwK 8.4	1,01730	-0,000155	-1,17	
29	LwK 8.4	1,01740	-0,000055	-0,42	
30	LwK 8.4	1,01748	0,000025	0,19	
31	LwK 8.4	1,01736	-0,000095	-0,72	
32	LwK 8.4	1,01750	0,000045	0,34	
33	LwK 8.4	1,01740	-0,000055	-0,42	
34	LwK 8.4	1,01740	-0,000055	-0,42	
35	LwK 8.4	1,01760	0,000145	1,10	
36	LwK 8.4	1,01740	-0,000055	-0,42	
37	LwK 8.4	1,01760	0,000145	1,10	
38	LwK 8.4	1,01747	0,000015	0,11	
39	LwK 8.4	1,01752	0,000065	0,49	
40	LwK 8.4	1,01762	0,000165	1,25	
41	LwK 8.4	1,01763	0,000175	1,33	
42	LwK 8.4	1,01750	0,000045	0,34	
43	LwK 8.4	1,01752	0,000065	0,49	
44	LwK 8.4	1,01740	-0,000055	-0,42	
45	LwK 8.4	1,01748	0,000025	0,19	
46	LwK 8.4	1,01748	0,000025	0,19	
47	LwK 8.1	1,01750	0,000045	0,34	
48	LwK 8.4	1,01746	0,000005	0,04	
49	LwK 8.4	1,01758	0,000125	0,95	
50	LwK 8.4	1,01742	-0,000035	-0,27	
51	LwK 8.4	1,01745	-0,000005	-0,04	
52	LwK 8.4	1,01757	0,000115	0,87	
53	LwK 8.4	1,01744	-0,000015	-0,11	
54	LwK 8.4	1,01750	0,000045	0,34	
55	LwK 8.4	1,01743	-0,000025	-0,19	
56	LwK 8.4	1,01745	-0,000005	-0,04	
57	LwK 8.1	1,01740	-0,000055	-0,42	

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

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score exper.	6 Hinweis
58	LwK 8.4	1,01740	-0,000055	-0,42	
59	LwK 8.4	1,01740	-0,000055	-0,42	
60	LwK 8.4	1,01744	-0,000015	-0,11	
61	LwK 8.4	1,01752	0,000065	0,49	
62	LwK 8.4	1,01742	-0,000035	-0,27	
63	LwK 8.4	1,01740	-0,000055	-0,42	
64	LwK 8.4	1,01746	0,000005	0,04	
65	LwK 8.4	1,01744	-0,000015	-0,11	
66	LwK 8.4	1,01740	-0,000055	-0,42	
67	LwK 8.4	1,01737	-0,000085	-0,64	
68	LwK 8.4	1,01742	-0,000035	-0,27	
69	LwK 8.4	1,01750	0,000045	0,34	
70	LwK 8.4	1,01746	0,000005	0,04	
71	LwK 8.4	1,01738	-0,000075	-0,57	
72	LwK 8.4	0,98346	-0,033995	-257,54	(**)
73	LwK 8.1	1,01770	0,000245	1,86	
74	LwK 8.4	1,01750	0,000045	0,34	
102	FTIR	1,01798	0,000525	2,76	
110	FTIR	1,01750	0,000045	0,24	
111	FTIR	1,01780	0,000345	1,82	
116	FTIR	1,01820	0,000745	3,92	
129	FTIR	1,01740	-0,000055	-0,29	
131	FTIR	1,01730	-0,000155	-0,82	
132	FTIR	1,01730	-0,000155	-0,82	
137	FTIR	1,01803	0,000575	3,03	
139	FTIR	1,01830	0,000845	4,45	
140	FTIR	1,01767	0,000215	1,13	
142	FTIR	1,01810	0,000645	3,39	
146	FTIR	1,01760	0,000145	0,76	
155	FTIR	1,01839	0,000935	4,92	
165	FTIR	1,01769	0,000235	1,24	
167	FTIR	1,01780	0,000345	1,82	
168	FTIR	1,01880	0,001345	7,08	
170	FTIR	1,01930	0,001845	9,71	
171	FTIR	1,01730	-0,000155	-0,82	
172	FTIR	1,02690	0,009445	49,71	

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

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

Rot markierter Messwert: Es wurde versehentlich die Dichte des alkoholischen Destillats angegeben.

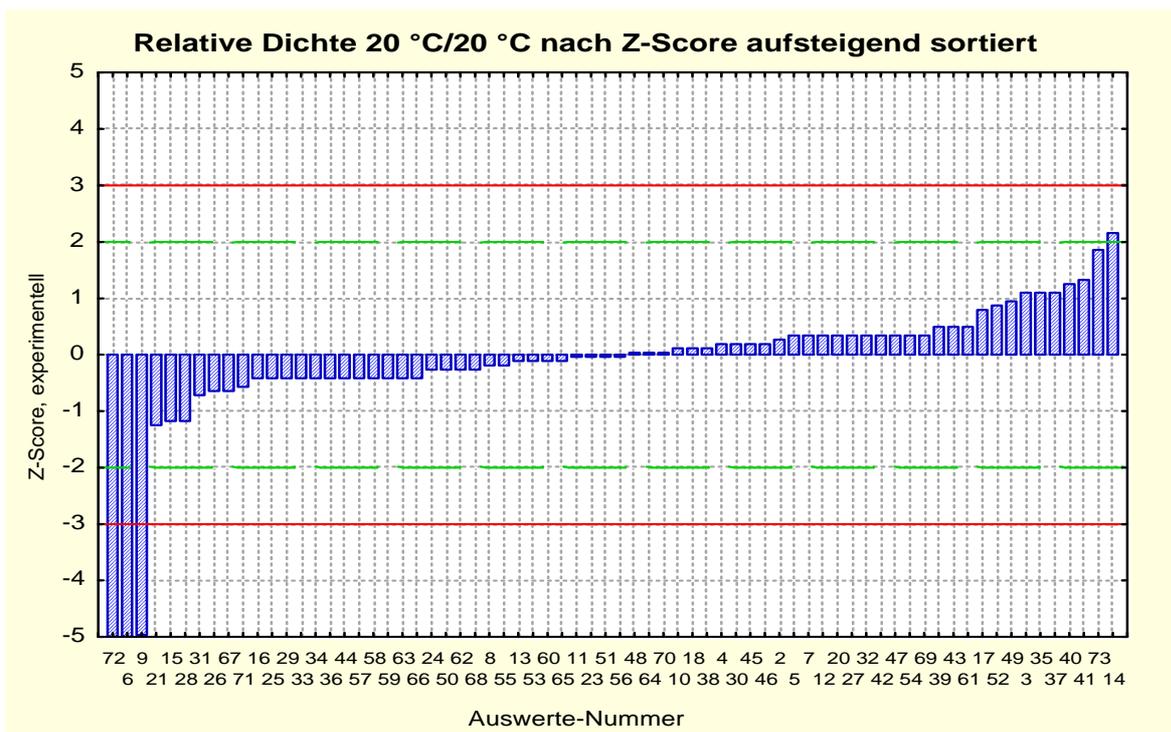
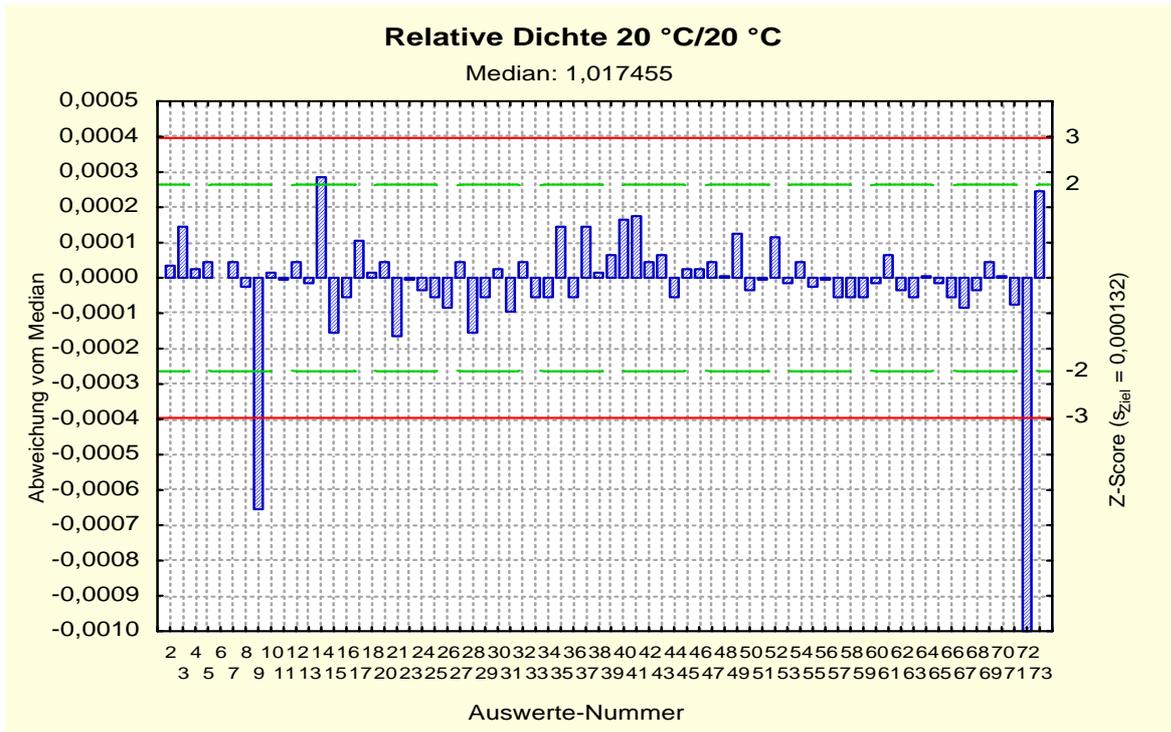
5.2.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Relative Dichte 20°C/20°C	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	70	68
Minimalwert	0,98346	1,01680
Mittelwert	1,016945	1,017456
Median	1,017450	1,017455
Maximalwert	1,01774	1,01774
Standardabweichung (s_L)	0,004068	0,000117
Standardfehler des Mittelwertes	0,000486	0,000014
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)		
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp}), herkömmlich	0,000132	0,000132
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{expFTIR}), FTIR	0,000190	0,000190
Horrat-Wert (s_L/s_H)		
Quotient (s_L/s_{exp}); herkömmliche Verfahren	30,81	0,89
Quotient (s_L/s_{expFTIR}); FTIR-Verfahren	21,41	0,62

5.2.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 8.1	Pyknometrische Methode; OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2A	7	1,01742	0,000125
LwK 8.4	Bestimmung mit dem Biegeschwinger	63	1,01746	0,000073
	herkömmliche Verfahren	70	1,01746	0,000078
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ^{*)}	20	1,01786	0,000428

^{*)} ohne Labor 168 und 172



Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2013

5.3 Gesamter Alkohol [g/L]

5.3.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
2	LwK 1.1	124,23	-4,220	-1,21	-3,97	
3	LwK 1.1	129,20	0,750	0,21	0,71	
4	LwK 1.1	128,70	0,250	0,07	0,24	
5	LwK 1.1	128,90	0,450	0,13	0,42	
7	LwK 1.1	128,50	0,050	0,01	0,05	
8	LwK 1.1	126,21	-2,240	-0,64	-2,11	
9	LwK 1.1	132,92	4,472	1,28	4,21	
10	LwK 1.1	128,60	0,150	0,04	0,14	
11	LwK 1.1	126,50	-1,950	-0,56	-1,83	
12	LwK 1.1	128,40	-0,050	-0,01	-0,05	
13	LwK 1.1	128,10	-0,350	-0,10	-0,33	
14	LwK 1.1	128,67	0,220	0,06	0,21	
15	LwK 1.1	128,30	-0,150	-0,04	-0,14	
16	LwK 1.1	130,30	1,850	0,53	1,74	
17	LwK 1.1	128,91	0,462	0,13	0,43	
18	LwK 1.1	128,10	-0,350	-0,10	-0,33	
20	LwK 1.1	128,95	0,500	0,14	0,47	
21	LwK 1.1	128,31	-0,140	-0,04	-0,13	
23	LwK 1.1	129,50	1,050	0,30	0,99	
24	LwK 1.1	126,15	-2,300	-0,66	-2,16	
25	LwK 1.1	127,00	-1,450	-0,41	-1,36	
26	LwK 1.1	129,20	0,750	0,21	0,71	
27	LwK 1.1	131,00	2,550	0,73	2,40	
28	LwK 1.1	127,00	-1,450	-0,41	-1,36	
30	LwK 1.1	127,95	-0,500	-0,14	-0,47	
31	LwK 1.1	129,30	0,850	0,24	0,80	
32	LwK 1.1	126,81	-1,640	-0,47	-1,54	
33	LwK 1.1	128,90	0,450	0,13	0,42	
34	LwK 1.1	130,30	1,850	0,53	1,74	
35	LwK 1.1	128,80	0,350	0,10	0,33	
36	LwK 1.1	127,10	-1,350	-0,39	-1,27	
37	LwK 1.1	128,73	0,280	0,08	0,26	
38	LwK 1.1	128,80	0,350	0,10	0,33	
39	LwK 1.1	130,50	2,050	0,59	1,93	
40	LwK 1.1	127,80	-0,650	-0,19	-0,61	
41	LwK 1.1	127,10	-1,350	-0,39	-1,27	
42	LwK 1.1	128,00	-0,450	-0,13	-0,42	
43	LwK 1.1	126,30	-2,150	-0,61	-2,02	
44	LwK 1.1	128,90	0,450	0,13	0,42	
45	LwK 1.1	128,80	0,350	0,10	0,33	
46	LwK 1.1	125,30	-3,150	-0,90	-2,96	
47	LwK 1.1	129,80	1,350	0,39	1,27	
48	LwK 1.1	128,92	0,470	0,13	0,44	
49	LwK 1.1	127,10	-1,350	-0,39	-1,27	
50	LwK 1.1	128,60	0,150	0,04	0,14	
51	LwK 1.1	127,75	-0,700	-0,20	-0,66	
52	LwK 1.1	128,20	-0,250	-0,07	-0,24	
53	LwK 1.1	128,00	-0,450	-0,13	-0,42	
54	LwK 1.1	128,90	0,450	0,13	0,42	
55	LwK 1.1	128,80	0,350	0,10	0,33	
56	LwK 1.1	128,60	0,150	0,04	0,14	
57	LwK 1.1	128,90	0,450	0,13	0,42	
58	LwK 1.1	128,80	0,350	0,10	0,33	
59	LwK 1.1	127,70	-0,750	-0,21	-0,71	
60	LwK 1.1	128,20	-0,250	-0,07	-0,24	
61	LwK 1.1	128,30	-0,150	-0,04	-0,14	
62	LwK 1.1	126,90	-1,550	-0,44	-1,46	

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
63	LwK 1.1	129,04	0,590	0,17	0,56	
64	LwK 1.1	128,21	-0,240	-0,07	-0,23	
65	LwK 1.1	128,30	-0,150	-0,04	-0,14	
66	LwK 1.1	128,90	0,450	0,13	0,42	
67	LwK 1.1	123,60	-4,850	-1,39	-4,56	
68	LwK 1.1	127,50	-0,950	-0,27	-0,89	
69	LwK 1.1	125,20	-3,250	-0,93	-3,06	
70	LwK 1.1	128,90	0,450	0,13	0,42	
71	LwK 1.1	128,40	-0,050	-0,01	-0,05	
73	LwK 1.1	127,00	-1,450	-0,41	-1,36	
74	LwK 1.1	126,73	-1,720	-0,49	-1,62	

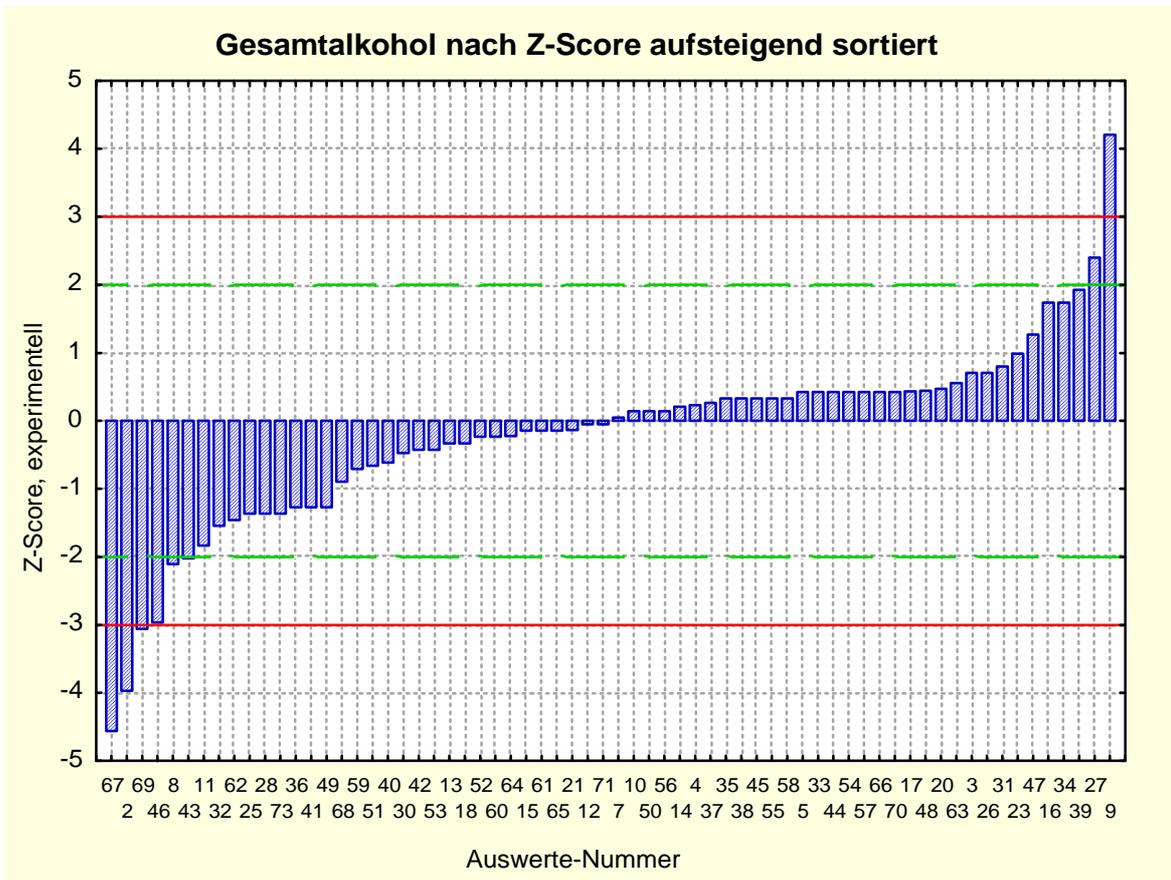
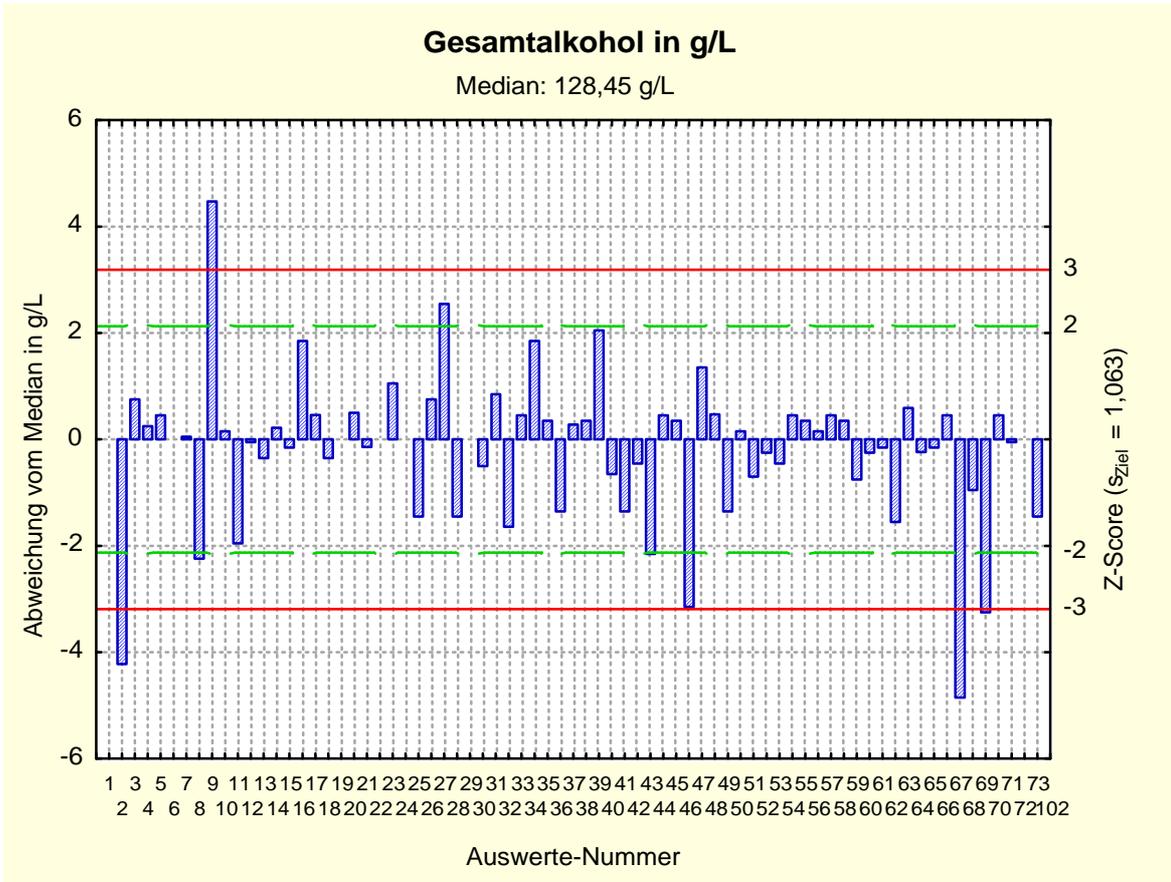
Das Messergebnis aus Labor 74 wurde bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

5.3.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamten Alkohol [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	66
Minimalwert	123,60
Mittelwert	128,234
Median	128,450
Maximalwert	132,92
Standardabweichung (s_L)	1,458
Standardfehler des Mittelwertes	0,180
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	3,499
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	1,063
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,42
Quotient (s_L/s_{exp})	1,37

5.3.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 1.1 (Z. Summe)	(Gesamtzucker [Glucose + Fructose]*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	45	128,60	0,637
LwK 1.1 (Z. redukt.)	((Gesamtzucker[reduktometrisch]-1)*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	20	127,52	1,603
LwK 1.1 (Z. FTIR.)	(Gesamtzucker [FTIR]*0,47) + Vorh. Alkohol[g/L]	1	124,23	



5.4 Vorhandener Alkohol [g/L]

5.4.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	8 Hinweis
1	LwK 2.8	100,20	1,250	0,45	1,41	
2	LwK 2.8	95,90	-3,050	-1,09	-3,44	
3	LwK 2.1	99,60	0,650	0,23	1,21	
4	LwK 2.9	98,80	-0,150	-0,05	-0,28	
5	LwK 2.7	99,50	0,550	0,20	1,03	
6	LwK 2.9	12,51	-86,440	-30,84	-161,57	(*)
7	LwK 2.9	99,00	0,050	0,02	0,09	
8	LwK 2.5	97,15	-1,800	-0,64	-3,36	
9	LwK 2.7	101,76	2,811	1,00	5,25	(**)
10	LwK 2.4	99,30	0,350	0,12	0,65	
11	LwK 2.5	97,50	-1,450	-0,52	-2,71	
12	LwK 2.1	99,00	0,050	0,02	0,09	
13	LwK 2.9	98,80	-0,150	-0,05	-0,28	
14	LwK 2.1	99,26	0,310	0,11	0,58	
15	LwK 2.4	98,60	-0,350	-0,12	-0,65	
16	LwK 2.7	100,95	2,000	0,71	3,74	
17	LwK 2.4	98,90	-0,050	-0,02	-0,09	
18	LwK 2.7	99,21	0,260	0,09	0,49	
19	LwK 2.8	98,73	-0,216	-0,08	-0,24	
20	LwK 2.4	98,18	-0,770	-0,27	-1,44	
21	LwK 2.3	98,61	-0,340	-0,12	-0,64	
23	LwK 2.1	99,30	0,350	0,12	0,65	
24	LwK 2.5	96,10	-2,850	-1,02	-5,33	(**)
25	LwK 2.4	97,40	-1,550	-0,55	-2,90	
26	LwK 2.9	99,30	0,350	0,12	0,65	
27	LwK 2.9	98,60	-0,350	-0,12	-0,65	
28	LwK 2.5	96,20	-2,750	-0,98	-5,14	(**)
29	LwK 2.9	96,60	-2,350	-0,84	-4,39	
30	LwK 2.4	98,65	-0,300	-0,11	-0,56	
31	LwK 2.4	99,00	0,050	0,02	0,09	
32	LwK 2.5	97,81	-1,140	-0,41	-2,13	
33	LwK 2.4	99,50	0,550	0,20	1,03	
34	LwK 2.1	99,45	0,500	0,18	0,93	
35	LwK 2.7	99,33	0,380	0,14	0,71	
36	LwK 2.5	98,10	-0,850	-0,30	-1,59	
37	LwK 2.5	12,50	-86,450	-30,84	-161,59	(*)
38	LwK 2.9	98,50	-0,450	-0,16	-0,84	
39	LwK 2.9	98,80	-0,150	-0,05	-0,28	
40	LwK 2.5	98,60	-0,350	-0,12	-0,65	
41	LwK 2.5	97,10	-1,850	-0,66	-3,46	
42	LwK 2.5	97,70	-1,250	-0,45	-2,34	
43	LwK 2.9	97,66	-1,290	-0,46	-2,41	
44	LwK 2.7	99,10	0,150	0,05	0,28	
45	LwK 2.9	98,10	-0,850	-0,30	-1,59	
46	LwK 2.5	96,40	-2,550	-0,91	-4,77	
47	LwK 2.1	99,50	0,550	0,20	1,03	
48	LwK 2.7	99,35	0,400	0,14	0,75	
49	LwK 2.1	98,80	-0,150	-0,05	-0,28	
50	LwK 2.9	98,75	-0,200	-0,07	-0,37	
51	LwK 2.5	97,20	-1,750	-0,62	-3,27	
52	LwK 2.4	98,44	-0,510	-0,18	-0,95	
53	LwK 2.1	98,80	-0,150	-0,05	-0,28	
54	LwK 2.9	99,30	0,350	0,12	0,65	
55	LwK 2.1	98,90	-0,050	-0,02	-0,09	
56	LwK 2.1	99,40	0,450	0,16	0,84	

(*) Diese Werte wurden in der Einheit %vol angegeben und weichen um mehr als 50 % vom Median ab.

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

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	8 Hinweis
57	LwK 2.1	99,00	0,050	0,02	0,09	
58	LwK 2.5	98,60	-0,350	-0,12	-0,65	
59	LwK 2.5	98,10	-0,850	-0,30	-1,59	
60	LwK 2.7	98,60	-0,350	-0,12	-0,65	
61	LwK 2.9	98,50	-0,450	-0,16	-0,84	
62	LwK 2.1	97,40	-1,550	-0,55	-2,90	
63	LwK 2.7	98,40	-0,550	-0,20	-1,03	
64	LwK 2.4	98,60	-0,350	-0,12	-0,65	
65	LwK 2.9	98,80	-0,150	-0,05	-0,28	
66	LwK 2.1	99,00	0,050	0,02	0,09	
67	LwK 2.5	95,00	-3,950	-1,41	-7,38	(**)
68	LwK 2.9	98,30	-0,650	-0,23	-1,21	
69	LwK 2.1	96,70	-2,250	-0,80	-4,21	
70	LwK 2.4	98,50	-0,450	-0,16	-0,84	
71	LwK 2.9	98,70	-0,250	-0,09	-0,47	
72	LwK 2.4	99,29	0,340	0,12	0,64	
73	LwK 2.3	98,00	-0,950	-0,34	-1,78	
74	LwK 2.8	97,70	-1,250	-0,45	-2,34	
102	LwK 2.8	95,90	-3,050	-1,09	-3,44	
110	LwK 2.8	98,30	-0,650	-0,23	-0,73	
111	LwK 2.8	95,60	-3,350	-1,20	-3,78	
116	LwK 2.8	95,85	-3,100	-1,11	-3,50	
129	LwK 2.8	95,54	-3,410	-1,22	-3,85	
131	LwK 2.8	95,50	-3,450	-1,23	-3,89	
132	LwK 2.8	98,20	-0,750	-0,27	-0,85	
137	LwK 2.8	98,97	0,021	0,01	0,02	
139	LwK 2.8	101,30	2,350	0,84	2,65	
140	LwK 2.8	99,20	0,250	0,09	0,28	
142	LwK 2.8	93,70	-5,250	-1,87	-5,93	(**)
146	LwK 2.8	97,00	-1,950	-0,70	-2,20	
155	LwK 2.8	96,20	-2,750	-0,98	-3,10	
165	LwK 2.8	98,55	-0,400	-0,14	-0,45	
167	LwK 2.8	96,10	-2,850	-1,02	-3,22	
168	LwK 2.8	98,20	-0,75	2,68	-0,85	
170	LwK 2.8	101,90	2,950	1,05	3,33	
171	LwK 2.8	97,89	-1,060	-0,38	-1,20	
172	LwK 2.8	83,50	-15,45	-5,51	-17,44	

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

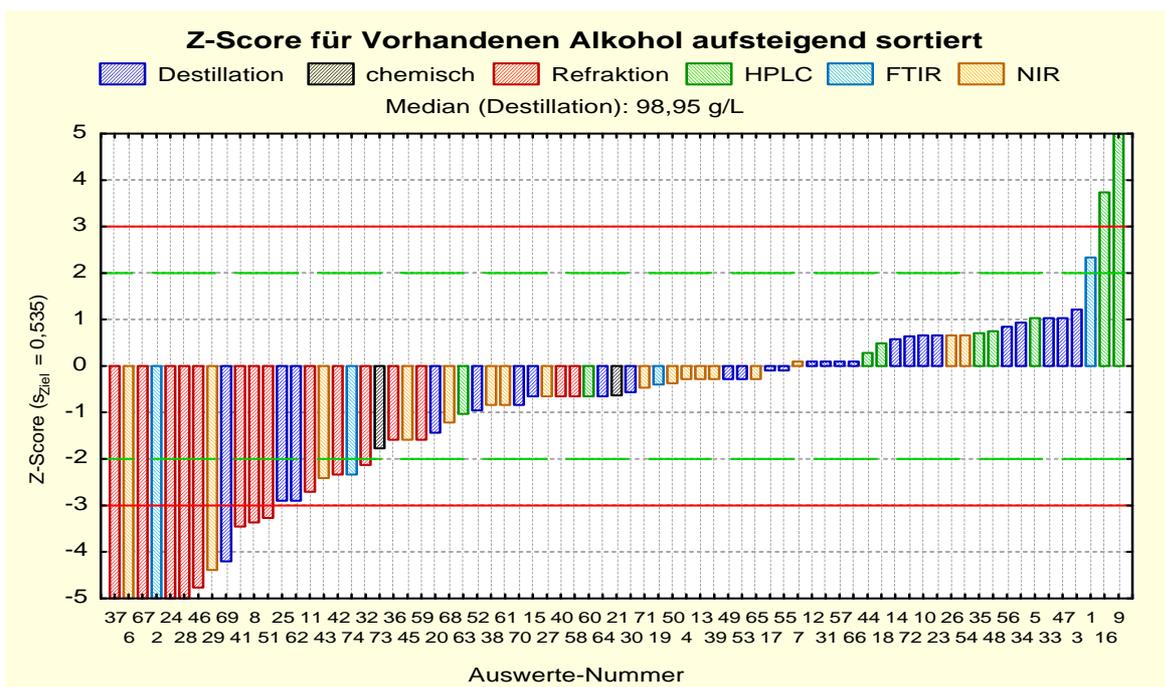
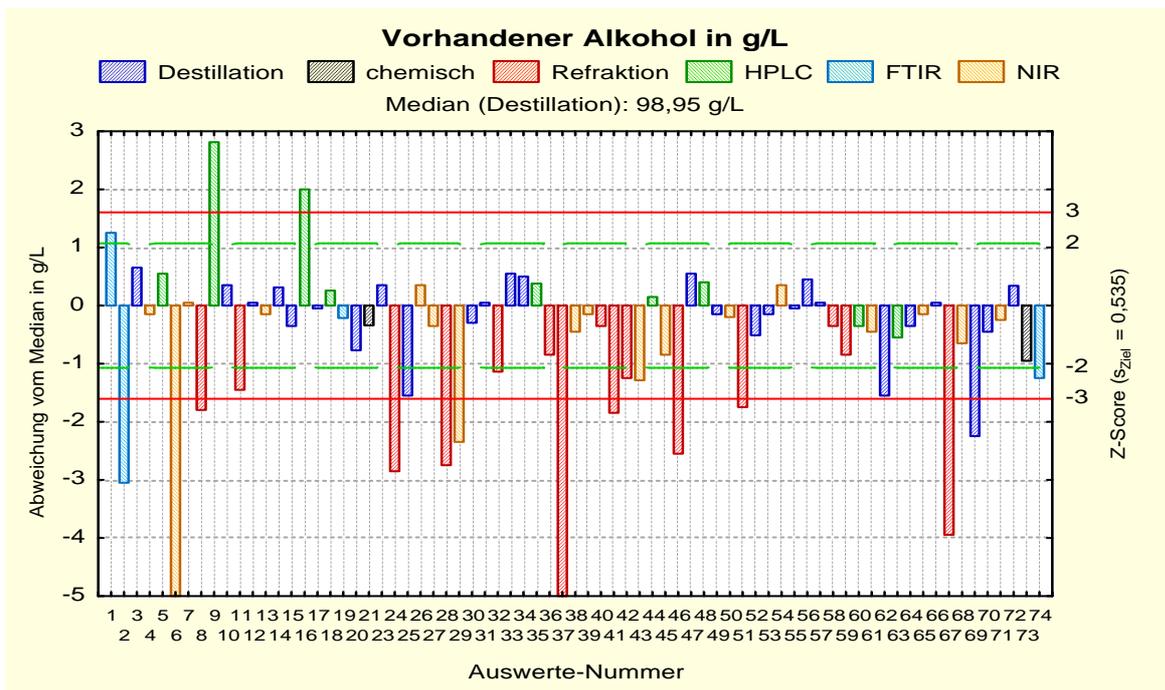
5.4.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vorhandenen Alkohol [g/L]	alle herkömml. Verfahren		Destillation
	alle Daten	ber. Daten	alle Daten
Gültige Werte	51	49	26
Minimalwert	95,00	96,10	96,70
Mittelwert	98,487	98,491	98,787
Median	98,610	98,610	98,950
Maximalwert	101,76	100,95	99,60
Standardabweichung (s_L)	1,188	0,996	0,709
Standardfehler des Mittelwertes	0,166	0,142	0,139
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,795	2,795	2,803
Zielstandardabweichung, experimentell ($S_{exp\ herk.}$)	0,535	0,535	0,535
Zielstandardabweichung, experimentell ($S_{exp\ FTIR}$)	0,886	0,886	0,886
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,42	0,36	0,25
Quotient ($s_L/S_{exp\ herk.}$)	2,22	1,86	1,33
Quotient ($s_L/S_{exp\ FTIR}$)	1,34	1,12	0,80

5.4.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 2.1	Destillation nach Neutralisation; OIV-MA-AS312-01A Nr. 4A oder Nr. 4B	14	99,061	0,427
LwK 2.4	Einfache direkte Destillation n. AVV V2 Destillationsverfahren	12 26	98,741 98,895	0,531 0,531
LwK 2.3	Chemische Alkoholbestimmung n. Dr. Rebelein	2	98,305	0,489
LwK 2.5	Berechnung aus relativer Dichte und Refraktion	14	97,307	1,048
LwK 2.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	9	99,514	1,009
LwK 2.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	21	97,511	2,165
LwK 2.9	Nah-Infrarotspektroskopie ¹⁾	16	98,632	0,463

¹⁾ ohne Labor 168 und 172



5.5 Gesamtextrakt [g/L]

5.5.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
2	LwK 3.3	86,50	-1,20	-0,47	-2,02	
3	LwK 3.2	88,50	0,80	0,32	1,35	
4	LwK 3.3	87,90	0,20	0,08	0,34	
5	LwK 3.3	88,30	0,60	0,24	1,01	
7	LwK 3.3	88,00	0,30	0,12	0,51	
8	LwK 3.3	87,20	-0,50	-0,20	-0,84	
9	LwK 3.3	88,10	0,40	0,16	0,67	
10	LwK 3.3	88,00	0,30	0,12	0,51	
11	LwK 3.3	87,30	-0,40	-0,16	-0,67	
12	LwK 3.2	88,00	0,30	0,12	0,51	
13	LwK 3.3	87,70	0,00	0,00	0,00	
14	LwK 3.3	88,90	1,20	0,47	2,02	
15	LwK 3.3	87,30	-0,40	-0,16	-0,67	
16	LwK 3.2	88,40	0,70	0,28	1,18	
17	LwK 3.2	87,60	-0,10	-0,04	-0,17	
18	LwK 3.2	88,20	0,50	0,20	0,84	
19	FTIR	89,77	2,07	0,82	3,48	
20	LwK 3.3	87,68	-0,02	-0,01	-0,03	
21	LwK 3.3	87,20	-0,50	-0,20	-0,84	
23	LwK 3.2	88,10	0,40	0,16	0,67	
24	LwK 3.3	86,70	-1,00	-0,40	-1,68	
25	LwK 3.3	87,10	-0,60	-0,24	-1,01	
26	LwK 3.3	87,80	0,10	0,04	0,17	
27	LwK 3.3	87,70	0,00	0,00	0,00	
28	LwK 3.3	86,30	-1,40	-0,55	-2,36	
29	FTIR	86,80	-0,90	-0,36	-1,52	
30	LwK 3.3	87,90	0,20	0,08	0,34	
31	LwK 3.3	87,60	-0,10	-0,04	-0,17	
32	LwK 3.3	87,50	-0,20	-0,08	-0,34	
33	LwK 3.3	87,90	0,20	0,08	0,34	
34	LwK 3.2	88,10	0,40	0,16	0,67	
35	LwK 3.2	88,40	0,70	0,28	1,18	
36	LwK 3.3	87,40	-0,30	-0,12	-0,51	
37	LwK 3.3	88,02	0,32	0,13	0,54	
38	LwK 3.3	87,70	0,00	0,00	0,00	
39	LwK 3.3	87,90	0,20	0,08	0,34	
40	LwK 3.3	88,20	0,50	0,20	0,84	
41	LwK 3.3	87,60	-0,10	-0,04	-0,17	
42	LwK 3.3	87,50	-0,20	-0,08	-0,34	
43	LwK 3.2	86,40	-1,30	-0,51	-2,19	
44	LwK 3.3	87,10	-0,60	-0,24	-1,01	
45	LwK 3.3	87,60	-0,10	-0,04	-0,17	
46	LwK 3.3	87,00	-0,70	-0,28	-1,18	
47	LwK 3.2	88,10	0,40	0,16	0,67	
48	LwK 3.3	88,10	0,40	0,16	0,67	
49	LwK 3.2	87,70	0,00	0,00	0,00	
50	LwK 3.3	87,50	-0,20	-0,08	-0,34	
51	LwK 3.3	87,30	-0,40	-0,16	-0,67	
52	LwK 3.3	87,90	0,20	0,08	0,34	
53	LwK 3.2	87,80	0,10	0,04	0,17	
54	LwK 3.3	88,40	0,70	0,28	1,18	
55	LwK 3.2	87,60	-0,10	-0,04	-0,17	
56	LwK 3.3	88,00	0,30	0,12	0,51	
57	LwK 3.2	87,70	0,00	0,00	0,00	
58	LwK 3.3	87,60	-0,10	-0,04	-0,17	
59	LwK 3.3	87,40	-0,30	-0,12	-0,51	

Rot markierte Verfahrensangabe: Die Codierung passt nicht zur Methode der Alkoholbestimmung.

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
60	LwK 3.3	87,50	-0,20	-0,08	-0,34	
61	LwK 3.3	87,70	0,00	0,00	0,00	
62	LwK 3.2	87,00	-0,70	-0,28	-1,18	
63	LwK 3.3	87,50	-0,20	-0,08	-0,34	
64	LwK 3.3	87,60	-0,10	-0,04	-0,17	
65	LwK 3.3	87,80	0,10	0,04	0,17	
66	LwK 3.2	87,80	0,10	0,04	0,17	
67	LwK 3.3	86,10	-1,60	-0,63	-2,69	
68	LwK 3.3	87,50	-0,20	-0,08	-0,34	
69	LwK 3.2	87,10	-0,60	-0,24	-1,01	
70	LwK 3.3	87,90	0,20	0,08	0,34	
71	LwK 3.3	87,50	-0,20	-0,08	-0,34	
73	LwK 3.3	88,10	0,40	0,16	0,67	
74	LwK 3.3	87,60	-0,10	-0,04	-0,17	
131	FTIR	89,10	1,40	0,55	2,36	
155	FTIR	89,60	1,90	0,75	3,20	
167	FTIR	87,60	-0,10	-0,04	-0,17	
170	FTIR	92,70	5,00	1,98	8,42	(**)

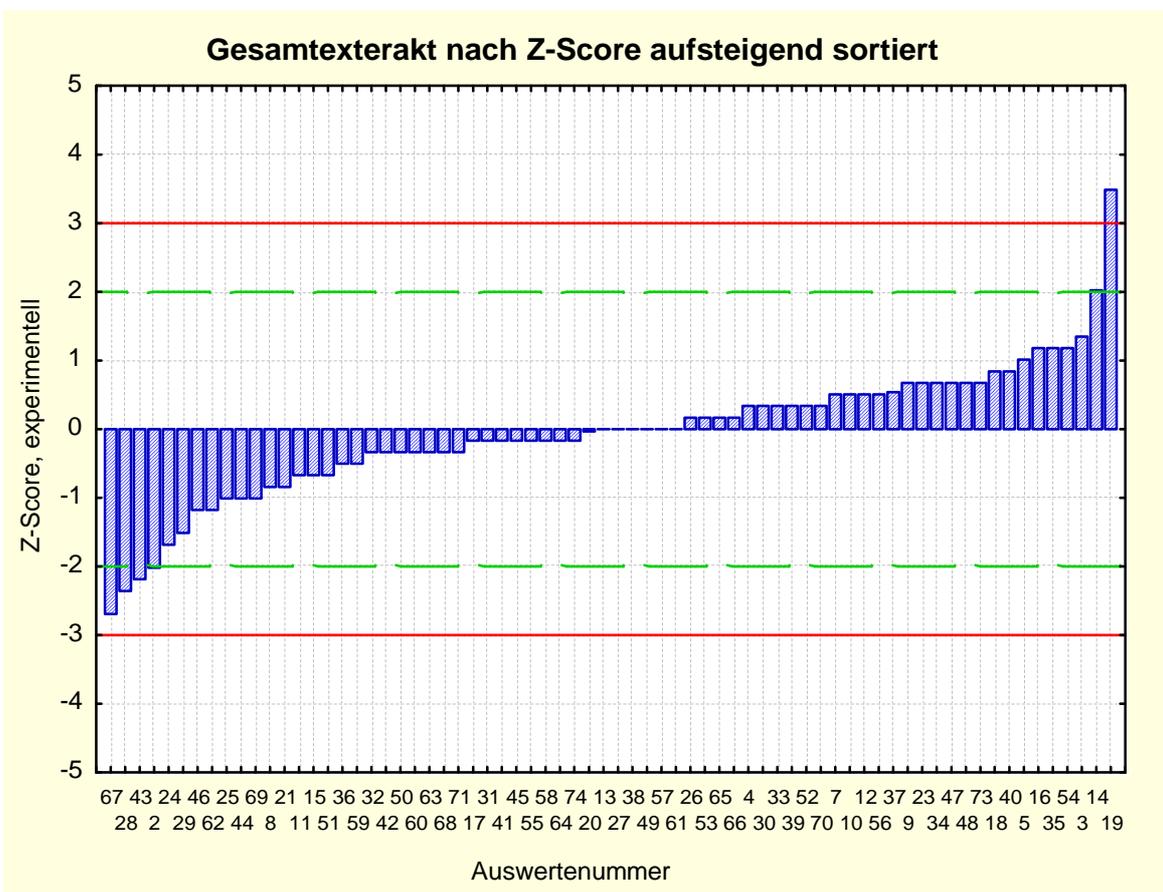
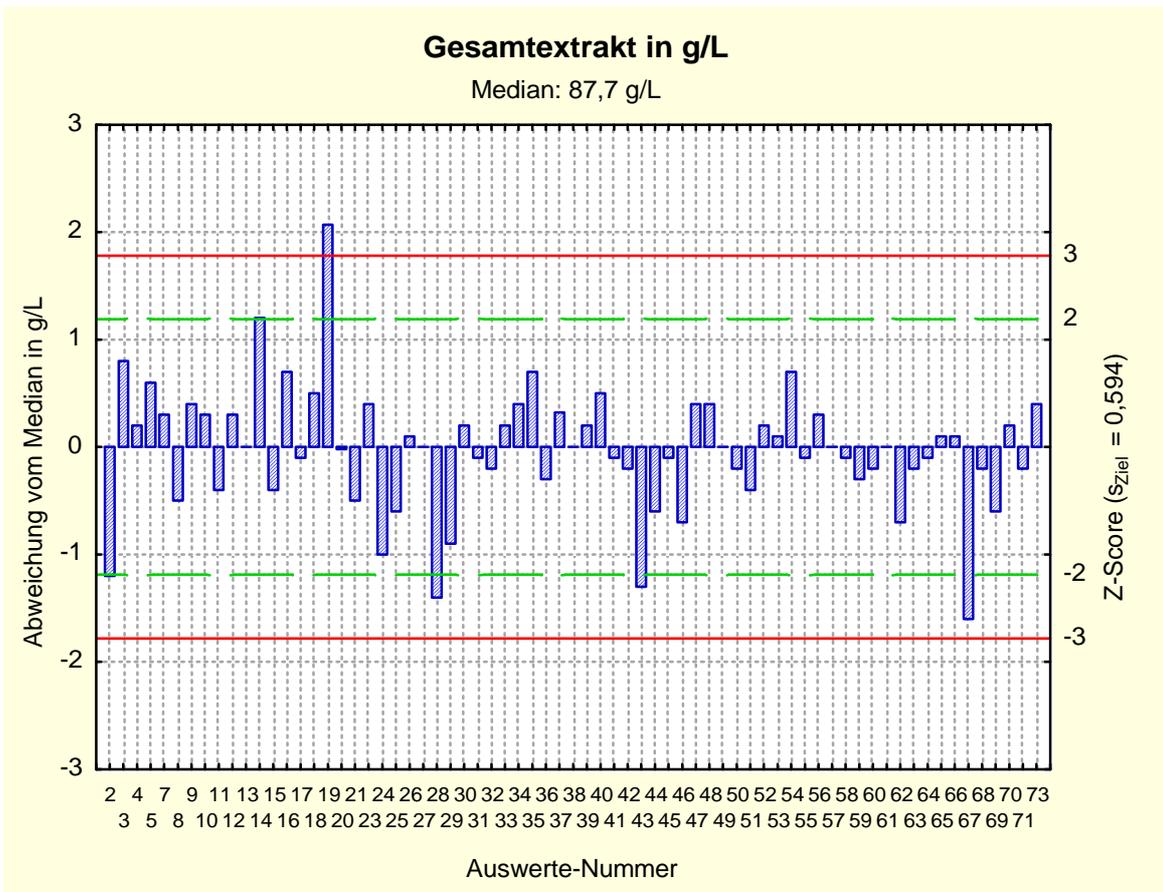
Das Messergebnis aus Labor 74 wurde bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

5.5.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtextrakt [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	67
Minimalwert	86,1
Mittelwert	87,65
Median	87,70
Maximalwert	88,9
Standardabweichung (s_L)	0,525
Standardfehler des Mittelwertes	0,064
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,530
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,594
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,21
Quotient (s_L/s_{exp})	0,88

5.5.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	17	87,836	0,513
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebene Methode)	50	87,632	0,420
	herkömmliche Verfahren	67	87,683	0,459
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	7	89,235	1,921



5.6 Zuckerfreier Extrakt [g/L]

5.6.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
2	LwK 3.3	26,20	1,70	1,99	1,62	
3	LwK 3.2	25,50	1,00	1,17	0,95	
4	LwK 3.3	24,40	-0,10	-0,12	-0,10	
5	LwK 3.3	25,70	1,20	1,40	1,14	
7	LwK 3.3	25,30	0,80	0,93	0,76	
8	LwK 3.3	25,40	0,90	1,05	0,86	
9	LwK 3.3	21,80	-2,70	-3,15	-2,58	
10	LwK 3.3	25,60	1,10	1,28	1,05	
11	LwK 3.3	25,50	1,00	1,17	0,95	
12	LwK 3.2	25,40	0,90	1,05	0,86	
13	LwK 3.3	25,20	0,70	0,82	0,67	
14	LwK 3.3	25,70	1,20	1,40	1,14	
15	LwK 3.3	24,30	-0,20	-0,23	-0,19	
16	LwK 3.2	26,00	1,50	1,75	1,43	
17	LwK 3.2	22,80	-1,70	-1,99	-1,62	
18	LwK 3.2	26,30	1,80	2,10	1,72	
20	LwK 3.3	22,24	-2,26	-2,64	-2,16	
21	LwK 3.3	24,00	-0,50	-0,58	-0,48	
23	LwK 3.2	23,90	-0,60	-0,70	-0,57	
24	LwK 3.3	22,70	-1,80	-2,10	-1,72	
25	LwK 3.3	24,10	-0,40	-0,47	-0,38	
26	LwK 3.3	24,20	-0,30	-0,35	-0,29	
27	LwK 3.3	18,90	-5,60	-6,54	-5,34	(**)
28	LwK 3.3	20,90	-3,60	-4,20	-3,43	
29	FTIR	25,50	1,00	1,17	0,95	
30	LwK 3.3	24,70	0,20	0,23	0,19	
31	LwK 3.3	23,10	-1,40	-1,63	-1,34	
32	LwK 3.3	25,80	1,30	1,52	1,24	
33	LwK 3.3	25,30	0,80	0,93	0,76	
34	LwK 3.2	22,60	-1,90	-2,22	-1,81	
35	LwK 3.2	25,60	1,10	1,28	1,05	
36	LwK 3.3	25,60	1,10	1,28	1,05	
37	LwK 3.3	22,69	-1,81	-2,11	-1,73	
38	LwK 3.3	23,30	-1,20	-1,40	-1,14	
39	LwK 3.3	20,40	-4,10	-4,79	-3,91	
40	LwK 3.3	26,10	1,60	1,87	1,53	
41	LwK 3.3	23,80	-0,70	-0,82	-0,67	
42	LwK 3.3	23,10	-1,40	-1,63	-1,34	
44	LwK 3.3	23,80	-0,70	-0,82	-0,67	
45	LwK 3.3	22,10	-2,40	-2,80	-2,29	
46	LwK 3.3	25,50	1,00	1,17	0,95	
47	LwK 3.2	23,60	-0,90	-1,05	-0,86	
48	LwK 3.3	24,90	0,40	0,47	0,38	
49	LwK 3.2	26,50	2,00	2,34	1,91	
50	LwK 3.3	24,10	-0,40	-0,47	-0,38	
51	LwK 3.3	24,50	0,00	0,00	0,00	
52	LwK 3.3	24,60	0,10	0,12	0,10	
53	LwK 3.2	25,80	1,30	1,52	1,24	
54	LwK 3.3	25,50	1,00	1,17	0,95	
55	LwK 3.3	23,70	-0,80	-0,93	-0,76	
56	LwK 3.3	25,70	1,20	1,40	1,14	
57	LwK 3.2	24,10	-0,40	-0,47	-0,38	
58	LwK 3.3	23,40	-1,10	-1,28	-1,05	
59	LwK 3.3	24,40	-0,10	-0,12	-0,10	
60	LwK 3.3	24,50	0,00	0,00	0,00	

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

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
61	LwK 3.2	24,40	-0,10	-0,12	-0,10	
62	LwK 3.2	24,00	-0,50	-0,58	-0,48	
63	LwK 3.3	22,30	-2,20	-2,57	-2,10	
64	LwK 3.3	24,60	0,10	0,12	0,10	
65	LwK 3.3	25,10	0,60	0,70	0,57	
66	LwK 3.2	24,30	-0,20	-0,23	-0,19	
67	LwK 3.3	25,10	0,60	0,70	0,57	
68	LwK 3.3	25,30	0,80	0,93	0,76	
69	LwK 3.2	26,50	2,00	2,34	1,91	
70	LwK 3.3	23,20	-1,30	-1,52	-1,24	
71	LwK 3.3	24,30	-0,20	-0,23	-0,19	
73	LwK 3.3	25,70	1,20	1,40	1,14	
74	LwK 3.3	25,80	1,30	1,52	1,24	
116	FTIR	26,26	1,76	2,06	1,68	
170	FTIR	25,10	0,60	0,70	0,57	

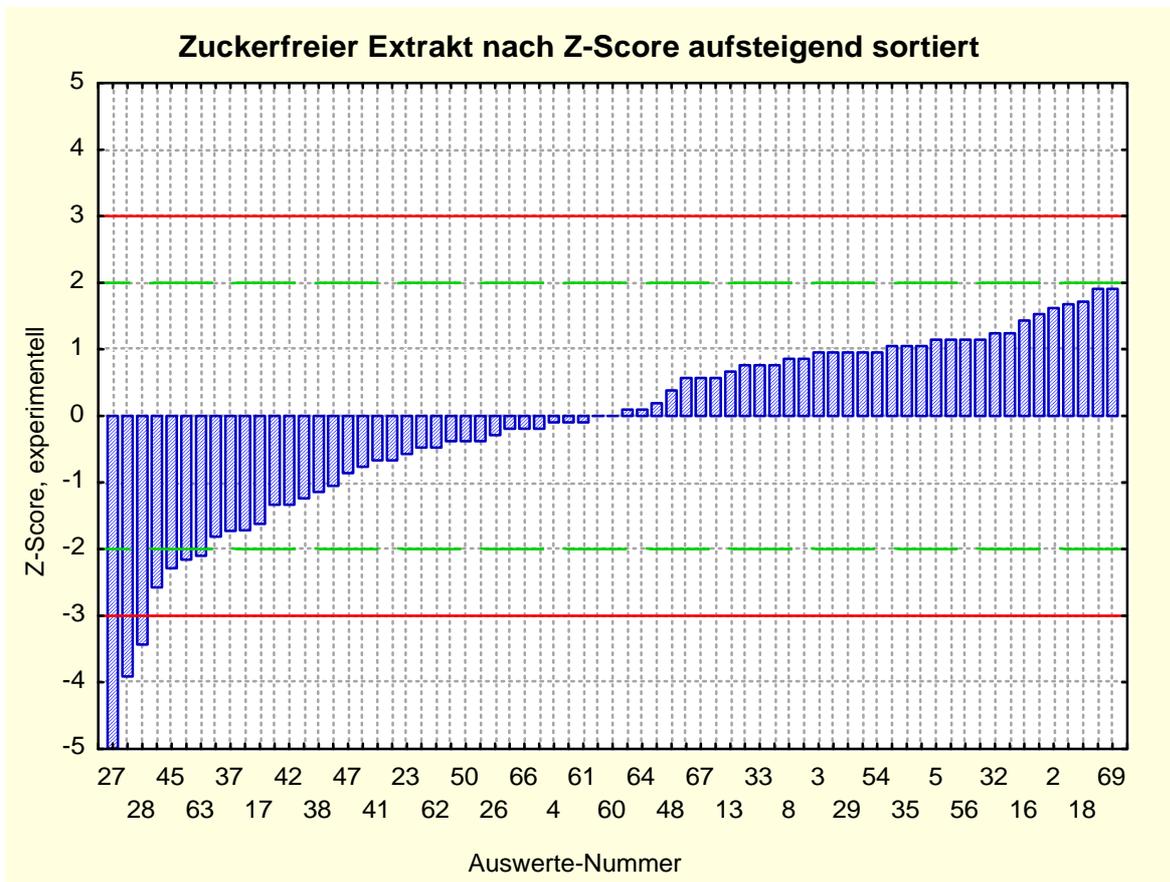
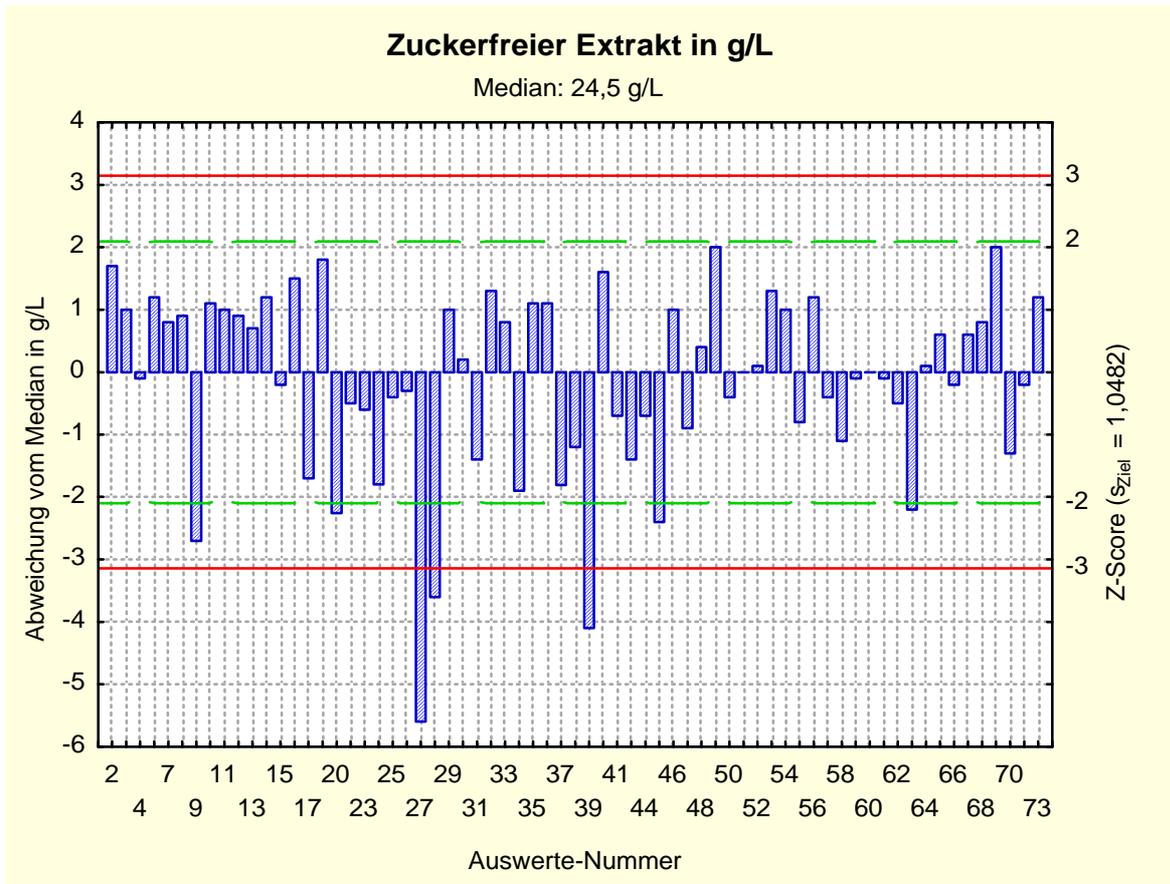
Das Messergebnis aus Labor 74 wurde bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

5.6.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Zuckerfreien Extrakt [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	66	65
Minimalwert	18,9	20,4
Mittelwert	24,33	24,41
Median	24,45	24,50
Maximalwert	26,5	26,5
Standardabweichung (s_L)	1,510	1,359
Standardfehler des Mittelwertes	0,186	0,169
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,855	0,856
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	1,048	1,048
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,77	1,59
Quotient (s_L/s_{exp})	1,44	1,30

5.6.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	16	24,836	1,442
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebene Methode)	50	24,306	1,391
	herkömmliche Verfahren	66	24,447	1,392
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	3	25,620	0,668



5.7 Vergärbare Zucker [g/L]

5.7.1 Laborergebnisse (Bewertungsbasis: enzymatische und HPLC-Werte)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	LwK 4.8	58,90	-4,260	-2,23	-2,44	
2	LwK 4.8	60,27	-2,890	-1,51	-1,65	
3	LwK 4.4	63,00	-0,160	-0,08	-0,09	
4	LwK 4.5	63,40	0,240	0,13	0,14	
5	LwK 4.7	62,60	-0,560	-0,29	-0,32	
6	LwK 4.5	63,86	0,700	0,37	0,40	
7	LwK 4.5	62,70	-0,460	-0,24	-0,26	
8	LwK 4.7	61,84	-1,320	-0,69	-0,76	
9	LwK 4.7	66,30	3,140	1,64	1,80	
10	LwK 4.5	62,40	-0,760	-0,40	-0,43	
11	LwK 4.3	61,80	-1,360	-0,71	-0,78	
12	LwK 4.4	62,60	-0,560	-0,29	-0,32	
13	LwK 4.5	62,50	-0,660	-0,34	-0,38	
14	LwK 4.5	63,17	0,010	0,01	0,01	
15	LwK 4.4	63,00	-0,160	-0,08	-0,09	
16	LwK 4.3	60,60	-2,560	-1,34	-1,46	
17	LwK 4.7	64,77	1,610	0,84	0,92	
18	LwK 4.7	61,65	-1,510	-0,79	-0,86	
20	LwK 4.5	65,46	2,300	1,20	1,32	
21	LwK 4.4	63,22	0,060	0,03	0,03	
22	LwK 4.4	66,40	3,240	1,69	1,85	
23	LwK 4.7	64,26	1,100	0,57	0,63	
24	LwK 4.4	64,00	0,840	0,44	0,48	
25	LwK 4.1	63,00	-0,160	-0,08	-0,09	
26	LwK 4.7	63,52	0,360	0,19	0,21	
27	LwK 4.5	68,05	4,890	2,55	2,80	
28	LwK 4.4	65,40	2,240	1,17	1,28	
29	LwK 4.8	61,40	-1,760	-0,92	-1,01	
30	LwK 4.4	63,00	-0,160	-0,08	-0,09	
31	LwK 4.5	64,49	1,330	0,69	0,76	
32	LwK 4.5	61,70	-1,460	-0,76	-0,84	
33	LwK 4.4	62,60	-0,560	-0,29	-0,32	
34	LwK 4.4	66,50	3,340	1,74	1,91	
35	LwK 4.7	62,79	-0,370	-0,19	-0,21	
36	LwK 4.4	61,80	-1,360	-0,71	-0,78	
37	LwK 4.5	65,30	2,140	1,12	1,22	
38	LwK 4.5	64,40	1,240	0,65	0,71	
39	LwK 4.5	67,52	4,360	2,28	2,49	
40	LwK 4.7	62,10	-1,060	-0,55	-0,61	
41	LwK 4.1	63,84	0,680	0,36	0,39	
42	LwK 4.4	64,40	1,240	0,65	0,71	
43	LwK 4.5	61,00	-2,160	-1,13	-1,24	
44	LwK 4.7	63,40	0,240	0,13	0,14	
45	LwK 4.5	65,45	2,290	1,20	1,31	
46	LwK 4.4	61,50	-1,660	-0,87	-0,95	
47	LwK 4.4	64,50	1,340	0,70	0,77	
48	LwK 4.7	63,17	0,010	0,01	0,01	
49	LwK 4.5	61,26	-1,900	-0,99	-1,09	
50	LwK 4.5	63,38	0,220	0,11	0,13	
51	LwK 4.7	62,70	-0,460	-0,24	-0,26	
52	LwK 4.7	61,32	-1,840	-0,96	-1,05	
53	LwK 4.7	62,00	-1,160	-0,61	-0,66	
54	LwK 4.5	62,90	-0,260	-0,14	-0,15	
55	LwK 4.7	62,70	-0,460	-0,24	-0,26	
56	LwK 4.7	62,30	-0,860	-0,45	-0,49	
57	LwK 4.4	63,60	0,440	0,23	0,25	

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

Fortsetzung Laborergebnisse (Bewertungsbasis: enzymatische und HPLC-Werte)

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
58	LwK 4.5	64,20	1,040	0,54	0,59	
59	LwK 4.6	63,00	-0,160	-0,08	-0,09	
60	LwK 4.7	63,00	-0,160	-0,08	-0,09	
61	LwK 4.5	63,30	0,140	0,07	0,08	
63	LwK 4.7	65,20	2,040	1,07	1,17	
64	LwK 4.5	63,00	-0,160	-0,08	-0,09	
65	LwK 4.7	62,65	-0,507	-0,26	-0,29	
66	LwK 4.5	63,50	0,340	0,18	0,19	
67	LwK 4.4	61,00	-2,160	-1,13	-1,24	
68	LwK 4.5	62,20	-0,960	-0,50	-0,55	
69	LwK 4.4	60,60	-2,560	-1,34	-1,46	
70	LwK 4.5	64,70	1,540	0,80	0,88	
71	LwK 4.7	63,16	0,000	0,00	0,00	
72	LwK 4.4	65,00	1,840	0,96	1,05	
73	LwK 4.4	62,40	-0,760	-0,40	-0,43	
74	LwK 4.5	61,77	-1,390	-0,73	-0,80	
102	LwK 4.8	60,27	-2,890	-1,51	-1,65	
110	LwK 4.8	62,40	-0,760	-0,40	-0,43	
111	LwK 4.8	61,50	-1,660	-0,87	-0,95	
116	LwK 4.8	65,50	2,340	1,22	1,34	
129	LwK 4.8	61,36	-1,800	-0,94	-1,03	
131	LwK 4.8	57,73	-5,430	-2,84	-3,11	
132	LwK 4.8	62,80	-0,360	-0,19	-0,21	
137	LwK 4.8	63,16	0,000	0,00	0,00	
139	LwK 4.8	64,80	1,640	0,86	0,94	
140	LwK 4.8	63,00	-0,160	-0,08	-0,09	
142	LwK 4.8	63,00	-0,160	-0,08	-0,09	
146	LwK 4.8	62,60	-0,560	-0,29	-0,32	
155	LwK 4.8	61,46	-1,700	-0,89	-0,97	
165	LwK 4.8	62,10	-1,060	-0,55	-0,61	
167	LwK 4.8	62,70	-0,460	-0,24	-0,26	
168	LwK 4.8	60,10	-3,060	-1,60	-1,75	
170	LwK 4.8	67,60	4,440	2,32	2,54	
171	LwK 4.8	61,77	-1,390	-0,73	-0,80	
172	LwK 4.8	64,20	1,040	0,54	0,59	

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

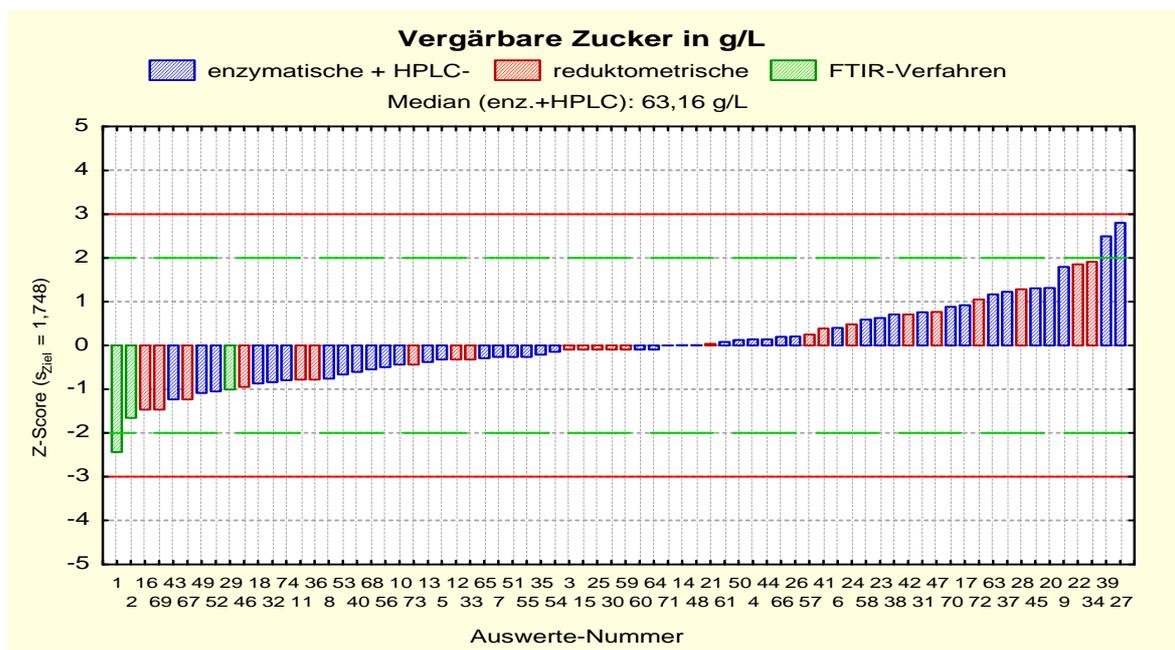
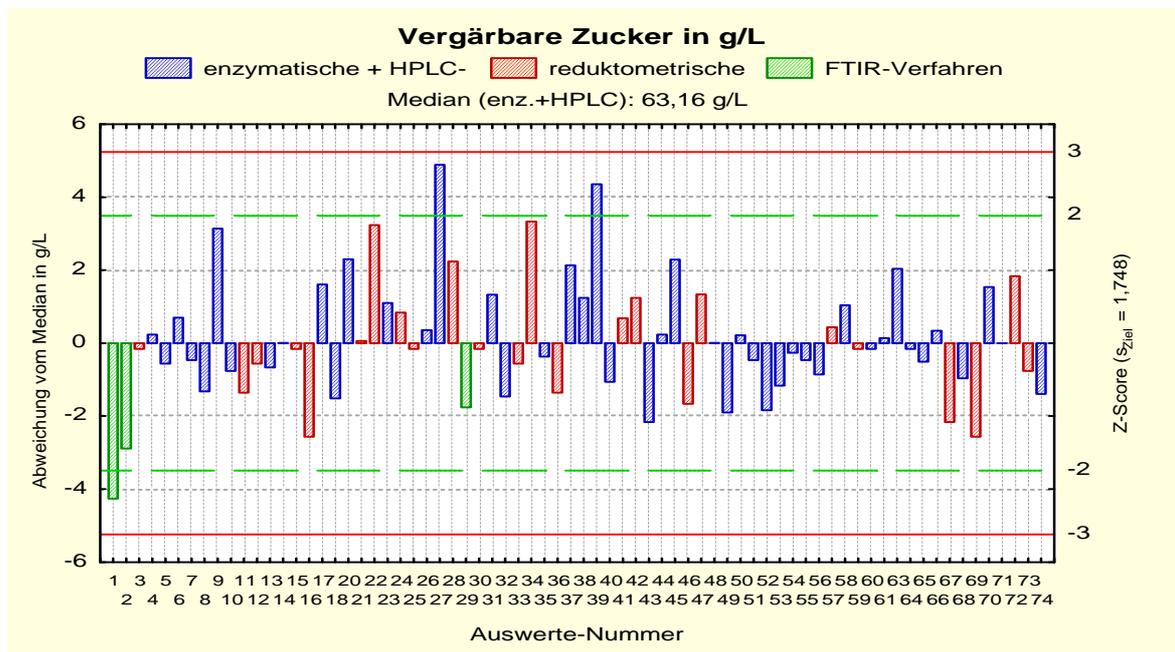
5.7.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vergärbare Zucker [g/L]	herk. Verfahren	enz. + HPLC
	alle Daten	alle Daten
Gültige Werte	69	45
Minimalwert	60,60	61,00
Mittelwert	63,330	63,401
Median	63,000	63,160
Maximalwert	68,05	68,05
Standardabweichung (s_L)	1,573	1,561
Standardfehler des Mittelwertes	0,189	0,233
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,910	1,914
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp Herk.}}$)	1,744	1,748
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp FTIR}}$)	0,584	0,584
Horvat-Wert (s_L/s_H)	0,82	0,82
Quotient ($s_L/s_{\text{exp Herk.}}$)	0,90	0,89
Quotient ($s_L/s_{\text{exp FTIR}}$)	2,69	2,67

5.7.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 4.1	Bestimmung n. Luff-Schoorl; OIV-MA-AS311-01A	2	63,420	0,674
LwK 4.4	Schnellmethode n. Dr. Rebelein	19	63,358	1,805
LwK 4.6	Neocuproinmethode	1	63,000	
	reduktometrische Verfahren ohne LwK 4.3	22	63,306	1,530
LwK 4.3	Schnellmethode n. Dr. Jakob	2	61,200	0,962
LwK 4.5	Enzymatische Methode; OIV-MA-AS311-02	25	63,522	1,623
LwK 4.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	20	62,950	1,118
	enzymatische und HPLC-Verfahren	45	63,280	1,447
LwK 4.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ¹⁾	21	62,198	1,683

¹⁾ ohne Labor 168 und 172



5.8 Gesamtsäure [g/L]

5.8.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	LwK 5.3	10,3	-0,54	-1,26	-3,72	
2	LwK 5.2.1	10,73	-0,100	-0,23	-0,93	
3	LwK 5.1	10,70	-0,130	-0,30	-1,21	
4	LwK 5.2.1	10,90	0,070	0,16	0,65	
5	LwK 5.2.1	10,70	-0,130	-0,30	-1,21	
6	LwK 5.2.1	11,00	0,170	0,40	1,59	
7	LwK 5.1	11,02	0,190	0,44	1,77	
8	LwK 5.1	10,40	-0,430	-1,00	-4,01	
9	LwK 5.1	10,70	-0,130	-0,30	-1,21	
10	LwK 5.1	10,88	0,050	0,12	0,47	
11	LwK 5.1	10,70	-0,130	-0,30	-1,21	
12	LwK 5.1	10,88	0,050	0,12	0,47	
13	LwK 5.1	10,70	-0,130	-0,30	-1,21	
14	LwK 5.2.1	10,83	0,000	0,00	0,00	
15	LwK 5.1	10,90	0,070	0,16	0,65	
16	LwK 5.1	10,83	0,000	0,00	0,00	
17	LwK 5.2.1	10,98	0,145	0,34	1,35	
18	LwK 5.1	10,85	0,020	0,05	0,19	
19	LwK 5.3	11,07	0,230	0,54	1,59	
20	LwK 5.1	10,80	-0,030	-0,07	-0,28	
21	LwK 5.1	10,53	-0,300	-0,70	-2,80	
22	LwK 5.1	11,00	0,170	0,40	1,59	
23	LwK 5.2.1	10,74	-0,090	-0,21	-0,84	
24	LwK 5.1	10,55	-0,280	-0,65	-2,61	
25	LwK 5.1	10,80	-0,030	-0,07	-0,28	
26	LwK 5.1	11,05	0,220	0,51	2,05	
27	LwK 5.1	10,93	0,100	0,23	0,93	
28	LwK 5.1	10,95	0,120	0,28	1,12	
29	LwK 5.2.1	11,00	0,170	0,40	1,59	
30	LwK 5.1	10,80	-0,030	-0,07	-0,28	
31	LwK 5.1	10,87	0,040	0,09	0,37	
32	LwK 5.1	10,55	-0,280	-0,65	-2,61	
33	LwK 5.1	10,92	0,090	0,21	0,84	
34	LwK 5.2.1	11,00	0,171	0,40	1,60	
35	LwK 5.1	10,93	0,100	0,23	0,93	
36	LwK 5.1	10,80	-0,030	-0,07	-0,28	
37	LwK 5.1	10,72	-0,110	-0,26	-1,03	
38	LwK 5.1	10,74	-0,090	-0,21	-0,84	
39	LwK 5.1	10,70	-0,130	-0,30	-1,21	
40	LwK 5.2.1	10,80	-0,030	-0,07	-0,28	
41	LwK 5.1	11,05	0,220	0,51	2,05	
42	LwK 5.1	10,70	-0,130	-0,30	-1,21	
43	LwK 5.2.1	10,90	0,070	0,16	0,65	
44	LwK 5.1	10,60	-0,230	-0,54	-2,15	
45	LwK 5.1	10,89	0,060	0,14	0,56	
46	LwK 5.1	10,95	0,120	0,28	1,12	
47	LwK 5.1	10,75	-0,080	-0,19	-0,75	
48	LwK 5.1	10,90	0,070	0,16	0,65	
49	LwK 5.1	10,89	0,060	0,14	0,56	
50	LwK 5.1	10,95	0,120	0,28	1,12	
51	LwK 5.1	11,00	0,170	0,40	1,59	
52	LwK 5.1	10,83	0,000	0,00	0,00	
53	LwK 5.2.1	10,87	0,040	0,09	0,37	
54	LwK 5.1	10,78	-0,050	-0,12	-0,47	
55	LwK 5.1	10,71	-0,125	-0,29	-1,17	
56	LwK 5.1	11,20	0,370	0,86	3,45	

Die Z-Score der FTIR-Werte (LwK 5.3) wurden mit der Zielstandardabweichung s_{expFTIR} berechnet.

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
57	LwK 5.1	10,40	-0,430	-1,00	-4,01	
58	LwK 5.1	10,90	0,070	0,16	0,65	
59	LwK 5.1	11,40	0,570	1,33	5,32	(**)
60	LwK 5.1	10,70	-0,130	-0,30	-1,21	
61	LwK 5.2.1	10,90	0,070	0,16	0,65	
62	LwK 5.2.1	11,10	0,270	0,63	2,52	
63	LwK 5.1	11,10	0,270	0,63	2,52	
64	LwK 5.1	10,70	-0,130	-0,30	-1,21	
65	LwK 5.1	10,80	-0,030	-0,07	-0,28	
66	LwK 5.1	11,02	0,190	0,44	1,77	
67	LwK 5.1	10,40	-0,430	-1,00	-4,01	
68	LwK 5.2.1	10,74	-0,085	-0,20	-0,79	
69	LwK 5.1	11,00	0,170	0,40	1,59	
70	LwK 5.1	10,71	-0,120	-0,28	-1,12	
71	LwK 5.1	10,97	0,140	0,33	1,31	
72	LwK 5.1	10,70	-0,130	-0,30	-1,21	
73	LwK 5.1	11,00	0,170	0,40	1,59	
74	LwK 5.1	10,65	-0,180	-0,42	-1,68	
102	LwK 5.3	11,07	0,230	0,54	1,59	
110	LwK 5.3	11,08	0,240	0,56	1,66	
111	LwK 5.3	10,80	-0,040	-0,09	-0,28	
116	LwK 5.3	10,03	-0,810	-1,89	-5,59	
129	LwK 5.3	11,20	0,360	0,84	2,48	
131	LwK 5.3	10,76	-0,080	-0,19	-0,55	
132	LwK 5.3	10,60	-0,240	-0,56	-1,66	
137	LwK 5.3	10,65	-0,190	-0,44	-1,31	
139	LwK 5.3	10,45	-0,390	-0,91	-2,69	
140	LwK 5.3	10,70	-0,140	-0,33	-0,97	
142	LwK 5.3	10,70	-0,140	-0,33	-0,97	
146	LwK 5.3	11,20	0,360	0,84	2,48	
155	LwK 5.3	10,53	-0,310	-0,72	-2,14	
165	LwK 5.3	10,52	-0,320	-0,75	-2,21	
167	LwK 5.3	10,20	-0,640	-1,49	-4,41	
168	LwK 5.3	10,40	-0,440		-3,03	
170	LwK 5.3	10,80	-0,040	-0,09	-0,28	
171	LwK 5.3	10,56	-0,280	-0,65	-1,93	
172	LwK 5.3	11,30	0,460	1,07	3,17	

Die Z-Score der FTIR-Werte (LwK 5.3) wurden mit der Zielstandardabweichung s_{expFTIR} berechnet. Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

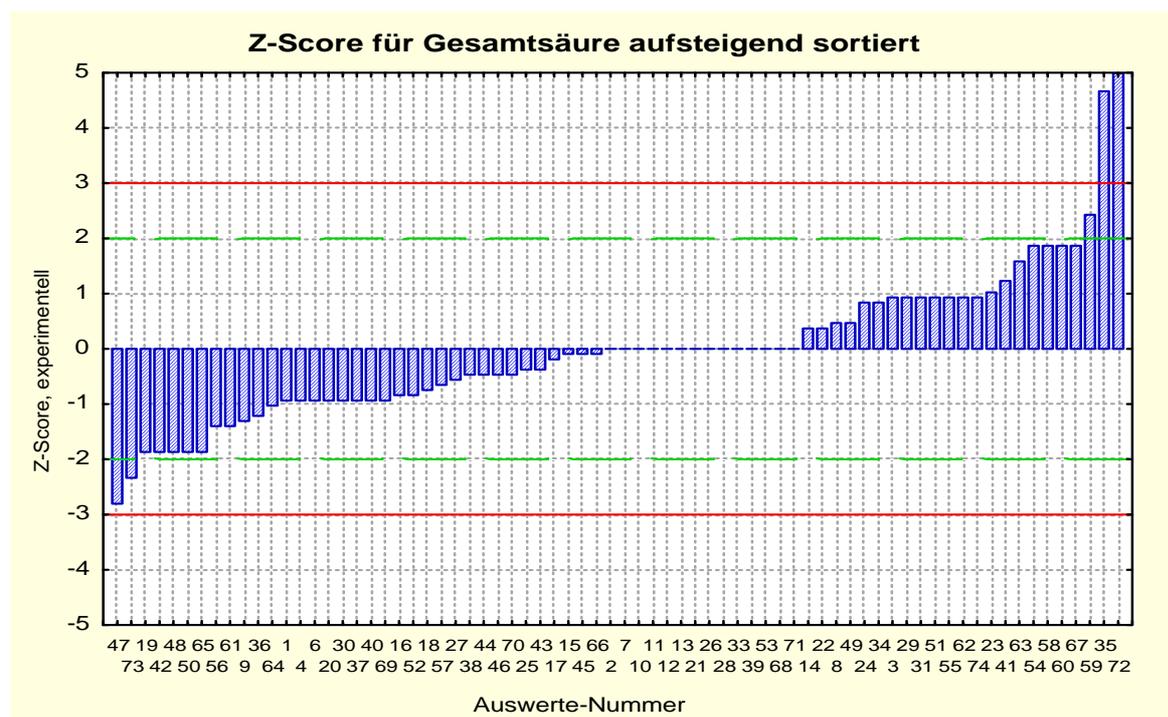
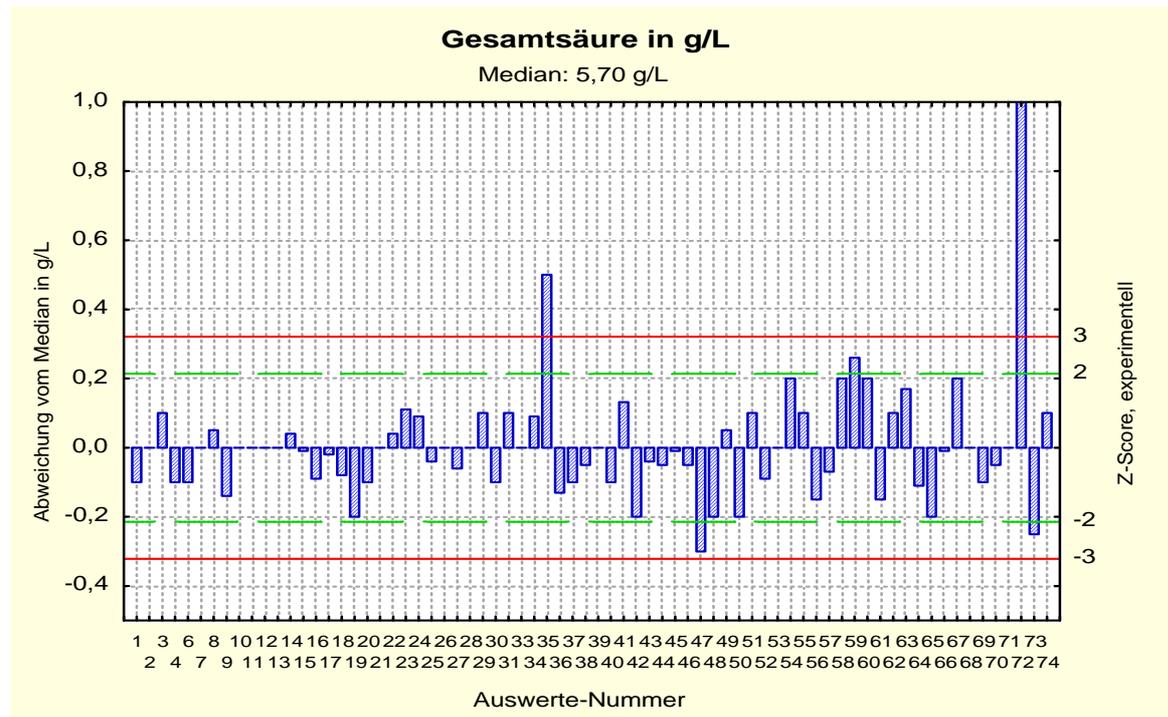
5.8.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	72	71
Minimalwert	10,40	10,40
Mittelwert	10,834	10,826
Median	10,840	10,830
Maximalwert	11,40	11,20
Standardabweichung (s_L)	0,179	0,167
Standardfehler des Mittelwertes	0,021	0,020
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,428	0,428
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,107	0,107
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp FTIR}}$)	0,145	0,145
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,42	0,39
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,67	1,56
Quotient ($s_L/s_{\text{exp FTIR}}$)	1,24	1,15

5.8.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 5.1	Potentiometrische Bestimmung n. AVV	57	10,823	0,175
LwK 5.2.1	Potentiometrische Bestimmung; OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.2	15	10,878	0,134
	herkömmliche Verfahren	72	10,837	0,162
LwK 5.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ^{*)}	20	10,690	0,323

*) ohne Labor 168 und 172



5.9 Reduktone [mg/L]

5.9.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
2	Glyoxal/Stärke	5,0	-1,00	-1,36	
5	Glyoxal/Stärke	8,0	2,00	2,73	
6	Glyoxal/potentiometr.	5,0	-1,00	-1,36	
9	Glyoxal/potentiometr.	5,0	-1,00	-1,36	
10	Glyoxal/Stärke	3,5	-2,50	-3,41	
12	Propionaldehyd/Stärke	7,0	1,00	1,36	
13	Glyoxal/Stärke	6,0	0,00	0,00	
16	Propionaldehyd/Stärke	7,0	1,00	1,36	
17	Glyoxal/potentiometr.	8,3	2,30	3,14	
19	Glyoxal/potentiometr.	5,9	-0,06	-0,08	
21	Glyoxal/potentiometr.	6,1	0,10	0,14	
22	Glyoxal/Stärke	3,0	-3,00	-4,09	
26	Glyoxal/potentiometr.	6,0	0,00	0,00	
27	Propionaldehyd/potent.	7,8	1,80	2,46	
29	Glyoxal/potentiometr.	6,0	0,00	0,00	
33	Propionaldehyd/Stärke	3,3	-2,70	-3,68	
38	Glyoxal/potentiometr.	6,0	0,00	0,00	
39	Glyoxal/Stärke	6,0	0,00	0,00	
42	Glyoxal/Stärke	8,0	2,00	2,73	
44	Glyoxal/Stärke	6,0	0,00	0,00	
48	Propionaldehyd/Stärke	4,0	-2,00	-2,73	
49	Propionaldehyd/Stärke	5,0	-1,00	-1,36	
51	Glyoxal/potentiometr.	6,0	0,00	0,00	
52	Glyoxal/potentiometr.	9,0	3,00	4,09	
53	Glyoxal/Stärke	4,5	-1,52	-2,07	
54	Glyoxal/potentiometr.	4,8	-1,20	-1,64	
55	Glyoxal/potentiometr.	7,3	1,29	1,76	
59	Acetaldehyd/Stärke	18,0	12,00	16,37	(*)
60	Acetaldehyd/Stärke	0,0	-6,00	-8,18	(*)
63	Glyoxal/Stärke	8,0	2,00	2,73	
64	Propionaldehyd/Stärke	8,0	2,00	2,73	
65	Glyoxal/Stärke	4,0	-2,00	-2,73	
66	Glyoxal/potentiometr.	8,0	2,00	2,73	
68	Glyoxal/Stärke	2,0	-4,00	-5,46	(*)
74	Glyoxal/Stärke	3,2	-2,80	-3,82	

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

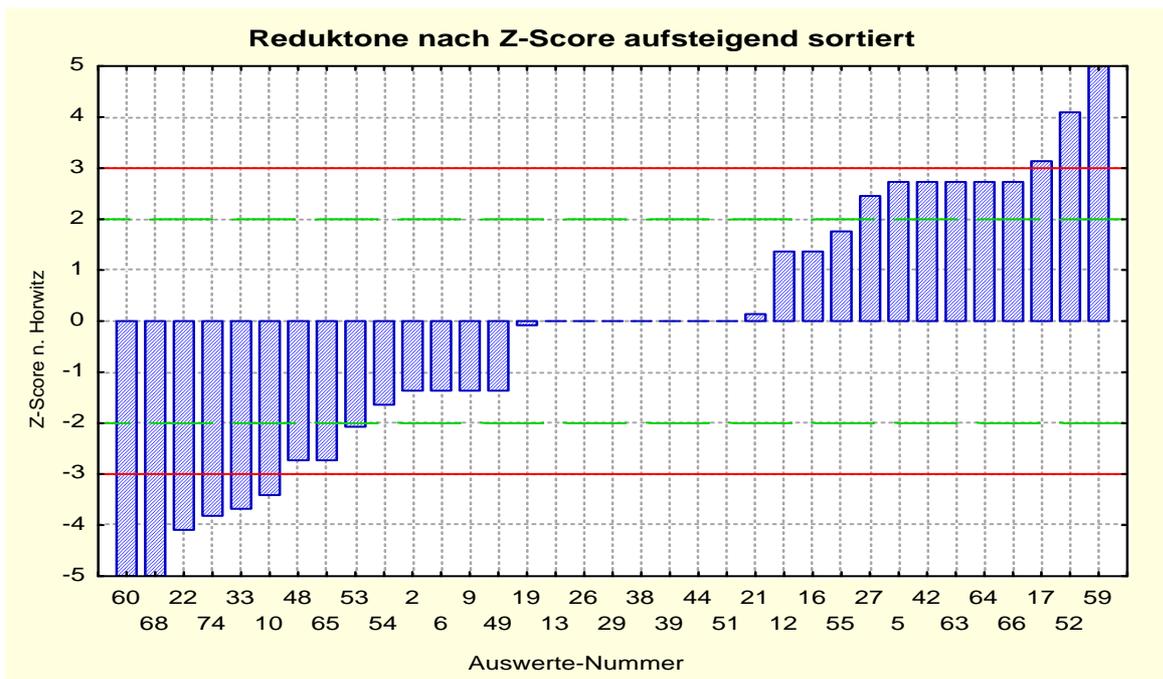
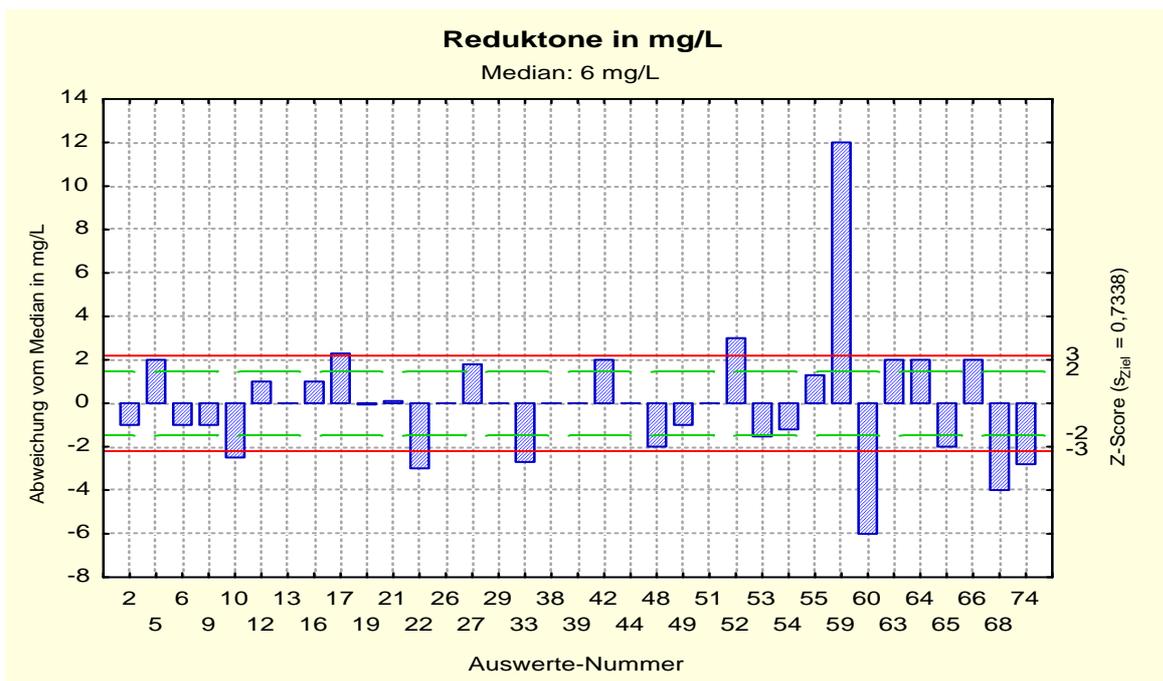
Die Z-Score für diesen Parameter sind nur von orientierendem Wert und können nicht zu Lasten des Laboratoriums verwendet werden. Daher sind die Z-Score in der Tabelle grau dargestellt. Näheres siehe Abschnitt 4.3.1.

5.9.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Reduktone [mg/L]	alle Daten
Gültige Werte	32
Minimalwert	3,0
Mittelwert	5,96
Median	6,00
Maximalwert	9,0
Standardabweichung (s_L)	1,678
Standardfehler des Mittelwertes	0,297
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,733
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,29
Quotient (s_L/s_{exp})	

5.9.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Acetaldehyd/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Acetaldehyd; Stärke als Indikator	2	9,000	14,433
Propionaldehyd/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Propionaldehyd; Stärke als Indikator	6	5,717	2,140
Propionaldehyd/potent.	SO ₂ -Bindung mit Propionaldehyd; Platinelektrode	1	7,800	
Glyoxal/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; Stärke als Indikator	13	5,168	2,301
Glyoxal/potentiometr.	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; Platinelektrode	13	6,372	1,404
	alle Verfahren	35	5,861	2,110



5.10 Freie Schweflige Säure [mg/L]

5.10.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
2	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,40	0,35	
3	LwK 6.1(incl.Red.)	37,0	-6,60	-1,67	
4	LwK 6.3	44,0	0,40	0,10	
5	LwK 6.1(incl.Red.)	48,0	4,40	1,11	
6	LwK 6.1(incl.Red.)	40,0	-3,60	-0,91	
7	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,40	0,35	
8	LwK 6.1(incl.Red.)	37,0	-6,60	-1,67	
9	LwK 6.1(incl.Red.)	39,0	-4,60	-1,16	
10	LwK 6.1(incl.Red.)	40,0	-3,60	-0,91	
11	LwK 6.1(incl.Red.)	43,6	0,00	0,00	
12	LwK 6.1(incl.Red.)	57,0	13,40	3,39	
13	LwK 6.1(incl.Red.)	46,3	2,65	0,67	
14	LwK 6.2	47,4	3,80	0,96	
15	LwK 6.1(incl.Red.)	41,0	-2,60	-0,66	
16	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,40	0,35	
17	LwK 6.1(incl.Red.)	46,4	2,80	0,71	
18	LwK 6.1(incl.Red.)	40,0	-3,60	-0,91	
19	LwK 6.1(incl.Red.)	38,1	-5,53	-1,40	
20	LwK 6.1(incl.Red.)	43,5	-0,10	-0,03	
21	LwK 6.1(excl.Red.)	40,0	-3,60	-0,91	
22	LwK 6.1(incl.Red.)	42,0	-1,60	-0,40	
23	LwK 6.1(incl.Red.)	46,3	2,70	0,68	
24	LwK 6.1(incl.Red.)	40,0	-3,60	-0,91	
25	LwK 6.1(incl.Red.)	41,9	-1,70	-0,43	
26	LwK 6.1(incl.Red.)	46,0	2,40	0,61	
27	LwK 6.1(incl.Red.)	44,4	0,80	0,20	
28	LwK 6.1(incl.Red.)	42,0	-1,60	-0,40	
29	LwK 6.1(excl.Red.)	37,0	-6,60	-1,67	
30	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,40	0,35	
31	LwK 6.1(incl.Red.)	36,0	-7,60	-1,92	
32	LwK 6.1(incl.Red.)	46,0	2,40	0,61	
33	LwK 6.1(incl.Red.)	41,8	-1,80	-0,46	
34	LwK 6.1(incl.Red.)	44,5	0,90	0,23	
35	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-0,60	-0,15	
36	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	0,40	0,10	
37	LwK 6.1(incl.Red.)	35,0	-8,60	-2,18	
38	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,40	0,35	
39	LwK 6.1(incl.Red.)	42,0	-1,60	-0,40	
40	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	0,40	0,10	
41	LwK 6.1(incl.Red.)	44,4	0,80	0,20	
42	LwK 6.1(incl.Red.)	50,0	6,40	1,62	
43	LwK 6.1(incl.Red.)	38,0	-5,60	-1,42	
44	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,40	0,35	
45	LwK 6.1(incl.Red.)	41,1	-2,50	-0,63	
46	LwK 6.1(incl.Red.)	43,0	-0,60	-0,15	
47	LwK 6.1(incl.Red.)	40,0	-3,60	-0,91	
48	LwK 6.1(incl.Red.)	41,0	-2,60	-0,66	
49	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,40	0,35	
50	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,40	0,35	
51	LwK 6.1(incl.Red.)	50,0	6,40	1,62	
52	LwK 6.1(incl.Red.)	49,2	5,60	1,42	
53	LwK 6.1(incl.Red.)	45,3	1,70	0,43	
54	LwK 6.1(incl.Red.)	42,1	-1,50	-0,38	
55	LwK 6.1(incl.Red.)	49,6	6,01	1,52	
56	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,40	0,35	
57	LwK 6.1(incl.Red.)	40,0	-3,60	-0,91	
58	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	0,40	0,10	

Fortsetzung Laborergebnisse

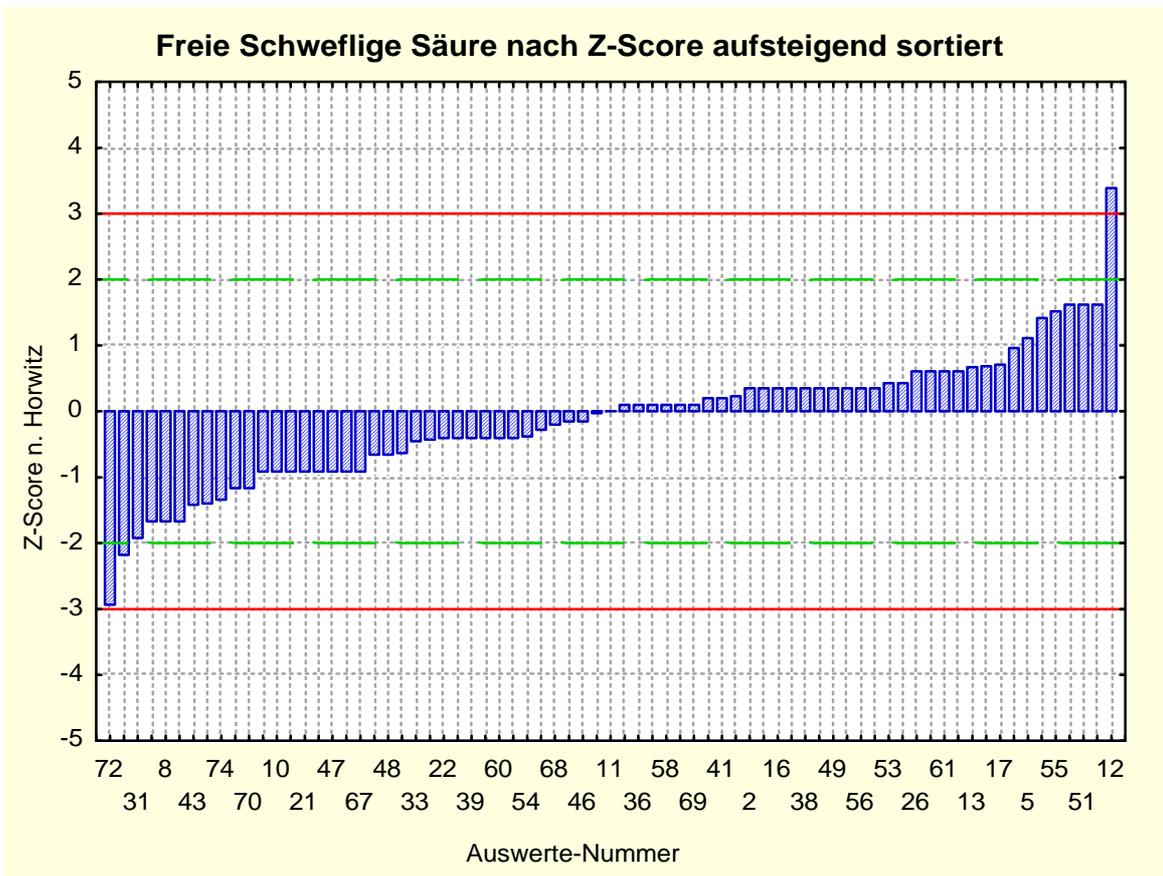
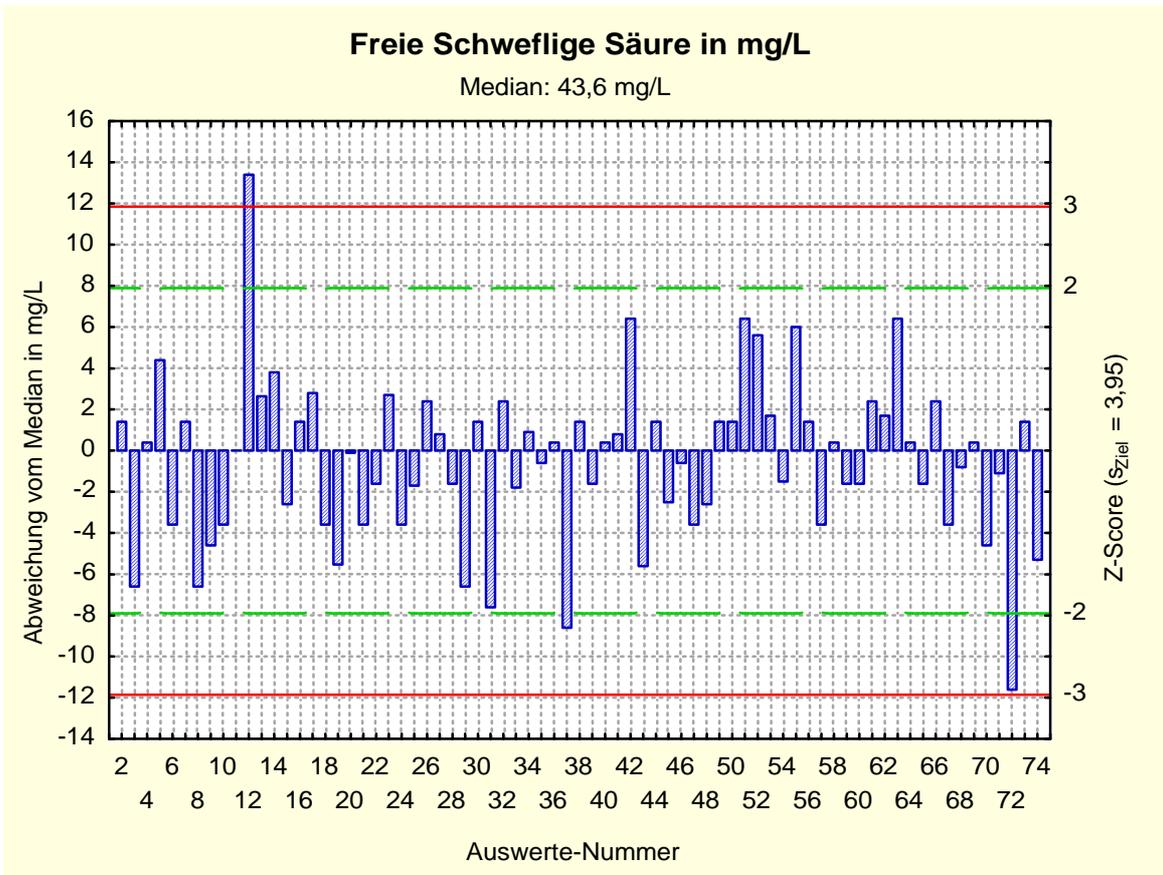
1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
59	LwK 6.1(incl.Red.)	42,0	-1,60	-0,40	
60	LwK 6.1(incl.Red.)	42,0	-1,60	-0,40	
61	LwK 6.3	46,0	2,40	0,61	
62	LwK 6.2	45,3	1,70	0,43	
63	LwK 6.1(incl.Red.)	50,0	6,40	1,62	
64	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	0,40	0,10	
65	LwK 6.1(incl.Red.)	42,0	-1,60	-0,40	
66	LwK 6.1(incl.Red.)	46,0	2,40	0,61	
67	LwK 6.1(incl.Red.)	40,0	-3,60	-0,91	
68	LwK 6.4	42,8	-0,80	-0,20	
69	LwK 6.1(incl.Red.)	44,0	0,40	0,10	
70	LwK 6.2	39,0	-4,60	-1,16	
71	LwK 6.1(incl.Red.)	42,5	-1,10	-0,28	
72	LwK 6.1(incl.Red.)	32,0	-11,60	-2,94	
73	LwK 6.1(incl.Red.)	45,0	1,40	0,35	
74	LwK 6.1(incl.Red.)	38,3	-5,30	-1,34	

5.10.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Freie Schweflige Säure [mg/L] einschließlich Reduktone	alle Daten
Gültige Werte	73
Minimalwert	32,0
Mittelwert	43,12
Median	43,60
Maximalwert	57,0
Standardabweichung (s_L)	3,978
Standardfehler des Mittelwertes	0,466
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	3,952
Zielstandardabweichung, mit Fehlerfortpflanzung.	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,01
Quotient (s_L/s_{exp})	

5.10.3 Methodenübersicht

Verfahren	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 6.1 incl. Red.	Direkte jodometrische Titration ohne Abzug der Reduktone, OIV-MA-AS323-04B	65	43,138	3,505
LwK 6.1 excl. Red.	Direkte jodometrische Titration mit Abzug der Reduktone, OIV-MA-AS323-04B	2	38,500	2,406
LwK 6.2	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	3	44,443	3,931
LwK 6.3	Pararosanilinmethode	2	45,000	1,604
LwK 6.4	DNTB-Verfahren, z.B. FOSS FIAstar	1	42,800	
	alle Verfahren	73	43,090	3,567



5.11 Gesamte Schweflige Säure [mg/L]

5.11.1 Laborergebnisse mit Destillations- und photometrische Verfahren Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
4	LwK 7.4.2	143	4,50	0,43	0,84	
6	LwK 7.4.2	143	4,50	0,43	0,84	
10	LwK 7.4.1	138	-0,50	-0,05	-0,09	
14	LwK 7.3	137	-1,50	-0,14	-0,28	
16	LwK 7.4.1	140	1,50	0,14	0,28	
21	LwK 7.4.1	131,4	-7,10	-0,67	-1,33	
23	LwK 7.4.1	144	5,50	0,52	1,03	
26	LwK 7.4.2	160,1	21,60	2,05	4,03	
30	LwK 7.4.2	143	4,50	0,43	0,84	
31	LwK 7.4.2	131	-7,50	-0,71	-1,40	
33	LwK 7.4.1	134,8	-3,70	-0,35	-0,69	
34	LwK 7.4.2	136	-2,50	-0,24	-0,47	
39	LwK 7.4.1	137	-1,50	-0,14	-0,28	
42	LwK 7.4.2	126	-12,50	-1,18	-2,33	
44	LwK 7.4.2	144	5,50	0,52	1,03	
48	LwK 7.3	131,2	-7,30	-0,69	-1,36	
50	LwK 7.7	130	-8,50	-0,81	-1,59	
51	LwK 7.4.2	140	1,50	0,14	0,28	
52	LwK 7.4.1	140	1,50	0,14	0,28	
57	LwK 7.4.2	143	4,50	0,43	0,84	
61	LwK 7.6	145	6,50	0,62	1,21	
62	IFU 7	144,5	6,00	0,57	1,12	
65	LwK 7.4.2	138	-0,50	-0,05	-0,09	
68	LwK 7.7	143	4,50	0,43	0,84	
70	LwK 7.3	139	0,50	0,05	0,09	
71	LwK 7.4.2	135,5	-3,00	-0,28	-0,56	
74	LwK 7.4.2	131	-7,50	-0,71	-1,40	

Die Z-Score wurden auf der Grundlage des Median der Ergebnisse mit Destillationsverfahren berechnet.

5.11.2 Laborergebnisse mit jodometrischen Verfahren Bewertungsbasis einschließlich Reduktone

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
2	LwK 7.5.1(incl. Red.)	146	4,00	0,37	0,75	
3	LwK 7.5.2(incl. Red.)	142	0,00	0,00	0,00	
5	LwK 7.5.1(incl. Red.)	140	-2,00	-0,19	-0,37	
7	LwK 7.5.1(incl. Red.)	153	11,00	1,02	2,05	
8	LwK 7.5.1(incl. Red.)	132	-10,00	-0,93	-1,87	
9	LwK 7.5.1(incl. Red.)	110	-32,00	-2,97	-5,97	(**)
11	LwK 7.5.1(incl. Red.)	148,5	6,50	0,60	1,21	
12	LwK 7.5.1(incl. Red.)	161	19,00	1,76	3,55	
13	LwK 7.5.1(incl. Red.)	136,85	-5,15	-0,48	-0,96	
15	LwK 7.5.1(incl. Red.)	141	-1,00	-0,09	-0,19	
17	LwK 7.5.1(incl. Red.)	141,5	-0,50	-0,05	-0,09	
18	LwK 7.5.2(incl. Red.)	137	-5,00	-0,46	-0,93	
19	LwK 7.5.1(incl. Red.)	131,36	-10,64	-0,99	-1,99	
20	LwK 7.5.2(incl. Red.)	144	2,00	0,19	0,37	
22	LwK 7.5.1(incl. Red.)	131	-11,00	-1,02	-2,05	
24	LwK 7.5.1(incl. Red.)	136,5	-5,50	-0,51	-1,03	
25	LwK 7.5.2(incl. Red.)	148	6,00	0,56	1,12	
27	LwK 7.5.2(incl. Red.)	140,6	-1,40	-0,13	-0,26	

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

Fortsetzung Laborergebnisse mit jodometrischen Verfahren

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
28	LwK 7.5.1(incl. Red.)	140	-2,00	-0,19	-0,37	
29	LwK 7.5.1(excl. Red.)	135	-7,00	-0,65	-1,31	
32	LwK 7.5.1(incl. Red.)	137	-5,00	-0,46	-0,93	
35	LwK 7.5.1(incl. Red.)	147	5,00	0,46	0,93	
36	LwK 7.5.1(incl. Red.)	149	7,00	0,65	1,31	
37	LwK 7.5.1(incl. Red.)	145,9	3,90	0,36	0,73	
38	LwK 7.5.1(incl. Red.)	141	-1,00	-0,09	-0,19	
40	LwK 7.5.1(incl. Red.)	138	-4,00	-0,37	-0,75	
41	LwK 7.5.1(incl. Red.)	135,8	-6,20	-0,58	-1,16	
43	LwK 7.5.1(incl. Red.)	141	-1,00	-0,09	-0,19	
45	LwK 7.5.1(incl. Red.)	146,6	4,60	0,43	0,86	
46	LwK 7.5.2(incl. Red.)	154	12,00	1,11	2,24	
47	LwK 7.5.1(incl. Red.)	140	-2,00	-0,19	-0,37	
49	LwK 7.5.1(incl. Red.)	144	2,00	0,19	0,37	
53	LwK 7.5.1(incl. Red.)	144	2,00	0,19	0,37	
54	LwK 7.5.2(incl. Red.)	132,8	-9,20	-0,85	-1,72	
55	LwK 7.5.1(incl. Red.)	149,09	7,09	0,66	1,32	
56	LwK 7.5.1(incl. Red.)	145	3,00	0,28	0,56	
58	LwK 7.5.1(incl. Red.)	145	3,00	0,28	0,56	
59	LwK 7.5.1(incl. Red.)	142	0,00	0,00	0,00	
60	LwK 7.5.1(incl. Red.)	139	-3,00	-0,28	-0,56	
63	LwK 7.5.1(incl. Red.)	153	11,00	1,02	2,05	
64	LwK 7.5.1(incl. Red.)	142	0,00	0,00	0,00	
66	LwK 7.5.1(incl. Red.)	147	5,00	0,46	0,93	
67	LwK 7.5.1(incl. Red.)	137	-5,00	-0,46	-0,93	
69	LwK 7.5.1(incl. Red.)	144	2,00	0,19	0,37	
73	LwK 7.5.1(incl. Red.)	58	-84,00	-7,80	-15,68	(*)

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

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

5.11.3 Methodenübersicht

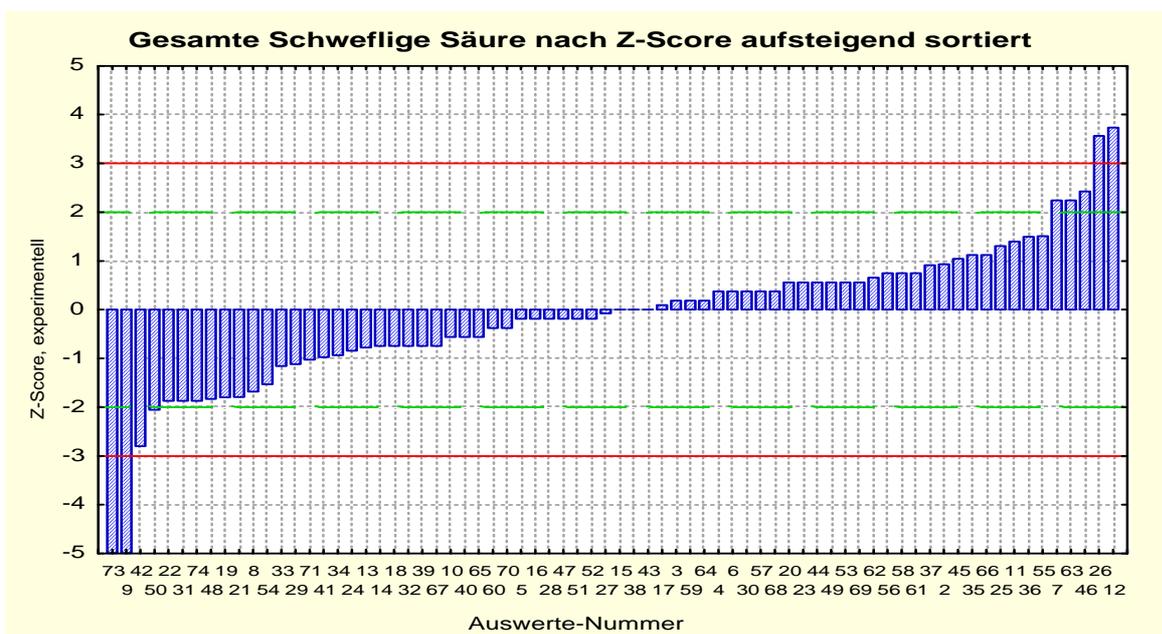
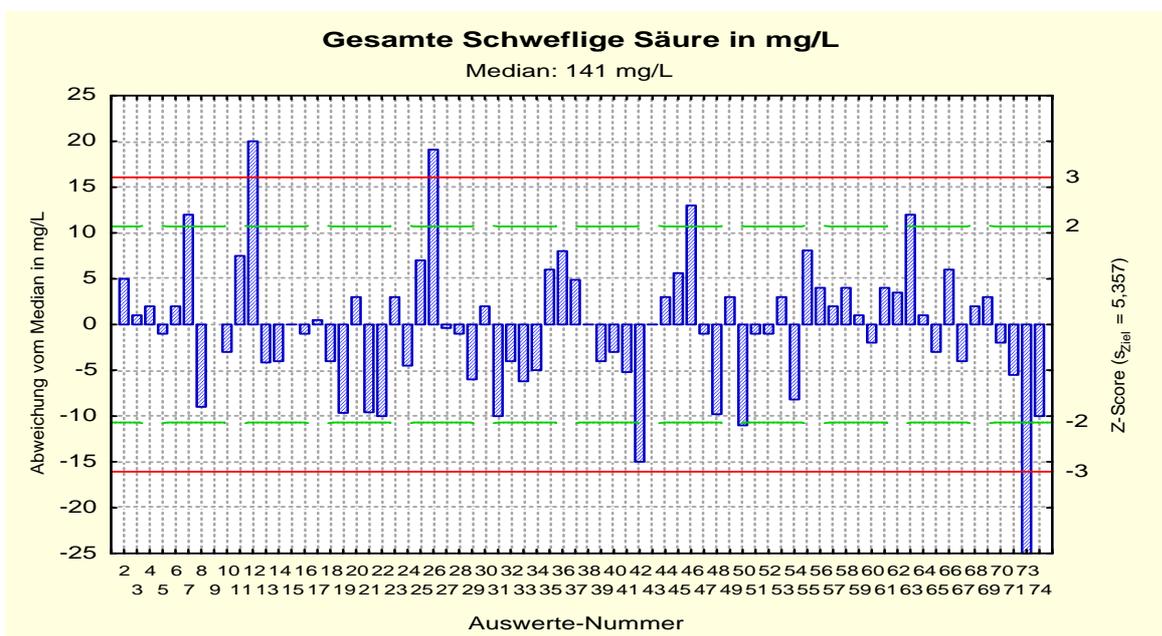
Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 7.3	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	3	136,18	3,743
LwK 7.4.1	Destillationsmethode n. Dr. Jakob	7	137,80	4,379
LwK 7.4.2	Destillationsmethode n. Dr. Rebelein	13	138,88	6,996
IFU 7	Destillationsmethode Intern. Fruchtsaftunion Nr. 7	1	144,50	
	alle Destillationsverfahren	24	138,38	5,700
LwK 7.6	Pararosanlinverfahren	1	145,00	6,009
LwK 7.7	DNTB-Verfahren	2	136,50	10,424
LwK 7.5.1 incl.	jodometrisch n. einfacher Hydrolyse ohne Abzug der Reduktone	37	141,72	6,771
LwK 7.5.2 incl.	jodometrisch n. doppelter Hydrolyse ohne Abzug der Reduktone	7	142,63	7,919
	jodometrisch ohne Abzug der Reduktone	44	141,84	6,788
LwK 7.5.1 excl.	jodometrisch n. einfacher Hydrolyse unter Abzug der Reduktone	1	135,00	

Anmerkung zu den umseitigen Graphiken:

In den Graphiken sind die Ergebnisse aller Untersuchungsverfahren zusammengefasst. Sie stellen die Abweichungen vom Median aller Untersuchungsergebnisse sowie die daraus berechneten Z-Score dar. Die Abweichungen von den Werten in den Laborergebnistabellen liegen im Bereich der zufallsbedingten Unsicherheit.

5.11.4 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	alle Verfahren		Destillation	jodometrisch incl. Reduktone	
	alle Daten	ber. Daten	alle Daten	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	71	70	24	43	42
Minimalwert	110,0	126,0	126,0	110,0	131,0
Mittelwert	140,61	141,04	138,77	141,85	142,61
Median	141,00	141,00	138,50	142,00	142,00
Maximalwert	161,0	161,0	160,1	161,0	161,0
Standardabweichung (s_L)	7,641	6,743	6,775	8,040	6,395
Standardfehler des Mittelwertes	0,907	0,806	1,383	1,226	0,987
Zielstandardabweichung nach Horwitz (S_H)	10,711	10,711	10,550	10,776	10,776
experim. (S_{exp})	5,357	5,357	5,357	5,357	5,357
Horrat-Wert (s_L/S_H)	0,71	0,63	0,64	0,75	0,59
Quotient (s_L/S_{exp})	1,43	1,26	1,26	1,50	1,19



5.12 Glucose [g/L]

5.12.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	FTIR	28,20	-3,358	-3,16	-3,75	
2	FTIR	30,41	-1,148	-1,08	-1,28	
4	enzymat., autom.	31,90	0,342	0,32	0,38	
5	HPLC	31,42	-0,138	-0,13	-0,15	
6	enzymat., autom.	30,83	-0,728	-0,69	-0,81	
7	enzymat., autom.	31,57	0,012	0,01	0,01	
8	HPLC	30,79	-0,768	-0,72	-0,86	
9	HPLC	36,60	5,042	4,75	5,63	(**)
10	enzymat., autom.	31,20	-0,358	-0,34	-0,40	
13	enzymat., autom.	31,30	-0,258	-0,24	-0,29	
14	enzymat., autom.	31,58	0,022	0,02	0,02	
16	enzymat., autom.	31,44	-0,118	-0,11	-0,13	
17	HPLC	32,47	0,912	0,86	1,02	
18	HPLC	31,19	-0,368	-0,35	-0,41	
20	enzymat., autom.	32,21	0,652	0,61	0,73	
23	HPLC	31,90	0,342	0,32	0,38	
25	HPLC	33,10	1,542	1,45	1,72	
26	HPLC	31,94	0,382	0,36	0,43	
27	enzymat., autom.	34,20	2,642	2,49	2,95	
31	enzymat., autom.	32,49	0,932	0,88	1,04	
32	enzymat., autom.	30,79	-0,768	-0,72	-0,86	
33	enzymat. Hand	32,10	0,542	0,51	0,61	
35	HPLC	31,50	-0,058	-0,05	-0,06	
37	enzymat., autom.	30,40	-1,158	-1,09	-1,29	
38	enzymat., autom.	32,00	0,442	0,42	0,49	
39	enzymat., autom.	33,78	2,222	2,09	2,48	
40	HPLC	30,80	-0,758	-0,71	-0,85	
43	enzymat. Hand	30,46	-1,098	-1,03	-1,23	
44	HPLC	31,83	0,272	0,26	0,30	
45	enzymat., autom.	33,05	1,492	1,41	1,67	
48	HPLC	31,76	0,202	0,19	0,23	
49	enzymat., autom.	30,34	-1,218	-1,15	-1,36	
50	enzymat., autom.	31,57	0,012	0,01	0,01	
51	HPLC	31,30	-0,258	-0,24	-0,29	
52	HPLC	29,77	-1,788	-1,68	-2,00	
53	HPLC	31,00	-0,558	-0,53	-0,62	
55	HPLC	31,56	0,000	0,00	0,00	
56	HPLC	31,28	-0,278	-0,26	-0,31	
60	HPLC	31,50	-0,058	-0,05	-0,06	
61	enzymat., autom.	31,20	-0,358	-0,34	-0,40	
62	enzymat., autom.	31,90	0,342	0,32	0,38	
63	HPLC	31,70	0,142	0,13	0,16	
64	enzymat., autom.	31,30	-0,258	-0,24	-0,29	
65	HPLC	31,50	-0,061	-0,06	-0,07	
66	enzymat., autom.	31,80	0,242	0,23	0,27	
68	enzymat., autom.	30,62	-0,938	-0,88	-1,05	
70	enzymat., autom.	32,20	0,642	0,60	0,72	
71	HPLC	31,67	0,112	0,11	0,13	
102	FTIR	30,41	-1,148	-1,08	-1,28	
110	FTIR	30,60	-0,958	-0,90	-1,07	
111	FTIR	29,90	-1,658	-1,56	-1,85	
116	FTIR	31,56	0,002	0,00	0,00	
131	FTIR	29,97	-1,588	-1,50	-1,77	
132	FTIR	31,60	0,042	0,04	0,05	
137	FTIR	29,81	-1,748	-1,65	-1,95	
139	FTIR	30,30	-1,258	-1,18	-1,41	
140	FTIR	30,90	-0,658	-0,62	-0,74	
142	FTIR	31,30	-0,258	-0,24	-0,29	
146	FTIR	30,70	-0,858	-0,81	-0,96	
155	FTIR	30,66	-0,898	-0,85	-1,00	
165	FTIR	30,90	-0,658	-0,62	-0,74	

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

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
167	FTIR	30,80	-0,758	-0,71	-0,85	
168	FTIR	30,70	-0,858	-0,81	-0,96	
170	FTIR	33,90	2,342	2,21	2,62	
171	FTIR	31,55	-0,008	-0,01	-0,01	

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

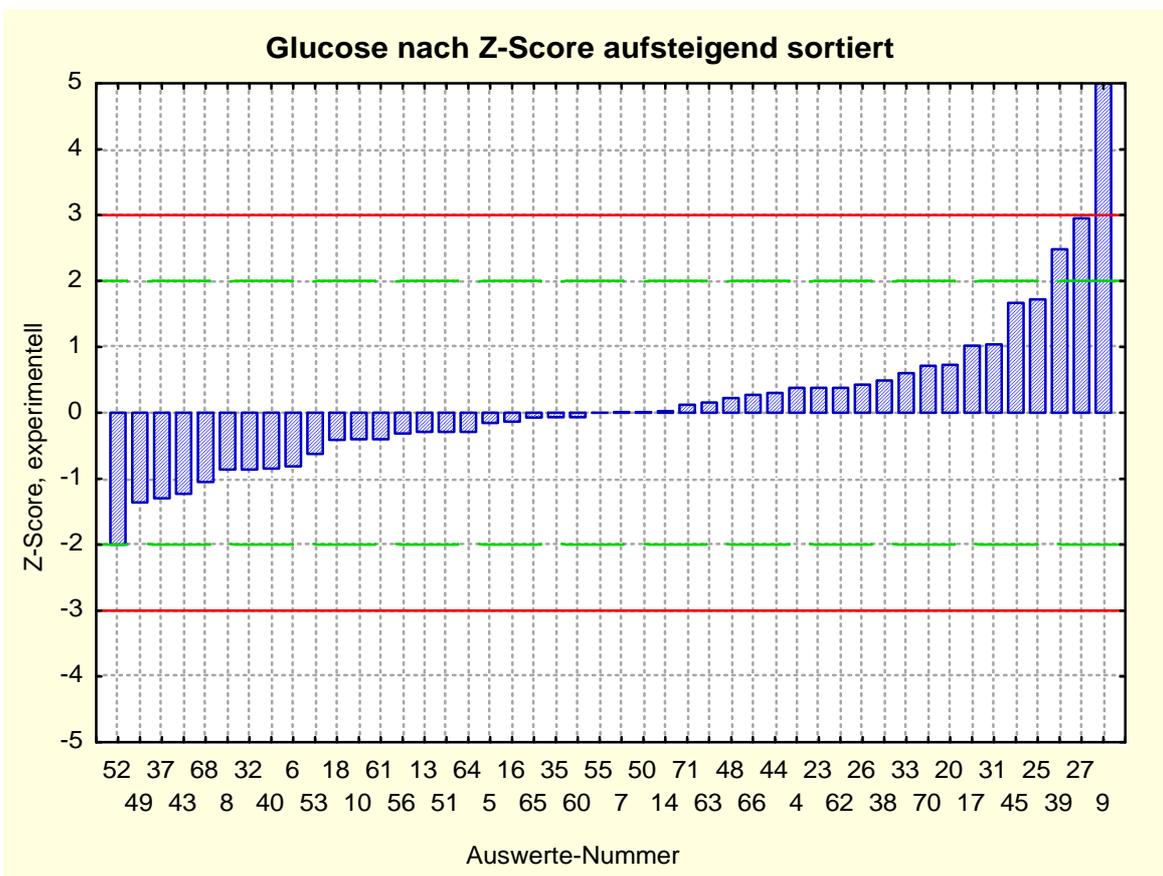
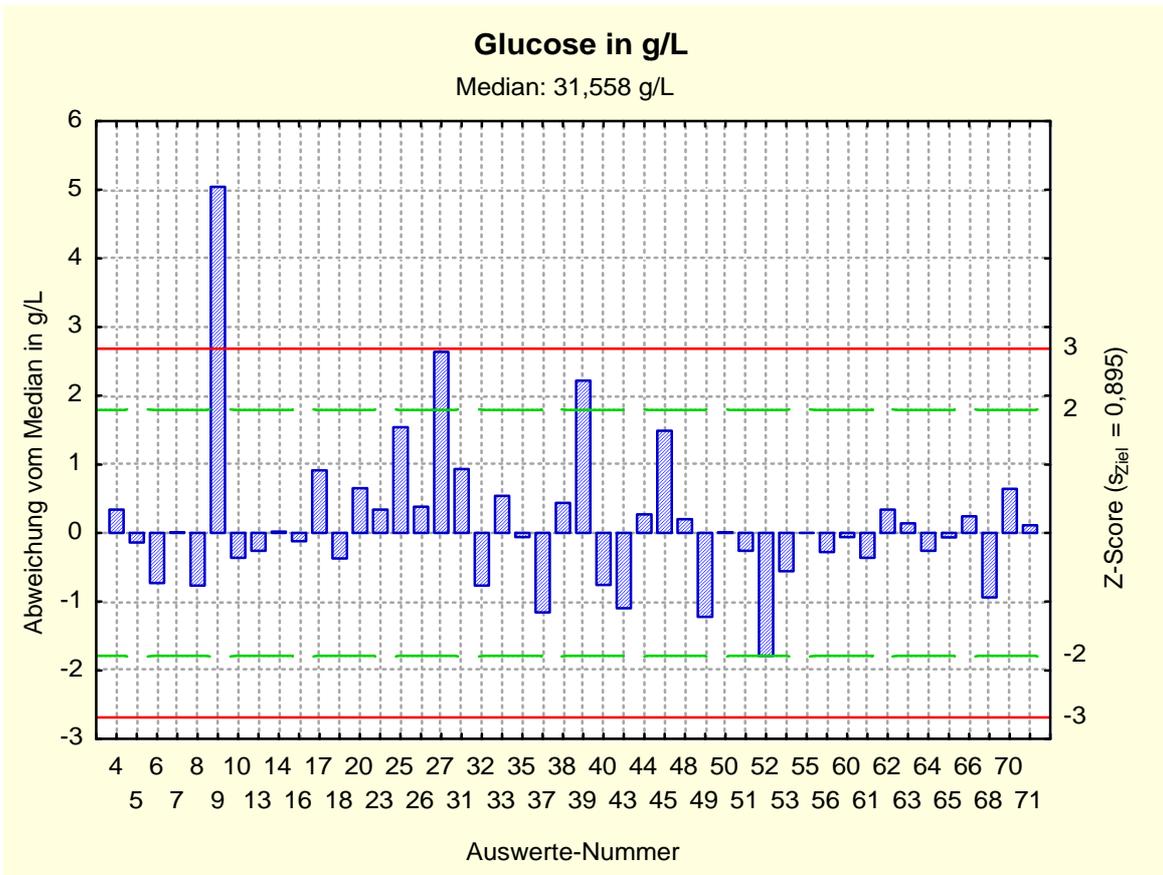
5.12.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glucose [g/L]	alle Daten	
Gültige Werte	46	45
Minimalwert	29,77	29,77
Mittelwert	31,713	31,605
Median	31,564	31,558
Maximalwert	36,60	34,20
Standardabweichung (s_L)	1,115	0,847
Standardfehler des Mittelwertes	0,164	0,126
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,062	1,062
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp HerK}}$)	0,895	0,895
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp FTIR}}$)	0,408	0,408
Horvat-Wert (s_L/s_H)	1,05	0,80
Quotient ($s_L/s_{\text{exp HerK}}$)	1,25	0,95
Quotient ($s_L/s_{\text{exp FTIR}}$)	2,73	1,67

5.12.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	21	31,551	0,569
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiertes Verfahren	23	31,629	0,866
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 von Hand (n. Boehringer)	2	31,280	1,315
FTIR	herkömmliche Verfahren	46	31,568	0,716
	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ^{*)}	19	30,651	0,794

^{*)} ohne Labor 168



Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2013

5.13 Fructose [g/L]

5.13.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	FTIR	30,30	-1,150	-1,09	-1,29	
2	FTIR	29,77	-1,680	-1,59	-1,88	
4	enzymat. autom.	31,50	0,050	0,05	0,06	
5	HPLC	31,20	-0,250	-0,24	-0,28	
6	enzymat. autom.	32,85	1,400	1,32	1,57	
7	enzymat. autom.	31,13	-0,320	-0,30	-0,36	
8	HPLC	31,05	-0,400	-0,38	-0,45	
9	HPLC	29,70	-1,750	-1,65	-1,96	
10	enzymat. autom.	31,20	-0,250	-0,24	-0,28	
13	enzymat. autom.	31,20	-0,250	-0,24	-0,28	
14	enzymat. autom.	31,59	0,140	0,13	0,16	
16	enzymat. autom.	30,96	-0,490	-0,46	-0,55	
17	HPLC	32,32	0,870	0,82	0,98	
18	HPLC	30,50	-0,950	-0,90	-1,06	
20	enzymat. autom.	33,26	1,810	1,71	2,03	
23	HPLC	32,36	0,910	0,86	1,02	
25	HPLC	29,90	-1,550	-1,46	-1,74	
26	HPLC	31,58	0,130	0,12	0,15	
27	enzymat. autom.	33,85	2,400	2,27	2,69	
31	enzymat. autom.	32,00	0,550	0,52	0,62	
32	enzymat. autom.	30,91	-0,540	-0,51	-0,61	
33	enzymat. Hand	31,60	0,150	0,14	0,17	
35	HPLC	31,29	-0,160	-0,15	-0,18	
37	enzymat. autom.	30,85	-0,600	-0,57	-0,67	
38	enzymat. autom.	32,40	0,950	0,90	1,06	
39	enzymat. autom.	33,74	2,290	2,16	2,57	
40	HPLC	31,29	-0,160	-0,15	-0,18	
43	enzymat. Hand	30,50	-0,950	-0,90	-1,06	
44	HPLC	31,55	0,100	0,09	0,11	
45	enzymat. autom.	32,40	0,950	0,90	1,06	
48	HPLC	31,41	-0,040	-0,04	-0,04	
49	enzymat. autom.	30,92	-0,530	-0,50	-0,59	
50	enzymat. autom.	31,81	0,360	0,34	0,40	
51	HPLC	31,50	0,050	0,05	0,06	
52	HPLC	31,55	0,100	0,09	0,11	
53	HPLC	31,02	-0,430	-0,41	-0,48	
55	HPLC	31,16	-0,295	-0,28	-0,33	
56	HPLC	30,98	-0,470	-0,44	-0,53	
60	HPLC	31,50	0,050	0,05	0,06	
61	enzymat. autom.	31,30	-0,150	-0,14	-0,17	
62	enzymat. autom.	31,20	-0,250	-0,24	-0,28	
63	HPLC	31,50	0,050	0,05	0,06	
64	enzymat. autom.	31,70	0,250	0,24	0,28	
65	HPLC	31,16	-0,294	-0,28	-0,33	
66	enzymat. autom.	31,70	0,250	0,24	0,28	
68	enzymat. autom.	31,23	-0,220	-0,21	-0,25	
70	enzymat. autom.	32,50	1,050	0,99	1,18	
71	HPLC	31,49	0,040	0,04	0,04	
102	FTIR	29,77	-1,680	-1,59	-1,88	
110	FTIR	30,21	-1,240	-1,17	-1,39	
111	FTIR	30,20	-1,250	-1,18	-1,40	
116	FTIR	30,89	-0,560	-0,53	-0,63	
131	FTIR	30,18	-1,270	-1,20	-1,42	
132	FTIR	30,60	-0,850	-0,80	-0,95	
137	FTIR	30,61	-0,840	-0,79	-0,94	
139	FTIR	30,40	-1,050	-0,99	-1,18	
140	FTIR	31,90	0,450	0,43	0,50	
142	FTIR	30,50	-0,950	-0,90	-1,06	
146	FTIR	30,20	-1,250	-1,18	-1,40	
155	FTIR	30,76	-0,690	-0,65	-0,77	

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

Fortsetzung Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
165	FTIR	30,40	-1,050	-0,99	-1,18	
167	FTIR	30,50	-0,950	-0,90	-1,06	
168	FTIR	30,40	-1,050	-0,99	-1,18	
170	FTIR	33,70	2,250	2,13	2,52	
171	FTIR	31,44	-0,010	-0,01	-0,01	

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

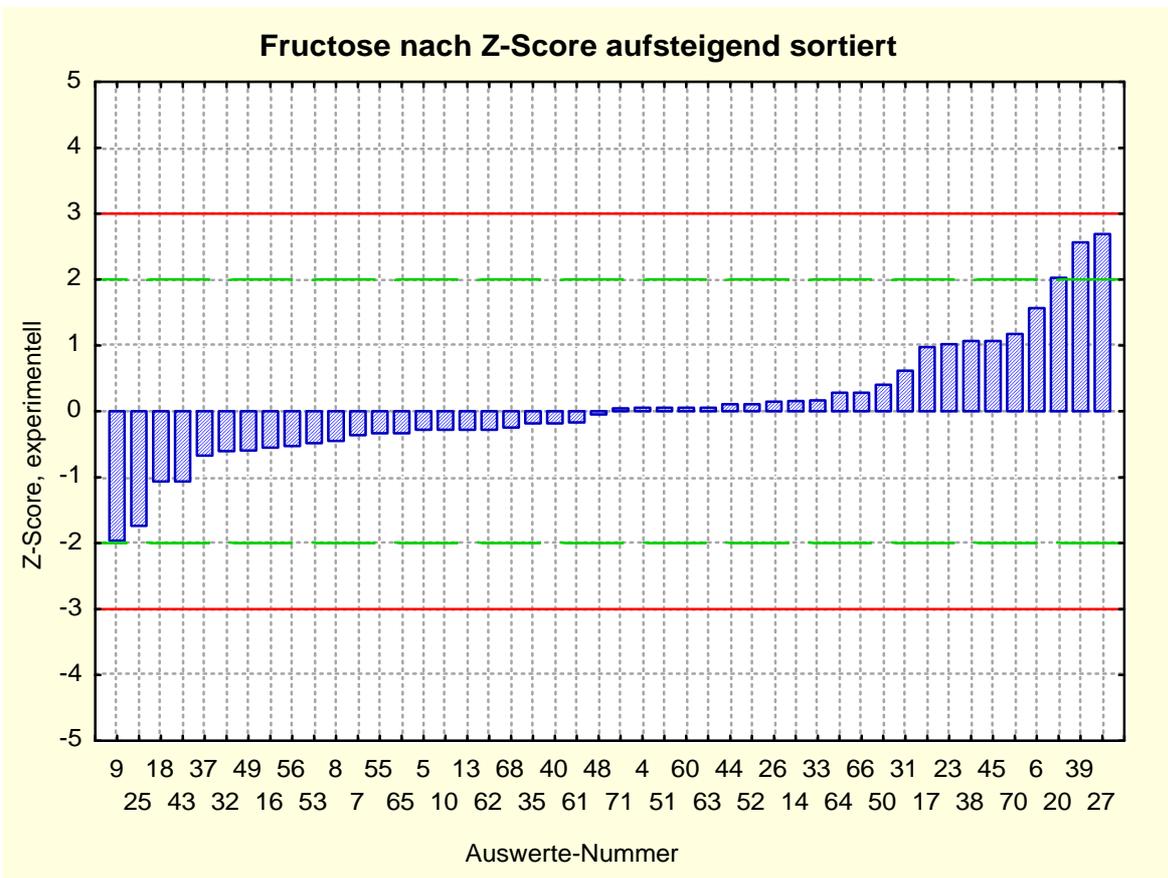
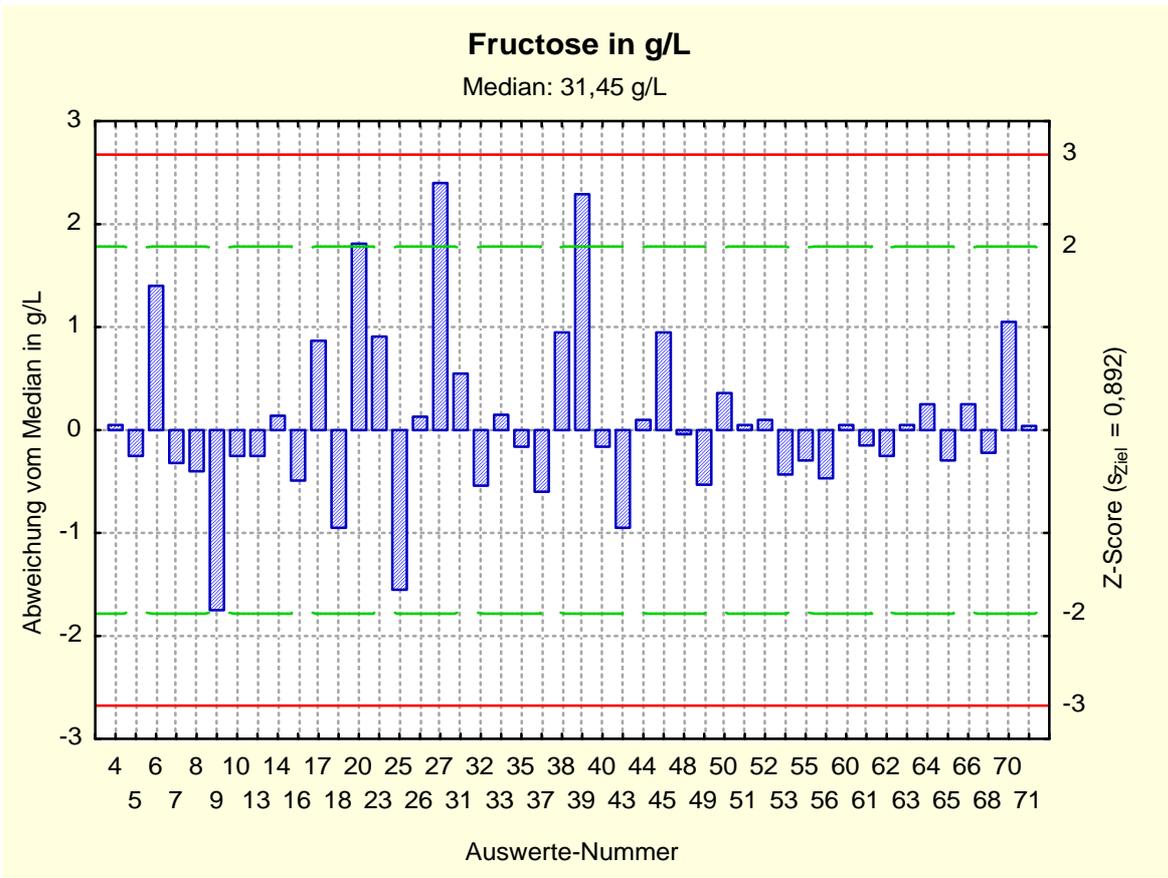
5.13.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Fructose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	46
Minimalwert	29,70
Mittelwert	31,528
Median	31,450
Maximalwert	33,85
Standardabweichung (s_L)	0,827
Standardfehler des Mittelwertes	0,122
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,059
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp Herk.}}$)	0,892
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp FTIR}}$)	0,473
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,78
Quotient ($s_L/s_{\text{exp Herk.}}$)	0,93
Quotient ($s_L/s_{\text{exp FTIR}}$)	1,75

5.13.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	21	31,289	0,396
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiertes Verfahren	23	31,752	0,836
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 von Hand (n. Boehringer)	2	31,050	0,882
	herkömmliche Verfahren	46	31,469	0,648
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ^{*)}	18	30,590	0,504

^{*)} ohne Labor 168



5.14 Glycerin [g/L]

5.14.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	FTIR	7,60	1,59	6,12	4,56	
2	FTIR	6,33	0,32	1,22	0,91	
4	enzymat. autom.	6,24	0,23	0,88		
5	HPLC	6,00	-0,01	-0,05		
8	HPLC	5,95	-0,06	-0,24		
9	HPLC	6,20	0,19	0,72		
13	HPLC	6,06	0,05	0,18		
14	enzymat. autom.	6,80	0,79	3,04		
16	enzymat. autom.	6,18	0,17	0,65		
17	HPLC	6,12	0,11	0,42		
18	HPLC	5,94	-0,07	-0,28		
19	FTIR	6,65	0,64	2,46	1,83	
20	enzymat. autom.	5,88	-0,13	-0,51		
23	HPLC	6,22	0,21	0,80		
26	HPLC	6,06	0,05	0,18		
35	HPLC	5,83	-0,18	-0,70		
37	FTIR	5,70	-0,31	-1,20	-0,90	
40	HPLC	5,78	-0,23	-0,89		
44	HPLC	5,99	-0,02	-0,08		
48	HPLC	6,01	-0,00	-0,01		
49	enzymat. autom.	6,63	0,62	2,38		
51	HPLC	8,80	2,79	10,74		(**)
52	HPLC	6,24	0,23	0,88		
55	HPLC	5,87	-0,14	-0,55		
56	HPLC	5,94	-0,07	-0,28		
60	HPLC	6,00	-0,01	-0,05		
62	GC/MS	6,10	0,09	0,34		
65	HPLC	6,01	0,00	0,01		
68	enzymat. autom.	5,98	-0,03	-0,12		
70	enzymat. autom.	6,37	0,36	1,38		
71	HPLC	5,95	-0,06	-0,24		
102	FTIR	6,33	0,32	1,22	0,91	
110	FTIR	4,22	-1,79	-6,90	-5,15	
111	FTIR	6,00	-0,01	-0,05	-0,03	
116	FTIR	7,28	1,27	4,88	3,64	
132	FTIR	6,20	0,19	0,72	0,54	
137	FTIR	5,72	-0,29	-1,12	-0,84	
139	FTIR	5,43	-0,58	-2,24	-1,67	
140	FTIR	6,00	-0,01	-0,05	-0,03	
142	FTIR	6,50	0,49	1,88	1,40	
146	FTIR	7,11	1,10	4,23	3,16	
155	FTIR	6,13	0,12	0,45	0,34	
165	FTIR	5,40	-0,61	-2,36	-1,76	
167	FTIR	5,90	-0,11	-0,43	-0,32	
168	FTIR	5,85	-0,16	-0,62	-0,47	
170	FTIR	6,80	0,79	3,04	2,26	
171	FTIR	6,13	0,12	0,45	0,34	

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

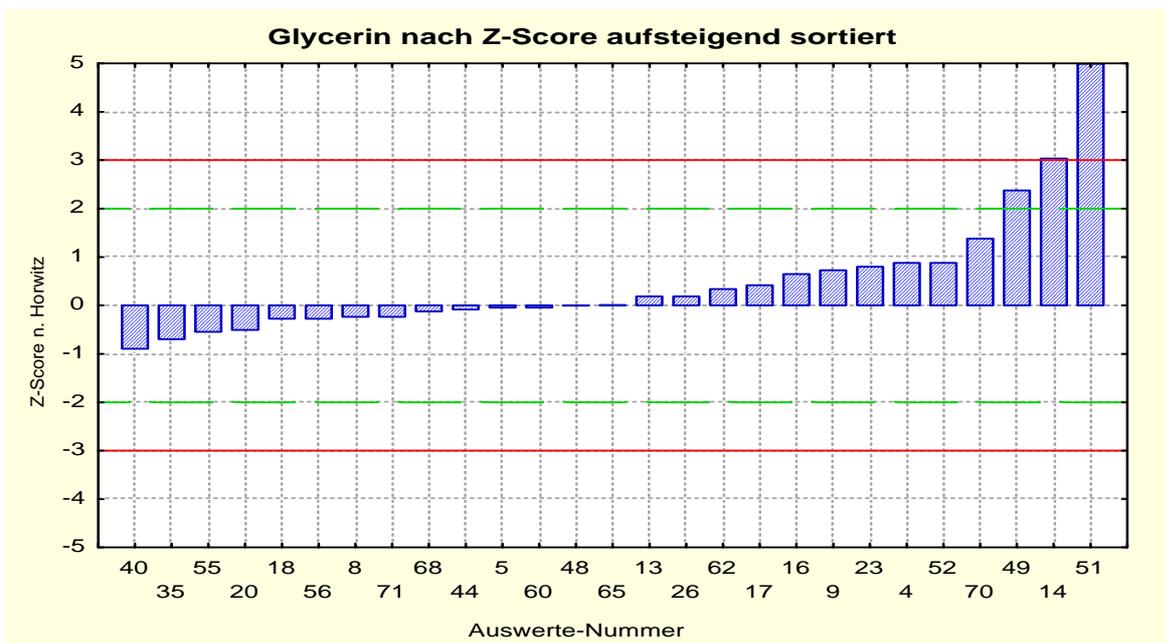
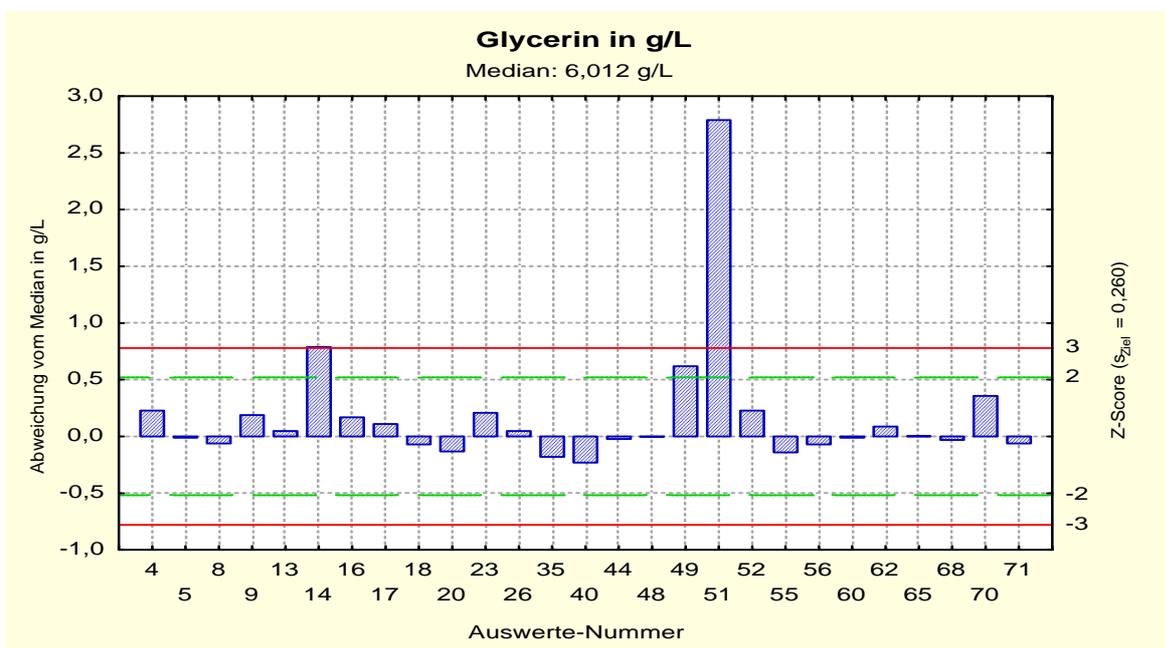
5.14.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	19	6,022	0,147
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	7	6,297	0,376
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie	1	6,100	
	herkömmliche Verfahren	27	6,075	0,200
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ¹⁾	18	6,214	0,682

¹⁾ ohne Labor 168

5.14.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glycerin [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	27	26
Minimalwert	5,8	5,8
Mittelwert	6,19	6,09
Median	6,01	6,01
Maximalwert	8,8	6,8
Standardabweichung (s_L)	0,569	0,232
Standardfehler des Mittelwertes	0,110	0,046
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,260	0,260
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{expFTIR}$)	0,348	0,348
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,19	0,90
Quotient (s_L/s_{exp})		
Quotient ($s_L/s_{expFTIR}$)	1,64	0,67



5.15 pH-Wert

5.15.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score exper.	6 Hinweis
1	FTIR	2,84	-0,140	-2,84	
2	elektrom.	3,06	0,080	1,68	
4	elektrom.	2,83	-0,150	-3,15	
5	elektrom.	2,88	-0,100	-2,10	
6	elektrom.	2,93	-0,050	-1,05	
7	elektrom.	2,98	0,000	0,00	
8	elektrom.	2,99	0,010	0,21	
9	elektrom.	2,98	0,000	0,00	
10	elektrom.	3,03	0,050	1,05	
11	FTIR	3,05	0,070	1,42	
12	elektrom.	2,86	-0,120	-2,52	
13	elektrom.	3,01	0,030	0,63	
14	elektrom.	2,99	0,010	0,21	
15	elektrom.	3,01	0,030	0,63	
16	elektrom.	2,98	0,000	0,00	
17	elektrom.	2,93	-0,050	-1,05	
18	elektrom.	3,01	0,030	0,63	
19	FTIR	2,73	-0,250	-5,07	
20	elektrom.	3,05	0,070	1,47	
22	elektrom.	3,00	0,020	0,42	
23	elektrom.	2,94	-0,040	-0,84	
24	elektrom.	2,93	-0,050	-1,05	
25	elektrom.	3,18	0,196	4,12	
26	elektrom.	3,00	0,020	0,42	
27	elektrom.	2,92	-0,060	-1,26	
28	elektrom.	2,95	-0,030	-0,63	
29	elektrom.	3,04	0,060	1,26	
30	elektrom.	2,96	-0,020	-0,42	
31	elektrom.	2,97	-0,010	-0,21	
32	elektrom.	2,92	-0,060	-1,26	
33	elektrom.	3,02	0,040	0,84	
34	elektrom.	2,99	0,010	0,21	
35	elektrom.	2,95	-0,030	-0,63	
36	elektrom.	2,90	-0,080	-1,68	
37	elektrom.	3,04	0,060	1,26	
38	elektrom.	2,95	-0,030	-0,63	
39	elektrom.	2,94	-0,040	-0,84	
40	elektrom.	2,92	-0,060	-1,26	
41	elektrom.	3,04	0,060	1,26	
42	elektrom.	2,92	-0,060	-1,26	
43	elektrom.	2,96	-0,020	-0,42	
44	elektrom.	2,92	-0,060	-1,26	
45	elektrom.	2,89	-0,090	-1,89	
46	elektrom.	3,02	0,040	0,84	
47	elektrom.	3,10	0,120	2,52	
48	elektrom.	2,90	-0,080	-1,68	
49	elektrom.	2,99	0,010	0,21	
50	elektrom.	2,94	-0,040	-0,84	
51	elektrom.	3,08	0,100	2,10	
52	elektrom.	2,98	0,000	0,00	
53	elektrom.	3,06	0,080	1,68	
54	elektrom.	3,13	0,150	3,15	
55	elektrom.	2,93	-0,050	-1,05	
56	elektrom.	2,97	-0,010	-0,21	
57	elektrom.	2,96	-0,020	-0,42	
58	elektrom.	2,99	0,010	0,21	
59	elektrom.	2,91	-0,070	-1,47	
60	elektrom.	3,05	0,070	1,47	
61	elektrom.	3,00	0,020	0,42	
62	elektrom.	2,98	0,000	0,00	
63	elektrom.	2,87	-0,110	-2,31	

Fortsetzung: Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score exper.	6 Hinweis
64	elektrom.	2,99	0,010	0,21	(**)
65	elektrom.	2,61	-0,370	-7,77	
66	elektrom.	2,94	-0,040	-0,84	
68	elektrom.	2,96	-0,020	-0,42	
70	elektrom.	2,98	0,000	0,00	
71	elektrom.	2,94	-0,040	-0,84	
72	elektrom.	2,87	-0,110	-2,31	
74	elektrom.	2,99	0,010	0,21	
102	FTIR	3,09	0,110	2,23	
110	FTIR	2,90	-0,080	-1,62	
111	FTIR	3,05	0,070	1,42	
116	FTIR	2,82	-0,160	-3,25	
129	FTIR	3,09	0,110	2,23	
131	FTIR	2,89	-0,090	-1,83	
132	FTIR	3,20	0,220	4,46	
137	FTIR	2,92	-0,060	-1,22	
139	FTIR	2,89	-0,090	-1,83	
140	FTIR	2,86	-0,120	-2,43	
142	FTIR	3,08	0,100	2,03	
146	FTIR	2,95	-0,030	-0,61	
155	FTIR	2,87	-0,110	-2,23	
165	FTIR	2,66	-0,320	-6,49	
167	FTIR	2,96	-0,020	-0,41	
168	FTIR	2,46	-0,520	-10,55	
170	FTIR	2,83	-0,150	-3,04	
171	FTIR	3,02	0,040	0,81	
172	FTIR	2,99	0,010	0,20	

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

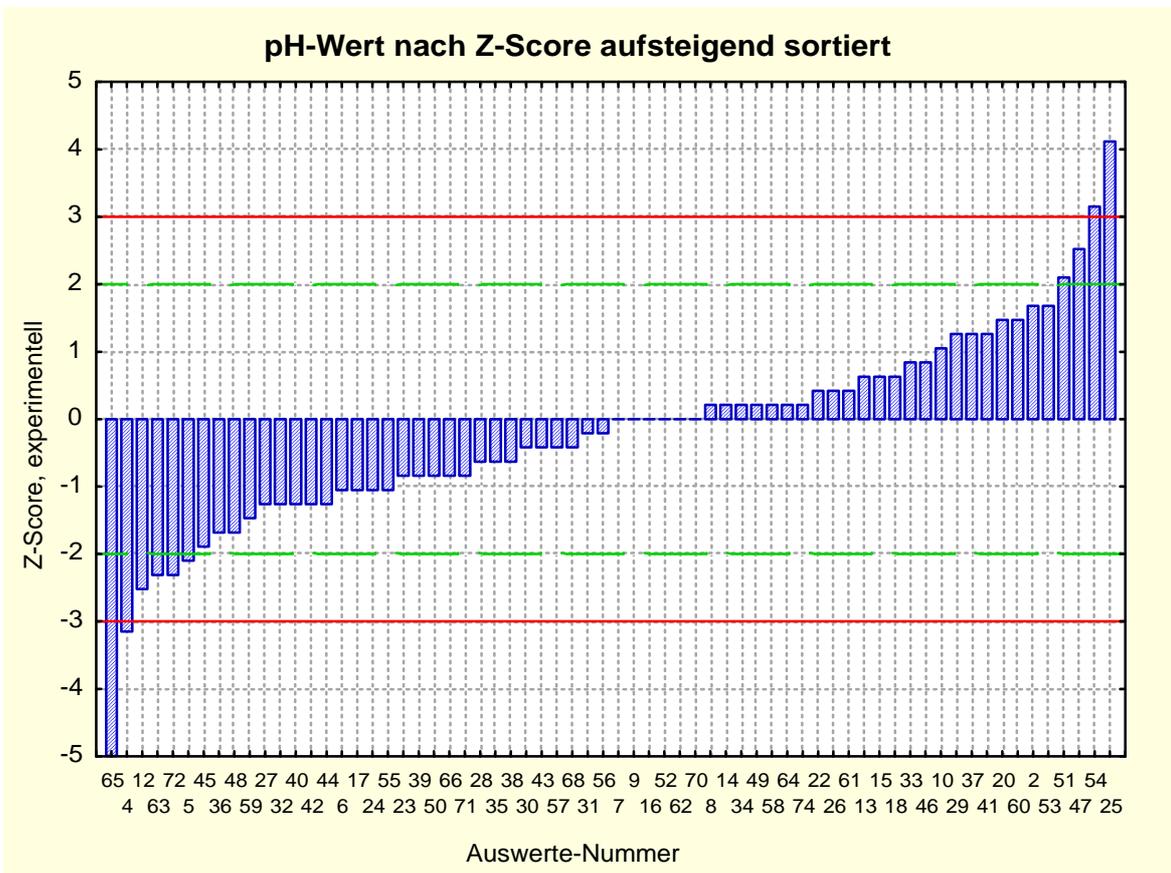
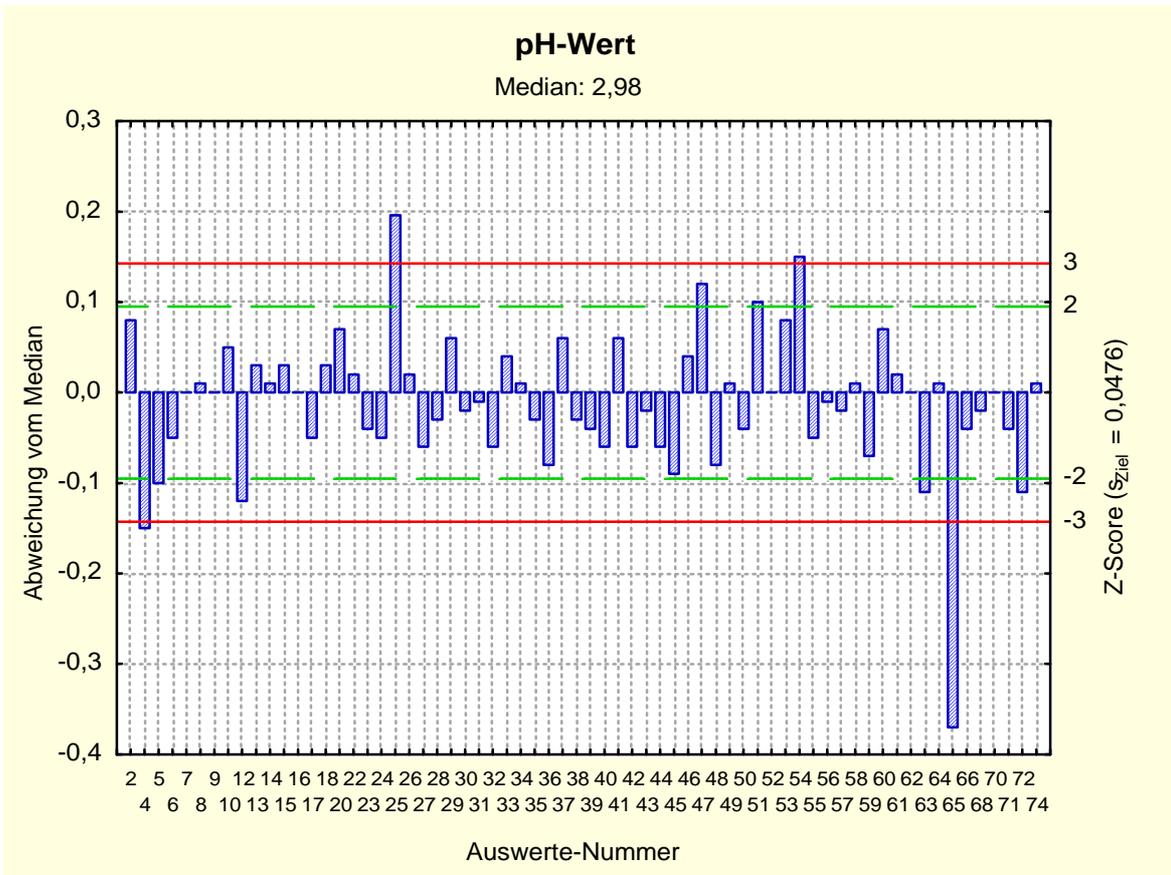
5.15.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für pH-Wert	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	66	65
Minimalwert	2,61	2,83
Mittelwert	2,968	2,974
Median	2,975	2,980
Maximalwert	3,18	3,18
Standardabweichung (s_L)	0,0779	0,0642
Standardfehler des Mittelwertes	0,0096	0,0080
Zielstandardabweichung nach Horwitz (S_H)		
Zielstandardabweichung, experimentell ($S_{exp\ herk.}$)	0,0476	0,0476
Zielstandardabweichung, experimentell ($S_{exp\ FTIR}$)	0,0493	0,0493
Horrat-Wert (s_L/S_H)		
Quotient ($s_L/S_{exp\ herk.}$)	1,64	1,35
Quotient ($s_L/S_{exp\ FTIR}$)	1,58	1,30

5.15.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
elektrom.	elektrometrisch	66	2,970	0,0616
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie ¹⁾	20	2,935	0,1366

¹⁾ ohne Labor 168 und 172



5.16 Weinsäure [g/L]

5.16.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	8 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	FTIR	3,33	0,690	5,35	3,04	
2	FTIR	2,96	0,320	2,48	1,41	
4	phot.autom.	2,57	-0,060	-0,47		
5	photometr.	2,50	-0,130	-1,01		
9	HPLC	2,43	-0,200	-1,55		
10	phot.autom.	2,55	-0,080	-0,62		
11	FTIR	3,05	0,410	3,18	1,81	
13	photometr.	2,40	-0,230	-1,79		
14	photometr.	2,16	-0,470	-3,65		
16	phot.autom.	2,54	-0,090	-0,70		
17	HPLC	3,29	0,660	5,13		(**)
18	HPLC	2,69	0,060	0,47		
19	FTIR	2,95	0,310	2,40	1,37	
20	phot.autom.	2,50	-0,130	-1,01		
23	HPLC	2,74	0,113	0,88		
24	photometr.	2,05	-0,580	-4,51		
25	photometr.	2,78	0,150	1,17		
26	HPLC	2,64	0,010	0,08		
27	phot.autom.	2,45	-0,180	-1,40		
29	phot.autom.	2,85	0,220	1,71		
31	photometr.	2,85	0,220	1,71		
32	phot.autom.	2,40	-0,230	-1,79		
33	photometr.	2,96	0,330	2,57		
35	HPLC	2,73	0,100	0,78		
37	HPLC	2,99	0,363	2,82		
39	photometr.	2,80	0,170	1,32		
40	HPLC	2,67	0,040	0,31		
41	photometr.	2,34	-0,288	-2,24		
42	photometr.	2,10	-0,530	-4,12		
43	photometr.	2,67	0,040	0,31		
44	HPLC	2,51	-0,120	-0,93		
45	phot.autom.	2,74	0,110	0,86		
47	photometr.	2,40	-0,230	-1,79		
48	HPLC	2,78	0,150	1,17		
49	photometr.	2,64	0,010	0,08		
50	IC	2,71	0,080	0,62		
51	HPLC	2,70	0,070	0,54		
52	photometr.	2,66	0,030	0,23		
53	HPLC	2,63	0,000	0,00		
54	phot.autom.	2,39	-0,240	-1,87		
55	HPLC	2,75	0,116	0,90		
57	photometr.	2,64	0,010	0,08		
58	phot.autom.	2,52	-0,110	-0,86		
60	photometr.	2,40	-0,230	-1,79		
62	HPLC	2,68	0,050	0,39		
65	photometr.	2,29	-0,335	-2,60		
68	photometr.	2,73	0,100	0,78		
69	photometr.	3,32	0,690	5,36		(**)
70	HPLC	2,45	-0,180	-1,40		
71	HPLC	2,62	-0,010	-0,08		
74	phot.autom.	2,20	-0,430	-3,34		
102	FTIR	2,96	0,320	2,48	1,41	
110	FTIR	2,68	0,040	0,31	0,18	
111	FTIR	2,70	0,060	0,46	0,26	
116	FTIR	2,76	0,120	0,93	0,53	
129	FTIR	2,85	0,210	1,63	0,93	
131	FTIR	2,43	-0,210	-1,63	-0,93	
132	FTIR	2,50	-0,140	-1,08	-0,62	
137	FTIR	2,18	-0,460	-3,56	-2,03	
139	FTIR	1,90	-0,740	-5,73	-3,26	

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

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2013

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

Fortsetzung: Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	8 Z-Score exper.	7 Hinweis
140	FTIR	3,16	0,520	4,03	2,29	
142	FTIR	1,80	-0,840	-6,51	-3,70	
146	FTIR	4,10	1,460	11,31	6,43	
155	FTIR	3,48	0,840	6,51	3,70	
165	FTIR	3,47	0,830	6,43	3,66	
167	FTIR	2,60	-0,040	-0,31	-0,18	
168	FTIR	4,20	1,560	12,09	6,87	
170	FTIR	2,70	0,060	0,46	0,26	
171	FTIR	2,32	-0,320	-2,48	-1,41	
172	FTIR	1,87	-0,770	-5,97	-3,39	

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

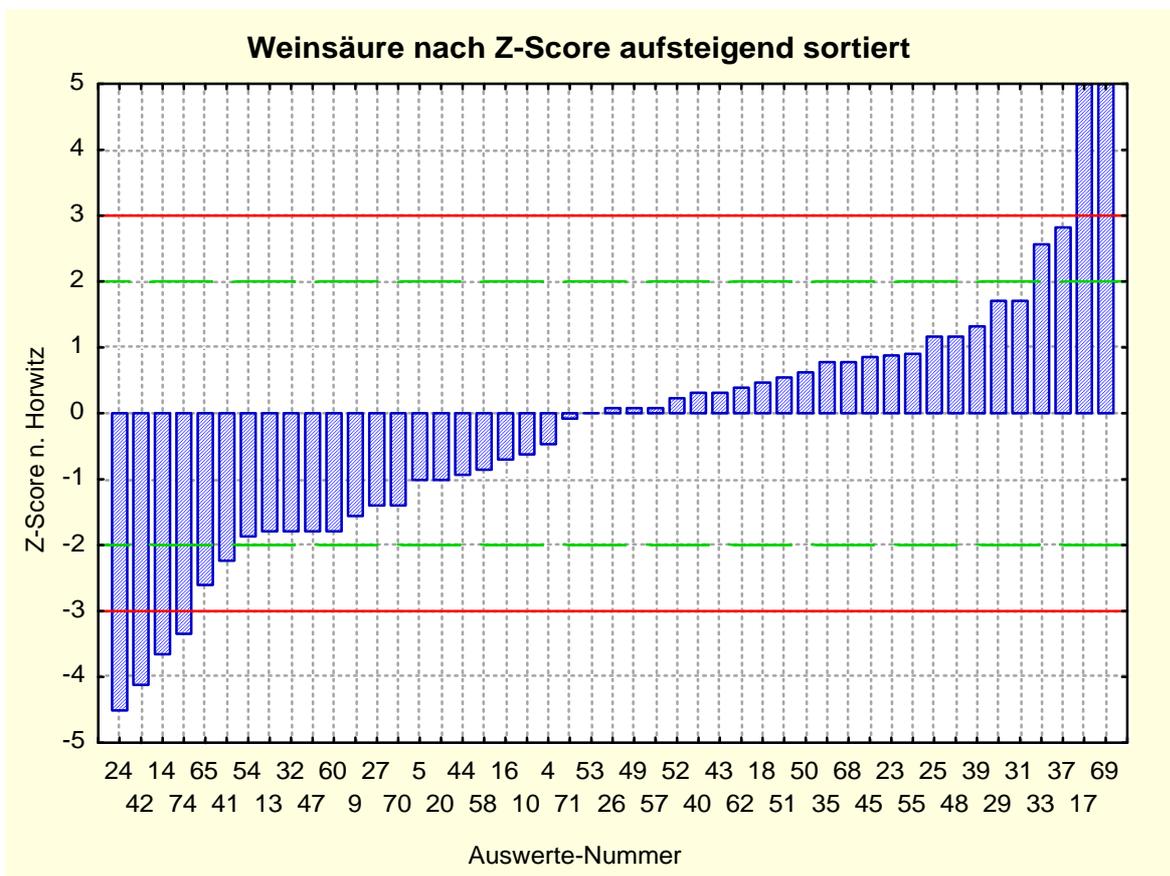
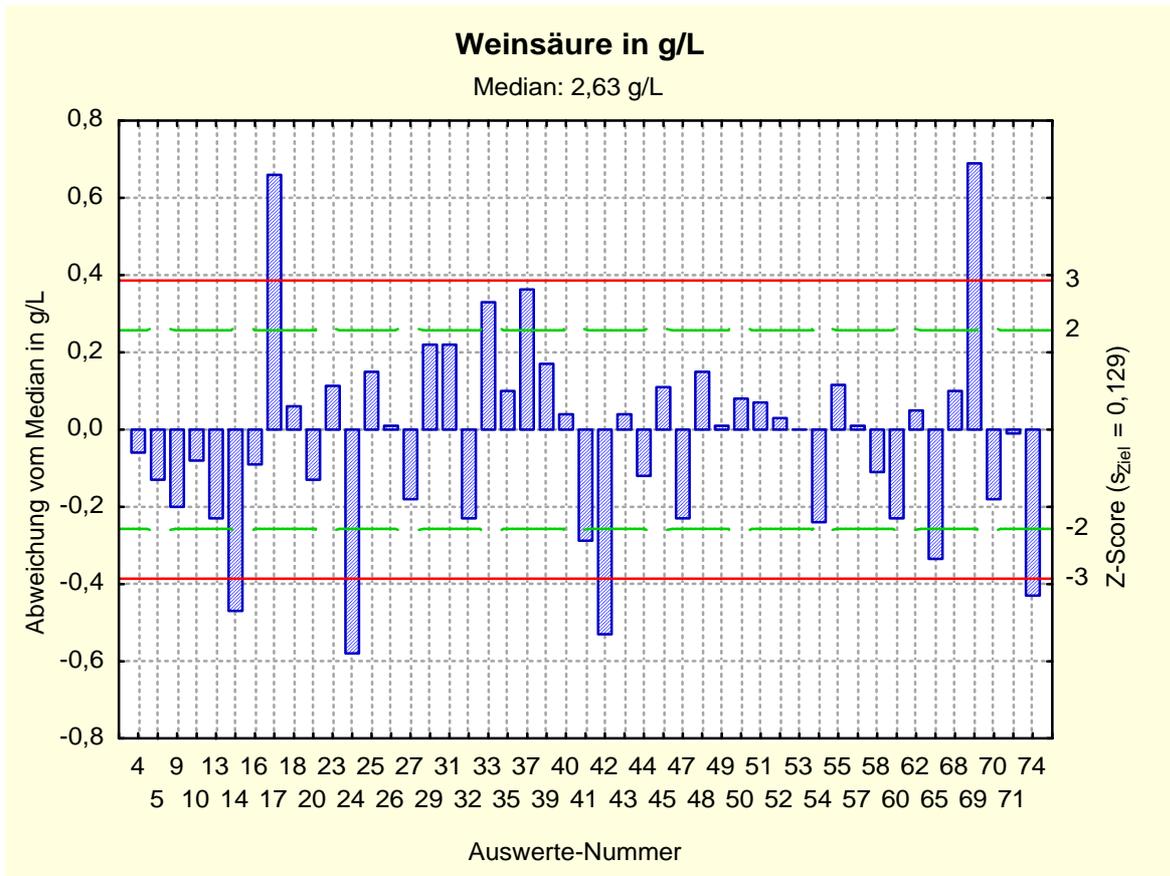
5.16.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Weinsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	47	45
Minimalwert	2,05	2,05
Mittelwert	2,605	2,574
Median	2,640	2,630
Maximalwert	3,32	2,99
Standardabweichung (s_L)	0,257	0,214
Standardfehler des Mittelwertes	0,038	0,032
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,129	0,129
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp FTIR}}$)	0,227	0,227
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,99	1,67
Quotient (s_L/s_{exp})		
Quotient ($s_L/s_{\text{exp FTIR}}$)	1,13	0,94

5.16.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	16	2,679	0,144
photometr.	photometrisch nach Rebelein	19	2,549	0,321
phot. aut.	photometrisch, automatisiert	11	2,518	0,164
IC	Ionenchromatographie	1	2,710	
	herkömmliche Verfahren	47	2,599	0,217
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ¹⁾	20	2,755	0,516

¹⁾ ohne Labor 168 und 172



5.17 Gesamte Äpfelsäure [g/L]

5.17.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	FTIR	2,30	-0,405	-3,07	-1,86	
2	FTIR	3,51	0,805	6,11	3,69	
5	FTIR	3,10	0,395	3,00	1,81	
9	HPLC	2,59	-0,115	-0,87	-1,33	
11	FTIR	3,50	0,795	6,03	3,65	
16	HPLC	2,60	-0,105	-0,80	-1,21	
17	HPLC	2,63	-0,075	-0,57	-0,87	
18	HPLC	2,76	0,055	0,42	0,64	
19	FTIR	2,23	-0,475	-3,61	-2,18	
23	HPLC	2,96	0,255	1,94	2,94	
25	phot.	2,56	-0,145	-1,10	-1,67	
26	HPLC	2,82	0,115	0,87	1,33	
29	FTIR	3,53	0,825	6,26	3,78	
35	HPLC	2,56	-0,145	-1,10	-1,67	
37	enzymat. autom.	2,83	0,122	0,93	1,41	
40	HPLC	2,79	0,085	0,65	0,98	
44	HPLC	2,60	-0,107	-0,81	-1,24	
48	HPLC	2,80	0,095	0,72	1,10	
51	HPLC	2,70	-0,005	-0,04	-0,06	
53	HPLC	2,71	0,005	0,04	0,06	
55	HPLC	2,84	0,139	1,06	1,60	
62	enzymat. autom.	2,69	-0,015	-0,11	-0,17	
70	HPLC	2,65	-0,050	-0,38	-0,58	
71	HPLC	2,80	0,095	0,72	1,10	
102	FTIR	3,51	0,805	6,11	3,69	
110	FTIR	3,24	0,535	4,06	2,45	
111	FTIR	3,50	0,795	6,03	3,65	
116	FTIR	2,76	0,055	0,42	0,25	
129	FTIR	3,53	0,825	6,26	3,78	
131	FTIR	3,10	0,395	3,00	1,81	
132	FTIR	2,90	0,195	1,48	0,89	
137	FTIR	3,53	0,825	6,26	3,78	
139	FTIR	2,12	-0,585	-4,44	-2,68	
140	FTIR	2,70	-0,005	-0,04	-0,02	
142	FTIR	3,40	0,695	5,28	3,19	
146	FTIR	2,50	-0,205	-1,56	-0,94	
155	FTIR	1,98	-0,725	-5,50	-3,33	
165	FTIR	2,31	-0,395	-3,00	-1,81	
167	FTIR	3,40	0,695	5,28	3,19	
168	FTIR	3,00	0,295		1,35	
170	FTIR	2,60	-0,105	-0,80	-0,48	
171	FTIR	2,36	-0,345	-2,62	-1,58	
172	FTIR	3,23	0,525	3,99	2,41	

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

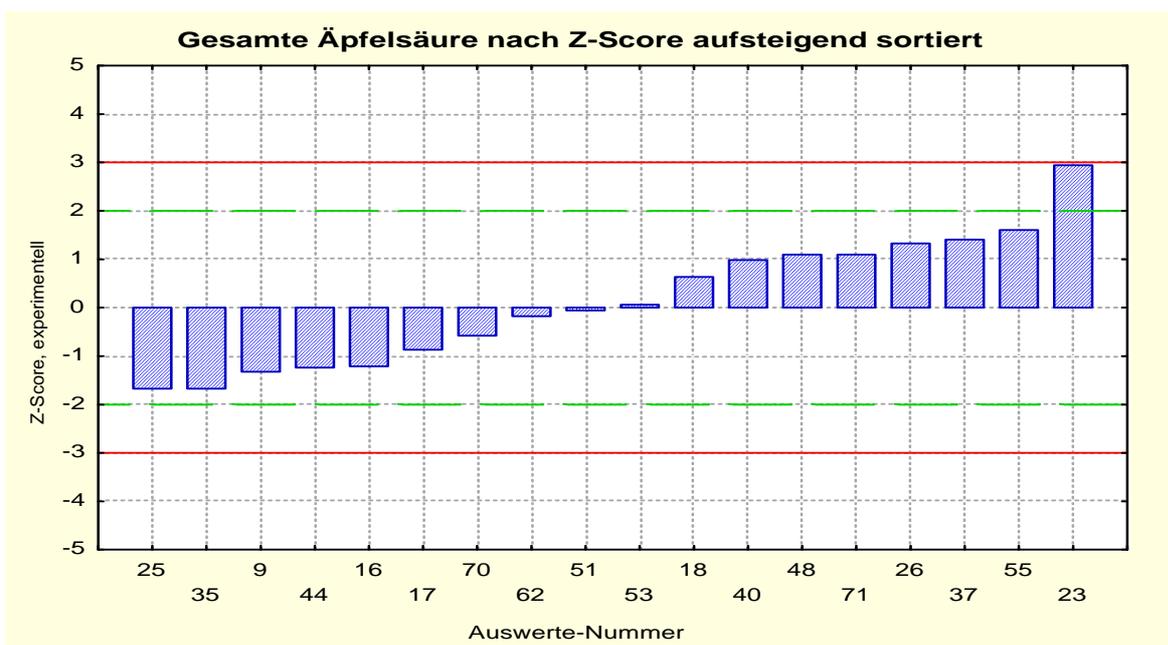
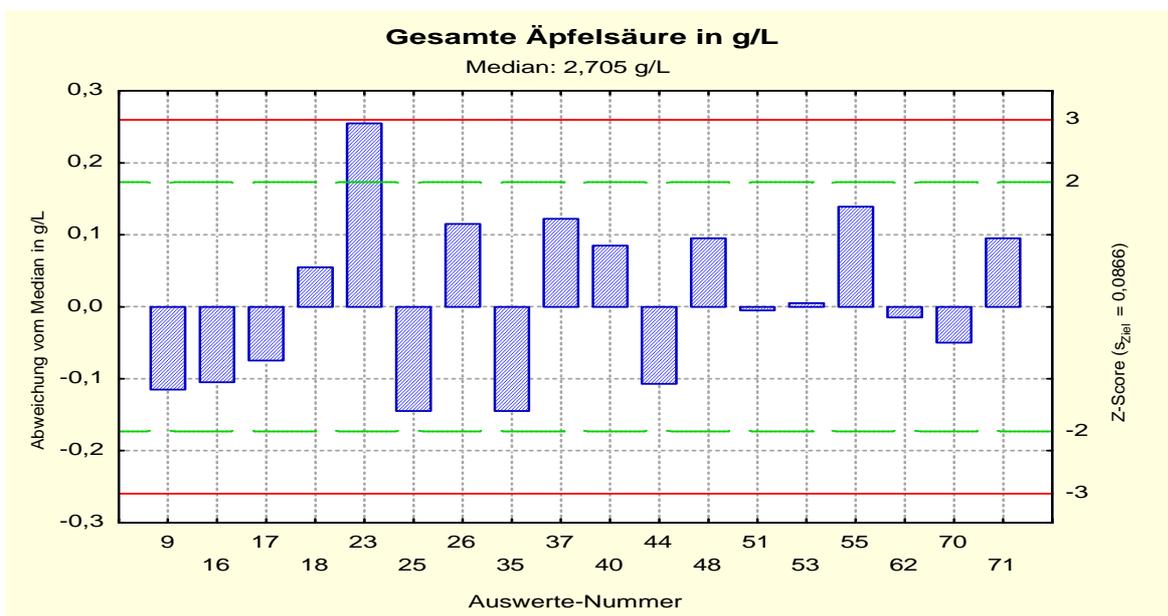
5.17.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	15	2,717	0,122
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	2	2,758	0,110
phot.	Photometrie	1	2,560	
FTIR	herkömmliche Verfahren	18	2,713	0,122
	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ¹⁾	21	2,880	0,604

¹⁾ ohne Labor 168 und 172

5.17.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Äpfelsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	18
Minimalwert	2,56
Mittelwert	2,716
Median	2,705
Maximalwert	2,96
Standardabweichung (s_L)	0,115
Standardfehler des Mittelwertes	0,027
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,132
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,087
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ FTIR}$)	0,218
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,87
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,33
Quotient ($s_L/s_{exp\ FTIR}$)	0,53



5.18 L-Äpfelsäure [g/L]

5.18.1 Laborergebnisse

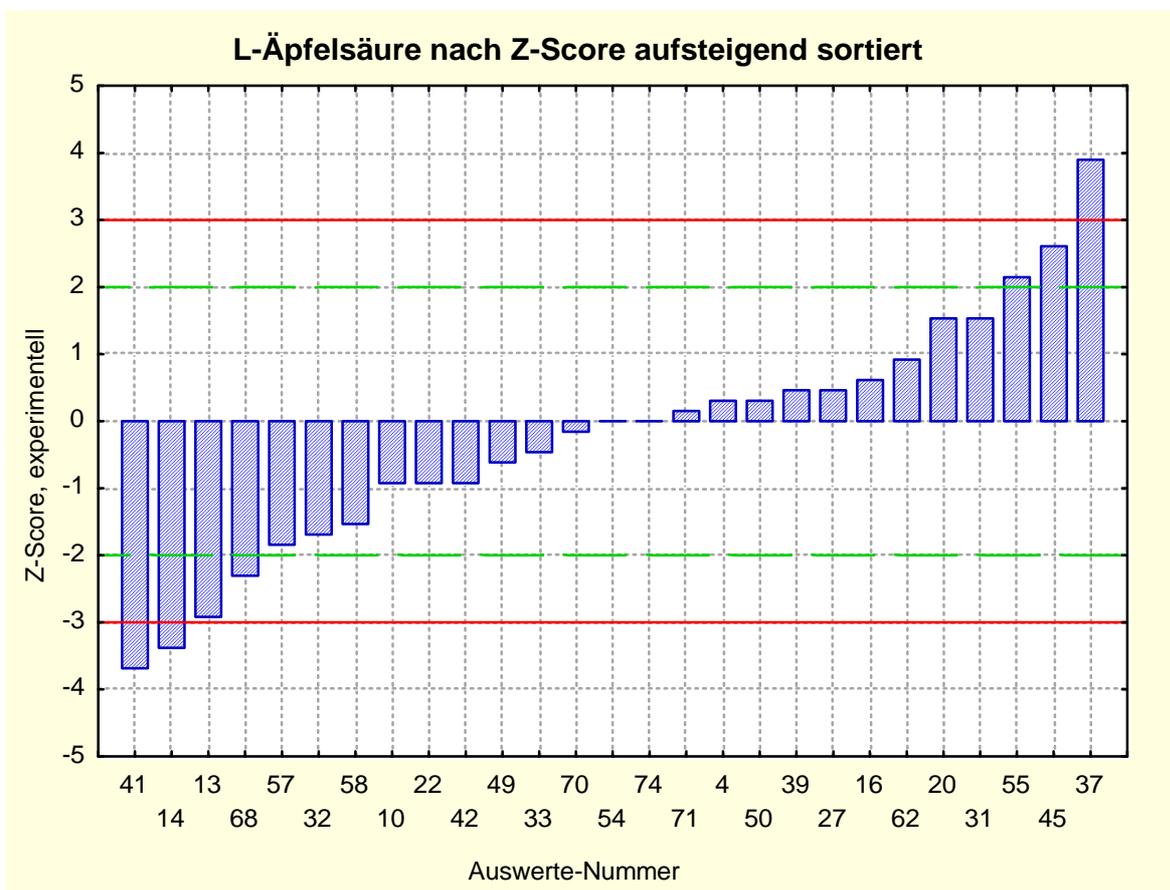
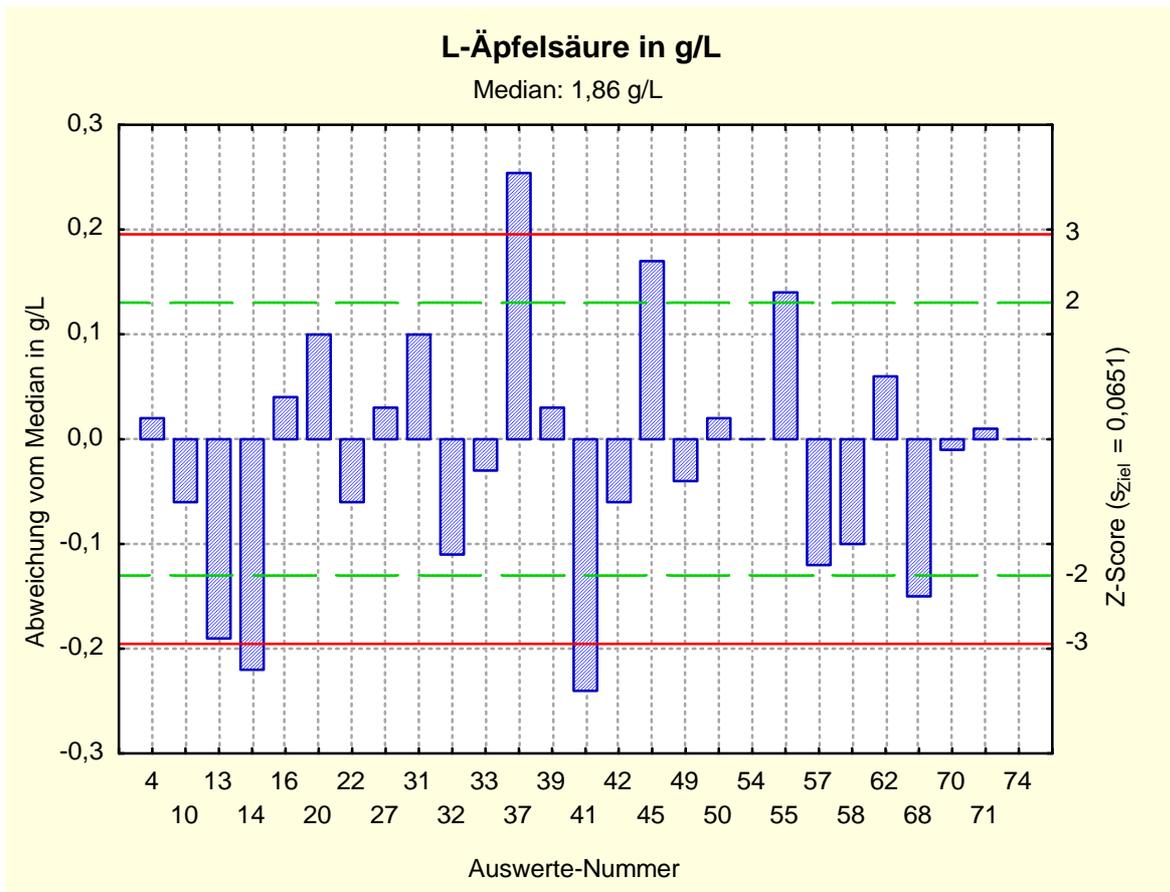
1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
4	enz.(L-), autom.	1,88	0,020	0,21	0,31	
10	enz.(L-), autom.	1,80	-0,060	-0,63	-0,92	
13	enz.(L-), autom.	1,67	-0,190	-1,98	-2,92	
14	enz.(L-), autom.	1,64	-0,220	-2,30	-3,38	
16	enz.(L-), autom.	1,90	0,040	0,42	0,61	
20	enz.(L-), autom.	1,96	0,100	1,04	1,54	
22	enz.(L-) Hand	1,80	-0,060	-0,63	-0,92	
27	enz.(L-), autom.	1,89	0,030	0,31	0,46	
31	enz.(L-), autom.	1,96	0,100	1,04	1,54	
32	enz.(L-), autom.	1,75	-0,110	-1,15	-1,69	
33	enz.(L-) Hand	1,83	-0,030	-0,31	-0,46	
37	enz.(L-), autom.	2,11	0,254	2,65	3,90	
39	enz.(L-), autom.	1,89	0,030	0,31	0,46	
41	enz.(L-) Hand	1,62	-0,240	-2,50	-3,68	
42	enz.(L-) Hand	1,80	-0,060	-0,63	-0,92	
45	enz.(L-), autom.	2,03	0,170	1,77	2,61	
49	enz.(L-), autom.	1,82	-0,040	-0,42	-0,61	
50	enz.(L-), autom.	1,88	0,020	0,21	0,31	
54	enz.(L-), autom.	1,86	0,000	0,00	0,00	
55	enz.(L-), autom.	2,00	0,140	1,46	2,15	
57	enz.(L-) Hand	1,74	-0,120	-1,25	-1,84	
58	enz.(L-), autom.	1,76	-0,100	-1,04	-1,54	
62	enz.(L-), autom.	1,92	0,060	0,63	0,92	
68	enz.(L-), autom.	1,71	-0,150	-1,57	-2,30	
70	enz.(L-), autom.	1,85	-0,010	-0,10	-0,15	
71	enz.(L-) Hand	1,87	0,010	0,10	0,15	
74	enz.(L-), autom.	1,86	0,000	0,00	0,00	

5.18.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Äpfelsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	27
Minimalwert	1,62
Mittelwert	1,845
Median	1,860
Maximalwert	2,11
Standardabweichung (s_L)	0,116
Standardfehler des Mittelwertes	0,022
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,096
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,065
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,21
Quotient (s_L/s_{exp})	1,78

5.18.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-), autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	21	1,863	0,1190
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form n. Boehringer	6	1,782	0,0872
	alle Verfahren	27	1,844	0,1128



5.19 Gesamte Milchsäure [g/L]

5.19.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	FTIR	1,60	-0,680	-5,97	-3,25	
2	FTIR	2,19	-0,090	-0,79	-0,43	
4	enzymat. autom.	2,23	-0,050	-0,44		
5	FTIR	1,50	-0,780	-6,85	-3,73	
9	HPLC	2,55	0,270	2,37		
11	FTIR	1,80	-0,480	-4,21	-2,30	
13	enzymat. autom.	2,45	0,167	1,47		
14	enzymat. autom.	2,11	-0,167	-1,47		
16	HPLC	2,32	0,037	0,32		
17	HPLC	2,52	0,240	2,11		
18	HPLC	2,24	-0,044	-0,39		
19	FTIR	2,60	0,320	2,81		
22	enzymat. Hand	2,38	0,100	0,88		
23	HPLC	2,49	0,210	1,84		
26	HPLC	2,28	-0,001	-0,01		
27	enzymat. autom.	2,28	0,000	0,00		
29	FTIR	2,08	-0,200	-1,76	-0,96	
35	HPLC	2,04	-0,240	-2,11		
37	HPLC	2,49	0,210	1,84		
40	HPLC	2,29	0,010	0,09		
44	HPLC	2,24	-0,044	-0,39		
48	HPLC	2,29	0,007	0,06		
51	HPLC	2,50	0,220	1,93		
53	HPLC	2,18	-0,100	-0,88		
55	HPLC	2,17	-0,107	-0,94		
62	enzymat. autom.	2,28	-0,000	-0,00		
68	enzymat. autom.	2,27	-0,009	-0,08		
70	enzymat. autom.	2,36	0,080	0,70		
71	HPLC	2,18	-0,100	-0,88		
102	FTIR	2,19	-0,090	-0,79	-0,43	
110	FTIR	3,05	0,770	6,76	3,68	
111	FTIR	1,70	-0,580	-5,09	-2,78	
116	FTIR	2,23	-0,050	-0,44	-0,24	
129	FTIR	2,08	-0,200	-1,76	-0,96	
131	FTIR	1,98	-0,300	-2,63	-1,44	
132	FTIR	2,10	-0,180	-1,58	-0,86	
137	FTIR	2,24	-0,040	-0,35	-0,19	
139	FTIR	2,04	-0,240	-2,11	-1,15	
140	FTIR	2,70	0,420	3,69	2,01	
142	FTIR	1,70	-0,580	-5,09	-2,78	
146	FTIR	2,80	0,520	4,56	2,49	
155	FTIR	1,95	-0,330	-2,90	-1,58	
165	FTIR	2,29	0,010	0,09	0,05	
167	FTIR	1,80	-0,480	-4,21	-2,30	
168	FTIR	2,70	0,420		2,01	
170	FTIR	3,10	0,820	7,20	3,92	
171	FTIR	2,21	-0,070	-0,61	-0,33	
172	FTIR	1,88	-0,400	-3,51	-1,91	

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

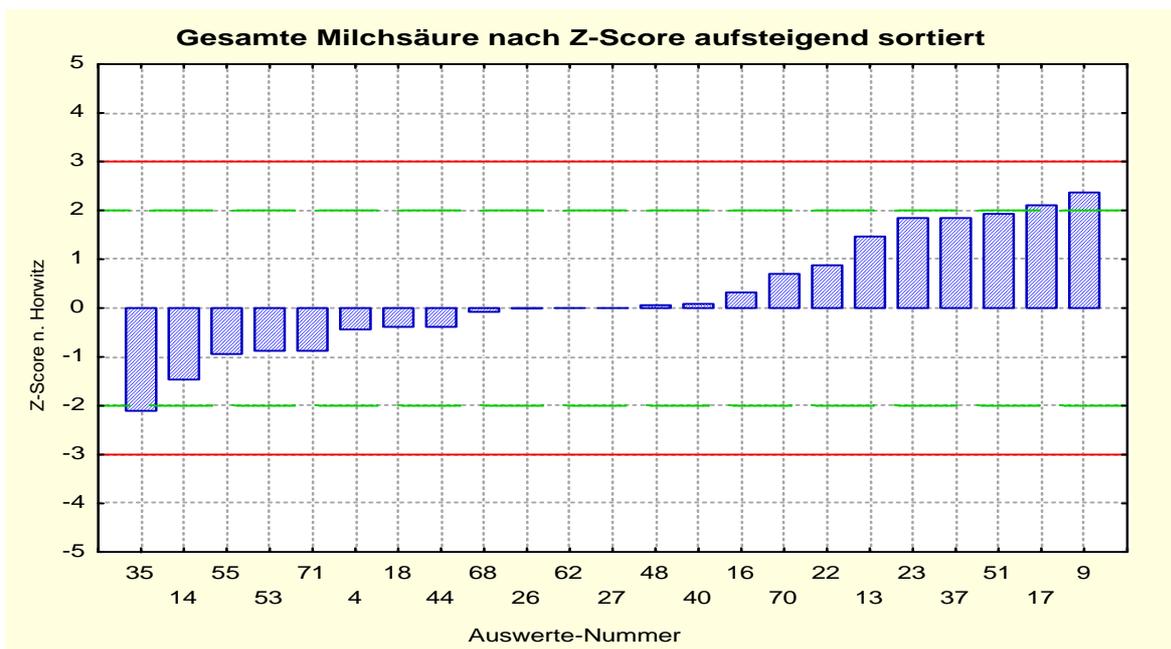
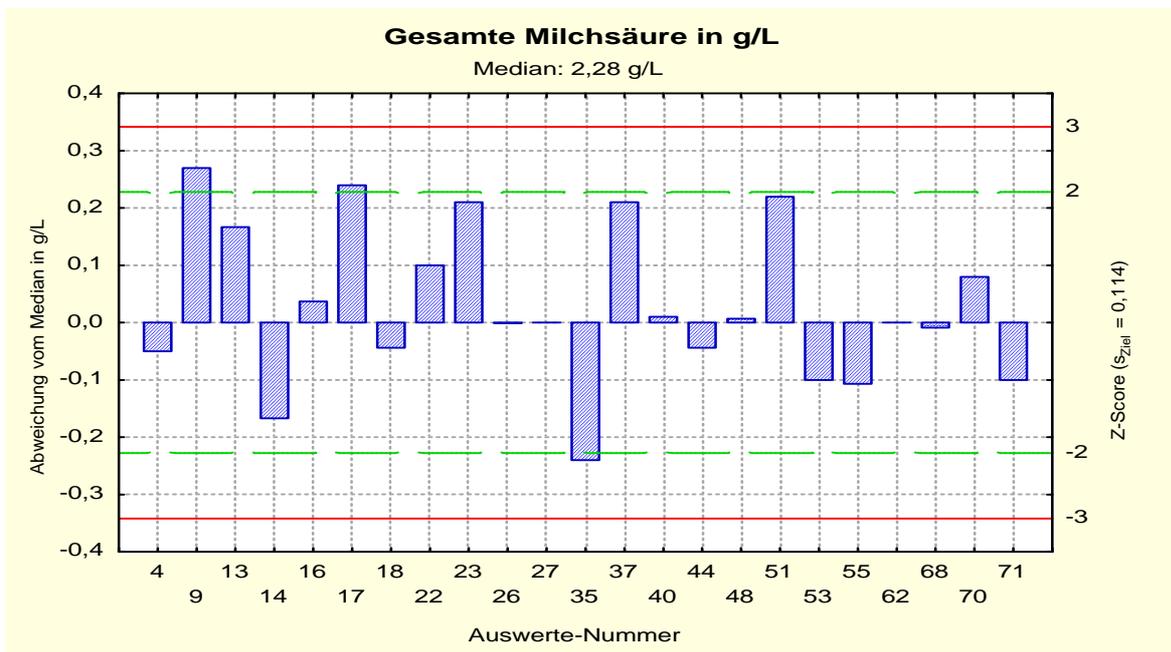
5.19.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	15	2,318	0,171
enzymat. autom.	D- und L-Milchsäure, enzymatisch, automatisiert	7	2,282	0,115
enzymat. Hand	D- und L-Milchsäure, enzymatisch (Summe)	1	2,380	
	herkömmliche Verfahren	23	2,311	0,149
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie ^{*)}	21	2,151	0,465

^{*)} ohne Labor 168 und 172

5.19.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Milchsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	23
Minimalwert	2,04
Mittelwert	2,310
Median	2,280
Maximalwert	2,55
Standardabweichung (s_L)	0,137
Standardfehler des Mittelwertes	0,029
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,114
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp FTIR}$)	0,209
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,21
Quotient (s_L/s_{exp})	
Quotient ($s_L/s_{exp FTIR}$)	0,66



5.20 L-Milchsäure [g/L]

5.20.1 Laborergebnisse

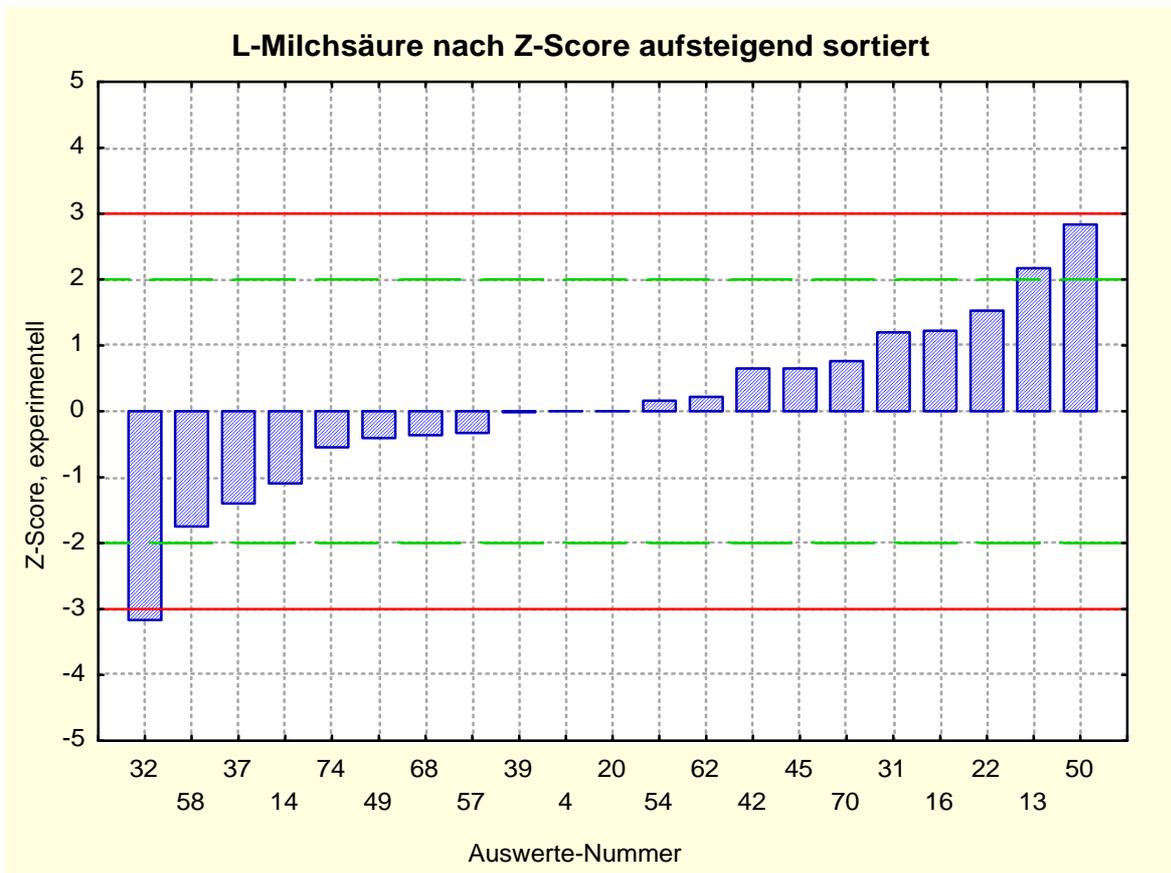
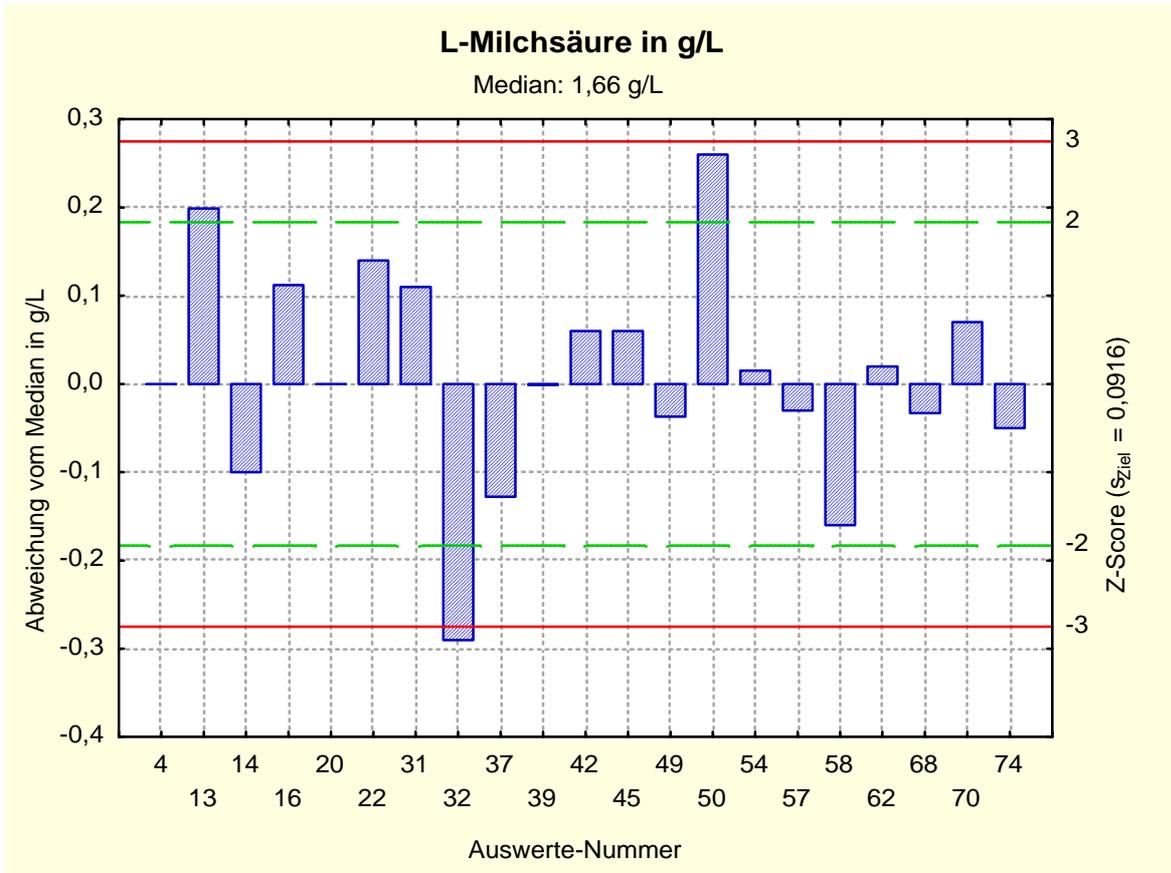
1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
4	enz.(L-) autom.	1,66	0,000	0,00	0,00	
13	enz.(L-) autom.	1,86	0,199	2,29	2,17	
14	enz.(L-) autom.	1,56	-0,100	-1,15	-1,09	
16	enz.(L-) autom.	1,77	0,112	1,29	1,22	
20	enz.(L-) autom.	1,66	0,000	0,00	0,00	
22	enz.(L-) Hand	1,80	0,140	1,61	1,53	
31	enz.(L-) autom.	1,77	0,110	1,26	1,20	
32	enz.(L-) autom.	1,37	-0,290	-3,33	-3,16	
37	enz.(L-) autom.	1,53	-0,128	-1,47	-1,40	
39	enz.(L-) autom.	1,66	-0,001	-0,01	-0,01	
42	enz.(L-) Hand	1,72	0,060	0,69	0,65	
45	enz.(L-) autom.	1,72	0,060	0,69	0,65	
49	enz.(L-) autom.	1,62	-0,037	-0,43	-0,40	
50	enz.(L-) autom.	1,92	0,260	2,99	2,84	
54	enz.(L-) autom.	1,68	0,015	0,17	0,16	
57	enz.(L-) Hand	1,63	-0,030	-0,34	-0,33	
58	enz.(L-) autom.	1,50	-0,160	-1,84	-1,75	
62	enz.(L-) autom.	1,68	0,020	0,23	0,22	
68	enz.(L-) autom.	1,63	-0,033	-0,38	-0,36	
70	enz.(L-) autom.	1,73	0,070	0,80	0,76	
74	enz.(L-) autom.	1,61	-0,050	-0,57	-0,55	

5.20.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Milchsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	21
Minimalwert	1,37
Mittelwert	1,670
Median	1,660
Maximalwert	1,92
Standardabweichung (s_L)	0,123
Standardfehler des Mittelwertes	0,027
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,087
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,092
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,42
Quotient (s_L/s_{exp})	1,35

5.20.3 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	18	1,664	0,118
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form	3	1,717	0,096
	alle Verfahren	21	1,672	0,114



5.21 Citronensäure [mg/L]

5.21.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
1	FTIR	670	-409,00	-6,78	-17,62	
4	enzymat. Autom.	1045	-34,00	-0,56	-1,46	
9	HPLC	970	-109,00	-1,81	-4,70	
13	enzymat. Autom.	1080	1,00	0,02	0,04	
14	enzymat. Autom.	1078	-1,00	-0,02	-0,04	
16	enzymat. Autom.	1088	9,00	0,15	0,39	
17	HPLC	1225	146,00	2,42	6,29	
18	HPLC	1023	-56,00	-0,93	-2,41	
19	FTIR	0	-1078,67	-17,88	-46,47	(*)
26	HPLC	748	-331,00	-5,49	-14,26	(**)
29	FTIR	0	-1078,83	-17,88	-46,47	(*)
30	enzymat. Hand	1137	58,00	0,96	2,50	
35	HPLC	970	-109,00	-1,81	-4,70	
37	HPLC	913	-166,00	-2,75	-7,15	
40	HPLC	1070	-9,00	-0,15	-0,39	
44	HPLC	1105	26,00	0,43	1,12	
49	enzymat. Autom.	1126	47,00	0,78	2,02	
53	HPLC	1160	81,00	1,34	3,49	
62	enzymat. Autom.	1059	-20,00	-0,33	-0,86	
68	enzymat. Autom.	1163	84,00	1,39	3,62	
70	enzymat. Autom.	1080	1,00	0,02	0,04	
71	HPLC	1010	-69,00	-1,14	-2,97	
140	FTIR	960	-119,00	-1,97	-5,13	

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

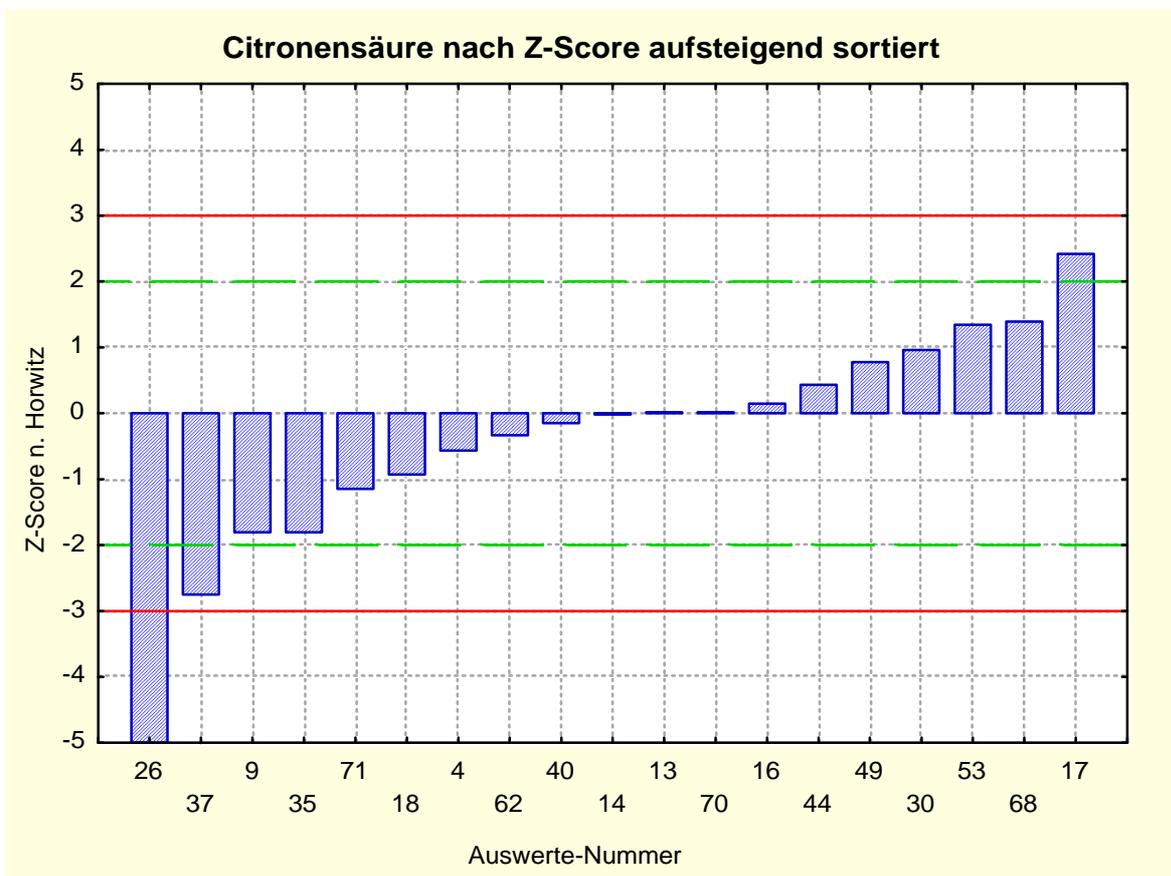
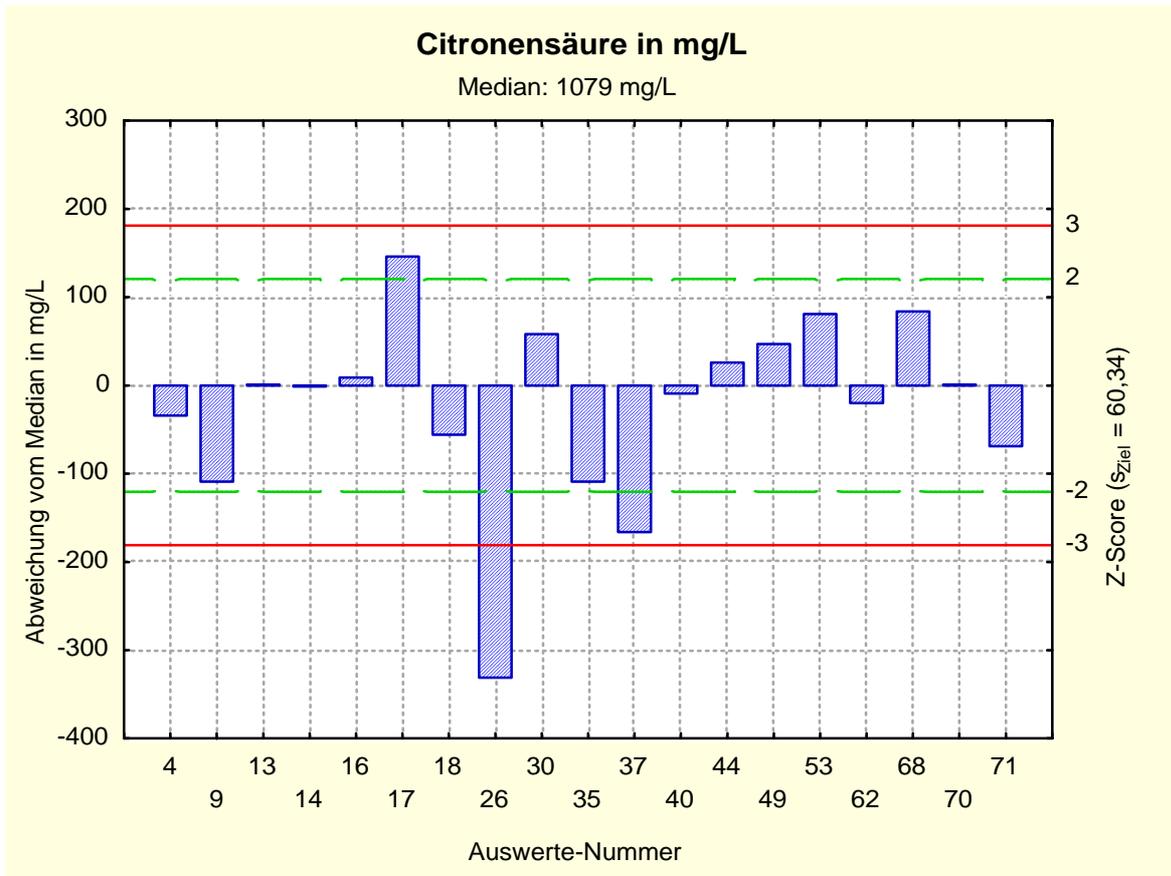
Mit (**) gekennzeichnete herkömmliche Werte wurden bei der wiederholten Berechnung mit der Zielstandardabweichung nach Horwitz nicht berücksichtigt.

5.21.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Citronensäure [mg/L] nur Enzymatik	alle Daten	ber. Daten Z _{Horwitz} > 5	ber. Daten Z _{exper} < 5
Gültige Werte	19	18	16
Minimalwert	748,0	913,0	970,0
Mittelwert	1055,26	1072,33	1072,75
Median	1078,00	1079,00	1079,00
Maximalwert	1225,0	1225,0	1163,0
Standardabweichung (s _L)	105,67	77,20	59,23
Standardfehler des Mittelwertes	24,24	18,20	14,81
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H)	60,30	60,34	60,34
Zielstandardabweichung, experimentell (s _{exp})	23,21	23,21	23,21
Horrat-Wert (s _L /s _H)	1,75	1,28	0,98
Quotient (s _L /s _{exp})	4,55	3,33	2,55

5.21.3 Methodenschlüssel

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	10	1027,23	132,75
enzymat. Autom.	enzymatisch, automatisiert	8	1086,20	33,35
enzymat. Hand	enzymatisch n. Boehringer	1	1137,00	
	herkömmliche Verfahren (nicht sinnvoll)	19	1064,70	85,99
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	4	407,63	550,07



5.22 Acetat (als Essigsäure) [g/L]

5.22.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
1	FTIR	0,883	-0,127	-2,23	
4	enzymat. autom.	1,080	0,070	1,23	
9	HPLC	0,950	-0,060	-1,05	
14	enzymat. autom.	0,996	-0,014	-0,25	
16	enzymat. autom.	0,876	-0,134	-2,35	
17	HPLC	0,985	-0,025	-0,44	
19	FTIR	0,880	-0,130	-2,28	
27	enzymat. autom.	1,010	0,000	0,00	
35	HPLC	1,300	0,290	5,08	(**)
37	HPLC	1,373	0,363	6,36	(**)
39	enzymat. autom.	1,070	0,060	1,05	
40	HPLC	1,010	0,000	0,00	
44	HPLC	1,200	0,190	3,33	
49	enzymat. autom.	0,911	-0,099	-1,74	
50	enzymat. autom.	1,160	0,150	2,63	
51	HPLC	1,050	0,040	0,70	
53	HPLC	1,020	0,010	0,18	
54	enzymat. autom.	0,990	-0,020	-0,35	
55	HPLC	1,400	0,390	6,84	(**)
58	enzymat. autom.	1,192	0,182	3,19	
62	enzymat. autom.	0,960	-0,050	-0,88	
68	enzymat. autom.	1,032	0,022	0,39	
70	enzymat. autom.	1,040	0,030	0,53	
71	HPLC	0,973	-0,037	-0,65	
140	FTIR	0,960	-0,050	-0,88	
146	FTIR	0,970	-0,040	-0,70	

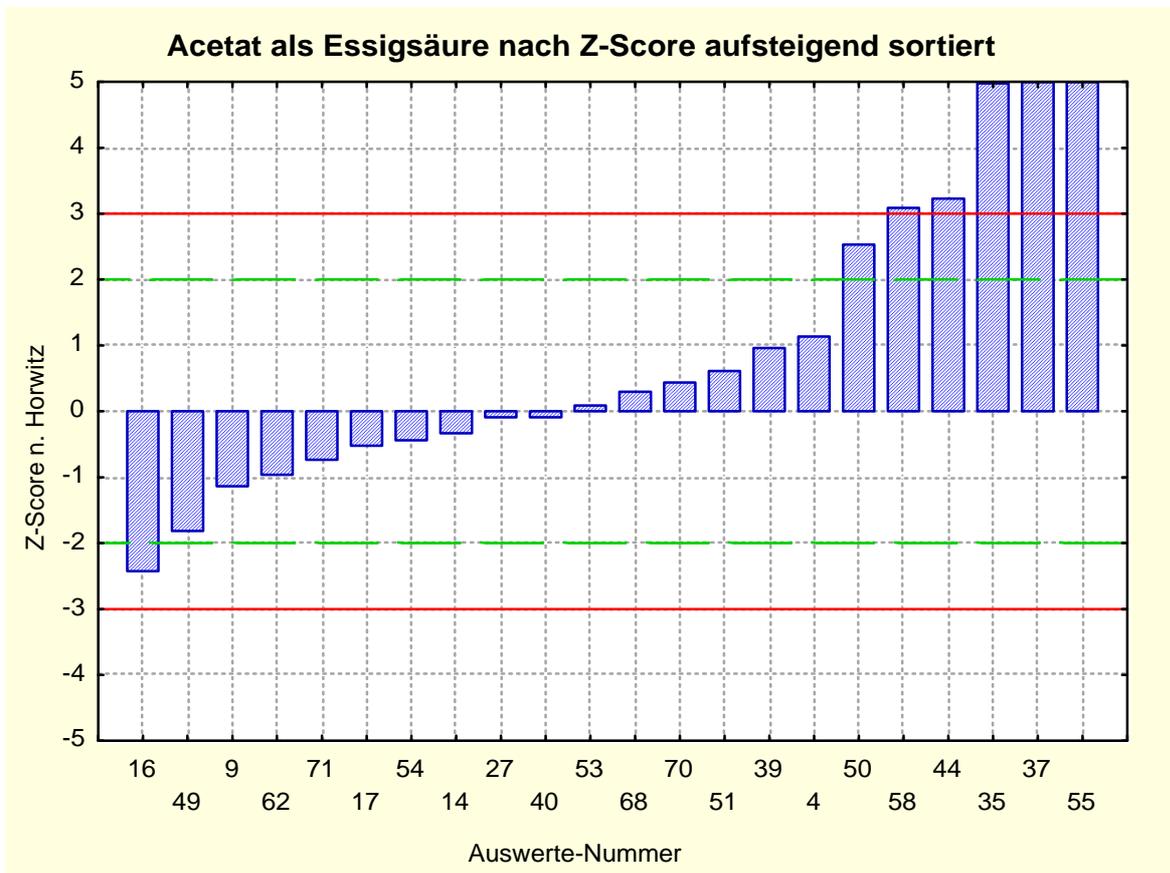
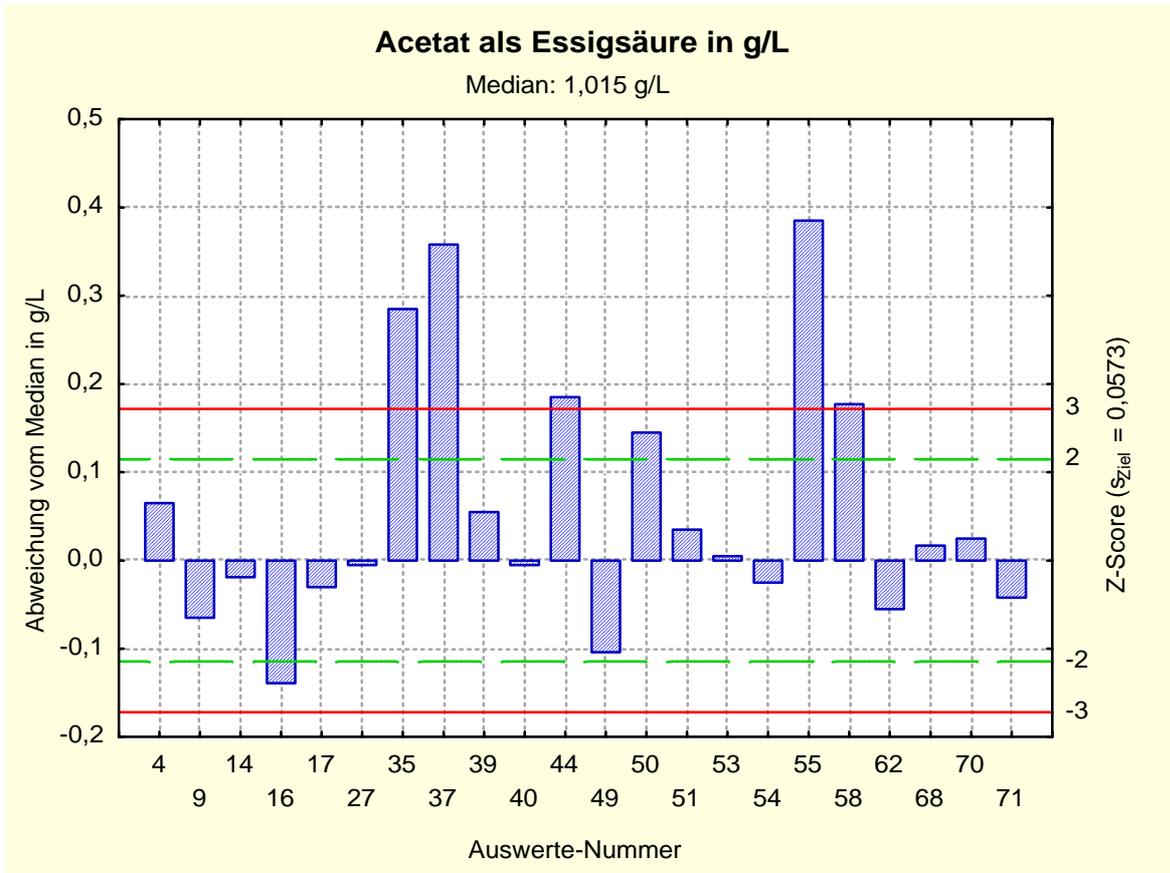
Mit (**) gekennzeichnete herkömmliche Werte blieben bei der dritten Berechnung unberücksichtigt.
Zur Begründung siehe Abschnitt 4.7.1.

5.22.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Acetat [g/L]	alle Daten	ber. Daten 1	ber. Daten 2
Gültige Werte	22	20	19
Minimalwert	0,876	0,876	0,876
Mittelwert	1,072	1,040	1,027
Median	1,026	1,015	1,010
Maximalwert	1,400	1,300	1,200
Standardabweichung (s_L)	0,142	0,104	0,086
Standardfehler des Mittelwertes	0,030	0,023	0,020
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,058	0,057	0,057
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})			
Horvat-Wert (s_L/s_H)	2,46	1,82	1,52
Quotient (s_L/s_{exp})			

5.22.3 Methodenschlüssel

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC enzymat. autom.	Hochleistungsflüssigchromatographie	10	1,120	0,191
	enzymatisch, automatisiert	12	1,025	0,100
FTIR	herkömmliche Verfahren	22	1,053	0,1204
	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	4	0,923	0,055



5.23 Flüchtige Säure [g/L]

5.23.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebnis- wert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Z-Score exper.	7 Hinweis
2	Halbmikro SO2 korr.	0,946	-0,1475	-2,42		
4	Gerhardt SO2 korr.	1,147	0,0535	0,88		
5	Halbmikro SO2 unber.	1,300	0,2065	3,38		
6	Gerhardt SO2 korr.	0,753	-0,3405	-5,58		(**)
11	Halbmikro SO2 unber.	0,945	-0,1485	-2,43		
12	Gerhardt SO2 korr.	1,170	0,0765	1,25		
13	Gerhardt SO2 korr.	1,139	0,0455	0,75		
14	Halbmikro SO2 korr.	1,220	0,1265	2,07		
16	Gerhardt SO2 ausg.	1,130	0,0365	0,60		
18	Halbmikro SO2 unber.	1,140	0,0465	0,76		
20	Gerhardt SO2 korr.	1,050	-0,0435	-0,71		
21	Halbmikro SO2 unber.	1,476	0,3825	6,27		
22	Wädenswil SO2 unber.	1,100	0,0065	0,11		
23	Gerhardt SO2 korr.	1,110	0,0165	0,27		
25	Halbmikro SO2 unber.	1,320	0,2265	3,71		
26	Halbmikro SO2 unber.	1,020	-0,0735	-1,20		
29	FTIR	1,040	-0,0370	-0,61	-0,42	
30	Gerhardt SO2 korr.	1,222	0,1285	2,11		
31	Gerhardt SO2 unber.	1,200	0,1065	1,75		
32	Gerhardt SO2 ausg.	1,060	-0,0335	-0,55		
34	Halbmikro SO2 korr.	1,032	-0,0615	-1,01		
38	Gerhardt SO2 unber.	1,100	0,0065	0,11		
39	Halbmikro SO2 korr.	1,156	0,0625	1,02		
42	Halbmikro SO2 korr.	0,919	-0,1743	-2,86		
43	Gerhardt SO2 unber.	1,330	0,2365	3,88		
45	Gerhardt SO2 ausg.	1,750	0,6565	10,76		(*)
46	Büchi unber.	1,150	0,0565	0,93		
48	Halbmikro SO2 korr.	1,070	-0,0235	-0,39		
49	Gerhardt SO2 korr.	1,050	-0,0435	-0,71		
50	Gerhardt SO2 korr.	1,140	0,0465	0,76		
51	Halbmikro SO2 unber.	1,150	0,0565	0,93		
52	Gerhardt SO2 korr.	1,110	0,0165	0,27		
53	Gerhardt SO2 korr.	1,120	0,0265	0,43		
55	Gerhardt SO2 korr.	1,064	-0,0295	-0,48		
56	Gerhardt SO2 korr.	1,046	-0,0475	-0,78		
59	Halbmikro SO2 unber.	1,530	0,4365	7,15		
62	Gerhardt SO2 korr.	1,058	-0,0355	-0,58		
63	Gerhardt SO2 korr.	1,074	-0,0195	-0,32		
65	Wädenswil SO2 unber.	1,120	0,0265	0,43		
66	Gerhardt SO2 korr.	1,260	0,1665	2,73		
68	Rentschler, mod.	1,178	0,0845	1,38		
70	Gerhardt SO2 korr.	1,060	-0,0335	-0,55		
71	Halbmikro SO2 korr.	1,077	-0,0165	-0,27		
102	FTIR	0,840	-0,2370	-3,93	-2,66	
110	FTIR	1,080	0,0030	0,05	0,03	
111	FTIR	0,990	-0,0870	-1,44	-0,98	
116	FTIR	1,020	-0,0570	-0,95	-0,64	
129	FTIR	0,880	-0,1970	-3,27	-2,21	
131	FTIR	1,380	0,3030	5,03	3,40	
132	FTIR	0,930	-0,1470	-2,44	-1,65	
137	FTIR	0,500	-0,5770	-9,58	-6,48	
139	FTIR	1,130	0,0530	0,88	0,59	
142	FTIR	1,010	-0,0670	-1,11	-0,75	
146	FTIR	1,110	0,0330	0,55	0,37	
155	FTIR	1,200	0,1230	2,04	1,38	
165	FTIR	1,180	0,1030	1,71	1,16	
167	FTIR	0,960	-0,1170	-1,94	-1,31	
168	FTIR	0,410	-0,6670	-7,49	-7,49	
170	FTIR	1,050	-0,0270	-0,45	-0,30	
171	FTIR	1,110	0,0330	0,55	0,37	

Mit (*) gekennzeichnete Wert weicht um mehr als 50 % vom Median ab und blieb unberücksichtigt.

Mit (**) gekennzeichnete Wert blieb bei der wiederholten Berechnung unberücksichtigt.

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2013

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

5.23.2 Zusätzliche Angaben zur Untersuchung

1 Auswerte-Nr.	2 Wiederfindung	3 SO ₂ -Korrekturbetrag	4 Destillatblindwert
	%	g/L	g/L
2		0,146	
4	99	0,143	0,012
5			
6		0,143	
11	92,2		0,020
12		0,154	0,200
13	96,2	0,173	0,012
14		0,113	
16			0,100
18	95		0,030
20			
21			
22			
23	104	0,144	0,048
25			
26			
29			
30		0,143	0,700
31	98,3		0,090
32			
34	89,6	0,065	0,040
38			
39	98		0,300
41			
42	99	0,126	0,019
43			
45			0,018
46			0,126
48		0,112	
49	102,5	0,144	0,090
50	100	0,218	0,091
51	98		
52	95	0,140	0,2 ml
53	>95	0,148	0,080
55	95	0,206	0,200
56	93	0,070	
59			
62	0,98	0,227	0,052
63		0,153	
65			
66	95	0,030	0,005
68	99,7	0,144	
70	99,2	0,216	0,048
71	100,5	0,117	0,121

Legende zu den Tabellen auf Seite 87 und 88:

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

Grundlage der Bewertung sind die daher Ergebnisse, bei denen der SO₂-Einfluss korrigiert wurde. Die Z-Score wurden mit der Zielstandardabweichung nach Horwitz berechnet.

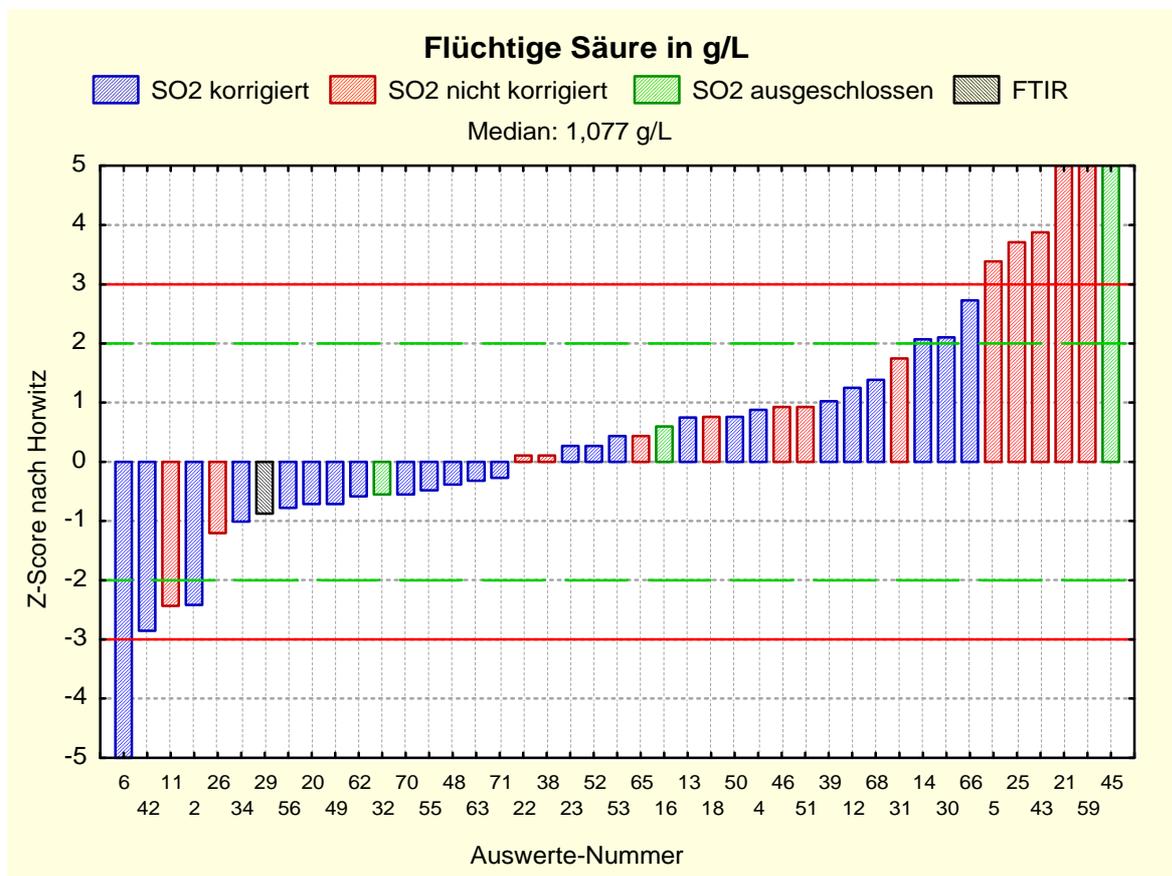
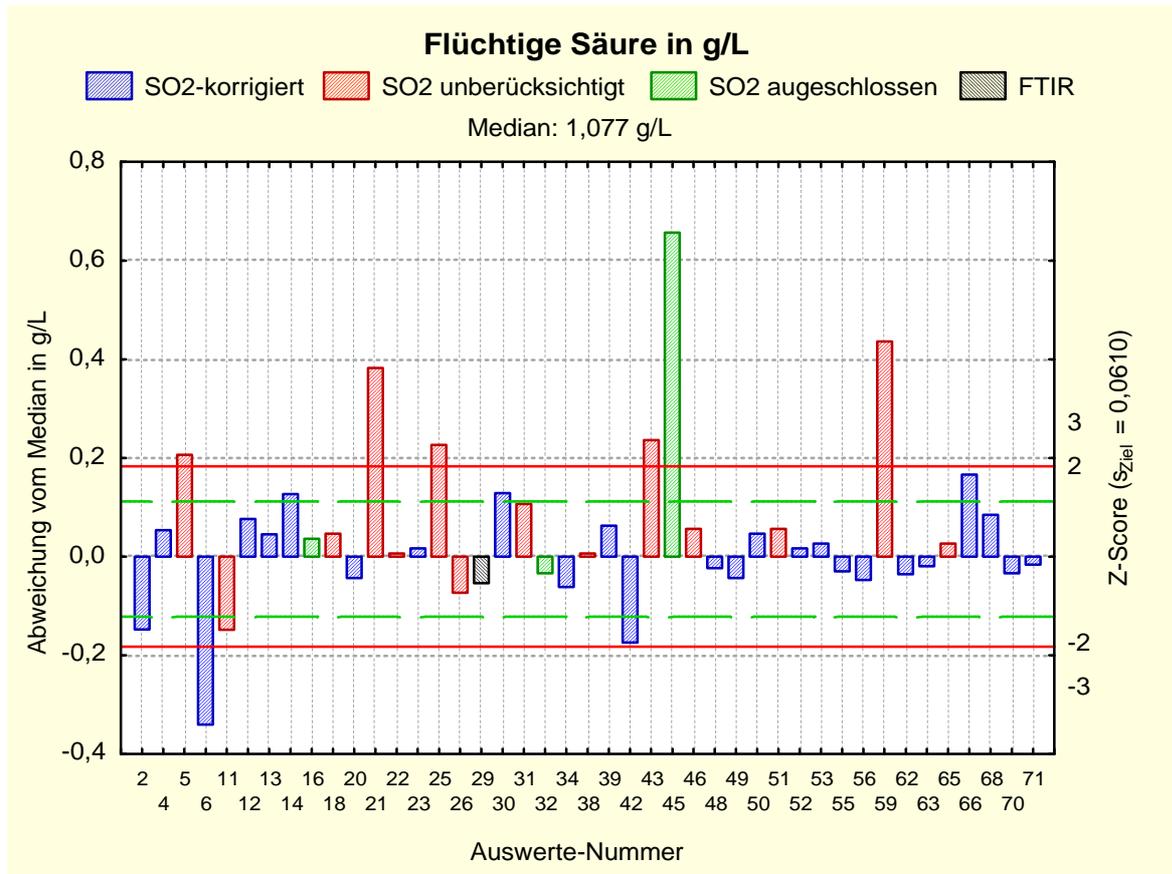
SO₂-Korrekturbetrag und Destillationsblindwert in g/L sollten als Essigsäure berechnet werden. Dies wurde bei den **rot markierten** Destillationsblindwerten dem Augenschein nach nicht beachtet.

5.23.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Flüchtige Säure [g/L] SO ₂ -Einfluss korrigiert oder ausgeschlossen	alle Daten	ber. Daten S _{Horwitz}	ber. Daten S _{exp}
Gültige Werte	27	26	22
Minimalwert	0,753	0,919	0,946
Mittelwert	1,0875	1,1003	1,0903
Median	1,0770	1,0935	1,0755
Maximalwert	1,260	1,260	1,178
Standardabweichung (s _L)	0,102	0,078	0,055
Standardfehler des Mittelwertes	0,020	0,015	0,012
Zielstandardabweichung nach Horwitz (S _H)	0,060	0,061	0,060
Zielstandardabweichung, experimentell (S _{exp} herk.)	0,029	0,029	0,029
Zielstandardabweichung, experimentell (S _{exp} FTIR)	0,089	0,089	0,089
Horrat-Wert (s _L /S _H)	1,69	1,28	0,91
Quotient (s _L /S _{exp} herk.)	3,56	2,69	1,92
Quotient (s _L /S _{exp} FTIR)	1,14	0,88	0,62

5.23.4 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Halbmikro SO ₂ unber.	Halbmikrodestillation n. AVV, SO ₂ -Einfluss nicht berücksichtigt	8	1,235	0,236
Halbmikro SO ₂ korr.	Halbmikrodestillation n. AVV, SO ₂ -Einfluss korrigiert	7	1,060	0,121
Wädenswil SO ₂ unber.	Verfahren n. Rentschler(Wädenswil), SO ₂ -Einfluss nicht berücksichtigt	2	1,110	0,016
Gerhardt SO ₂ unber.	Destillationsapparat Gerhardt, SO ₂ -Einfl. unberücksichtigt	3	1,210	0,131
Gerhardt SO ₂ ausg.	Destillationsapparat Gerhardt, SO ₂ -Einfluss ausgeschlossen	3	1,300	0,404
Gerhardt SO ₂ korr.	Destillationsapparat Gerhardt, SO ₂ -Einfluss korrigiert	17	1,103	0,066
Rentschler SO ₂ korr.	Verfahren n. Rentschler, modifiziert n. Dr. Nilles; SO ₂ korr.; Bestimmung im Destillat	1	1,178	
Büchi SO ₂ unber.	Destillationsapparat Büchi, SO ₂ -Einfluss unberücksichtigt	1	1,150	
	herkömmliche Verfahren, SO ₂ -korrigiert/ausgeschl.	28	1,102	0,084
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	17	1,033	0,139



5.24 Testlösung 11: Acetat (als Essigsäure) [g/L]

5.24.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Hinweis
9	HPLC	1,294	0,049	0,72	
16	enzymat. autom.	1,272	0,027	0,40	
35	HPLC	1,280	0,035	0,51	
37	HPLC	1,186	-0,059	-0,87	
39	enzymat. autom.	1,250	0,005	0,07	
44	HPLC	1,065	-0,180	-2,64	
50	enzymat. autom.	1,410	0,165	2,42	
51	HPLC	1,160	-0,085	-1,25	
53	HPLC	1,100	-0,145	-2,13	
58	enzymat. autom.	1,132	-0,113	-1,66	
61	enzymat. autom.	1,130	-0,115	-1,69	
68	enzymat. autom.	1,470	0,225	3,30	
70	enzymat. autom.	1,440	0,195	2,86	
71	HPLC	1,240	-0,005	-0,07	

5.24.2 Deskriptive Ergebnisse

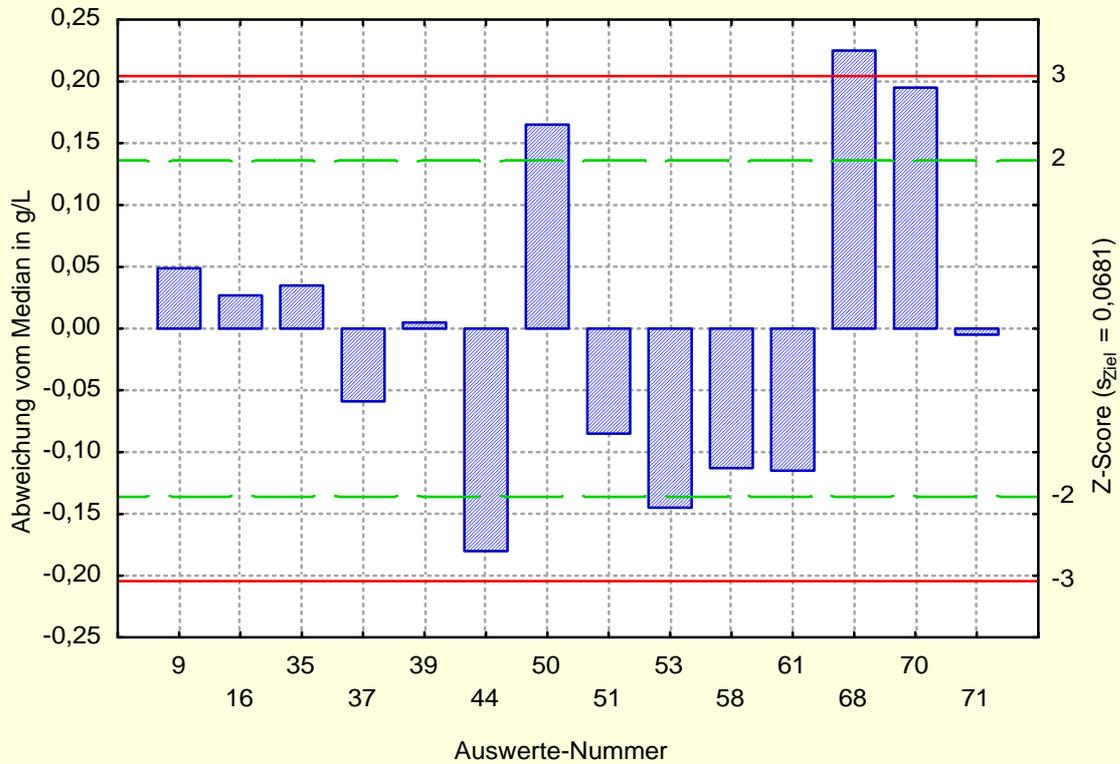
Ergebnisse für Acetat [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	14
Minimalwert	1,065
Mittelwert	1,245
Median	1,245
Maximalwert	1,470
Standardabweichung (s_L)	0,127
Standardfehler des Mittelwertes	0,034
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,068
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,87
Quotient (s_L/s_{exp})	

5.24.3 Methodenschlüssel

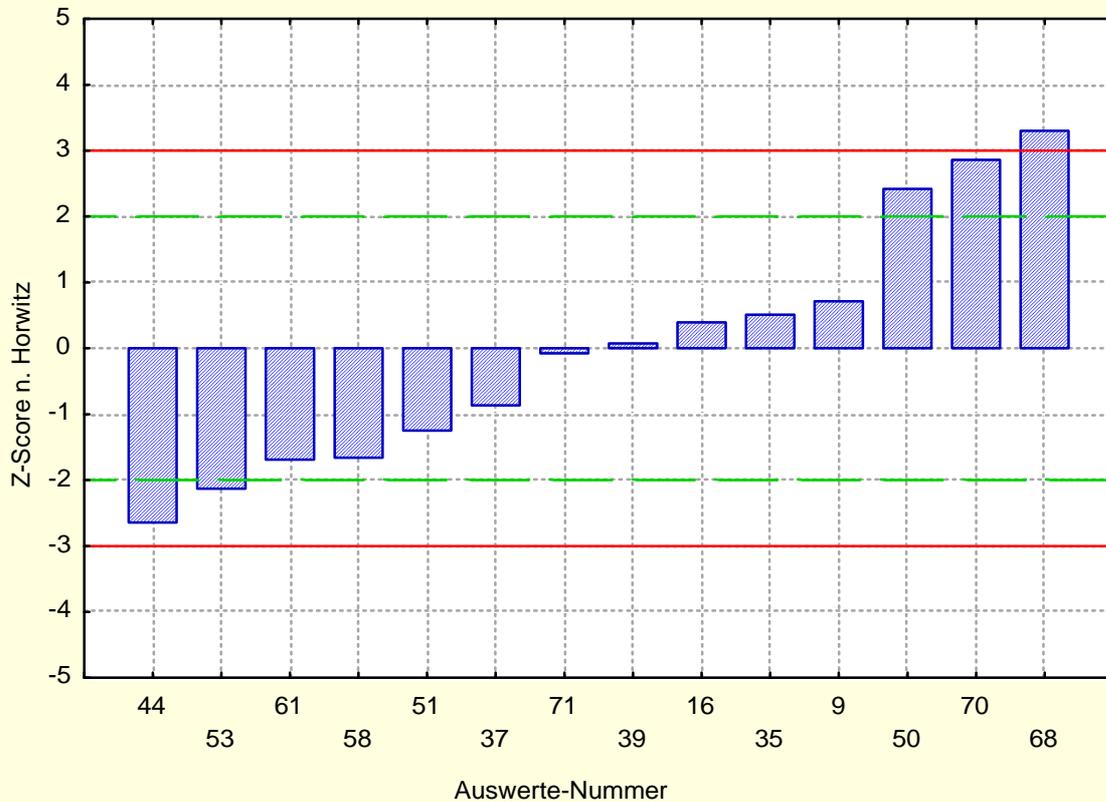
Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie	7	1,189	0,0993
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	7	1,301	0,1610
	alle Verfahren	14	1,244	0,1424

Testlösung 11: Acetat als Essigsäure in g/L

Median: 1,245 g/L



Testlösung 11: Acetat als Essigsäure nach Z-Score aufsteigend sortiert



5.25 Testlösung 11: Flüchtige Säure [g/L]

5.25.1 Laborergebnisse

1 Auswerte-Nr.	2 Verfahren	3 Ergebniswert	4 Abweichung	5 Z-Score Horwitz	6 Wiederfindung berech.	7 Wiederfindung mitgeteilt
2	Halbmikro (kein SO ₂)	1,368	0,168	2,54	114,0%	
4	Gerhardt (kein SO ₂)	1,240	0,04	0,61	103,3%	99,0
5	Halbmikro (kein SO ₂)	1,220	0,02	0,30	101,7%	
6	Gerhardt (kein SO ₂)	0,870	-0,33	-5,00(**)	72,5%	
11	Halbmikro (kein SO ₂)	1,055	-0,145	-2,20	87,9%	92,2
12	Gerhardt (kein SO ₂)	1,308	0,108	1,64	109,0%	
13	Gerhardt (kein SO ₂)	1,182	-0,018	-0,27	98,5%	96,2
14	Halbmikro (kein SO ₂)	1,290	0,09	1,36	107,5%	
15	Rentschler, mod.	1,400	0,2	3,03	116,7%	
16	Halbmikro (kein SO ₂)	1,350	0,15	2,27	112,5%	
18	Halbmikro (kein SO ₂)	1,166	-0,034	-0,51	97,2%	95,0
19	FTIR	0,770	-0,43	-6,51	64,2%	
20	Gerhardt (kein SO ₂)	1,145	-0,0555	-0,84	95,4%	
22	Wädenswil (kein SO ₂)	1,250	0,05	0,76	104,2%	
23	Gerhardt (kein SO ₂)	1,206	0,006	0,09	100,5%	104,0
24	Halbmikro (kein SO ₂)	1,270	0,07	1,06	105,8%	
25	Halbmikro (kein SO ₂)	1,300	0,1	1,51	108,3%	
26	Halbmikro (kein SO ₂)	1,164	-0,036	-0,55	97,0%	
28	Halbmikro (kein SO ₂)	0,900	-0,3	-4,54	75,0%	
29	Gerhardt (kein SO ₂)	1,190	-0,01	-0,15	99,2%	
30	Gerhardt (kein SO ₂)	1,236	0,036	0,55	103,0%	
31	Gerhardt (kein SO ₂)	1,150	-0,05	-0,76	95,8%	98,3
32	Gerhardt (kein SO ₂)	1,189	-0,011	-0,17	99,1%	
34	Halbmikro (kein SO ₂)	1,076	-0,124	-1,88	89,7%	89,6
38	Gerhardt (kein SO ₂)	1,206	0,006	0,09	100,5%	
39	Halbmikro (kein SO ₂)	1,284	0,084	1,27	107,0%	98,0
42	Halbmikro (kein SO ₂)	1,161	-0,039	-0,59	96,8%	99,0
43	Gerhardt (kein SO ₂)	1,310	0,11	1,67	109,2%	
45	Gerhardt (kein SO ₂)	2,740	1,54	23,32(*)	228,3%	
46	Büchi (kein SO ₂)	1,060	-0,14	-2,12	88,3%	
48	Halbmikro (kein SO ₂)	1,248	0,048	0,73	104,0%	
49	Gerhardt (kein SO ₂)	1,100	-0,1	-1,51	91,7%	102,5
50	Gerhardt (kein SO ₂)	1,240	0,04	0,61	103,3%	100,0
51	Halbmikro (kein SO ₂)	1,290	0,09	1,36	107,5%	98,0
52	Gerhardt (kein SO ₂)	1,204	0,004	0,06	100,3%	95,0
53	Gerhardt (kein SO ₂)	1,202	0,002	0,03	100,2%	>95
55	Gerhardt (kein SO ₂)	1,167	-0,033	-0,50	97,3%	95,0
56	Gerhardt (kein SO ₂)	1,085	-0,115	-1,74	90,4%	93,0
59	Halbmikro (kein SO ₂)	1,530	0,33	5,00(**)	127,5%	
62	Gerhardt (kein SO ₂)	1,170	-0,03	-0,45	97,5%	0,98
63	Gerhardt (kein SO ₂)	1,001	-0,1992	-3,02	83,4%	
64	Gerhardt (kein SO ₂)	1,110	-0,09	-1,36	92,5%	
65	Wädenswil (kein SO ₂)	1,030	-0,17	-2,57	85,8%	
66	Gerhardt (kein SO ₂)	1,180	-0,02	-0,30	98,3%	95,0
68	Rentschler, mod.	1,373	0,173	2,62	114,4%	99,7
70	Gerhardt (kein SO ₂)	1,200	0	0,00	100,0%	99,2
71	Halbmikro (kein SO ₂)	1,187	-0,013	-0,20	98,9%	100,5

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

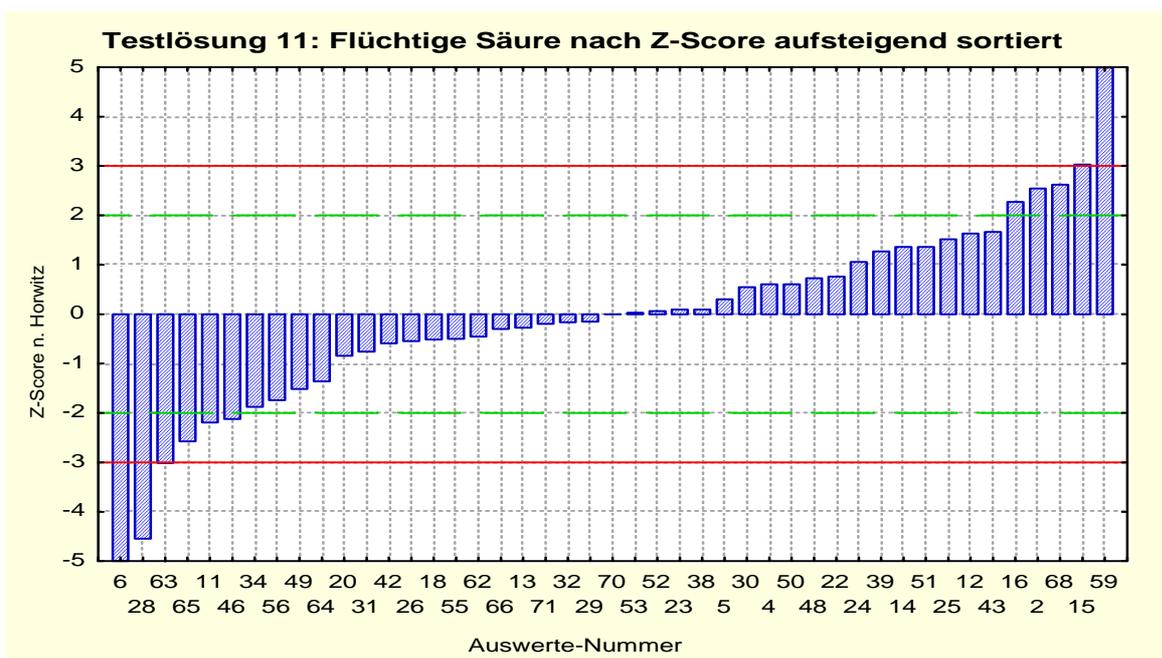
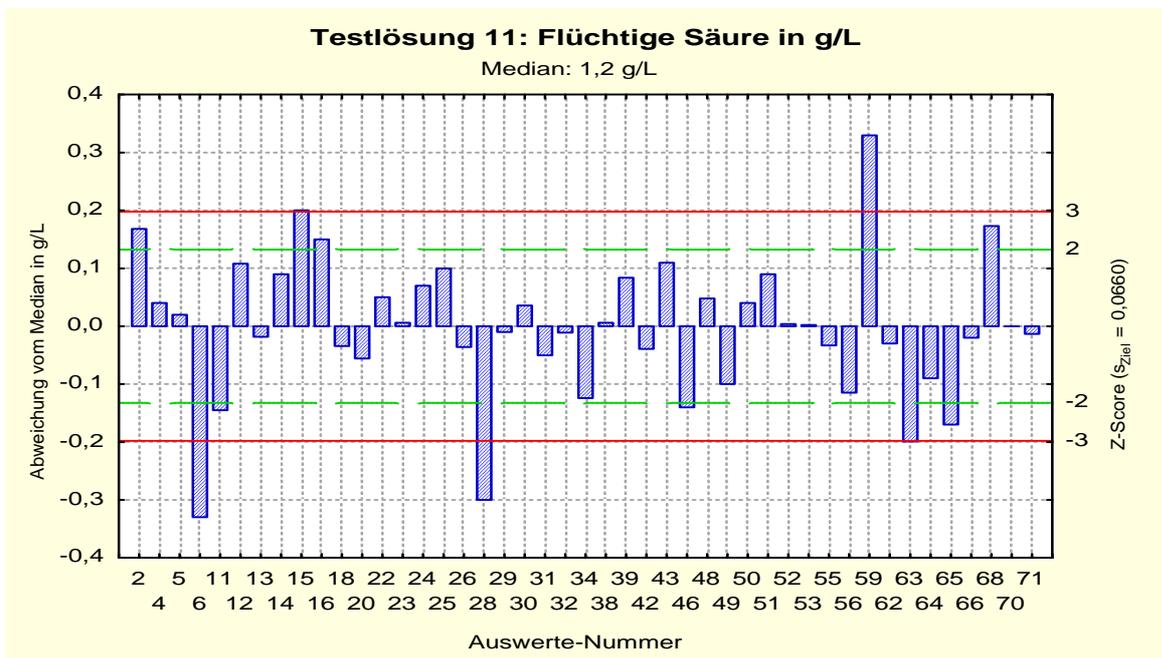
(**) Werte bleiben bei der wiederholten Berechnung unberücksichtigt

5.25.2 Methodenübersicht

Methode	Methoden-Beschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Halbmikro (kein SO ₂)	Halbmikrodestillation n. AVV	17	1,229	0,121
Wädenswil (kein SO ₂)	Verfahren n. Rentschler(Wädenswil)	2	1,140	0,176
Gerhardt (kein SO ₂)	Destillationsapparat Gerhardt	24	1,185	0,074
Rentschler mod.	Verfahren n. Rentschler,mod. Dr. Nilles	2	1,386	0,022
Büchi (kein SO ₂)	Destillationsapparat Büchi	1	1,060	
	herkömmliche Destillationsverfahren	46	1,204	0,113
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	1	0,770	

5.25.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Flüchtige Säure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	45	43
Minimalwert	0,87	0,90
Mittelwert	1,197	1,197
Median	1,200	1,200
Maximalwert	1,53	1,40
Standardabweichung (s_L)	0,123	0,104
Standardfehler des Mittelwertes	0,018	0,016
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,066	0,066
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,029	0,029
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,87	1,57
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)		



6 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

ABC-Labor	D 54486	Mülheim
Amt für Lebensmittelsicherheit und Tiergesundheit	CH 7001	Chur
Amtl. anerk. Weinlabor Porn	D 54518	Osann-Monzel
Analytisches Labor Link	D 67551	Worms-Pfeddersheim
Analytisches Labor Link	D 67256	Weisenheim/Sand
Arauner GmbH & Co. KG	D 97318	Kitzingen
Bataillard AG	CH-6023	Rothenburg
BREKO GmbH	D28217	Bremen
Chemisches Weinlabor	D 67483	Edesheim
Dienstleistungszentrum Ländl. Raum Rheinpfalz	D 67435	Neustadt/Weinstr.
E. Begerow GmbH & Co	D 55450	Langenlonsheim
Gebietswinzergenossenschaft Dt. Weintor	D 76831	Ilbesheim
Henkell & Söhnlein Sektkellerei KG	D 65187	Wiesbaden
Hochschule Geisenheim University	D 65366	Geisenheim
Höhere Bundeslehranstalt u. Bundesamt f. Weinbau	A 3400	Klosterneuburg
Institut Heidger	D 54518	Osann-Monzel
Jordan Analytik	D 97246	Eibelstadt
Kunzmann Weinkellerei -Mineralbrunnen-Fruchtsaft GmbH&Co KG	D 86453	Dasing
Les Domaines de VinsMoselle Centrallaboratoire	L 5404	Bech-Kleinmacher
Oenologie und Weinanalytik Krauß	D 55291	Saulheim
Rimuss- und Weinkellerei Rahm AG	CH-8215	Hallau
Rotkäppchen Mumm Sektkellereien GmbH&Co KG	D 65343	Eltville/Rhein
SCHERER & BÜHLER AG	CH-6045	Meggen
Schöller Wein & Analytik	D 55294	Bodenheim
Sektkellerei Schloß Wachenheim AG	D 67157	Wachenheim
SGS Institut Fresenius GmbH	D 79108	Freiburg
Tröndlin Önologie GmbH	D 79418	Schliengen
Vinolytik	CH-6423	Seewen
Wein- und Bodenlabor Dr. Nilles	D 97332	Volkach
Wein- und Bodenlabor J. Vogel	D 65366	Geisenheim
Wein- und Bodenlabor Rebholz	D 55237	Flonheim
Wein- und Bodenlabor Ruzyccki	D 55278	Hahnheim
Wein- und Sektkellerei Ostrau GmbH	D 04749	Ostrau
Wein- und Sektkellerei Zimmermann:Graeff & Müller GmbH & Co	D 56856	Zell
Weinanalytik Kost	D 55459	Aspishheim
Weinanalytik Michalsky	D 55283	Nierstein
Weinanalytik Reis	D 54340	Riol
Wein-Bodenlabor Peitz	D 55595	Wallhausen
Weinchemisches Labor Rhode	D 54340	Longuich
Weinchemisches Labor Winkler	D 76829	Landau
Weinfachlaboratorium B. Höfer GmbH	D 65375	Oestrich-Winkel
Weinkellerei Binderer St. Ursula	D 55387	Bingen
Weinlabor - Weinbautechniker Kaufmann	D 54536	Kröv
Weinlabor Beck	D 63897	Miltenberg
Weinlabor Bergmann	D 91478	Ulsenheim
Weinlabor Bohn	D 56856	Zell
Weinlabor Bollig	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Braun e.K.	D 67435	Neustadt-Mußbach
Weinlabor Briegel	D 67146	Deidesheim
Weinlabor Emmel	D 76835	Roschbach
Weinlabor Frank	D 55283	Nierstein
Weinlabor Franzen	D 56814	Bremm
Weinlabor Karls Apotheke	D77971	Kippenheim
Weinlabor Keßler	D 76829	Landau-Wollmesheim
Weinlabor Kiefer	D 67487	Maikammer
Weinlabor Klös	D 67578	Gimbsheim
Weinlabor Lex	D 54340	Klüsserath
Weinlabor Mader Inh. Th. Klein	D 97318	Kitzingen
Weinlabor Mittelhaardt	D 67098	Bad Dürkheim
Weinlabor Mündel-Börtzler	D 67487	Maikammer
Weinlabor Neumann	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinlabor Pfitzenmaier	D 76831	Birkweiler
Weinlabor Porten	D 56814	Bruttig
Weinlabor R. Meyer	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Schmitt	D 55450	Langenlonsheim
Weinlabor Topp	D 55239	Gau Odernheim
Weinlabor Wagner GmbH	D 67278	Bockenheim/Weinstr.

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2013

Weinlabor Wirtz	D 54340	Leiwen
Weinlabor Wolfgang Schreml	D 55452	Guldental
Weinlaboratorien Dr. E.M. Kleinknecht	D 55232	Alzey
Weinlaboratorien Dr. E.M. Kleinknecht	D 55543	Bad Kreuznach
WINE ANALYTICS	D 54346	Mehring
Zentrallabor Witowski	D 55232	Alzey
Zentrallabor Witowski, Zweigstelle Bechtheim	D 67595	Bechtheim