



DEUTSCHE WEINANALYTIKER E.V.

VERBAND DER AMTLICH ZUGELASSENEN WEINLABORATORIEN

Laborvergleichsuntersuchung 2022

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung	5
2.1	Untersuchungsmaterial	5
2.1.1	Herstellung des Untersuchungsgutes	5
2.1.2	Ergebnisse der Homogenitätsprüfung	5
2.1.3	Verteilung des Untersuchungsgutes	7
2.2	Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang	7
2.3	Übermittlung und Behandlung der Ergebnisse	9
3	Grundlagen für die Auswertung einer Laborvergleichsuntersuchung	9
3.1	Median – wahrer Wert	10
3.2	Standardabweichung	10
3.3	Zielstandardabweichung	11
3.3.1	Zielstandardabweichung aus der Vergleichstandardabweichung	11
3.3.2	Zielstandardabweichung nach Horwitz	11
3.3.3	Empfehlung der Arbeitsgruppe „Wein und Spirituosen“ des ALS	12
3.3.4	Auswahl der Zielstandardabweichung	12
3.4	Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Score	13
3.5	Bewertung der Laborergebnisse – berücksichtigte Untersuchungsverfahren	13
3.6	Untere Grenze des Anwendungsbereiches	14
3.7	Besonderheiten bei der Auswertung von FTIR-Ergebnissen	14
3.8	Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung	14
3.8.1	Horrat-Wert	14
3.8.2	Standardfehler – Zuverlässigkeit des Bezugswertes - Vertrauensbereich	15
4	Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung – herkömmliche Ergebnisse	16
5	Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden	19
5.1	Vorhandener Alkohol	19
5.2	Gesamtalkohol, Gesamtextrakt und Zuckerfreier Extrakt	19
5.3	Vergärbare Zucker	19
5.4	Weinsäure	19
5.5	Gesamte Äpfelsäure	20
5.6	Citronensäure	20
5.7	Acetat (als Essigsäure)	20
5.8	Flüchtige Säure	20
5.9	Schweflige Säure und Reduktone	21
5.9.1	Reduktone	22
5.9.2	Freie Schweflige Säure	22
5.9.3	Gesamte Schweflige Säure	23
5.10	Farbpunkte	23
5.11	Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	24
6	Ergebnisse zu den einzelnen Parametern	30
6.1	Darstellung der analytischen Ergebnisse	30
6.1.1	Aufbau der Laborergebnistabelle	30

6.1.2	Aufbau der Tabelle der deskriptiven Ergebnisse	30
6.1.3	Aufbau der Tabelle mit den Angaben zu den Analyseverfahren	31
6.1.4	Aufbau der Graphiken	31
6.2	Relative Dichte 20 °C/20 °C	32
6.2.1	Laborergebnisse	32
6.2.2	Deskriptive Ergebnisse	33
6.2.3	Angaben zu den Analyseverfahren	33
6.3	Gesamtalkohol [g/L]	35
6.3.1	Laborergebnisse	35
6.3.2	Deskriptive Ergebnisse	36
6.3.3	Angaben zu den Analyseverfahren	36
6.4	Vorhandener Alkohol [g/L]	38
6.4.1	Laborergebnisse	38
6.4.2	Deskriptive Ergebnisse	39
6.4.3	Angaben zu den Analyseverfahren	40
6.5	Gesamtextrakt [g/L]	41
6.5.1	Laborergebnisse	41
6.5.2	Deskriptive Ergebnisse	42
6.5.3	Angaben zu den Analyseverfahren	42
6.6	Zuckerfreier Extrakt [g/L]	44
6.6.1	Laborergebnisse	44
6.6.2	Deskriptive Ergebnisse	45
6.6.3	Angaben zu den Analyseverfahren	45
6.7	Vergärbare Zucker [g/L]	47
6.7.1	Laborergebnisse	47
6.7.2	Deskriptive Ergebnisse	48
6.7.3	Angaben zu den Analyseverfahren	49
6.8	Glucose [g/L]	50
6.8.1	Laborergebnisse	50
6.8.2	Deskriptive Ergebnisse	51
6.8.3	Angaben zu den Analyseverfahren	51
6.9	Fructose [g/L]	53
6.9.1	Laborergebnisse	53
6.9.2	Deskriptive Ergebnisse	54
6.9.3	Angaben zu den Analyseverfahren	54
6.10	Glycerin [g/L]	56
6.10.1	Laborergebnisse	56
6.10.2	Deskriptive Ergebnisse	56
6.10.1	Angaben zu den Analyseverfahren	57
6.11	pH-Wert	58
6.11.1	Laborergebnisse	58
6.11.2	Deskriptive Ergebnisse	59
6.11.3	Angaben zu den Analyseverfahren	59
6.12	Gesamtsäure [g/L]	61
6.12.1	Laborergebnisse	61
6.12.2	Deskriptive Ergebnisse	62
6.12.3	Angaben zu den Analyseverfahren	63
6.13	Weinsäure [g/L]	64
6.13.1	Laborergebnisse	64
6.13.2	Deskriptive Ergebnisse	65
6.13.3	Angaben zu den Analyseverfahren	65
6.14	Gesamte Äpfelsäure [g/L]	67
6.14.1	Laborergebnisse	67

6.14.2	Angaben zu den Analyseverfahren	67
6.14.3	Deskriptive Ergebnisse	68
6.15	L-Äpfelsäure [g/L]	69
6.15.1	Laborergebnisse	69
6.15.2	Deskriptive Ergebnisse	69
6.15.3	Angaben zu den Analyseverfahren	69
6.16	Gesamte Milchsäure [g/L]	71
6.16.1	Laborergebnisse	71
6.16.2	Angaben zu den Analyseverfahren	71
6.16.3	Deskriptive Ergebnisse	72
6.17	L-Milchsäure [g/L]	73
6.17.1	Laborergebnisse	73
6.17.2	Deskriptive Ergebnisse	73
6.17.3	Angaben zu den Analyseverfahren	73
6.18	Citronensäure [mg/L]	75
6.18.1	Laborergebnisse	75
6.19	Acetat (als Essigsäure) [g/L]	76
6.19.1	Laborergebnisse	76
6.19.2	Deskriptive Ergebnisse	76
6.19.3	Angaben zu den Analyseverfahren	76
6.20	Flüchtige Säure [g/L]	78
6.20.1	Laborergebnisse	78
6.20.2	Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren	79
6.20.3	Deskriptive Ergebnisse	79
6.20.4	Angaben zu den Analyseverfahren	80
6.21	Reduktone [mg/L]	81
6.21.1	Laborergebnisse	81
6.21.2	Deskriptive Ergebnisse	82
6.21.3	Angaben zu den Analyseverfahren	82
6.22	Freie Schweflige Säure [mg/L]	84
6.22.1	Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss	84
6.22.2	Laborergebnisse: jodometrische Verfahren	84
6.22.3	Deskriptive Ergebnisse	85
6.22.4	Angaben zu den Analyseverfahren	85
6.23	Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	88
6.23.1	Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss	88
6.23.2	Laborergebnisse: jodometrische Verfahren	89
6.23.3	Angaben zu den Analyseverfahren	89
6.23.4	Deskriptive Ergebnisse	90
6.24	Extinktion pro cm bei 420 nm	92
6.24.1	Laborergebnisse	92
6.24.2	Deskriptive Ergebnisse	92
6.24.3	Methodenübersicht	92
6.25	Extinktion pro cm bei 520 nm	94
6.25.1	Laborergebnisse	94
6.25.2	Deskriptive Ergebnisse	94
6.25.3	Methodenübersicht	94
6.26	Extinktion pro cm bei 620 nm	96
6.26.1	Laborergebnisse	96
6.26.2	Deskriptive Ergebnisse	96
6.26.3	Methodenübersicht	96
7	Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer	98

1 Einleitung

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

Der vorliegende Bericht beschreibt die Durchführung und die Ergebnisse der Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker, für die ein Untersuchungszeitraum zwischen dem 24. Oktober und dem 30. November 2022 festgelegt war. Dieser Termin berücksichtigt einerseits die Empfehlung des Beirates des Verbandes, einen optimalen zeitlichen Abstand von etwa sechs Monaten zu der Laborvergleichsuntersuchung der Landwirtschaftskammer Rheinland-Pfalz zu wählen und zum anderen den frühen Zeitpunkt der Lese sowie die damit verbundene Arbeitssituation bei einem großen Anteil der Laboratorien. Im Folgenden wird über die Ergebnisse berichtet.

2 Durchführung der Laborvergleichsuntersuchung

Die Durchführung und die Auswertung der Laborvergleichsuntersuchung 2022 erfolgte nach „The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories: Pure & Applied Chemistry 78, 145-196 (2006)“ unter Berücksichtigung der wesentlichen Elemente von ISO 17043:2010 und ISO 13528:2015.

2.1 Untersuchungsmaterial

2.1.1 Herstellung des Untersuchungsgutes

Für die Herstellung des Probenmaterials (Prüfgut) wurden zwei Rotweine der Rebsorten Dornfelder (81 %) und Regent (19 %) verschnitten, mit Süßreserve versetzt und geschwefelt. Die Abfüllung erfolgte in 0,33 L-Braunglas-Bierflaschen mit Kronkorkverschluss. Das Prüfgut wurde in Zusammenarbeit mit der "Durchführung von Laborvergleichsuntersuchungen GbR, Ute und Ralf Lippold, Herbolzheim" auch in den Laborvergleichsuntersuchungen "Analytik von Wein (2022) Standardparameter" und „Analytik von Wein (2022) Anthocyane" eingesetzt.

2.1.2 Ergebnisse der Homogenitätsprüfung

Insgesamt wurden 515 0,33 L-Flaschen des Prüfgutes gefüllt. Zur Prüfung der Homogenität wurde während der Füllung die erste und die letzte Flasche sowie jede neunzehnte Flasche als Probe entnommen und fortlaufend nummeriert. Insgesamt wurden 29 Proben gezogen, aus denen die erste und die letzte und zehn zufällig für die Homogenitätsprüfung ausgewählt

wurden. An diesen Proben wurden die verschiedenen Parameter in Doppelbestimmungen unter Wiederholbedingungen bei jeweils eigener Zufallsfolge bestimmt. Mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) wurden Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, Gesamtsäure, pH-Wert, Glycerin, Glucose, Fructose, Gesamtzucker, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure und Flüchtige Säure ermittelt. Außerdem wurden durch elektronische Densitometrie (Biegeschwinger) die Relative Dichte, mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIR) der Vorhandene Alkohol sowie photometrisch (Pararosanilinmethode) Freie und Gesamte Schweflige Säure bestimmt.

Die Auswertung der Messungen erfolgte unter graphischer Prüfung auf Anomalitäten, Korrelationen der Messergebnisse zur Messfolge und Probenfolge, Varianzanalyse und Prüfung auf ausreichende Homogenität nach Fearn und Thompson (A New Test for Sufficient Homogeneity, Analyst 126 (2001), 1414-1417). Wie häufig zu beobachten, weichen einzelne Messwerte in der graphischen Darstellung auffällig von den übrigen Messergebnissen ab, ohne dass es sich tatsächlich um Ausreißer handelt. Über die Eignung des Prüfgutes entscheiden die Ergebnisse der Varianzanalyse. Für die Aussagekraft der Varianzanalyse, insbesondere eines nicht signifikanten Testergebnisses, ist der Quotient s_r/s_z aus der Wiederholstandardabweichung (s_r) und der Zielstandardabweichung (s_z) wesentlich. Er soll den Betrag 0,5 nicht überschreiten, weil anderenfalls eine Inhomogenität unentdeckt bleiben kann. Diese Bedingung ist für die Ergebnisse des Parameters Vorhandener Alkohol (NIR) und der FTIR-Parameter Relative Dichte, Vorhandener Alkohol, pH-Wert, Glycerin, Fructose, Gesamtzucker, Milchsäure und Flüchtige Säure erfüllt. Nur für den Parameter Glucose liegt der Quotient s_r/s_z über 0,5. Die weiteren Anforderungen werden jedoch eingehalten und damit ist auch für den Parameter Glucose eine ausreichende Homogenität nachgewiesen.

Die Varianzanalyse zeigt für die Parameter Relative Dichte (Biegeschwinger), Gesamtsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Freie und Gesamte Schweflige Säure ein signifikantes Ergebnis ($p < 0,050$), d. h. bei diesen Parametern ist die Streuung zwischen den Proben gesichert größer als die Standardabweichung des Messfehlers. In diesem Fall muss geprüft werden, ob die angezeigte Inhomogenität für die Laborvergleichsuntersuchung relevant ist. Hierzu wird die Standardabweichung der Proben (s_{Pr}) mit der Zielstandardabweichung (s_z) verglichen. Liegt der Quotient s_{Pr}/s_z unter 0,3, so ist das Material ausreichend homogen. Bei den Parametern Relative Dichte (Biegeschwinger), Gesamtsäure, Weinsäure und Freie Schweflige Säure beträgt der Quotient s_{Pr}/s_z weniger als 0,3. Der Gehalt an Äpfelsäure liegt im Bereich der Bestimmungsgrenze des FTIR-Verfahrens und dieser Parameter trägt damit nicht zur Entscheidung über die Homogenität bei.

Für den Parameter Gesamte Schweflige Säure liegt der Quotient s_{Pr}/s_z über 0,3. Es bestehen daher Zweifel an einer ausreichenden Homogenität. Letztlich entscheidend ist das Prüfkriterium nach Fearn und Thompson. Hiernach darf die Standardabweichung der Proben (s_{Pr}) den „Maximal tolerierter Wert für s_{Pr} “ nicht überschreiten. Auch dieser Wert wird bei dem Parameter Gesamte Schweflige Säure überschritten.

Bei den Parametern Freie und Gesamte Schweflige Säure weichen die Ergebnisse für die Probe 29 deutlich von den anderen Proben ab, obwohl für die Freie Schweflige Säure die genannten statistischen Anforderungen erfüllt werden. Bei der Auswertung ohne Probe 29 werden auch für den Parameter Gesamte Schweflige Säure alle Anforderungen eingehalten. Die Probe 29 wurde als letzte gefüllte Flasche direkt nach Probe 28 als Homogenitätsprobe gezogen. Probe 26 wurde nach dem gefüllten 25. Karton als Homogenitätsprobe gezogen und auch zur Homogenitätsprüfung eingesetzt. Sie zeigt unauffällige Ergebnisse. Damit konnte es maximal bei den 36 gefüllten Flaschen aus den Kartons 26 und 27 Probleme bei der Bestimmung der Schwefligen Säure geben. Deshalb wurden die Flaschen aus diesen Kartons in der Laborvergleichsuntersuchung nicht für die Bestimmung dieser Parameter eingesetzt.

Zusammenfassend führt die Homogenitätsprüfung damit zu dem Ergebnis, dass das Material hinsichtlich der geprüften und aussagekräftigen Parameter bis auf die beschriebene Einschränkung für Freie und Gesamte Schweflige Säure ausreichend homogen und somit für den Einsatz in der Laborvergleichsuntersuchung geeignet ist.

Die Ergebnisse der Varianzanalyse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Varianzanalyse

	Mittelwert	N	F	p	Standardabweichungen			Quotienten		Maximal tolerierter Wert für s_{Pr}
					Fehler (s_i)	Proben (s_{Pr})	Ziel (s_z)	s_i/s_z	s_{Pr}/s_z	
Rel. Dichte dens.	0,997334	24	5,0606	0,0047	0,000013	0,000018	0,000132	0,097	0,138	0,000054
Dichte FTIR	0,997383	24	1,8182	0,1595	0,000041	0,000026	0,000132	0,309	0,198	0,000065
Vorh. Alkohol FTIR	98,955	24	1,7801	0,1680	0,1352	0,0844	0,535	0,253	0,158	0,2485
Vorh. Alkohol NIR	99,063	24	1,2306	0,3621	0,1307	0,0444	0,535	0,244	0,083	0,2465
Gesamtzucker FTIR	11,830	24	1,8396	0,1549	0,0742	0,0481	0,364	0,204	0,132	0,1614
Glucose FTIR	5,248	24	1,0847	0,4430	0,1381	0,0284	0,185	0,746	0,154	0,1479
Fructose FTIR	6,041	24	1,5381	0,2352	0,0506	0,0262	0,207	0,244	0,127	0,0954
Glycerin FTIR	6,957	24	1,1542	0,4027	0,0277	0,0077	0,294	0,094	0,026	0,1207
pH-Wert FTIR	3,600	24	1,0000	0,4965	0,0020	0,0000	0,0476	0,043	0,000	0,0192
Gesamtsäure FTIR	4,682	24	8,1444	0,0005	0,0084	0,0159	0,107	0,079	0,149	0,0436
Weinsäure FTIR	2,041	24	3,2626	0,0267	0,0122	0,0130	0,104	0,118	0,125	0,0432
Äpfelsäure FTIR	0,310	24	3,0545	0,0337	0,0129	0,0131	0,026	0,497	0,503	0,0159
Milchsäure FTIR	1,755	24	1,4857	0,2531	0,0296	0,0146	0,091	0,325	0,160	0,0457
Flüchtige Säure FTIR	0,450	24	2,5152	0,0640	0,0035	0,0031	0,02857	0,124	0,108	0,0119
Freie SO ₂	61,908	24	2,8270	0,0439	0,8615	0,8234	5,323	0,162	0,155	2,2800
Freie SO ₂ ohne Pr. 29	62,154	22	0,9250	0,5451	0,8818		5,341	0,165		2,3214
Ges. SO ₂	164,558	24	11,609	0,0001	1,2293	2,8312	5,357	0,229	0,529	2,4325
Ges. SO ₂ ohne Pr. 29	165,278	22	3,4220	0,0277	1,2793	1,4078	5,357	0,239	0,263	2,4990

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

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

2.1.3 Verteilung des Untersuchungsgutes

Jeder Teilnehmer der Laborvergleichsuntersuchung erhielt 2 Flaschen des Prüfgutes zu je 0,33 L. Der Versand erfolgte in der Regel über einen Paketdienst. Acht Teilnehmer erhielten das Material durch Kurier. Insgesamt wurde das Untersuchungsgut 71 Laboratorien, einschließlich vier externer Teilnehmer zugestellt.

2.2 Informationen zu Probenbehandlung und Untersuchungsumfang

Die Laboratorien erhielten mit den Probenflaschen ein Begleitschreiben. Mit diesem wurden sie insbesondere auf möglicherweise von der Alltagspraxis abweichende Punkte aufmerksam gemacht. Dies betraf sowohl formale Anforderungen wie die Anzahl gültiger Ziffern oder die

Vollständigkeit erbetener Zusatzauskünfte als auch fachliche Hinweise wie den maßgeblichen Zuckerbegriff oder die zweckmäßige Vorgehensweise bei der Bestimmung schwieriger Parameter wie Flüchtige Säure. Zur jodometrischen Bestimmung der Schwefligen Säure wurde darauf hingewiesen, dass die Bestimmung der Reduktone bei einem Rotwein als Prüfgut erforderlich ist. Es wurde die Einhaltung einer Reaktionszeit von 20 Minuten zur Bindung der Freien Schwefligen Säure empfohlen. Bei der Ergebnismitteilung mussten die verwendeten Analysemethoden so angegeben werden, dass eindeutig erkennbar war, ob um den Gehalt an Reduktonen korrigiert wurde. Es wurde angekündigt, dass die Auswertung so erfolgt, wie das Labor die Ergebnisse mitgeteilt hat, auch wenn die Mitteilung fachlich nicht korrekt war. Schließlich war – vor allem als Arbeitshilfsmittel – ein Formblatt beigefügt, aus dem die sinnvoll zu bestimmenden Parameter ersichtlich waren.

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

Grundsätzlich sollten nur Ergebnisse aus dem eigenen Labor mitgeteilt werden. Es wurde aber angeboten, Ergebnisse, die in einem anderen als dem einsendenden Labor ermittelt wurden, bei Nennung des Unterauftragnehmers zu bewerten. Diese Nennung ist wichtig, um eine Beeinträchtigung der Auswertung durch mehrfache Berücksichtigung eines Labors zu vermeiden. Es wurde keine Beteiligung eines Unterauftragnehmers mitgeteilt.

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

2.3 Übermittlung und Behandlung der Ergebnisse

Als Abgabetermin wurde im Informationsschreiben der 30.11.2022 und – für den Fall, dass kein abweichender Termin vereinbart wurde - als Ausschlusstermin der 06.12.2022 genannt. Die Übermittlung der Ergebnisse erfolgte von 54 Teilnehmern termingerecht. Einige Teilnehmer hatten um Fristverlängerung gebeten, einige wurden per E-Mail oder telefonisch erinnert und erhielten eine individuelle Nachfrist. Bis zum 15.01.2023 wurden von 63 Teilnehmern Ergebnisse eingesandt. In 8 Laboren wurde die Probe aus unterschiedlichen Gründen nicht untersucht. 61 Teilnehmer teilten Ergebnisse zu Untersuchungen mit herkömmlichen Methoden mit. Von 29 Teilnehmern wurden zusätzlich Untersuchungsergebnisse mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) eingesandt. Für diese Ergebnisreihen wurde die Auswertenummer des Teilnehmers jeweils um 200 erhöht. Zwei Teilnehmer haben nur FTIR-Untersuchungsergebnisse mitgeteilt. Von einem Teilnehmer wurden auch Untersuchungsergebnisse mit der ¹H-Kernresonanzspektroskopie (¹H-NMR) gemeldet. Diesen Ergebnissen wurde die Auswertenummer 102 zugeteilt.

Zur Mitteilung der Ergebnisse machten 57 Teilnehmer von der für die eigene Ergebniseingabe und die weitere Bearbeitung vorteilhaften Exceldatei Gebrauch. Zwei Teilnehmer benutzten dazu ein freies Kalkulationsprogramm zur Eingabe der Ergebnisse, sodass sie nur mit zusätzlichem Aufwand verarbeitet werden konnten. Zwei Teilnehmer verwendeten andere Dateiformate und zwei Teilnehmer sandten die zur Verfügung gestellten Formulare per Post ein.

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

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

3 Grundlagen für die Auswertung einer Laborvergleichsuntersuchung

Jede Analytik hat das Ziel, den wahren Gehalt an einem Stoff zu ermitteln. Erfahrungsgemäß wird aber bei wiederholter Durchführung einer Analyse, auch wenn dies mit großer Sorgfalt

und fachlich korrekt geschieht, nicht immer derselbe Wert, sondern eine Schar mehr oder weniger unterschiedlicher Werte erhalten. Ein gewisses Maß an Streuung der Werte wird daher als unvermeidlich anerkannt. Folglich geht man davon aus, dass der wahre Gehalt des Stoffes im Zentrum der Werte zu finden und ein Untersuchungsergebnis umso besser ist, je näher es diesem wahren Gehalt kommt.

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

3.1 Median – wahrer Wert

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

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

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

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

3.2 Standardabweichung

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

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

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

3.3 Zielstandardabweichung

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

3.3.1 Zielstandardabweichung aus der Vergleichstandardabweichung

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

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

3.3.2 Zielstandardabweichung nach Horwitz

Fehlen experimentelle, in Ringversuchen ermittelte Daten, so kann auf ein von Horwitz (Analytical Chemistry 54 (1982), S. 67A-76A) auf der Basis zahlreicher Auswertungen methodenprüfender Ringversuche entwickeltes Verfahren zur Berechnung der zwischen Ergebnissen

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

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

verschiedener Laboratorien zu erwartenden Streuung zurück gegriffen werden. Diese Berechnung erfolgt in Abhängigkeit von der Konzentration des Analyten nach der Formel:

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

mit $\%s_H$ = relative (prozentuale) Standardabweichung zwischen Laboratorien
und M = Median oder Gesamtmittelwert.

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

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

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

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

3.3.3 Empfehlung der Arbeitsgruppe „Wein und Spirituosen“ des ALS

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

3.3.4 Auswahl der Zielstandardabweichung

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

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

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

3.4 Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Score

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

$$Z = (m - M) / s_z$$

mit

Z = Wert des Z-Scores

m = Untersuchungsergebnis des Labors

M = Median der Untersuchungsergebnisse

s_z = Zielstandardabweichung.

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

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

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

3.5 Bewertung der Laborergebnisse – berücksichtigte Untersuchungsverfahren

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

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

Tabelle 2:

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

3.6 Untere Grenze des Anwendungsbereiches

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

3.7 Besonderheiten bei der Auswertung von FTIR-Ergebnissen

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

3.8 Bewertung des Gesamtergebnisses einer Laborvergleichsuntersuchung

3.8.1 Horrat-Wert

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

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

Die Horrat-Werte gelten als weitere Kriterien für die Bewertung des Gesamtergebnisses der Laborvergleichsuntersuchung. Die Quotienten aus der Standardabweichung zwischen den Laboratorien (s_L) geteilt durch die Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H) bzw. geteilt durch die experimentelle Zielstandardabweichung (s_{exp}) sollen unter der Voraussetzung der Verwendung einer geeigneten Zielstandardabweichung in der Regel unter 1,5 liegen und den Wert 2,0 nicht überschreiten, wenn die angewendeten Analyseverfahren beherrscht werden und im gegebenen Konzentrationsbereich für die Bestimmung der Parameter geeignet sind. Maßgeblich ist der Quotient, der erreicht wird, nachdem extreme Einzelergebnisse ausgeschlossen wurden. Bei Existenz einer experimentellen Zielstandardabweichung hat der mit ihr gebildete Quotient grundsätzlich Vorrang. Nur wenn keine experimentelle Zielstandardabweichung vorliegt oder diese für eine gültige Bewertung der Laborergebnisse ungeeignet ist, wird der Quotient aus der Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung nach Horwitz für die Bewertung des Gesamterfolges der Laborvergleichsuntersuchung herangezogen.

3.8.2 Standardfehler – Zuverlässigkeit des Bezugswertes - Vertrauensbereich

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

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

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

Liegt dessen auf eine Ziffer gerundeter Wert nicht über 0,3, ist nach den Aussagen der Norm ISO 13528 keine zu beachtende Auswirkung der Unsicherheit des Bezugswertes auf die Bewertung der Laborergebnisse durch die Z-Scores gegeben. Liegt der Quotient im Bereich zwischen 0,3 und 0,5, soll auf die eingeschränkte Sicherheit des Bezugswertes hingewiesen werden, während bei Werten des Quotienten über 0,5 die Unsicherheit des Bezugswertes für eine gültige Bewertung der Laborleistung zu groß ist.

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

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

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

t = Student-Faktor aus Tabelle (95 % Wahrscheinlichkeit, zweiseitige Betrachtung)

s_L = Standardabweichung zwischen den Laborergebnissen

n = Anzahl der berücksichtigten Laboratorien

4 Gesamtergebnis der Laborvergleichsuntersuchung – herkömmliche Ergebnisse

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

Laborergebnisse, die um mehr als 50 % vom Median abweichen, werden zwar mit Z-Scores bewertet aber bei den statistischen Auswertungen nicht berücksichtigt. Sofern derartige Werte auftraten, ist ihre Anzahl in der Spalte "Alle Werte" der Tabelle 3 in Klammern angegeben und in der davorstehenden Zahl nicht enthalten. Erkennbar in fehlerhaften Einheiten mitgeteilt wurde von einem Teilnehmer der Wert für Vorhandenen Alkohol (%vol statt g/L). Dieser wurde

bei der Auswertung in die Einheit g/L umgerechnet. Einzelne, um mehr als 50 % vom Median abweichende Ergebnisse traten außer bei der Gesamten Äpfelsäure, der L-Äpfelsäure, der L-Milchsäure und den Reduktonen nur bei den FTIR-Ergebnissen auf.

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

Für die Bewertung des Gesamtergebnisses der Laborvergleichsuntersuchung anhand der Daten der Tabelle ist – ggf. in der für die Bewertung maßgeblichen Auswertungsvariante – zunächst auf den Anteil der Ergebnisse zu achten, die extrem, d. h. um mehr als den fünffachen Absolutbetrag der Zielstandardabweichung vom Bezugswert, dem Median abweichen ($|z| > 5$) und daher von der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden. In der Tabelle unterscheiden sich bei Auftreten solcher Laborergebnisse die Werte in den Spalten „Alle Werte“ und „Gültige Werte“. Die für die Bewertung des Gesamterfolges der Laborvergleichsuntersuchung maßgebliche Auswertungsalternative wurde in der Regel auch für die Bewertung der Leistung der einzelnen Laboratorien verwendet. Auf der Basis der jeweils maßgeblichen Auswertungsalternative wick bei 20 von 24^b ausgewerteten Parametern, nicht mehr als ein Ergebnis um mehr als 5 Z-Score-Einheiten vom Median ab. Hierbei blieben die von vornherein von den statistischen Berechnungen ausgeschlossenen Ergebnisse unberücksichtigt. Ein Ausschluss von jeweils zwei von 16 Laborergebnissen ergab sich bei den Parametern ‚Extinktion bei 420 nm pro cm‘ und ‚Extinktion bei 620 nm pro cm‘. Drei von 30 Laborergebnissen wurden bei dem Parameter Weinsäure und drei von 16 Laboreergebnissen bei dem Parameter ‚Extinktion bei 520 nm pro cm‘ ausgeschlossen. Der höchstzulässige Anteil von 22,2 % wurde in keinem Fall überschritten.

Für die meisten der 24 Parameter lagen die Werte des Quotienten s_L/s_{exp} bzw. s_L/s_H unter 1,5 und zeigen eine insgesamt gute bis befriedigende Vergleichbarkeit der Laborergebnisse an. Für die Parameter Weinsäure, Acetat, Flüchtige Säure, Freie Schweflige Säure excl. Reduktone und Gesamt Schweflige Säure incl. Reduktone ergaben sich erhöhte Werte des Quotienten s_L/s_{exp} bzw. s_L/s_H zwischen 1,5 und 2,0. Ein Betrag des Quotienten s_L/s_{exp} von 2,0 wurde bei dem Parameter Reduktone überschritten.

Die Quotienten aus dem Standardfehler des Mittelwertes u_M und der Zielstandardabweichung s_{exp} bzw. s_H lagen bei 15 von 24 Parametern nicht über 0,3. Bei neun Parametern war der Wert für diesen Quotienten leicht bis stark erhöht. Der Höchstwert 0,5, bei dessen Überschreiten in der Regel keine ausreichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes gegeben ist, wurde nicht überschritten.

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

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

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

Parameter	Alle Werte	Gültige Werte	Minimal-Wert	Mittel-Wert	Median-Wert	Maximal-Wert	Labor-Stdabw. s_L	Labor-Stdfehler u_M	Zielstandardabweichung		Quotienten			
									n. Horwitz s_H	experim. s_{exp}	s_L/s_H	s_L/s_{exp}	u_M/s_H	u_M/s_{exp}
Relative Dichte 20 °C/20 °C	59	59	0,99720	0,99750	0,99750	0,99760	0,000072	0,000009			0,000132	0,55		0,07
Gesamtalkohol (g/L)	55	55	101,8	103,91	103,90	106,4	0,894	0,121	2,922	1,063	0,31	0,84	0,04	0,11
Vorhandener Alkohol (g/L)	24	23	96,2	98,45	98,30	100,1	0,798	0,166	2,788	0,535	0,29	1,49	0,06	0,31
Gesamtextrakt (g/L)	57	56	35,1	35,96	35,90	36,6	0,306	0,0409	1,185	0,594	0,26	0,52	0,03	0,07
Zuckerfreier Extrakt (g/L)	56	55	22,8	24,86	25,00	26,6	0,714	0,0962	0,871	1,0482	0,82	0,68	0,11	0,09
Vergärbare Zucker (g/L)	48	48	9,85	10,89	10,90	11,9	0,352	0,0508	0,430	0,339	0,82	1,04	0,12	0,15
Glucose (g/L)	41	41	4,43	5,133	5,200	5,48	0,233	0,0364	0,230	0,184	1,02	1,27	0,16	0,20
Fructose (g/L)	41	40	5,21	5,742	5,768	6,04	0,198	0,0312	0,251	0,199	0,79	0,99	0,12	0,16
Glycerin (g/L)	17	17	6,74	7,167	7,120	7,51	0,232	0,0563	0,300		0,77		0,19	
pH-Wert	53	53	3,50	3,627	3,620	3,71	0,0510	0,0070		0,0476		1,07		0,15
Gesamtsäure (g/L)	59	59	4,50	4,870	4,800	5,50	0,193	0,0251	0,214	0,143	0,90	1,35	0,12	0,18
Weinsäure (g/L)	30	27	1,73	2,037	2,000	2,48	0,184	0,0355	0,102		1,81		0,35	
Gesamte Äpfelsäure (g/L)	8 (1)	8	0,20	0,2463	0,2450	0,29	0,0332	0,0117	0,0171	0,0241	1,94	1,38	0,69	0,49
L-Äpfelsäure (g/L)	26 (2)	26	0,20	0,2440	0,2350	0,33	0,0359	0,0070	0,0165	0,0239	2,17	1,50	0,43	0,30
Gesamte Milchsäure (g/L)	15	14	1,76	2,058	2,095	2,30	0,141	0,0377	0,106		1,33		0,36	
L-Milchsäure (g/L)	28 (1)	28	1,30	1,657	1,680	1,95	0,138	0,0260	0,0879	0,0928	1,56	1,48	0,30	0,28
Acetat (g/L)	32	32	0,33	0,4136	0,4100	0,52	0,0535	0,00945	0,0265		2,02		0,36	
Flüchtige Säure (g/L), SO ₂ korr.	19	18	0,41	0,4847	0,4700	0,57	0,0492	0,0116	0,0298	0,02857	1,65	1,72	0,39	0,41
Reduktone (mg/L)	43 (7)	43	11,0	20,74	20,00	30,0	4,845	0,739	2,039		2,38		0,36	
Freie Schweflige Säure (mg/L)														
- nur Destillation + Photometrie	13	13	44,0	52,14	52,80	65,0	6,872	1,906	4,650		1,48		0,41	
Freie Schwefl. Säure incl. Red. (mg/L)	19	19	62,0	70,26	71,00	77,0	4,410	1,012	5,980		0,74		0,17	
Freie Schwefl. Säure excl. Red. (mg/L)	29	29	24,0	45,28	46,00	63,0	9,355	1,737	4,136	5,980	2,26	1,56	0,42	0,29
Gesamte Schweflige Säure (mg/L)														
- nur Destillationsverfahren	24	23	115,0	127,62	127,00	145,0	7,846	1,636	9,801	5,357	0,80	1,46	0,17	0,31
- incl. Reduktone	12	12	119,3	133,36	134,50	144,5	8,379	2,419	10,29	5,357	0,81	1,56	0,24	0,45
Extinktion bei 420 nm pro cm	16	14	2,52	2,715	2,720	2,90	0,105	0,0281		0,106		0,99		0,27
Extinktion bei 520 nm pro cm	16	13	3,67	3,839	3,800	4,12	0,144	0,0398		0,152		0,94		0,26
Extinktion bei 620 nm pro cm	16	14	0,75	0,8311	0,8174	1,00	0,0650	0,0174		0,0549		1,19		0,32

Erläuterungen zur Tabelle 3:

Alle Werte: Gesamtzahl der betrachteten Werte; in Klammern zusätzlich die Anzahl der Werte, die um mehr als 50 % vom Median abweichen und nicht berücksichtigt wurden.

Gültige Werte: verbleibende Werte nach Ausschluss der Werte, deren Z-Score größer als absolut 5 ist.

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

Labor-Stdfehler (u_M) = Standardfehler (Unsicherheit) des Mittelwertes der Laborergebnisse

Zielstdabw. nach Horwitz (s_H) = Zielstandardabweichung berechnet nach Horwitz

Zielstdabw. experim. (s_{exp}) = Zielstandardabweichung aus experimentellen Daten (z. B. OIV-Methoden)

Quotient s_L/s_H = Quotient aus Labor-Stdabw. (s_L) und der Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)

Quotient s_L/s_{exp} = Quotient aus Labor-Stdabw. (s_L) und der Zielstandardabweichung experimentell (s_{exp})

Quotient u_M/s_H = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. (u_M) und der Zielstdabw. nach Horwitz (s_H)

Quotient u_M/s_{exp} = Quotient aus dem Stdfehler des Mittelw. (u_M) und der Zielstdabw. experim. (s_{exp})

Blaue Markierungen kennzeichnen auffällige Befunde.

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

Citronensäure: Wegen des geringen Gehaltes war für diesen Parameter keine Auswertung möglich, s. Abschnitte 5.6 und 6.18.

5 Anmerkungen zu einzelnen Parametern und Methoden

5.1 Vorhandener Alkohol

Der Parameter Vorhandener Alkohol wurde nach verschiedenen Destillationsverfahren, refraktometrisch, hochleistungsflüssigkeitschromatographisch sowie mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIR) und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) im mittleren Infrarot bestimmt. Eine Berechnung der deskriptiv-statistischen Kennzahlen auf der Grundlage der Ergebnisse aller herkömmlichen Methoden führt häufig zu einem merklich erhöhten Wert des Quotienten aus Laborstandardabweichung (s_L) und experimenteller Zielstandardabweichung (s_{exp}). Da der "wahre Alkoholgehalt" in der Weinanalytik durch die Destillationsmethoden definiert ist, erfolgte die Bewertung der Laborergebnisse auf der Basis der Ergebnisse mit Destillationsverfahren, bei denen sich ein Wert des Quotienten s_L/s_{exp} von 1,49 und eine uneingeschränkte Zuverlässigkeit des Bezugswertes ergab.

5.2 Gesamtalkohol, Gesamtextrakt und Zuckerfreier Extrakt

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

5.3 Vergärbare Zucker

Auch bei dem Parameter Vergärbare Zucker sind grundsätzlich methodenbedingte Unterschiede zwischen den Ergebnissen reduktometrischer und spezifischer, der gültigen Definition des Zuckerbegriffes genügender Untersuchungsmethoden, d. h. der Ergebnisse enzymatischer und hochleistungsflüssigkeitschromatographischer Verfahren zu erwarten. Daher wurden bei der Bewertung der Laborergebnisse und damit der Laborleistung ausschließlich die Ergebnisse spezifischer Methoden zugrunde gelegt.

Wie bei Rotweinen zu erwarten, fielen die Laborergebnisse mit dem Verfahren nach Rebelein signifikant höher aus. Bei der Methode nach Rebelein handelt es sich um eine Schnellmethode, die nicht spezifisch nur den vergärbaren Zucker erfasst. Die Methode ist ohne weitere Vorkehrungen für die Bestimmung in Rotwein nicht geeignet. Es muss eine Probenvorbereitung durchgeführt werden, die die Störstoffe vor der eigentlichen Zuckerbestimmung abtrennt. Es liegt in der Verantwortung des Labors, bei der Analyse diesen systematischen Effekt zu berücksichtigen.

5.4 Weinsäure

Für den Bezugswert wurden die Untersuchungsergebnisse mittels HPLC und Photometrie berücksichtigt. Der Wert des Quotienten s_L/s_Z lag mit 1,81 über der Warnschranke von 1,5. Auch die Zuverlässigkeit des Bezugswertes war bei einem Wert des Quotienten u_M/s_Z von 0,35 leicht eingeschränkt. Die Untersuchung desselben Prüfgutes in einer weiteren

Laborvergleichsuntersuchung hat einen Medianwert von 1,97 g/L ergeben, der praktisch mit dem hier festgestellten Medianwert von 2,00 g/L übereinstimmt. Deshalb werden die hier für Weinsäure erhaltenen Z-Scores als gültig bewertet.

5.5 Gesamte Äpfelsäure

Der Gehalt an Gesamter Äpfelsäure lag im unteren Anwendungsbereich der Bestimmungsmethoden. Es wurden nur neun mit herkömmlichen Methoden ermittelte Ergebnisse über der Bestimmungsgrenze mitgeteilt, wobei ein Wert mit mehr als 50 % Abweichung vom Median bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde. Die Zuverlässigkeit des Bezugswertes ist bei einem Wert von 0,49 für den Quotienten u_M/s_{exp} eingeschränkt. Der Bezugswert wird jedoch durch die Ergebnisse zum Parameter L-Äpfelsäure gestützt. Außerdem ergab die Untersuchung desselben Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung einen Medianwert von 0,244 g/L, der praktisch mit dem hier festgestellten Medianwert von 0,245 g/L übereinstimmt. Deshalb werden die hier für die Gesamte Äpfelsäure erhaltenen Z-Scores als gültig bewertet.

5.6 Citronensäure

Der Gehalt an Citronensäure lag im unteren Anwendungsbereich der Bestimmungsmethoden. Es wurden nur fünf mit herkömmlichen Methoden ermittelte Ergebnisse über der Bestimmungsgrenze mitgeteilt, wobei ein Wert um mehr als 50 % vom Median abwich. Eine Auswertung war deshalb nicht möglich. Bei der Untersuchung desselben Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung wurden neun Ergebnisse über der Bestimmungsgrenze mitgeteilt. Die Ergebnisse wiesen eine starke Streuung auf, sie lagen im Bereich von 30 bis 85 mg/L.

5.7 Acetat (als Essigsäure)

Für diesen Parameter wurden insgesamt 32 mit herkömmlichen Verfahren ermittelte Laborergebnisse eingesandt. 27 Laborergebnisse wurden automatisiert enzymatisch bestimmt und 5 Ergebnisse mittels HPLC. Eine getrennte Bewertung der Laborergebnisse für die automatisiert enzymatischen und die Ergebnisse der anderen Verfahren wurde nicht durchgeführt, da die Anzahl der Untersuchungsergebnisse mit anderen Verfahren zu gering war. Die Bewertung der Laborergebnisse erfolgte mit den Daten der automatisierten enzymatischen Bestimmung und der HPLC-Bestimmung.

Der Wert des Quotienten s_L/s_Z lag mit 2,02 am Höchstwert von 2,0. Die Zuverlässigkeit des Bezugswertes war bei einem Wert des Quotienten u_M/s_Z von 0,36 nur leicht eingeschränkt. Die Untersuchung desselben Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat einen Medianwert von 0,390 g/L ergeben, der nur etwa 5 % von dem hier festgestellten Medianwert von 0,410 g/L abweicht. Deshalb werden die hier für Acetat erhaltenen Z-Scores als noch gültig bewertet.

5.8 Flüchtige Säure

Die Flüchtige Säure ist ein konventioneller, d. h. durch die Bestimmung unter Einhaltung der Untersuchungsbedingungen der Methode OIV-MA-AS313-2 (Methode des Typs I) definierter

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

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

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

In dem Prüfgut lag der Medianwert mit 0,47 g/L knapp über dem Mittelwert von 0,45 g/L der im methodenprüfenden OIV-Ringversuch eingesetzten Prüfgüter. Die Auswertung erfolgte mit der Vergleichsstandardabweichung des OIV-Verfahrens. Die Werte der Quotienten s_L/s_{exp} und u_M/s_{exp} waren mit 1,72 und 0,41 leicht erhöht. Die Untersuchung desselben Prüfgutes in einer weiteren Laborvergleichsuntersuchung hat einen Medianwert von 0,455 g/L ergeben, der praktisch mit dem hier festgestellten Medianwert übereinstimmt. Deshalb werden die hier für Flüchtige Säure erhaltenen Z-Scores als gültig bewertet.

5.9 Schweflige Säure und Reduktone

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

suchungen und anderen Ringversuchen bekannt, dass die Bestimmung der Reduktone eine große Streuung der Ergebnisse aufweist. Je nach dem Anteil der Reduktone am Gesamtwert, dem Vorgehen bei der Ergebnismitteilung und Berechnung der Zielstandardabweichung kann eine mangelnde Beherrschung der jodometrischen Bestimmung vorgetäuscht werden. Daher wird den Teilnehmern bei Zusendung der Proben mitgeteilt, ob der Gehalt an Reduktonen zu bestimmen ist. Die Ergebnisse der Bestimmungen der Schwefligen Säure sollten so mitgeteilt werden, dass eindeutig erkennbar war, ob um den Gehalt an Reduktonen korrigiert wurde. Allerdings ist in Anbetracht eines Reduktongehaltes von 20 mg/L die Mitteilung jodometrischer Bestimmungsergebnisse ohne Abzug der Reduktone fachlich nicht korrekt. Dennoch erfolgte bei 19 der 48 jodometrischen Bestimmungsergebnisse der Freien Schwefligen Säure und bei 12 der 26 jodometrischen Bestimmungsergebnisse der Gesamten Schwefligen Säure eine Mitteilung ohne Abzug der Reduktone. Die Bewertung aller Laborergebnisse für diese Parameter erfolgte für jeden Parameter differenziert unter Berücksichtigung fachlicher Gesichtspunkte.

5.9.1 Reduktone

Wird der Gehalt an Schwefliger Säure jodometrisch bestimmt, ist bei einem Rotwein als Prüfgut eine Bestimmung der Reduktone (berechnet als SO_2) erforderlich. Es wurde eine Reaktionszeit von 20 Minuten für die Bindung der Freien Schwefligen Säure empfohlen. Der Medianwert der Laborergebnisse lag bei 20,0 mg/L. Die Teilnehmerergebnisse zeigten eine große Streuung. Die Zielstandardabweichung stellt mit rund $\pm 2,0$ mg/L und damit etwa 10 % des Medianwertes keine zu strengen Anforderungen. Dennoch wurde der Höchstwert von 2,0 für den Quotienten s_L/s_H mit rund 2,4 deutlich überschritten. Obwohl die Zuverlässigkeit des Bezugswertes mit dem Wert des Quotienten u_M/s_H von 0,36 nur leicht eingeschränkt ist, werden die hier für die Reduktone erhaltenen Z-Scores nicht als gültig bewertet.

5.9.2 Freie Schweflige Säure

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

Mit dem Wert des Quotienten u_M/s_Z von 0,41 ist bei der Gruppe der Destillations- und photometrischen Verfahren die Zuverlässigkeit des Bezugswertes wegen der geringen Anzahl an Ergebnissen leicht eingeschränkt. Bei der Datengruppe der jodometrischen Bestimmungen mit Reduktonabzug lag der Wert des Quotienten s_L/s_Z knapp über dem Richtwert 1,5, was auch

die mangelnde Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Reduktonbestimmung widerspiegelt. Die Höchstwerte der Quotienten s_L/s_Z von 2,0 und u_M/s_Z von 0,5 wurden in keinem Fall überschritten. Für den Parameter Freie Schweflige Säure konnten für alle Bestimmungsverfahren gültige Z-Scores ermittelt werden.

Unabhängig davon war bei der jodometrischen Bestimmung der Freien Schwefligen Säure ein mitgeteiltes Ergebnis ohne Abzug der Reduktone fachlich nicht korrekt.

5.9.3 Gesamte Schweflige Säure

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

Auch bei dem Parameter Gesamte Schweflige Säure ergibt sich ein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen aus den Verfahren ohne Reduktoneinfluss bzw. unter Abzug des Reduktonwertes zu den Ergebnissen jodometrischer Bestimmungen ohne Abzug der Reduktone. Dieser signifikante Unterschied ist bei dem gegebenen Reduktongehalt zu erwarten. Die verbindliche Bewertung der Laborergebnisse für die beiden ersten Ergebnisgruppen ergibt sich durch den Bezug auf den Median und die Anwendung des Leistungskriteriums für Ergebnisse aus Destillationsverfahren. Wegen des signifikanten Unterschiedes zu den Ergebnissen dieser beiden erstgenannten Ergebnisgruppen muss eine getrennte Bewertung jodometrischer Untersuchungsergebnisse ohne Reduktonabzug erfolgen. Diese geschieht allein unter dem Aspekt der analytischen Vergleichbarkeit. Für diese mit 12 von insgesamt 60 Laborergebnissen kleine Gruppe ergibt sich ein leicht erhöhter Wert für den Quotienten s_L/s_{exp} von 1,56, bei gleichzeitig eingeschränkter Zuverlässigkeit des Bezugswertes (Quotient $u_M/s_{exp} = 0,45$). Unter Berücksichtigung dieses Umstandes werden die Z-Scores der Verfahren ohne Reduktoneinfluss bzw. unter Abzug des Reduktonwertes als gültig, die Z-Scores der jodometrischen Bestimmungen ohne Reduktonabzug als noch gültig bewertet.

Unabhängig davon war bei der jodometrischen Bestimmung der Gesamten Schwefligen Säure ein mitgeteiltes Ergebnis ohne Abzug der Reduktone fachlich nicht korrekt.

5.10 Farbpunkte

Wie im Jahr 2019 wurde auch in dieser Laborvergleichsuntersuchung die Möglichkeit zur Bestimmung der Farbcharakteristik bzw. der Farbpunkte angeboten. In der Praxis wird vor allem das Verfahren zur Bestimmung der Farbcharakteristik nach der Methode OIV-MA-AS2-07B, ein Typ IV- und damit ein gebräuchliches Verfahren angewendet, das auch in die VO (EG) Nr. 2676/90, Anhang Nr. 40 aufgenommen wurde. Hierbei erfolgt die Messung der Extinktion mit einem Photometer bei den drei Wellenlängen 420 nm, 520 nm und 620 nm unter Verwendung einer Küvette mit einer Schichtdicke, bei der sich eine Extinktion zwischen 0,3 und 0,7 ergibt. Das Messergebnis wird auf eine Schichtdicke von 1 cm umgerechnet. Hieraus werden zwei abgeleitete Werte zur Beschreibung der Farbcharakteristik berechnet.

In dieser Laborvergleichsuntersuchung wurden die Messergebnisse für eine Schichtdicke von 1 cm für die drei Wellenlängen abgefragt. Zur Bewertung der Laborergebnisse mittels Z-Scores ist neben der Ermittlung des Medians der Laborergebnisse als Leistungskriterium eine Zielstandardabweichung erforderlich. Diese soll grundsätzlich unabhängig von den vorliegenden Laborergebnissen sein. Ergebnisse eines Methoden prüfenden Ringversuchs mit Ermittlung einer Vergleichstandardabweichung, die in dieser Laborvergleichsuntersuchung bevorzugt als Leistungskriterium verwendet werden könnte, sind nicht bekannt. Die daneben hilfsweise verwendete Berechnung einer zu erwartenden Vergleichstandardabweichung nach dem Verfahren von Horwitz ist nicht möglich, da die Messgröße nicht als Konzentrationseinheit ermittelt wird. Es musste daher auch die Zielstandardabweichung aus den eingesandten Laborergebnissen ermittelt werden. Hierfür empfiehlt die Norm DIN/ISO 13528 die Berechnung einer robusten Standardabweichung nach einem in der Norm DIN/ISO 5725 beschriebenen und als 'Algorithmus A' bezeichneten Verfahren. Der Einfluss in praktisch jeder Laborvergleichsuntersuchung auftretender extrem abweichender Laborergebnisse (Ausreißer) auf den Wert der Standardabweichung wird hierbei vermindert, aber nicht ausgeschlossen. Das Berechnungsverfahren enthält einen Zuschlag für die bei chemisch-physikalischen Untersuchungsergebnissen häufig auftretenden Abweichungen von der Normalverteilung nach Gauß. Ein Verfahren zur Identifizierung von Ausreißern nach statistischen Kriterien ist der Ausreißertest nach Grubbs, der insbesondere auf die Ergebnisse in Methoden prüfenden Ringversuchen angewendet wird. Da die graphischen Darstellungen, insbesondere der Abweichungen der Laborergebnisse vom Median, bei allen drei Wellenlängen auffällig stark abweichende Laborergebnisse zeigten, wurde wie in Methoden prüfenden Ringversuchen der Test nach Grubbs gemäß Empfehlung der AOAC bei einer statistischen Sicherheit von 97,5 % zur Prüfung eingesetzt, ob die stark abweichenden Ergebnisse als Ausreißer zu charakterisieren sind. Der Test wurde wiederholt bis keine Ausreißer mehr nachweisbar waren. Für die verbleibenden Laborergebnisse wurde die robuste Standardabweichung nach dem Algorithmus A berechnet. 16 Teilnehmer haben Ergebnisse für die Farbpunkte mitgeteilt. Für alle drei Wellenlängen wurden gültige Z Scores erhalten.

5.11 Ergebnisse der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

Wie im Abschnitt 2.2 mitgeteilt, wurde Laboratorien, die das Verfahren der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie im Bereich des mittleren Infrarot anwenden, die Möglichkeit eingeräumt, einen zusätzlichen Befund mit diesem Verfahren unter Verwendung einer freigestellten Kalibrierung zu erstellen und einzusenden. Dies ermöglicht den Teilnehmern aktuell den Stand dieser Analytik zu überprüfen. Insgesamt wurden von 31 Teilnehmern FTIR-Ergebnisse eingesandt. Zum größten Teil handelte es sich um Ergebnisreihen der FTIR-Untersuchung, vereinzelt wurden auch FTIR-Ergebnisse als Bestandteil der mit herkömmlichen Verfahren erstellten Ergebnisreihen mitgeteilt, ohne eine eigenständige FTIR-Ergebnisreihe zu übermitteln. Außerdem war der Umfang der in den FTIR-Befunden mitgeteilten Parameterliste nach der Entscheidung des einzelnen Labors unterschiedlich. Daher schwankt die Gesamtzahl der FTIR-Untersuchungsergebnisse zwischen den Parametern.

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

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

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

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

Neben dem Vergleich der FTIR-Untersuchungsergebnisse mit den Ergebnissen der herkömmlichen Methoden ist der Vergleich dieser Ergebnisse untereinander von Interesse. Als experimentelle Zielstandardabweichung (s_{FTIR}) wird hierbei die Vergleichstandardabweichung des FTIR-Verfahrens verwendet. Da deren Betrag nicht von Matrixeffekten beeinflusst wird, ist sie

in der Regel deutlich kleiner als die Matrixeffekte berücksichtigende Zielstandardabweichung ($s_{\text{Ü FTIR}}$), mit der überwiegend die FTIR-Laborergebnisse beim Vergleich mit den Ergebnissen herkömmlicher Untersuchungsverfahren bewertet werden. Die Quotienten $s_{\text{L}}/s_{\text{FTIR}}$ zeigen, inwieweit die mit dieser Methode erzielbare Vergleichbarkeit von FTIR-Ergebnissen erreicht wurde. Darüber hinaus ermöglicht die Standardabweichung s_{FTIR} wegen ihres gegenüber der Standardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ geringeren Betrages die empfindlichere Erkennung von Unterschieden zwischen den Ergebnissen mit verschiedenen FTIR-Geräten und vor allem die Abschätzung der Matrixempfindlichkeit von Kalibrierungen.

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

Diese wurden, wie bereits bei der Auswertung früherer Laborvergleichsuntersuchungen und anders als bei den Ergebnissen der herkömmlichen Untersuchungsmethoden nicht unter Ausschluss stark abweichender Laborergebnisse, sondern durch ein robustes Verfahren zur Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung erhalten. Der Median aller FTIR-Messergebnisse einschließlich der Ausreißer bleibt Bezugswert. Ausreißer werden nicht ausgeschlossen, sondern ihr Einfluss auf Mittelwert und Standardabweichung vermindert.

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

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

Geht man davon aus, dass in der überwiegenden Zahl der teilnehmenden Laboratorien geeignete Kalibrierungen verwendet und somit gültige Medianwerte erhalten werden, kann jeder Teilnehmer selbst mit den Medianwerten und den experimentellen Zielstandardabweichungen (s_{FTIR}) Z-Scores für den Vergleich der FTIR-Ergebnisse untereinander nach der Formel

„Z-Score = (Messwert – Medianwert)/ s_{FTIR} “ berechnen. Diese werden daher im Abschnitt 6 in den Tabellen der Laborergebnisse für die einzelnen Parameter nicht wiedergeben und sind in den Ergebnismitteilungen für die einzelnen Laboratorien ebenfalls nicht enthalten. Die Streuung dieser Messergebnisse wird neben dem Pflegezustand der Geräte von den unterschiedlichen eingesetzten Produktkalibrierungen und den ggf. durchgeführten Slope-Interzept-Korrekturen geprägt.

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

Ein Vergleich der in dieser Laborvergleichsuntersuchung gefundenen Standardabweichungen der Laborergebnisse (Spalte "Labor-Stdabw. s_L ") in der Tabelle 4 mit den Vergleichsstandardabweichungen (Spalte "Zielstdabw. s_{FTIR} "), die in die FTIR-Methode prüfenden Ringversuchen erhalten wurden, zeigt, wie an den Daten in der Spalte "Quotient s_L/s_{FTIR} " ablesbar ist, dass der Wert 1,5 nur bei den Parametern Vorhandener Alkohol, (Gesamtextrakt), Glycerin und Weinsäure eingehalten wird. Nur bei drei der 11 bewertbaren Parameter liegt der Quotient zwischen 1,5 und dem Höchstwert von 2,0. Es wird wieder sehr deutlich, dass bei den FTIR-Untersuchungen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens nicht erreicht wurde bzw. zumindest ein Teil der eingesetzten Produktkalibrierungen in hohem Maße gegenüber den vorliegenden Matrixunterschieden empfindlich ist. Darüber hinaus ist zu beachten, dass – vor allem infolge der großen Standardabweichungen der Laborergebnisse trotz ausreichender Ergebnisanzahl – die Daten der Spalte "Quotient u_M/s_{FTIR} " nur in vier Fällen eine uneingeschränkte, in vier Fällen eine eingeschränkte und in drei Fällen eine unzureichende Zuverlässigkeit des Bezugswertes (Mittelwert/Median) anzeigen.

Tabelle 4: Deskriptiv-statistische Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen

Parameter	Alle Werte	Mittel-Wert	Median-Wert	Labor-Stdabw. SL	Zielstdabw. n. Horwitz SH	Zielstdabw. exp. FTIR SFTIR	Quotient SL/SH	Quotient SL/SFTIR	Quotient UM/SFTIR
Relative Dichte 20 °C/20 °C	28	0,99748	0,997475	0,000281		0,000146		1,92	0,36
Vorhandener Alkohol [g/L]	29	98,37	98,40	0,7097	2,7899	0,739	0,25	0,96	0,18
Gesamtextrakt [g/L]	4	36,33	36,25	0,4241	1,1945	0,415	0,36	1,02	0,51
Vergärbare Zucker [g/L]	30	11,22	11,20	1,0557	0,4404	0,354	2,40	2,98	0,54
Glucose [g/L]	28	5,359	5,350	0,4607	0,2351	0,288	1,96	1,60	0,30
Fructose [g/L]	28	5,521	5,465	0,3635	0,2394	0,222	1,52	1,64	0,31
Glycerin [g/L]	21	7,197	7,150	0,3460	0,3008	0,265	1,15	1,31	0,28
pH-Wert	30	3,599	3,580	0,0735		0,0188		3,91	0,71
Gesamtsäure [g/L]	30	4,871	4,865	0,1986	0,2169	0,0816	0,92	2,43	0,44
Weinsäure [g/L]	30	2,176	2,185	0,1869	0,1099	0,132	1,70	1,42	0,26
Gesamte Milchsäure [g/L]	29	1,708	1,700	0,2784	0,0888	0,0805	3,14	3,46	0,64
Acetat (als Essigsäure) [g/L]	4	0,412	0,400	0,0624	0,0260	0,026	2,40	2,40	1,20
Flüchtige Säure [g/L]	27	0,481	0,490	0,1024	0,0309	0,0427	3,32	2,40	0,46
Freie Schweflige Säure [mg/L]	6	51,02	49,00	10,155	4,3643	4,36	2,33	2,33	0,95
Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	6	122,98	118,50	20,032	9,2409	9,24	2,17	2,17	0,89

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

Blaue Markierungen kennzeichnen auffällige Befunde.

Rote Markierungen kennzeichnen die Überschreitung von Grenzwerten.

Alle Werte = Gesamtzahl der betrachteten Werte

Mittelwert = Robuster Mittelwert

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

Zielstdabw. n. Horwitz (s_H) = Zielstandardabweichung berechnet nach Horwitz

Zielstdabw. exp. FTIR (s_{FTIR}) = Zielstandardabweichung aus experimentellen Daten (Vergleichstandardabweichung aus der Methodvalidierung des FTIR-Verfahrens)

Quotient (s_L/s_H) = Quotient aus der Robusten Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung nach Horwitz

Quotient (s_L/s_{FTIR}) = Quotient aus der Robusten Standardabweichung zwischen den Laboratorien und der Zielstandardabweichung für die Bewertung der Ergebnisse des FTIR-Verfahrens

Quotient (u_M/s_{FTIR}) = Quotient aus dem Standardfehler des Robusten Mittelwertes und der Zielstandardabweichung für die Bewertung der Ergebnisse des FTIR-Verfahrens

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

Die absoluten Werte der Z-Scores liegen bei 13 Parametern unter 1,0. Sie zeigen damit an, dass bei diesen Parametern kein wesentlicher Matrixeffekt vorgelegen hat. Derartige Differenzen werden auch zwischen den mittleren Ergebnissen herkömmlicher Verfahren beobachtet. Sie sind nicht ungewöhnlich bzw. für die praktische Nutzung der Untersuchungsergebnisse nicht relevant. Damit eignen sich die Z-Scores der Laborergebnisse für diese Parameter zur Prüfung auf die Eignung und Pflege der eingesetzten Kalibrierung. Bei einem absoluten Z-Scorebetrag über 1,5 wird ein erheblicher Matrixeffekt für den Parameter Gesamte Milchsäure angezeigt.

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

Parameter [Einheit]	Median FTIR	Median herk. Verf.	Abweichung	ZielStdAbw	Z-Score
Relative Dichte 20 °C/20 °C	0,997475	0,99750	-0,000025	0,000190	-0,13
Vorhandener Alkohol [g/L]	98,40	98,30	0,100	0,886	0,11
Gesamtextrakt [g/L]	36,25	35,90	0,350	0,594	0,59
Vergärbare Zucker [g/L]	11,20	10,90	0,300	0,584	0,51
Glucose [g/L]	5,350	5,20	0,150	0,408	0,37
Fructose [g/L]	5,465	5,77	-0,303	0,330	-0,92
Glycerin [g/L]	7,150	7,120	0,030	0,348	0,09
pH-Wert	3,580	3,620	-0,040	0,049	-0,81
Gesamtsäure [g/L]	4,865	4,800	0,065	0,145	0,45
Weinsäure [g/L]	2,185	2,000	0,185	0,227	0,81
Gesamte Milchsäure [g/L]	1,700	2,095	-0,395	0,209	-1,89
Flüchtige Säure [g/L]	0,490	0,470	0,020	0,089	0,22
Freie Schweflige Säure [mg/L]	49,00	52,80	-3,80	4,65	-0,82
Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	118,50	127,62	-9,12	9,80	-0,93

6 Ergebnisse zu den einzelnen Parametern

6.1 Darstellung der analytischen Ergebnisse

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

Die Laborergebnistabelle enthält anonymisiert alle Angaben, die einzelne Laboratorien betreffen. Auswertenummern ohne Ergebnisse werden nicht aufgeführt, weil dies die Übersichtlichkeit des Berichtes verbessert.

6.1.1 Aufbau der Laborergebnistabelle

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

6.1.2 Aufbau der Tabelle der deskriptiven Ergebnisse

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

Titelzeile:	Ergebnisse für [den bestimmten Analyseparameter];	alle Daten;	ber. Daten
Zeile 1	Anzahl der einbezogenen Laboratorien, die diesen Parameter bearbeitet haben		
Zeile 2:	Minimum: kleinster einbezogener Ergebniswert		
Zeile 3:	Mittelwert aus allen einbezogenen Ergebniswerten		
Zeile 4:	Median aller einbezogenen Ergebniswerte		
Zeile 5:	Maximum: größter einbezogener Ergebniswert		
Zeile 6:	Laborstandardabweichung: Standardabweichung aus allen einbezogenen Ergebniswerten (s_L)		
Zeile 7:	Standardfehler des Mittelwertes der einbezogenen Ergebniswerte (u_M)		
Zeile 8:	Zielstandardabweichung: berechnet nach Horwitz (s_H)		
Zeile 9:	Zielstandardabweichung: experimentelle Vergleichstandardabweichung ($s_{exp\ herk.}$)		
Zeile 10:	Zielstandardabweichung: experimentelle Matrixeffekte berücksichtigende Standardabweichung für Ergebnisse des FTIR-Verfahrens ($s_{U\ FTIR}$)		
Zeile 11	Horrat-Wert (s_L/s_H): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 8		
Zeile 12	Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 9		
Zeile 13	Quotient ($s_L/s_{U\ FTIR}$): Quotient der Werte in Zeile 6 und Zeile 10		
Zeile 14	Quotient (u_M/s_H): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 8		
Zeile 15	Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 9		
Zeile 16	Quotient ($u_M/s_{U\ FTIR}$): Quotient der Werte in Zeile 7 und Zeile 10		

6.1.3 Aufbau der Tabelle mit den Angaben zu den Analyseverfahren

Die Tabelle mit den Angaben zu den Analyseverfahren gibt einen Überblick über die zur Bestimmung des jeweiligen Parameters eingesetzten Analyseverfahren und die Häufigkeit ihrer Anwendung mit einer orientierenden Information über eventuell verfahrensbedingte Ergebnisunterschiede und Ergebnisstreuungen. Hierzu dient eine Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung nach robusten statistischen Methoden, wodurch der Einfluss einzelner stärker abweichender Laborergebnisse vermindert wird.

- Spalte 1: Kodierung der 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

6.1.4 Aufbau der Graphiken

Zur Veranschaulichung und zum optischen Vergleich werden für jeden Parameter sowohl die Abweichungen vom Median als auch die Z-Scores dargestellt. Beide Graphiken geben einen Eindruck über die Verteilung der Analysedaten. Die Darstellungsmaßstäbe wurden so gewählt, dass die Graphiken möglichst übersichtlich sind. Sie sind für die Darstellung der Abweichungen und der Z-Scores für alle Parameter im Prinzip gleich aufgebaut. In der Regel wurden nur die vorliegenden Laborergebnisse herkömmlicher Methoden einschließlich ¹H-Kernresonanzspektroskopie dargestellt.

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

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

6.2 Relative Dichte 20 °C/20 °C**6.2.1 Laborergebnisse**

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 8.4	0,99761	0,000110	0,83	
2	LwK 8.4	0,99754	0,000040	0,30	
3	LwK 8.4	0,99750	0,000000	0,00	
4	LwK 8.4	0,99760	0,000100	0,76	
5	LwK 8.4	0,99757	0,000070	0,53	
6	LwK 8.4	0,99755	0,000050	0,38	
8	LwK 8.1	0,99750	0,000000	0,00	
10	LwK 8.4	0,99750	0,000000	0,00	
11	LwK 8.4	0,99750	0,000000	0,00	
12	LwK 8.4	0,99747	-0,000030	-0,23	
13	LwK 8.4	0,99745	-0,000050	-0,38	
14	LwK 8.4	0,99757	0,000070	0,53	
16	LwK 8.4	0,99744	-0,000060	-0,45	
17	LwK 8.4	0,99746	-0,000040	-0,30	
18	LwK 8.4	0,99750	0,000000	0,00	
19	LwK 8.4	0,99758	0,000080	0,61	
20	LwK 8.1	0,99750	0,000000	0,00	
21	LwK 8.4	0,99752	0,000020	0,15	
22	LwK 8.4	0,99749	-0,000010	-0,08	
24	LwK 8.4	0,99753	0,000030	0,23	
25	LwK 8.4	0,99760	0,000100	0,76	
26	LwK 8.4	0,99749	-0,000010	-0,08	
27	LwK 8.4	0,99762	0,000120	0,91	
28	LwK 8.1	0,99740	-0,000100	-0,76	
29	LwK 8.1	0,99749	-0,000010	-0,08	
30	LwK 8.4	0,99744	-0,000060	-0,45	
31	LwK 8.4	0,99755	0,000050	0,38	
32	LwK 8.4	0,99751	0,000010	0,08	
33	LwK 8.4	0,99754	0,000040	0,30	
34	LwK 8.4	0,99750	0,000000	0,00	
35	LwK 8.4	0,99753	0,000030	0,23	
36	LwK 8.4	0,99750	0,000000	0,00	
37	LwK 8.4	0,99758	0,000080	0,61	
38	LwK 8.4	0,99739	-0,000110	-0,83	
39	LwK 8.4	0,99748	-0,000020	-0,15	
40	LwK 8.4	0,99750	0,000000	0,00	
41	LwK 8.1	0,99740	-0,000100	-0,76	
42	LwK 8.4	0,99753	0,000030	0,23	
43	LwK 8.4	0,99755	0,000050	0,38	
44	LwK 8.4	0,99743	-0,000070	-0,53	
45	LwK 8.4	0,99750	0,000000	0,00	
46	LwK 8.4	0,99760	0,000100	0,76	
47	LwK 8.4	0,99747	-0,000030	-0,23	
48	LwK 8.4	0,99754	0,000040	0,30	
49	LwK 8.4	0,99747	-0,000030	-0,23	
50	LwK 8.4	0,99750	0,000000	0,00	
51	LwK 8.4	0,99763	0,000130	0,98	
52	LwK 8.4	0,99750	0,000000	0,00	
53	LwK 8.4	0,99747	-0,000030	-0,23	
54	LwK 8.4	0,99740	-0,000100	-0,76	
55	LwK 8.4	0,99755	0,000050	0,38	
56	LwK 8.4	0,99744	-0,000060	-0,45	
57	LwK 8.4	0,99718	-0,000320	-2,42	
58	LwK 8.4	0,99741	-0,000090	-0,68	
59	LwK 8.4	0,99753	0,000030	0,23	
60	LwK 8.4	0,99760	0,000100	0,76	
61	LwK 8.4	0,99748	-0,000020	-0,15	
62	LwK 8.4	0,99753	0,000030	0,23	
63	LwK 8.4	0,99751	0,000010	0,08	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
201	FTIR	0,99791	0,000410	2,16	
205	FTIR	0,99770	0,000200	1,05	
206	FTIR	0,99769	0,000190	1,00	
209	FTIR	0,99740	-0,000100	-0,53	
212	FTIR	0,99460	-0,002900	-15,26	(**)
213	FTIR	0,99740	-0,000100	-0,53	
214	FTIR	0,99716	-0,000340	-1,79	
215	FTIR	0,99466	-0,002840	-14,95	(**)
217	FTIR	0,99750	0,000000	0,00	
222	FTIR	0,99710	-0,000400	-2,11	
223	FTIR	0,99740	-0,000100	-0,53	
224	FTIR	0,99710	-0,000400	-2,11	
226	FTIR	0,99780	0,000300	1,58	
227	FTIR	0,99739	-0,000110	-0,58	
230	FTIR	0,99734	-0,000160	-0,84	
234	FTIR	0,99740	-0,000100	-0,53	
235	FTIR	0,99743	-0,000070	-0,37	
238	FTIR	0,99750	0,000000	0,00	
243	FTIR	0,99860	0,001100	5,79	(**)
245	FTIR	0,99745	-0,000050	-0,26	
246	FTIR	0,99760	0,000100	0,53	
250	FTIR	0,99782	0,000320	1,68	
253	FTIR	0,99750	0,000000	0,00	
254	FTIR	0,99741	-0,000090	-0,47	
258	FTIR	0,99750	0,000000	0,00	
259	FTIR	0,99760	0,000100	0,53	
260	FTIR	1,01440	0,016900	88,95	(**)
262	FTIR	0,99758	0,000080	0,42	

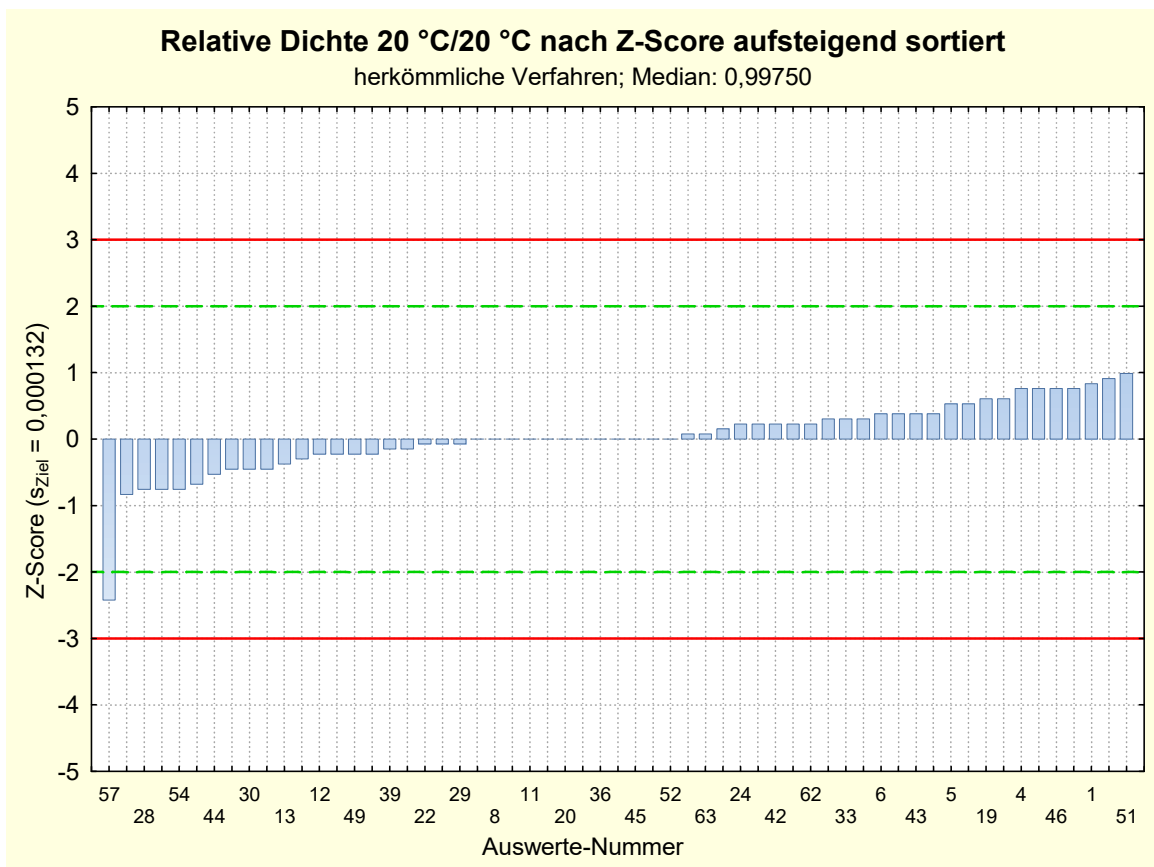
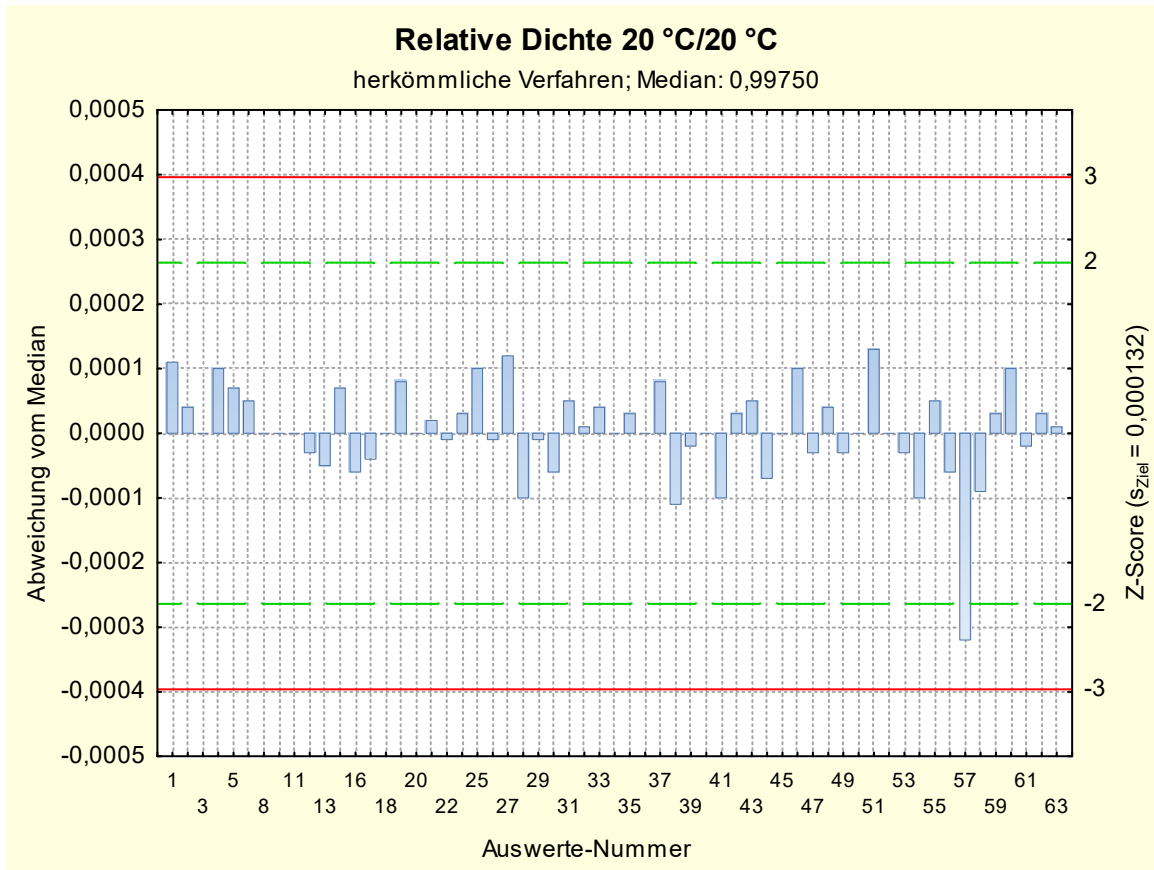
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet.
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.2.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Relative Dichte 20 °C/20 °C	alle Daten
Gültige Werte	59
Minimalwert	0,99718
Mittelwert	0,997504
Median	0,997500
Maximalwert	0,99763
Standardabweichung (s_L)	0,000072
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,000009
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,000132
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,000190
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	0,55
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,38
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,07
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,05

6.2.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufig- keit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 8.1	Pyknometrische Methode; OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2A	5	0,99746	0,000059
LwK 8.4	Biegeschwinger-Methode, OIV-MA-AS2-01A, Nr. 2b	54	0,99751	0,000059
	herkömmliche Verfahren	59	0,99751	0,000063
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	0,99750	0,000091



6.3 Gesamtalkohol [g/L]

6.3.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,55	-0,350	-0,12	-0,33	
2	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,40	-0,500	-0,17	-0,47	
3	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	104,24	0,341	0,12	0,32	
4	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,51	0,610	0,21	0,57	
6	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,37	-0,530	-0,18	-0,50	
7	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,10	-0,800	-0,27	-0,75	
8	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,40	0,500	0,17	0,47	
10	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,00	0,100	0,03	0,09	
11	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	104,00	0,100	0,03	0,09	
13	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,10	0,200	0,07	0,19	
14	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,60	-0,300	-0,10	-0,28	
16	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,50	0,600	0,21	0,56	
17	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,72	-0,180	-0,06	-0,17	
18	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,50	0,600	0,21	0,56	
19	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,30	-0,600	-0,21	-0,56	
20	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,60	-0,300	-0,10	-0,28	
21	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,10	-0,800	-0,27	-0,75	
22	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,80	-0,100	-0,03	-0,09	
24	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,30	0,400	0,14	0,38	
25	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,30	0,400	0,14	0,38	
26	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,90	-1,000	-0,34	-0,94	
27	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,90	0,000	0,00	0,00	
28	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	106,40	2,500	0,86	2,35	
29	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	104,10	0,200	0,07	0,19	
31	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,60	-0,300	-0,10	-0,28	
32	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	105,10	1,200	0,41	1,13	
33	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,20	0,300	0,10	0,28	
34	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,40	-0,500	-0,17	-0,47	
35	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,60	-0,300	-0,10	-0,28	
36	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,12	0,220	0,08	0,21	
38	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,10	-0,800	-0,27	-0,75	
39	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,80	-0,100	-0,03	-0,09	
40	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,10	0,200	0,07	0,19	
41	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,30	0,400	0,14	0,38	
42	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,92	0,020	0,01	0,02	
43	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,90	-1,000	-0,34	-0,94	
44	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,90	0,000	0,00	0,00	
45	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	102,10	-1,800	-0,62	-1,69	
46	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,90	0,000	0,00	0,00	
47	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,90	1,000	0,34	0,94	
48	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	105,00	1,100	0,38	1,03	
49	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	105,66	1,760	0,60	1,66	
50	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	101,80	-2,100	-0,72	-1,98	
51	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,60	0,700	0,24	0,66	
52	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	105,44	1,540	0,53	1,45	
53	LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	105,20	1,300	0,44	1,22	
54	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,90	0,000	0,00	0,00	
55	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,70	-1,200	-0,41	-1,13	
56	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	104,20	0,300	0,10	0,28	
57	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	106,00	2,100	0,72	1,98	
58	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,40	-0,500	-0,17	-0,47	
59	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,20	-0,700	-0,24	-0,66	
61	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	103,17	-0,730	-0,25	-0,69	
62	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,50	-1,400	-0,48	-1,32	
63	LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	102,90	-1,000	-0,34	-0,94	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
206	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,45	-0,451	-0,15	-0,42	
214	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,50	-0,400	-0,14	-0,38	
223	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,40	-1,500	-0,51	-1,41	
224	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,40	-0,500	-0,17	-0,47	
227	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,30	-0,600	-0,21	-0,56	
243	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,20	-1,700	-0,58	-1,60	
245	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,90	-1,000	-0,34	-0,94	
250	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,70	-0,200	-0,07	-0,19	
253	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	103,90	0,000	0,00	0,00	
254	LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	102,90	-1,000	-0,34	-0,94	
260	LwK 1.1 (Alkohol+FTIR-Zucker)	124,60	20,700	7,08	19,47	(**)

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 206 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{exp herk.}}$ berechnet.

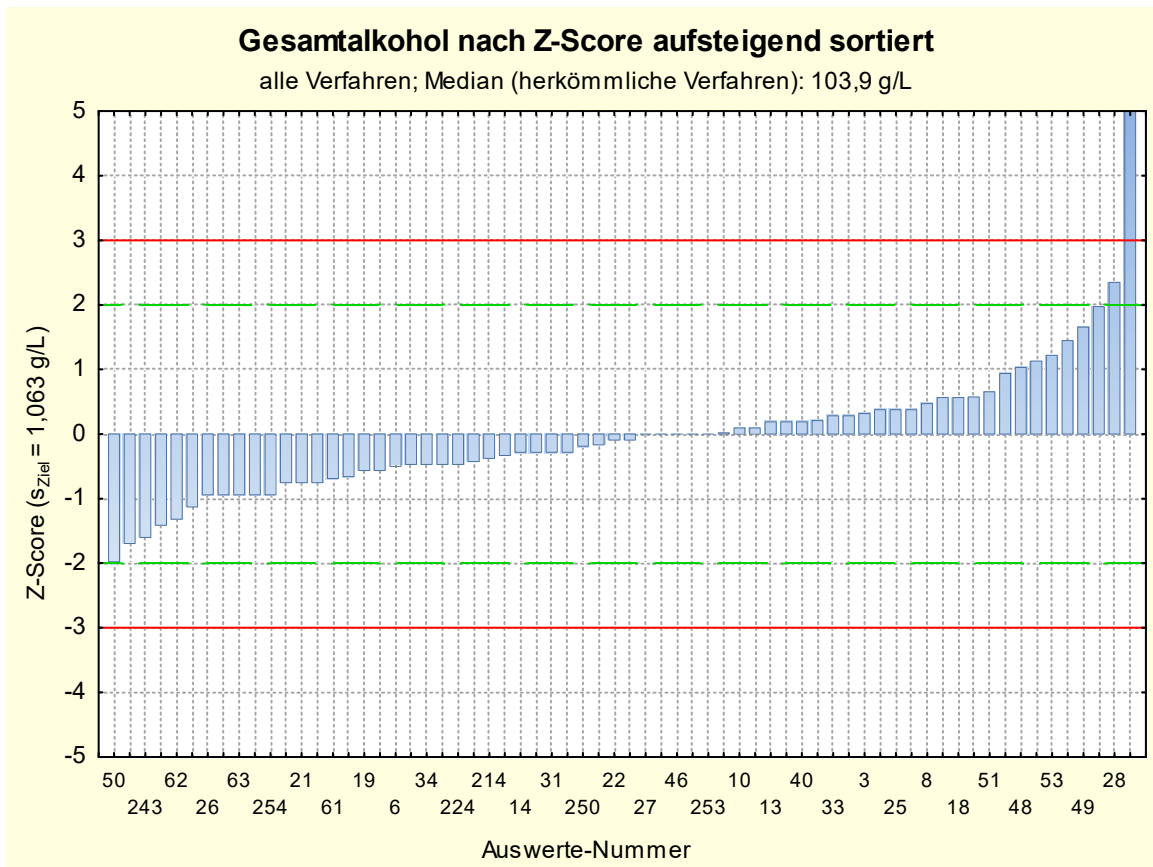
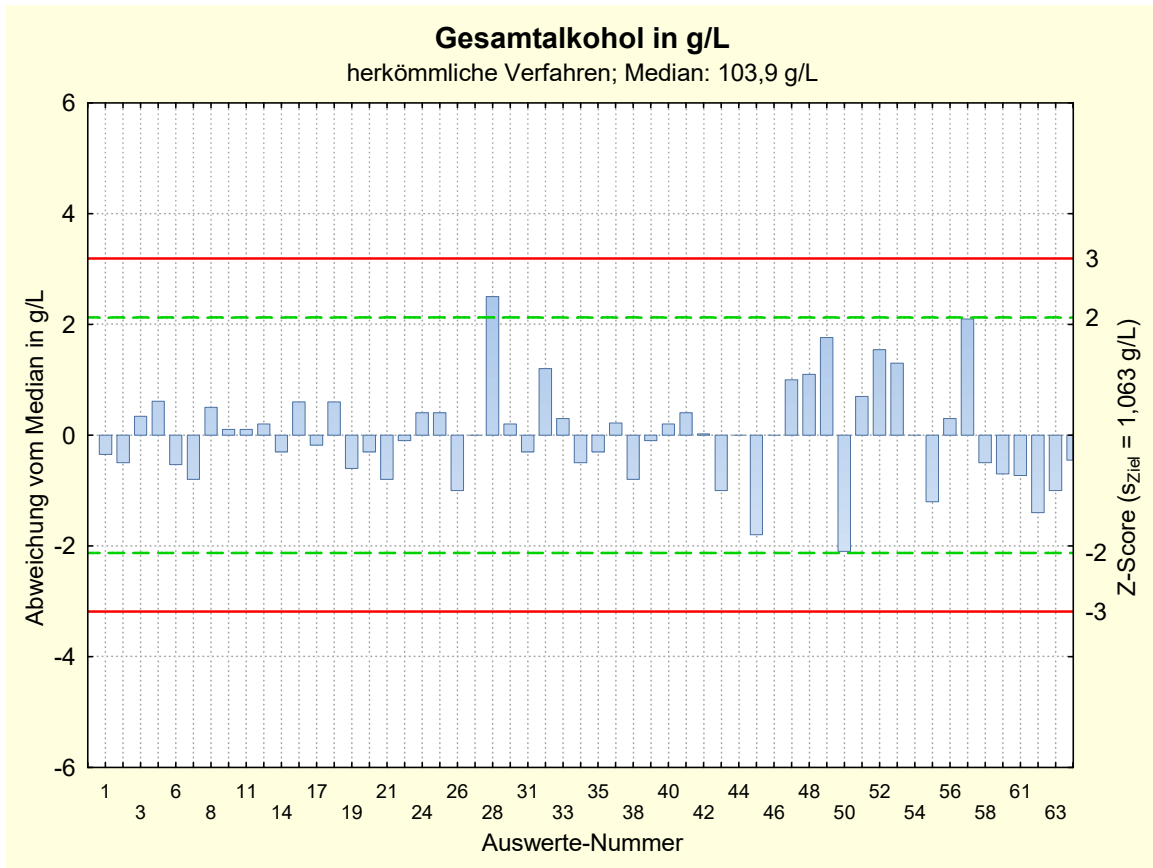
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.3.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtalkohol [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	55
Minimalwert	101,80
Mittelwert	103,915
Median	103,900
Maximalwert	106,40
Standardabweichung (s_L)	0,894
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,121
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,922
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	1,063
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,31
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	0,84
Quotient (u_M/s_H)	0,04
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,11

6.3.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 1.1 (Zucker enz/HPLC)	(Gesamtzucker [Glucose+Fructose, enzymat. oder HPLC]*0,47)+ Vorh. Alkohol [g/L]	46	103,81	0,675
LwK 1.1 (Zucker reduktom.)	((Gesamtzucker [reduktometr.]*1)+ Vorh. Alkohol [g/L])	9	104,33	1,774
	herkömmliche Verfahren	55	103,89	0,806
LwK 1.1 (FTIR-Alkohol+Zucker)	(Gesamtzucker [FTIR-Glucose+FTIR- Fructose]*0,47)+ Vorh. Alkohol [FTIR] [g/L]	10	103,18	0,599
LwK 1.1 (Alkohol+FTIR-Zucker)	Vorh. Alkohol nach angegeb. Methode+ (Gesamt- oder Summenzucker FTIR)*0,47 [g/L]	1	124,60	



6.4 Vorhandener Alkohol [g/L]

6.4.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 2.5	98,58	0,277	0,10	0,52	
2	LwK 2.9	98,60	0,297	0,11	0,56	
3	LwK 2.1	98,30	0,000	0,00	0,00	
4	LwK 2.9	99,21	0,907	0,33	1,70	
5	LwK 2.4	99,51	1,207	0,43	2,26	
6	LwK 2.4	98,21	-0,093	-0,03	-0,17	
7	LwK 2.1	97,98	-0,323	-0,12	-0,60	
8	LwK 2.1	99,30	0,997	0,36	1,86	
10	LwK 2.7	98,92	0,617	0,22	1,15	
11	LwK 2.4	98,50	0,197	0,07	0,37	
12	LwK 2.4	98,18	-0,123	-0,04	-0,23	
13	LwK 2.4	98,80	0,497	0,18	0,93	
14	LwK 2.1	98,54	0,237	0,09	0,44	
16	LwK 2.4	99,40	1,097	0,39	2,05	
17	LwK 2.4	98,50	0,197	0,07	0,37	
18	LwK 2.9	99,25	0,947	0,34	1,77	
19	LwK 2.1	98,10	-0,203	-0,07	-0,38	
20	LwK 2.9	98,40	0,097	0,03	0,18	
21	LwK 2.7	97,80	-0,503	-0,18	-0,94	
22	LwK 2.9	98,70	0,397	0,14	0,74	
24	LwK 2.9	99,20	0,897	0,32	1,68	
25	LwK 2.9	99,07	0,767	0,28	1,43	
26	LwK 2.4	97,80	-0,503	-0,18	-0,94	
27	LwK 2.9	98,60	0,297	0,11	0,56	
28	LwK 2.4	100,10	1,797	0,64	3,36	
29	LwK 2.4	98,50	0,197	0,07	0,37	
30	LwK 2.1	98,72	0,417	0,15	0,78	
31	LwK 2.9	98,50	0,197	0,07	0,37	
32	LwK 2.9	99,94	1,637	0,59	3,06	
33	LwK 2.9	98,90	0,597	0,21	1,12	
34	LwK 2.1	98,30	-0,003	-0,00	-0,01	
35	LwK 2.5	98,30	-0,003	-0,00	-0,01	
36	LwK 2.9	98,80	0,497	0,18	0,93	
37	LwK 2.9	98,34	0,037	0,01	0,07	
38	LwK 2.4	98,05	-0,253	-0,09	-0,47	
39	LwK 2.9	98,60	0,297	0,11	0,56	
40	LwK 2.9	99,00	0,697	0,25	1,30	
41	LwK 2.1	99,50	1,197	0,43	2,24	
42	LwK 2.5	98,75	0,447	0,16	0,84	
43	LwK 2.9	98,20	-0,103	-0,04	-0,19	
44	LwK 2.9	99,20	0,897	0,32	1,68	
45	LwK 2.5	97,00	-1,303	-0,47	-2,44	
46	LwK 2.9	98,80	0,497	0,18	0,93	
47	LwK 2.9	99,80	1,497	0,54	2,80	
48	LwK 2.9	100,00	1,697	0,61	3,17	
49	LwK 2.5	99,70	1,397	0,50	2,61	
50	LwK 2.1	96,20	-2,103	-0,75	-3,93	
51	LwK 2.9	99,50	1,197	0,43	2,24	
52	LwK 2.5	99,56	1,257	0,45	2,35	
53	LwK 2.5	100,70	2,397	0,86	4,48	
54	LwK 2.9	98,70	0,397	0,14	0,74	
55	LwK 2.9	97,10	-1,203	-0,43	-2,25	
56	LwK 2.9	98,97	0,667	0,24	1,25	
57	LwK 2.4	101,80	3,497	1,25	6,54	(**)
58	LwK 2.7	98,90	0,597	0,21	1,12	
59	LwK 2.4	98,13	-0,173	-0,06	-0,32	
60	LwK 2.4	98,20	-0,103	-0,04	-0,19	
61	LwK 2.5	98,30	-0,003	-0,00	-0,01	
62	LwK 2.4	97,50	-0,803	-0,29	-1,50	
63	LwK 2.9	97,70	-0,603	-0,22	-1,13	

Fortsetzung Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
201	LwK 2.8	97,92	-0,481	-0,17	-0,54	
205	LwK 2.8	98,55	0,148	0,05	0,17	
206	LwK 2.8	98,51	0,109	0,04	0,12	
209	LwK 2.8	98,50	0,099	0,04	0,11	
212	LwK 2.8	101,73	3,329	1,19	3,76	
213	LwK 2.8	99,20	0,799	0,29	0,90	
214	LwK 2.8	98,60	0,198	0,07	0,22	
215	LwK 2.8	98,58	0,178	0,06	0,20	
217	LwK 2.8	98,80	0,398	0,14	0,45	
222	LwK 2.8	98,13	-0,272	-0,10	-0,31	
223	LwK 2.8	97,40	-1,001	-0,36	-1,13	
224	LwK 2.8	97,90	-0,501	-0,18	-0,57	
226	LwK 2.8	98,60	0,198	0,07	0,22	
227	LwK 2.8	98,05	-0,352	-0,13	-0,40	
229	LwK 2.8	98,40	-0,001	-0,00	-0,00	
230	LwK 2.8	99,40	0,999	0,36	1,13	
234	LwK 2.8	99,00	0,599	0,21	0,68	
235	LwK 2.8	97,20	-1,201	-0,43	-1,36	
238	LwK 2.8	98,30	-0,102	-0,04	-0,11	
243	LwK 2.8	97,40	-1,001	-0,36	-1,13	
245	LwK 2.8	98,00	-0,401	-0,14	-0,45	
246	LwK 2.8	98,10	-0,302	-0,11	-0,34	
250	LwK 2.8	98,80	0,398	0,14	0,45	
253	LwK 2.8	99,20	0,799	0,29	0,90	
254	LwK 2.8	98,10	-0,302	-0,11	-0,34	
258	LwK 2.8	97,70	-0,701	-0,25	-0,79	
259	LwK 2.8	96,99	-1,412	-0,51	-1,59	
260	LwK 2.8	100,00	1,599	0,57	1,80	
262	LwK 2.8	97,90	-0,501	-0,18	-0,57	

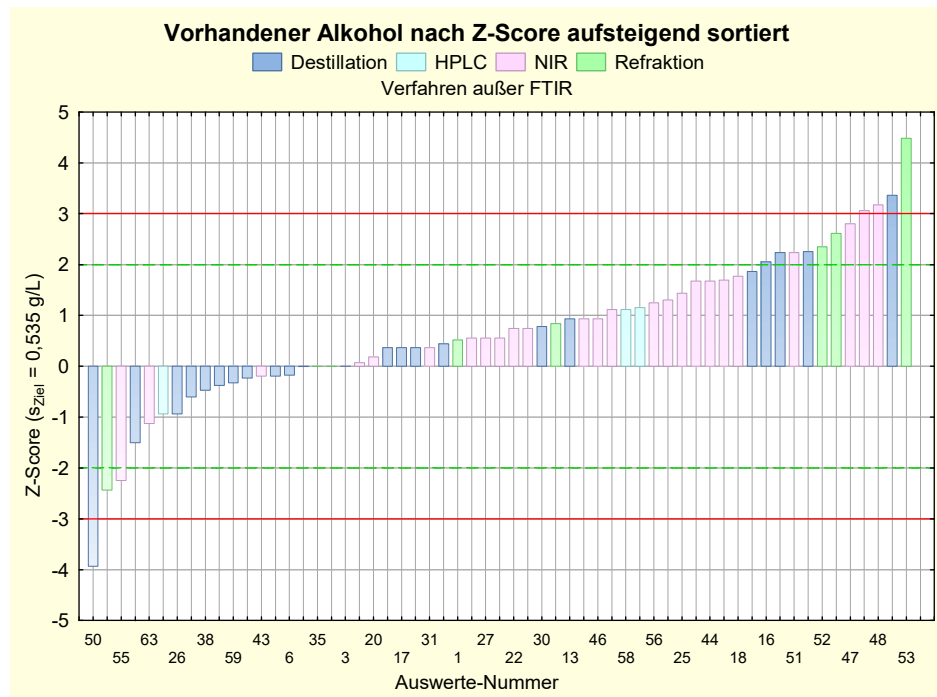
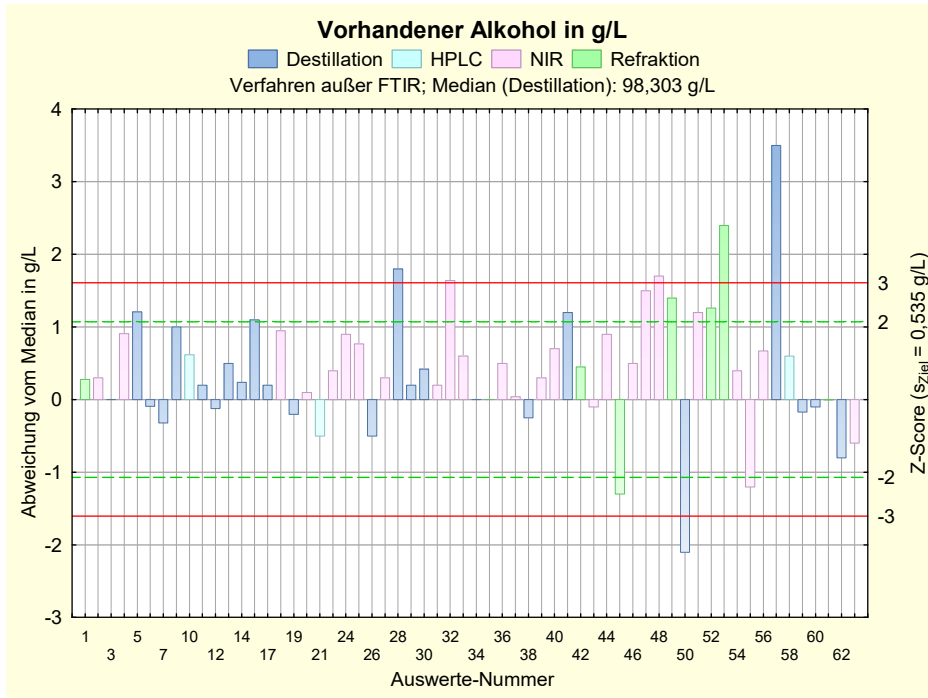
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{U\text{ FTIR}}$ berechnet. Rot markierte Werte wurden bei der Auswertung aus der Einheit %vol mit dem Faktor 7,8924 umgerechnet. Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.4.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vorhandenen Alkohol [g/L] nur Destillationsverfahren	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	24	23
Minimalwert	96,20	96,20
Mittelwert	98,588	98,449
Median	98,402	98,303
Maximalwert	101,80	100,10
Standardabweichung (s_L)	1,038	0,798
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,212	0,166
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,790	2,788
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,535	0,535
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{U\text{ FTIR}}$)	0,886	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,37	0,29
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,94	1,49
Quotient ($s_L/s_{U\text{ FTIR}}$)	1,17	
Quotient (u_M/s_H)	0,08	0,06
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,40	0,31
Quotient ($u_M/s_{U\text{ FTIR}}$)	0,24	

6.4.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 2.1	Destillation nach Neutralisation; OIV-MA-AS312-01A Nr. 4A oder Nr. 4B	9	98,44	0,722
LwK 2.4	Einfache direkte Destillation nach AVV V2 Destillationsverfahren	15 24	98,59 98,51	0,799 0,709
LwK 2.5	Berechnung aus relativer Dichte und Refraktion	8	98,87	1,260
LwK 2.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	3	98,60	0,600
LwK 2.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29	98,37	0,710
LwK 2.9	Nah-Infrarotspektroskopie	25	98,87	0,559



6.5 Gesamtextrakt [g/L]

6.5.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.3 (herk.)	36,2	0,30	0,25	0,51	
2	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
3	LwK 3.2	35,9	0,00	0,00	0,00	
4	LwK 3.3 (herk.)	36,4	0,50	0,42	0,84	
6	LwK 3.3 (herk.)	35,8	-0,10	-0,08	-0,17	
7	LwK 3.2	35,9	0,00	0,00	0,00	
8	LwK 3.3 (herk.)	36,2	0,30	0,25	0,51	
10	LwK 3.2	36,1	0,20	0,17	0,34	
11	LwK 3.3 (herk.)	35,7	-0,20	-0,17	-0,34	
13	LwK 3.3 (herk.)	35,7	-0,20	-0,17	-0,34	
14	LwK 3.3 (herk.)	36,2	0,30	0,25	0,51	
16	LwK 3.3 (herk.)	36,1	0,20	0,17	0,34	
17	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
18	LwK 3.3 (herk.)	36,2	0,30	0,25	0,51	
19	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
20	LwK 3.3 (herk.)	35,8	-0,10	-0,08	-0,17	
21	LwK 3.3 (herk.)	35,4	-0,50	-0,42	-0,84	
22	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
24	LwK 3.3 (herk.)	36,2	0,30	0,25	0,51	
25	LwK 3.3 (herk.)	36,4	0,50	0,42	0,84	
26	LwK 3.3 (herk.)	35,8	-0,10	-0,08	-0,17	
27	LwK 3.3 (herk.)	36,2	0,30	0,25	0,51	
28	LwK 3.1	36,2	0,30	0,25	0,51	
29	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
30	LwK 3.2	35,8	-0,10	-0,08	-0,17	
31	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
32	LwK 3.3 (herk.)	36,4	0,54	0,46	0,91	
33	LwK 3.3 (herk.)	36,3	0,40	0,34	0,67	
34	LwK 3.2	35,8	-0,10	-0,08	-0,17	
35	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
36	LwK 3.3 (herk.)	36,0	0,10	0,08	0,17	
37	LwK 3.3 (herk.)	36,0	0,10	0,08	0,17	
38	LwK 3.3 (herk.)	35,4	-0,50	-0,42	-0,84	
39	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
40	LwK 3.3 (herk.)	36,0	0,10	0,08	0,17	
41	LwK 3.2	36,1	0,20	0,17	0,34	
42	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
43	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
44	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
45	LwK 3.3 (herk.)	35,3	-0,60	-0,51	-1,01	
46	LwK 3.3 (herk.)	36,2	0,30	0,25	0,51	
47	LwK 3.3 (herk.)	36,0	0,10	0,08	0,17	
48	LwK 3.3 (herk.)	36,6	0,70	0,59	1,18	
49	LwK 3.3 (herk.)	36,3	0,40	0,34	0,67	
50	LwK 3.2	35,1	-0,80	-0,68	-1,35	
51	LwK 3.3 (herk.)	36,5	0,60	0,51	1,01	
52	LwK 3.3 (herk.)	36,2	0,30	0,25	0,51	
53	LwK 3.3 (herk.)	36,6	0,70	0,59	1,18	
54	LwK 3.3 (herk.)	35,7	-0,20	-0,17	-0,34	
55	LwK 3.3 (herk.)	35,7	-0,20	-0,17	-0,34	
56	LwK 3.3 (herk.)	35,9	0,00	0,00	0,00	
57	LwK 3.3 (herk.)	40,1	4,20	3,55	7,07	(**)
58	LwK 3.3 (herk.)	36,0	0,10	0,08	0,17	
59	LwK 3.3 (herk.)	35,8	-0,10	-0,08	-0,17	
61	LwK 3.3 (herk.)	35,7	-0,20	-0,17	-0,34	
62	LwK 3.3 (herk.)	35,6	-0,30	-0,25	-0,51	
63	LwK 3.3 (herk.)	35,6	-0,30	-0,25	-0,51	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
205	FTIR (gemessen)	36,4	0,50	0,42	0,84	
206	FTIR (gemessen)	36,9	1,00	0,84	1,68	
214	FTIR-Basis	35,4	-0,50	-0,42	-0,84	
223	FTIR (gemessen)	36,0	0,10	0,08	0,17	
227	FTIR-Basis	35,4	-0,50	-0,42	-0,84	
243	FTIR-Basis	38,3	2,40	2,03	4,04	
245	FTIR-Basis	35,7	-0,20	-0,17	-0,34	
253	FTIR (gemessen)	36,1	0,20	0,17	0,34	
260	FTIR-Basis	80,3	44,40	37,48	74,75	(*)

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 205 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{exp herk.}}$ berechnet.

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

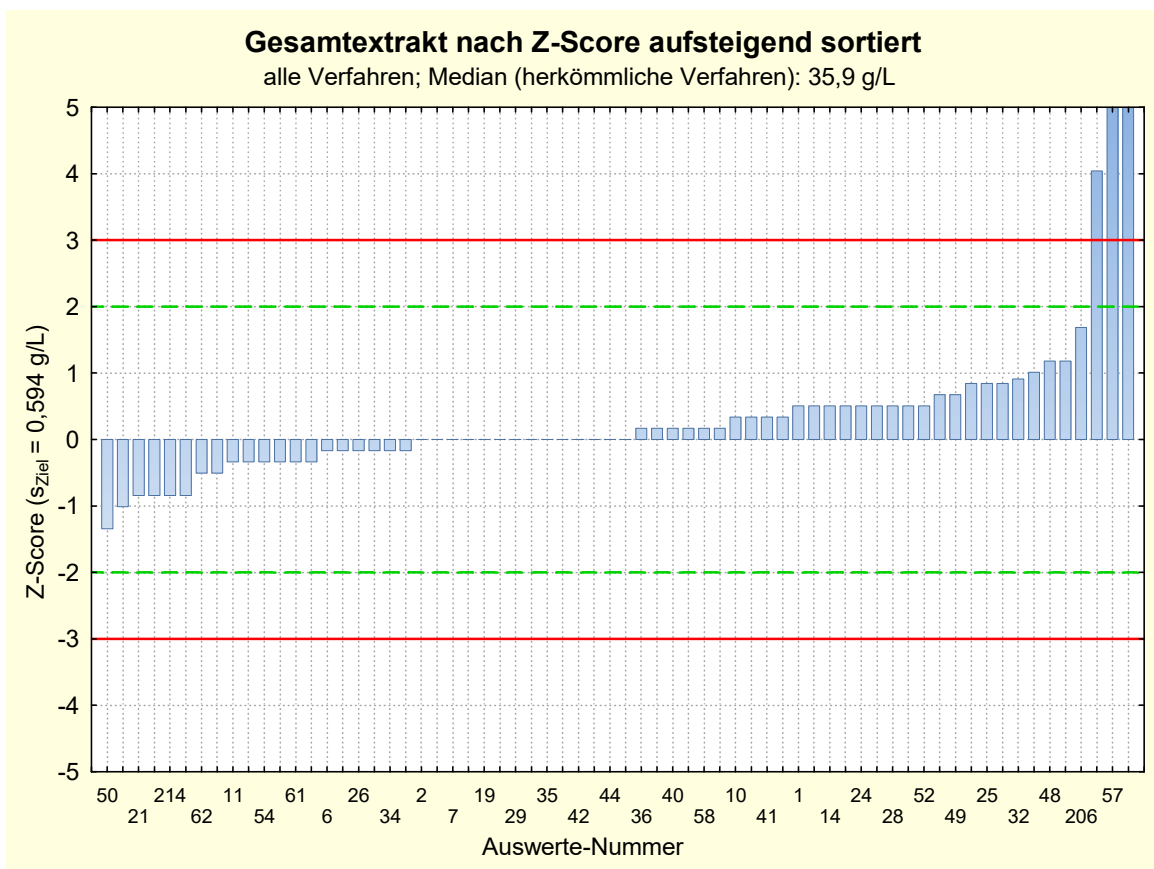
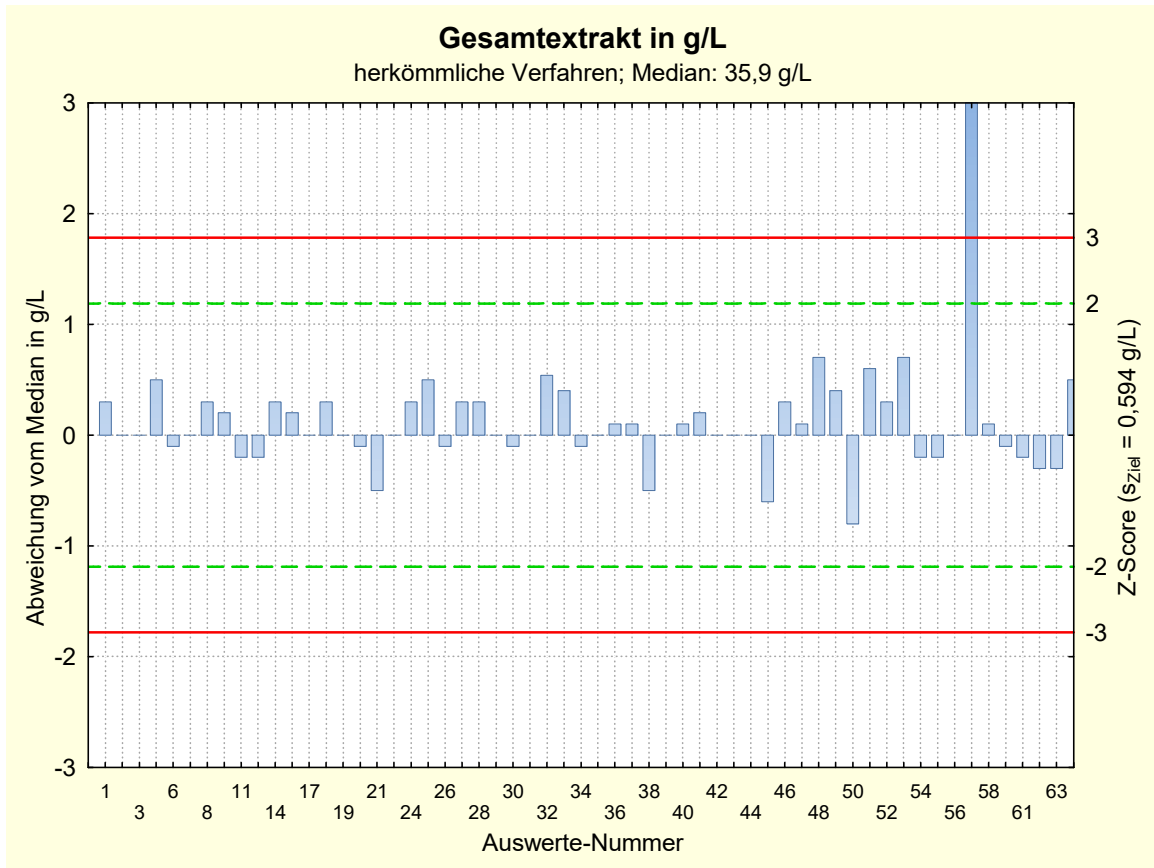
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.5.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtextrakt [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	57	56
Minimalwert	35,1	35,1
Mittelwert	36,04	35,96
Median	35,90	35,90
Maximalwert	40,1	36,6
Standardabweichung (s_L)	0,626	0,306
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,083	0,041
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	1,185	1,185
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,594	0,594
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,53	0,26
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,05	0,52
Quotient (u_M/s_H)	0,07	0,03
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,14	0,07

6.5.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.1	Indirekt pyknometrisch (Basis: Alkohol n. LwK 2.4); AVV V3a	1	36,20	
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	7	35,88	0,214
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte und Alkohol nach der jeweils angegebenen Methode)	49	35,99	0,302
	herkömmliche Verfahren	57	35,98	0,287
FTIR (gemessen)	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (nur bei Ermittlung aus Infrarotspektrum)	4	36,33	0,424
berechn. FTIR-Basis	Berechnung nach Tabarie (Basis: FTIR-Dichte + FTIR-Alkohol)	5	37,30	3,380



6.6 Zuckerfreier Extrakt [g/L]

6.6.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 3.3 (herk.)	25,6	0,60	0,69	0,57	
2	LwK 3.3 (herk.)	25,1	0,10	0,11	0,10	
3	LwK 3.2	23,3	-1,74	-2,00	-1,66	
4	LwK 3.3 (herk.)	25,1	0,10	0,11	0,10	
6	LwK 3.3 (herk.)	24,8	-0,20	-0,23	-0,19	
7	LwK 3.2	25,1	0,10	0,11	0,10	
8	LwK 3.3 (herk.)	25,3	0,30	0,34	0,29	
10	LwK 3.2	25,0	0,00	0,00	0,00	
11	LwK 3.3 (herk.)	23,8	-1,20	-1,38	-1,14	
13	LwK 3.3 (herk.)	24,5	-0,50	-0,57	-0,48	
14	LwK 3.3 (herk.)	25,5	0,50	0,57	0,48	
16	LwK 3.3 (herk.)	25,2	0,20	0,23	0,19	
17	LwK 3.3 (herk.)	24,8	-0,20	-0,23	-0,19	
18	LwK 3.3 (herk.)	25,0	0,00	0,00	0,00	
19	LwK 3.3 (herk.)	25,0	0,00	0,00	0,00	
20	LwK 3.3 (herk.)	24,8	-0,20	-0,23	-0,19	
21	LwK 3.3 (herk.)	24,3	-0,70	-0,80	-0,67	
22	LwK 3.3 (herk.)	25,0	0,00	0,00	0,00	
24	LwK 3.3 (herk.)	25,4	0,40	0,46	0,38	
25	LwK 3.3 (herk.)	25,3	0,30	0,34	0,29	
26	LwK 3.3 (herk.)	24,9	-0,10	-0,11	-0,10	
27	LwK 3.3 (herk.)	24,9	-0,10	-0,11	-0,10	
28	LwK 3.1	22,8	-2,20	-2,53	-2,10	
29	LwK 3.3 (herk.)	23,9	-1,10	-1,26	-1,05	
30	LwK 3.2	24,7	-0,30	-0,34	-0,29	
31	LwK 3.3 (herk.)	25,1	0,10	0,11	0,10	
32	LwK 3.3 (herk.)	25,6	0,60	0,69	0,57	
33	LwK 3.3 (herk.)	25,1	0,10	0,11	0,10	
34	LwK 3.2	25,0	0,00	0,00	0,00	
35	LwK 3.3 (herk.)	24,5	-0,50	-0,57	-0,48	
36	LwK 3.3 (herk.)	24,7	-0,32	-0,37	-0,31	
38	LwK 3.3 (herk.)	24,5	-0,50	-0,57	-0,48	
39	LwK 3.3 (herk.)	24,8	-0,20	-0,23	-0,19	
40	LwK 3.3 (herk.)	25,1	0,10	0,11	0,10	
41	LwK 3.2	25,8	0,80	0,92	0,76	
42	LwK 3.3 (herk.)	24,8	-0,20	-0,23	-0,19	
43	LwK 3.3 (herk.)	25,8	0,80	0,92	0,76	
44	LwK 3.3 (herk.)	25,8	0,80	0,92	0,76	
45	LwK 3.3 (herk.)	24,4	-0,60	-0,69	-0,57	
46	LwK 3.3 (herk.)	25,4	0,40	0,46	0,38	
47	LwK 3.3 (herk.)	25,1	0,10	0,11	0,10	
48	LwK 3.3 (herk.)	25,9	0,90	1,03	0,86	
49	LwK 3.3 (herk.)	23,5	-1,50	-1,72	-1,43	
50	LwK 3.2	23,3	-1,70	-1,95	-1,62	
51	LwK 3.3 (herk.)	25,7	0,70	0,80	0,67	
52	LwK 3.3 (herk.)	23,7	-1,30	-1,49	-1,24	
53	LwK 3.3 (herk.)	26,6	1,60	1,84	1,53	
54	LwK 3.3 (herk.)	24,8	-0,20	-0,23	-0,19	
55	LwK 3.3 (herk.)	23,8	-1,20	-1,38	-1,14	
56	LwK 3.3 (herk.)	24,8	-0,20	-0,23	-0,19	
57	LwK 3.3 (herk.)	31,0	6,00	6,89	5,72	(**)
58	LwK 3.3 (herk.)	25,2	0,20	0,23	0,19	
59	LwK 3.3 (herk.)	24,9	-0,10	-0,11	-0,10	
61	LwK 3.3 (herk.)	25,3	0,30	0,34	0,29	
62	LwK 3.3 (herk.)	24,8	-0,20	-0,23	-0,19	
63	LwK 3.3 (herk.)	24,7	-0,30	-0,34	-0,29	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
206	FTIR Basis1	25,9	0,89	1,02	0,85	
214	FTIR Basis2	25,0	0,00	0,00	0,00	
223	FTIR Basis1	24,6	-0,40	-0,46	-0,38	
227	FTIR Basis1	23,2	-1,80	-2,07	-1,72	
243	FTIR Basis2	28,0	3,00	3,44	2,86	
245	FTIR Basis2	25,3	0,30	0,34	0,29	
253	FTIR (gemessen)	26,1	1,10	1,26	1,05	
260	FTIR Basis2	27,9	2,90	3,33	2,77	

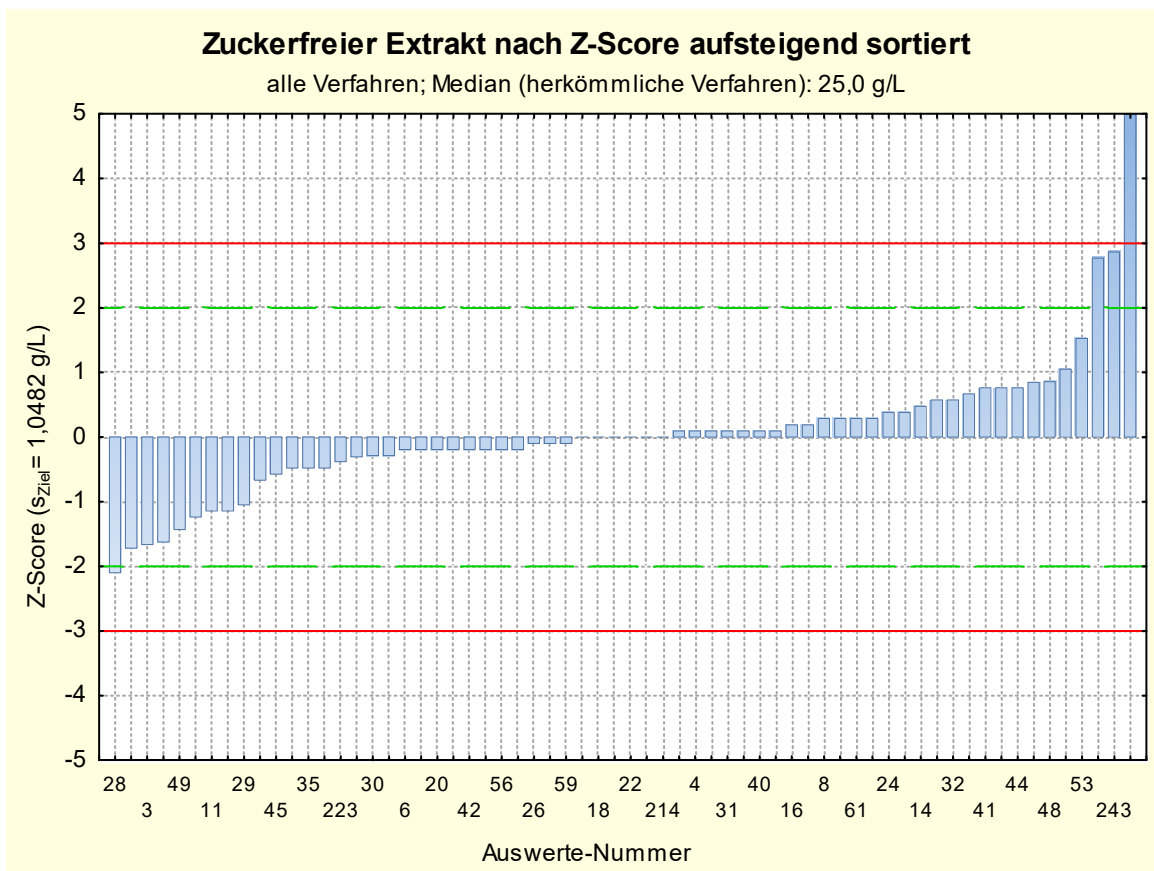
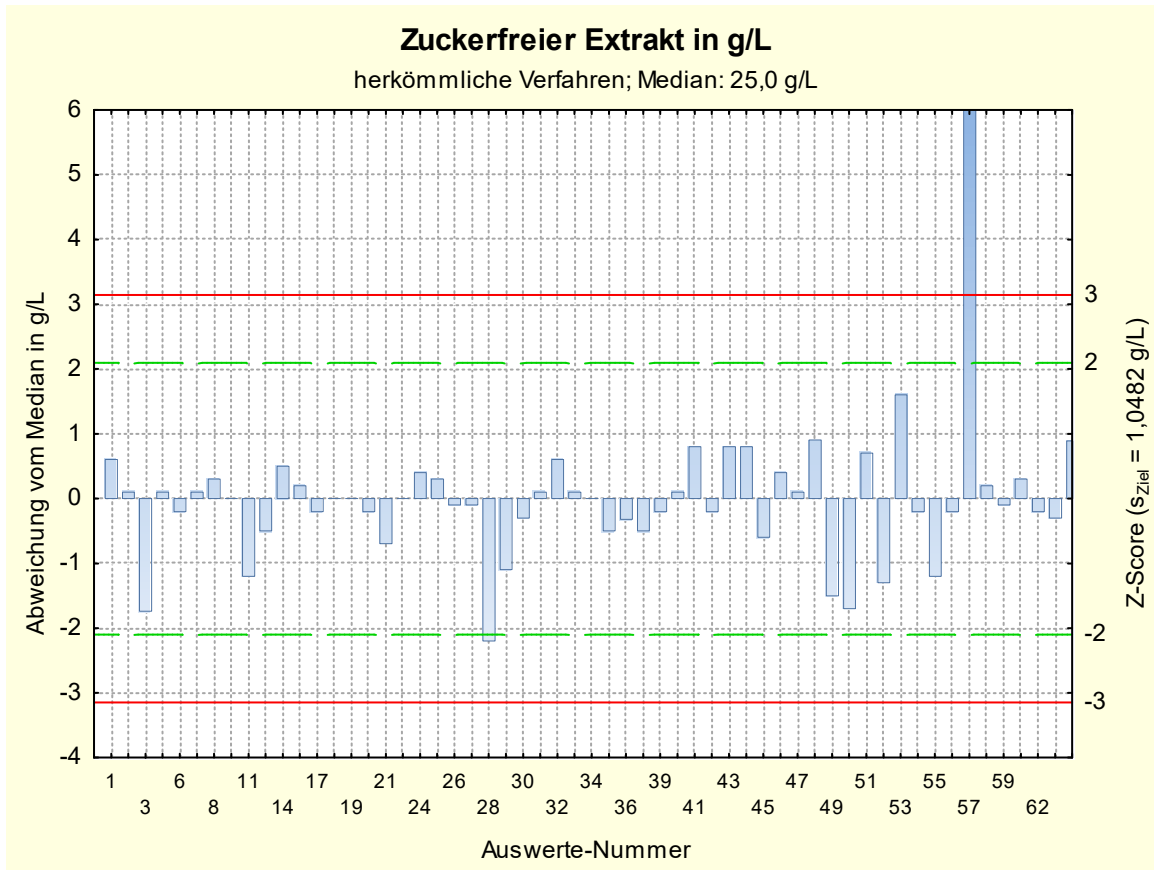
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 206 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{exp herk.}}$ berechnet. Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.6.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Zuckerfreien Extrakt [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	56	55
Minimalwert	22,8	22,8
Mittelwert	24,97	24,86
Median	25,00	25,00
Maximalwert	31,0	26,6
Standardabweichung (s_L)	1,083	0,714
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,145	0,096
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,871	0,871
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	1,048	1,048
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,24	0,82
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,03	0,68
Quotient (u_M/s_H)	0,17	0,11
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,14	0,09

6.6.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 3.1	Indirekt pyknometrisch (Basis: Alkohol n. LwK 2.4 u. Zucker n. der angegeb. herk. Methode); AVV V3e	1	22,80	
LwK 3.2	Berechnung n. Tabarie (Basis: Alkohol nach LwK 2.1); OIV-MA-AS2-03B	7	24,67	0,951
LwK 3.3	Berechnung n. Tabarie (Basis: Dichte, Alkohol und Zucker nach der jeweils angegebenen Methode)	48	24,99	0,546
	herkömmliche Verfahren	56	24,94	0,604
FTIR (gemessen)	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (nur bei Ermittlung aus Infrarotspektrum)	1	26,10	
FTIR Basis 1	FTIR gemessener Gesamtextrakt - FTIR-Zucker	3	24,56	1,526
FTIR Basis 2	Berechnung n. Tabarie (Basis: FTIR-Dichte; FTIR-Alkohol; FTIR-Zucker)	4	26,55	1,839



6.7 Vergärbare Zucker [g/L]

6.7.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Enzymatik und HPLC

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 4.5	10,58	-0,320	-0,74	-0,94	
2	LwK 4.7	10,80	-0,100	-0,23	-0,30	
3	LwK 4.4	13,64	2,740	6,37	8,09	(**)
4	LwK 4.5	11,30	0,400	0,93	1,18	
5	LwK 4.5	10,68	-0,220	-0,51	-0,65	
6	LwK 4.5	10,99	0,090	0,21	0,27	
7	LwK 4.5	10,80	-0,100	-0,23	-0,30	
8	LwK 4.5	10,86	-0,040	-0,09	-0,12	
10	LwK 4.7	11,00	0,100	0,23	0,30	
11	LwK 4.4	11,90	1,000	2,32	2,95	
12	LwK 4.4	13,60	2,700	6,27	7,97	(**)
13	LwK 4.5	11,20	0,300	0,70	0,89	
14	LwK 4.5	10,70	-0,200	-0,46	-0,59	
16	LwK 4.5	10,90	0,000	0,00	0,00	
17	LwK 4.5	11,07	0,170	0,39	0,50	
18	LwK 4.7	11,18	0,280	0,65	0,83	
19	LwK 4.5	10,93	0,030	0,07	0,09	
20	LwK 4.5	11,03	0,130	0,30	0,38	
21	LwK 4.7	11,11	0,210	0,49	0,62	
22	LwK 4.5	10,90	0,000	0,00	0,00	
24	LwK 4.5	10,80	-0,100	-0,23	-0,30	
25	LwK 4.7	11,12	0,220	0,51	0,65	
26	LwK 4.5	10,85	-0,050	-0,12	-0,15	
27	LwK 4.7	11,38	0,480	1,12	1,42	
28	LwK 4.4	13,40	2,500	5,81	7,38	(**)
29	LwK 4.4	12,00	1,100	2,56	3,25	
30	LwK 4.5	11,13	0,230	0,53	0,68	
31	LwK 4.5	10,80	-0,100	-0,23	-0,30	
32	LwK 4.7	10,90	0,000	0,00	0,00	
33	LwK 4.7	11,16	0,259	0,60	0,76	
34	LwK 4.5	10,80	-0,100	-0,23	-0,30	
35	LwK 4.5	11,40	0,500	1,16	1,48	
36	LwK 4.5	11,32	0,420	0,98	1,24	
37	LwK 4.5	10,80	-0,100	-0,23	-0,30	
38	LwK 4.5	11,00	0,100	0,23	0,30	
39	LwK 4.5	11,10	0,200	0,46	0,59	
40	LwK 4.5	10,87	-0,030	-0,07	-0,09	
41	LwK 4.5	10,30	-0,600	-1,39	-1,77	
42	LwK 4.5	11,05	0,150	0,35	0,44	
43	LwK 4.7	10,10	-0,800	-1,86	-2,36	
44	LwK 4.5	10,10	-0,800	-1,86	-2,36	
45	LwK 4.3	10,90	0,000	0,00	0,00	
47	LwK 4.5	10,80	-0,100	-0,23	-0,30	
48	LwK 4.5	10,67	-0,230	-0,53	-0,68	
49	LwK 4.4	12,81	1,910	4,44	5,64	(**)
50	LwK 4.4	11,80	0,900	2,09	2,66	
51	LwK 4.5	10,80	-0,100	-0,23	-0,30	
52	LwK 4.4	12,51	1,610	3,74	4,75	
53	LwK 4.4	9,80	-1,100	-2,56	-3,25	
54	LwK 4.5	10,96	0,060	0,14	0,18	
55	LwK 4.5	11,90	1,000	2,32	2,95	
56	LwK 4.7	11,20	0,300	0,70	0,89	
57	LwK 4.7	9,85	-1,050	-2,44	-3,10	
58	LwK 4.7	10,80	-0,100	-0,23	-0,30	
59	LwK 4.5	10,90	0,000	0,00	0,00	
60	LwK 4.4	14,20	3,300	7,67	9,74	(**)
61	LwK 4.5	10,36	-0,540	-1,25	-1,59	
62	LwK 4.5	10,73	-0,171	-0,40	-0,50	
63	LwK 4.7	10,96	0,055	0,13	0,16	
102	NMR	10,32	-0,580	-1,35	-1,71	

Fortsetzung Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Enzymatik und HPLC

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
201	LwK 4.8	11,17	0,270	0,63	0,46	
205	LwK 4.8	10,45	-0,450	-1,05	-0,77	
206	LwK 4.8	10,51	-0,390	-0,91	-0,67	
209	LwK 4.8	11,20	0,300	0,70	0,51	
212	LwK 4.8	12,92	2,020	4,69	3,46	
213	LwK 4.8	12,30	1,400	3,25	2,40	
214	LwK 4.8	10,43	-0,470	-1,09	-0,80	
215	LwK 4.8	10,01	-0,888	-2,06	-1,52	
217	LwK 4.8	11,71	0,810	1,88	1,39	
222	LwK 4.8	11,20	0,300	0,70	0,51	
223	LwK 4.8	11,40	0,500	1,16	0,86	
224	LwK 4.8	11,66	0,760	1,77	1,30	
226	LwK 4.8	12,20	1,300	3,02	2,23	
227	LwK 4.8	12,20	1,300	3,02	2,23	
229	LwK 4.8	12,50	1,600	3,72	2,74	
230	LwK 4.8	12,10	1,200	2,79	2,05	
234	LwK 4.8	10,30	-0,600	-1,39	-1,03	
235	LwK 4.8	11,49	0,590	1,37	1,01	
238	LwK 4.8	12,90	2,000	4,65	3,42	
239	LwK 4.8	11,90	1,000	2,32	1,71	
243	LwK 4.8	10,30	-0,600	-1,39	-1,03	
245	LwK 4.8	10,40	-0,500	-1,16	-0,86	
246	LwK 4.8	11,20	0,300	0,70	0,51	
250	LwK 4.8	10,40	-0,500	-1,16	-0,86	
253	LwK 4.8	10,00	-0,900	-2,09	-1,54	
254	LwK 4.8	10,30	-0,600	-1,39	-1,03	
258	LwK 4.8	10,40	-0,500	-1,16	-0,86	
259	LwK 4.8	10,37	-0,530	-1,23	-0,91	
260	LwK 4.8	14,60	3,700	8,60	6,34	(**)
262	LwK 4.8	10,16	-0,740	-1,72	-1,27	

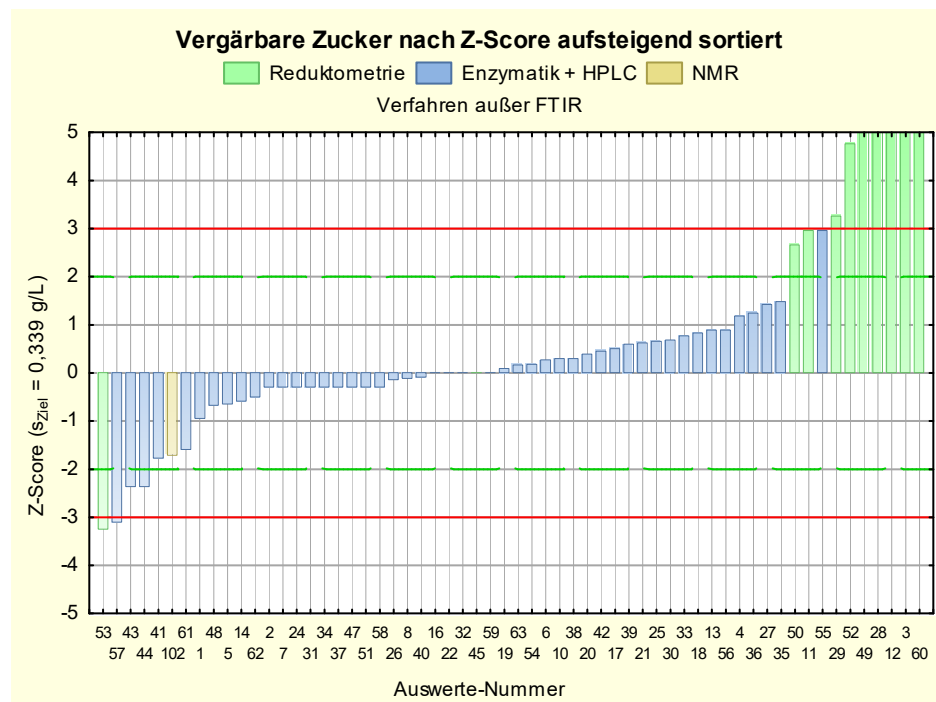
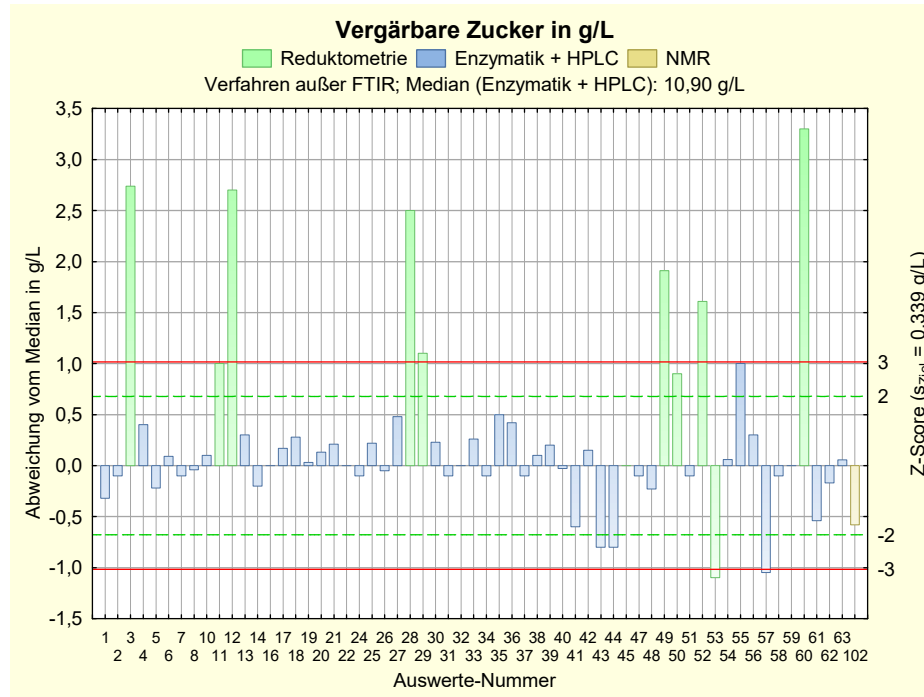
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet. Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.7.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Vergärbare Zucker [g/L] nur enzymatische + HPLC-Verfahren	alle Daten
Gültige Werte	48
Minimalwert	9,85
Mittelwert	10,894
Median	10,900
Maximalwert	11,90
Standardabweichung (s_L)	0,352
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,051
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,430
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,339
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,584
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,82
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,04
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,60
Quotient (u_M/s_H)	0,12
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,15
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,09

6.7.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 4.3	Schnellmethode nach Dr. Jakob	1	10,90	
LwK 4.4	Schnellmethode nach Dr. Rebelein	10	12,68	1,170
LwK 4.5	Enzymatische Methode; OIV-MA-AS311-02	35	10,89	0,238
LwK 4.7	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	13	10,98	0,285
	enzymatische und HPLC-Verfahren	48	10,92	0,261
LwK 4.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	30	11,22	1,056
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	10,32	



6.8 Glucose [g/L]

6.8.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	HPLC	4,90	-0,300	-1,31	-1,63	
4	enzymat. autom.	5,27	0,070	0,30	0,38	
5	enzymat. autom.	5,20	0,000	0,00	0,00	
6	enzymat. autom.	5,23	0,030	0,13	0,16	
10	HPLC	4,80	-0,400	-1,74	-2,17	
13	enzymat. autom.	5,30	0,100	0,44	0,54	
14	HPLC	5,34	0,140	0,61	0,76	
16	enzymat. autom.	5,10	-0,100	-0,44	-0,54	
17	enzymat. autom.	5,29	0,090	0,39	0,49	
18	HPLC	5,23	0,030	0,13	0,16	
19	enzymat. autom.	5,33	0,130	0,57	0,71	
20	enzymat. autom.	5,30	0,100	0,44	0,54	
21	HPLC	5,13	-0,070	-0,30	-0,38	
22	enzymat. autom.	5,12	-0,080	-0,35	-0,43	
24	enzymat. autom.	5,26	0,060	0,26	0,33	
25	HPLC	5,10	-0,100	-0,44	-0,54	
26	enzymat. autom.	5,26	0,060	0,26	0,33	
27	HPLC	5,48	0,280	1,22	1,52	
30	enzymat. autom.	5,08	-0,121	-0,53	-0,66	
32	HPLC	5,07	-0,130	-0,57	-0,71	
33	HPLC	5,26	0,056	0,24	0,30	
34	enzymat. autom.	5,10	-0,100	-0,44	-0,54	
35	enzymat. autom.	5,40	0,200	0,87	1,09	
38	enzymat. autom.	5,19	-0,006	-0,02	-0,03	
39	enzymat. autom.	5,30	0,100	0,44	0,54	
40	enzymat. autom.	5,27	0,070	0,30	0,38	
41	enzymat. Hand	5,00	-0,200	-0,87	-1,09	
42	enzymat. autom.	5,32	0,120	0,52	0,65	
43	HPLC	4,43	-0,770	-3,35	-4,19	
44	enzymat. autom.	4,92	-0,280	-1,22	-1,52	
46	HPLC	4,47	-0,730	-3,18	-3,97	
47	enzymat. autom.	5,12	-0,080	-0,35	-0,43	
48	enzymat. autom.	5,12	-0,080	-0,35	-0,43	
51	enzymat. autom.	5,23	0,030	0,13	0,16	
54	enzymat. autom.	5,23	0,030	0,13	0,16	
56	HPLC	5,20	0,000	0,00	0,00	
57	HPLC	4,47	-0,728	-3,17	-3,96	
58	enzymat. autom.	5,20	0,000	0,00	0,00	
59	enzymat. autom.	5,19	-0,010	-0,04	-0,05	
62	enzymat. autom.	5,17	-0,028	-0,12	-0,15	
63	HPLC	5,09	-0,113	-0,49	-0,61	
102	NMR	4,94	-0,260	-1,13	-1,41	
201	FTIR	5,84	0,640	2,79	1,57	
206	FTIR	5,14	-0,060	-0,26	-0,15	
209	FTIR	5,40	0,200	0,87	0,49	
212	FTIR	4,80	-0,400	-1,74	-0,98	
213	FTIR	5,05	-0,150	-0,65	-0,37	
214	FTIR	5,17	-0,030	-0,13	-0,07	
217	FTIR	5,11	-0,090	-0,39	-0,22	
222	FTIR	5,66	0,460	2,00	1,13	
223	FTIR	3,70	-1,500	-6,54	-3,68	
224	FTIR	5,88	0,680	2,96	1,67	
226	FTIR	5,50	0,300	1,31	0,74	
227	FTIR	5,40	0,200	0,87	0,49	
229	FTIR	5,80	0,600	2,61	1,47	
230	FTIR	5,75	0,550	2,40	1,35	
234	FTIR	5,06	-0,140	-0,61	-0,34	
235	FTIR	5,36	0,160	0,70	0,39	
238	FTIR	5,34	0,140	0,61	0,34	
239	FTIR	6,00	0,800	3,49	1,96	
243	FTIR	5,40	0,200	0,87	0,49	
245	FTIR	5,20	0,000	0,00	0,00	
246	FTIR	7,80	2,600	11,33	6,37	(**)
250	FTIR	5,60	0,400	1,74	0,98	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
253	FTIR	4,90	-0,300	-1,31	-0,74	
254	FTIR	4,80	-0,400	-1,74	-0,98	
258	FTIR	5,10	-0,100	-0,44	-0,25	
259	FTIR	5,22	0,020	0,09	0,05	
260	FTIR	6,90	1,700	7,41	4,17	
262	FTIR	4,80	-0,400	-1,74	-0,98	

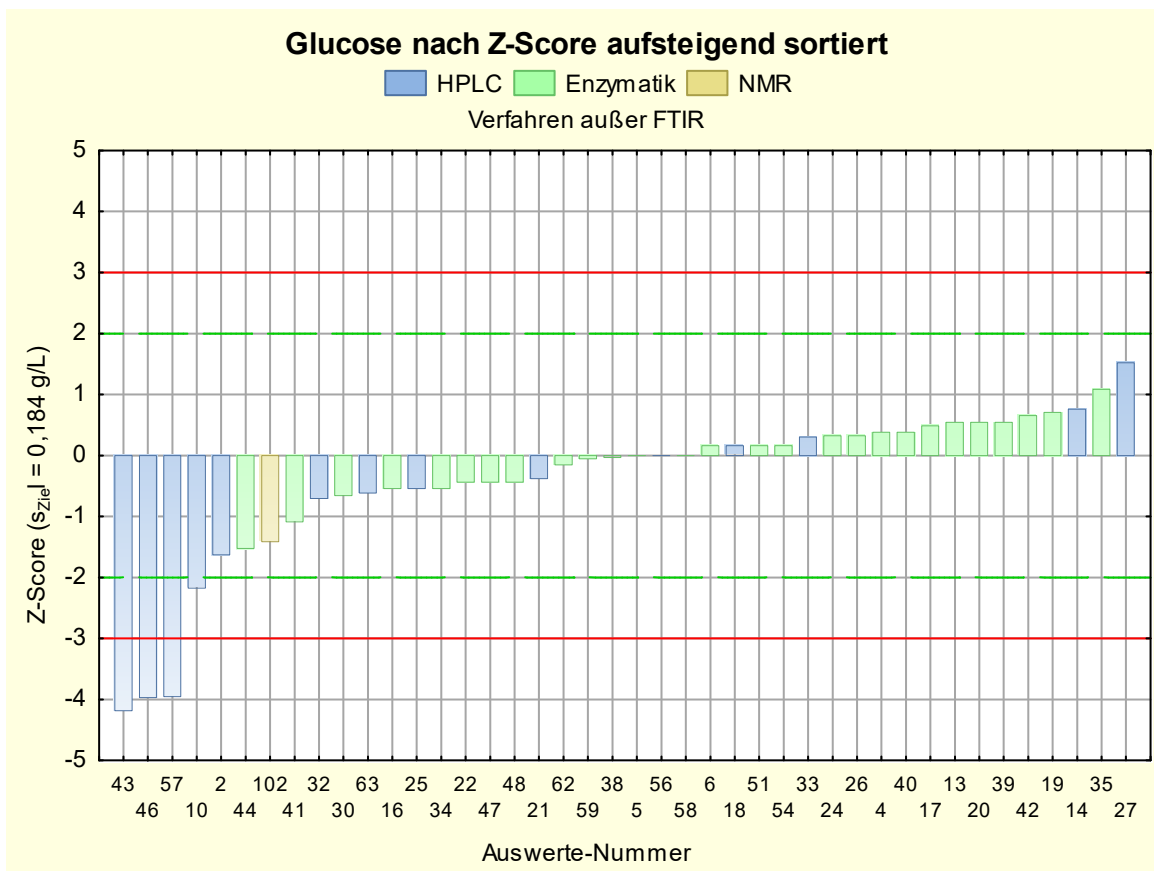
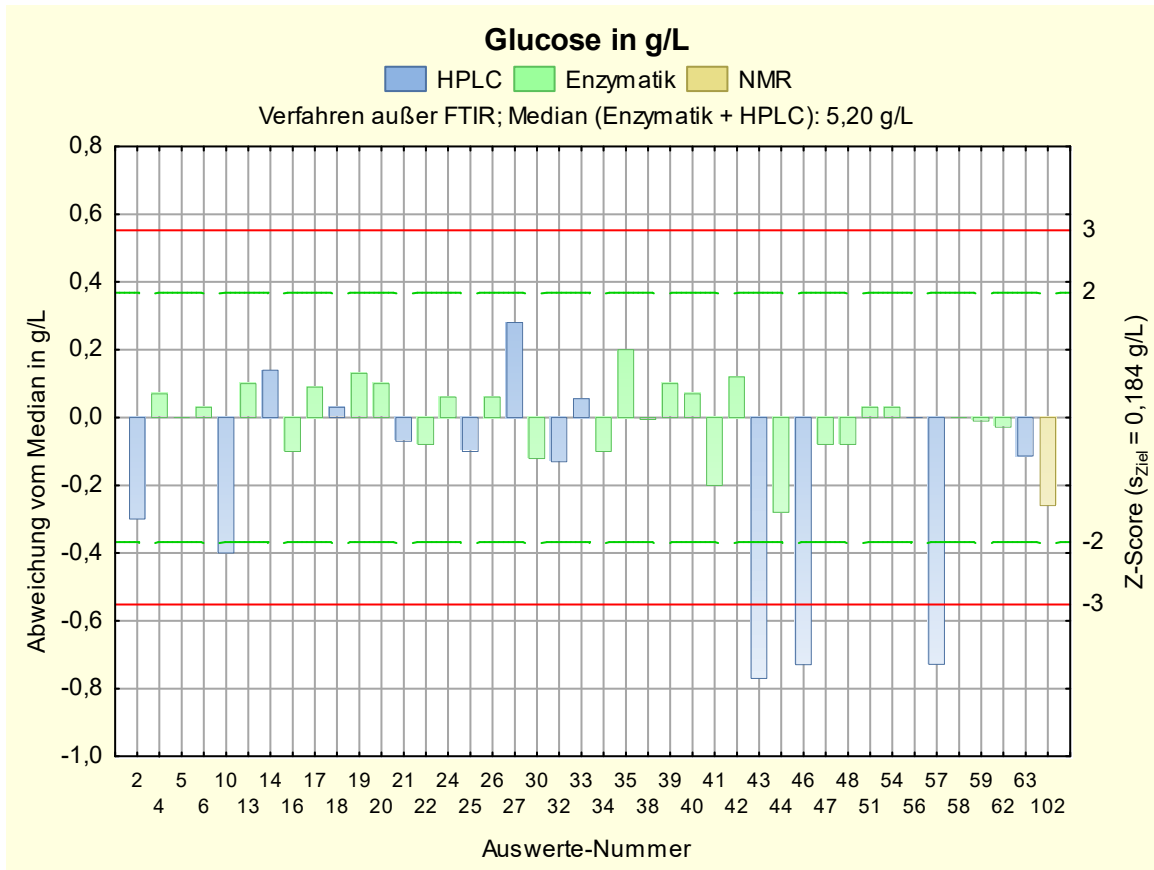
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet. Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.8.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glucose [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	41
Minimalwert	4,43
Mittelwert	5,133
Median	5,200
Maximalwert	5,48
Standardabweichung (s_L)	0,233
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,036
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,230
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,184
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,408
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,02
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,27
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,57
Quotient (u_M/s_H)	0,16
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,20
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,09

6.8.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	14	5,004	0,370
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiert	26	5,216	0,095
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 manuell	1	5,000	
	herkömmliche Verfahren	41	5,174	0,145
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	5,359	0,461
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	4,940	



6.9 Fructose [g/L]

6.9.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	HPLC	5,90	0,133	0,53	0,66	
4	enzymat. autom.	6,00	0,232	0,93	1,17	
5	enzymat. autom.	5,45	-0,317	-1,27	-1,59	
6	enzymat. autom.	5,76	-0,008	-0,03	-0,04	
10	HPLC	5,80	0,032	0,13	0,16	
13	enzymat. autom.	5,90	0,133	0,53	0,66	
14	HPLC	5,47	-0,298	-1,19	-1,49	
16	enzymat. autom.	5,80	0,032	0,13	0,16	
17	enzymat. autom.	5,78	0,013	0,05	0,06	
18	HPLC	5,95	0,183	0,73	0,92	
19	enzymat. autom.	5,60	-0,168	-0,67	-0,84	
20	enzymat. autom.	5,73	-0,037	-0,15	-0,19	
21	HPLC	5,99	0,223	0,89	1,12	
22	enzymat. autom.	5,82	0,053	0,21	0,26	
24	enzymat. autom.	5,71	-0,058	-0,23	-0,29	
25	HPLC	6,02	0,252	1,01	1,27	
26	enzymat. autom.	5,59	-0,178	-0,71	-0,89	
27	HPLC	5,90	0,133	0,53	0,66	
30	enzymat. autom.	6,04	0,276	1,10	1,39	
32	HPLC	5,81	0,042	0,17	0,21	
33	HPLC	5,90	0,133	0,53	0,66	
34	enzymat. autom.	5,70	-0,067	-0,27	-0,34	
35	enzymat. autom.	6,00	0,232	0,93	1,17	
38	enzymat. autom.	5,78	0,008	0,03	0,04	
39	enzymat. autom.	5,80	0,032	0,13	0,16	
40	enzymat. autom.	5,60	-0,168	-0,67	-0,84	
41	enzymat. Hand	5,30	-0,468	-1,87	-2,34	
42	enzymat. autom.	5,67	-0,098	-0,39	-0,49	
43	HPLC	5,69	-0,077	-0,31	-0,39	
44	enzymat. autom.	5,21	-0,558	-2,22	-2,80	
46	HPLC	5,53	-0,237	-0,95	-1,19	
47	enzymat. autom.	5,55	-0,218	-0,87	-1,09	
48	enzymat. autom.	5,55	-0,218	-0,87	-1,09	
51	enzymat. autom.	5,60	-0,168	-0,67	-0,84	
54	enzymat. autom.	5,73	-0,037	-0,15	-0,19	
56	HPLC	6,00	0,232	0,93	1,17	
57	HPLC	4,56	-1,209	-4,82	-6,06	(**)
58	enzymat. autom.	5,90	0,133	0,53	0,66	
59	enzymat. autom.	5,71	-0,058	-0,23	-0,29	
62	enzymat. autom.	5,56	-0,210	-0,84	-1,06	
63	HPLC	5,87	0,099	0,40	0,50	
102	NMR	5,38	-0,388	-1,55	-1,94	
201	FTIR	5,43	-0,330	-1,32	-1,00	
206	FTIR	5,37	-0,390	-1,56	-1,18	
209	FTIR	6,70	0,940	3,75	2,85	
212	FTIR	5,40	-0,360	-1,44	-1,09	
213	FTIR	5,07	-0,690	-2,76	-2,09	
214	FTIR	5,26	-0,500	-2,00	-1,52	
217	FTIR	5,56	-0,200	-0,80	-0,61	
222	FTIR	5,54	-0,220	-0,88	-0,67	
223	FTIR	7,00	1,240	4,95	3,76	
224	FTIR	5,78	0,020	0,08	0,06	
226	FTIR	5,40	-0,360	-1,44	-1,09	
227	FTIR	5,70	-0,060	-0,24	-0,18	
229	FTIR	6,50	0,740	2,96	2,24	
230	FTIR	5,55	-0,210	-0,84	-0,64	
234	FTIR	5,26	-0,500	-2,00	-1,52	
235	FTIR	5,74	-0,020	-0,08	-0,06	
238	FTIR	5,40	-0,360	-1,44	-1,09	
239	FTIR	5,90	0,140	0,56	0,42	
243	FTIR	4,90	-0,860	-3,44	-2,61	
245	FTIR	5,20	-0,560	-2,24	-1,70	
246	FTIR	5,80	0,040	0,16	0,12	
250	FTIR	5,60	-0,160	-0,64	-0,48	
253	FTIR	5,10	-0,660	-2,64	-2,00	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
254	FTIR	5,50	-0,260	-1,04	-0,79	
258	FTIR	5,30	-0,460	-1,84	-1,39	
259	FTIR	5,15	-0,610	-2,44	-1,85	
260	FTIR	6,50	0,740	2,96	2,24	
262	FTIR	5,35	-0,410	-1,64	-1,24	

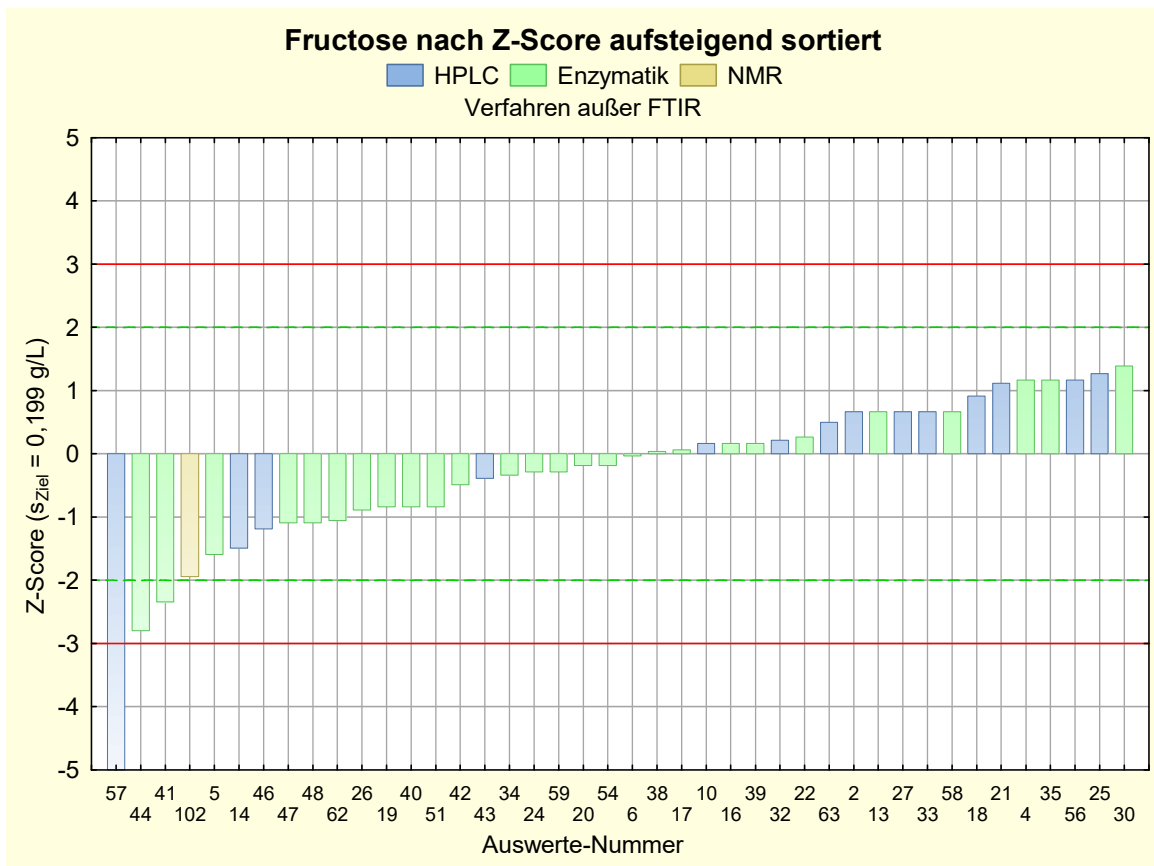
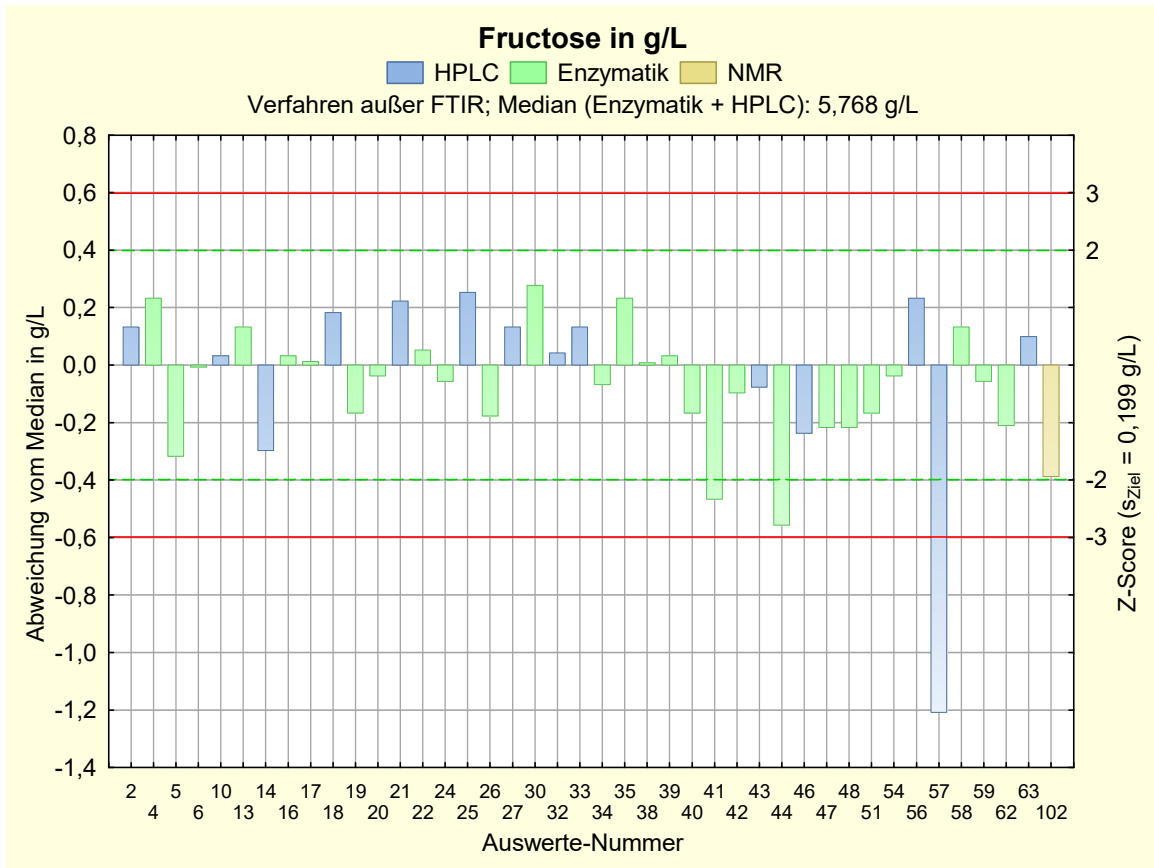
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet. Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.9.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Fructose [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	41	40
Minimalwert	4,56	5,21
Mittelwert	5,713	5,742
Median	5,760	5,768
Maximalwert	6,04	6,04
Standardabweichung (s_L)	0,269	0,198
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,042	0,031
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,250	0,251
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,199	0,199
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,330	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,07	0,79
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,35	0,99
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,81	
Quotient (u_M/s_H)	0,17	0,12
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,21	0,16
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,13	

6.9.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	14	5,813	0,207
enzymat. autom.	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02, automatisiert	26	5,719	0,172
enzymat. Hand	enzymatisch; OIV-MA-AS311-02 manuell	1	5,300	
	herkömmliche Verfahren	41	5,743	0,207
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	28	5,521	0,364
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	5,380	



6.10 Glycerin [g/L]

6.10.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	HPLC	7,10	-0,020	-0,07		
10	HPLC	7,10	-0,020	-0,07		
14	enzymat. autom.	6,76	-0,360	-1,20		
18	HPLC	6,92	-0,200	-0,67		
19	enzymat. autom.	7,51	0,390	1,30		
21	HPLC	7,12	0,000	0,00		
25	HPLC	7,08	-0,040	-0,13		
27	enzymat. autom.	7,30	0,180	0,60		
32	HPLC	6,74	-0,380	-1,27		
33	HPLC	7,43	0,310	1,03		
43	HPLC	7,05	-0,070	-0,23		
46	HPLC	7,40	0,280	0,93		
54	enzymat. autom.	7,40	0,280	0,93		
57	HPLC	7,48	0,360	1,20		
58	enzymat. autom.	7,08	-0,040	-0,13		
59	enzymat. autom.	7,20	0,080	0,27		
63	HPLC	7,18	0,056	0,19		
102	NMR	6,61	-0,510	-1,70		
201	FTIR	7,26	0,140	0,47	0,40	
206	FTIR	7,04	-0,080	-0,27	-0,23	
209	FTIR	6,30	-0,820	-2,74	-2,36	
212	FTIR	7,10	-0,020	-0,07	-0,06	
213	FTIR	6,96	-0,160	-0,53	-0,46	
217	FTIR	6,95	-0,170	-0,57	-0,49	
222	FTIR	7,15	0,030	0,10	0,09	
223	FTIR	7,30	0,180	0,60	0,52	
226	FTIR	6,90	-0,220	-0,73	-0,63	
227	FTIR	7,30	0,180	0,60	0,52	
230	FTIR	7,49	0,370	1,23	1,06	
238	FTIR	7,84	0,720	2,40	2,07	
243	FTIR	6,80	-0,320	-1,07	-0,92	
245	FTIR	7,10	-0,020	-0,07	-0,06	
246	FTIR	8,00	0,880	2,94	2,53	
250	FTIR	6,80	-0,320	-1,07	-0,92	
253	FTIR	7,60	0,480	1,60	1,38	
254	FTIR	7,64	0,520	1,73	1,49	
258	FTIR	7,40	0,280	0,93	0,80	
259	FTIR	7,23	0,110	0,37	0,32	
262	FTIR	7,06	-0,060	-0,20	-0,17	

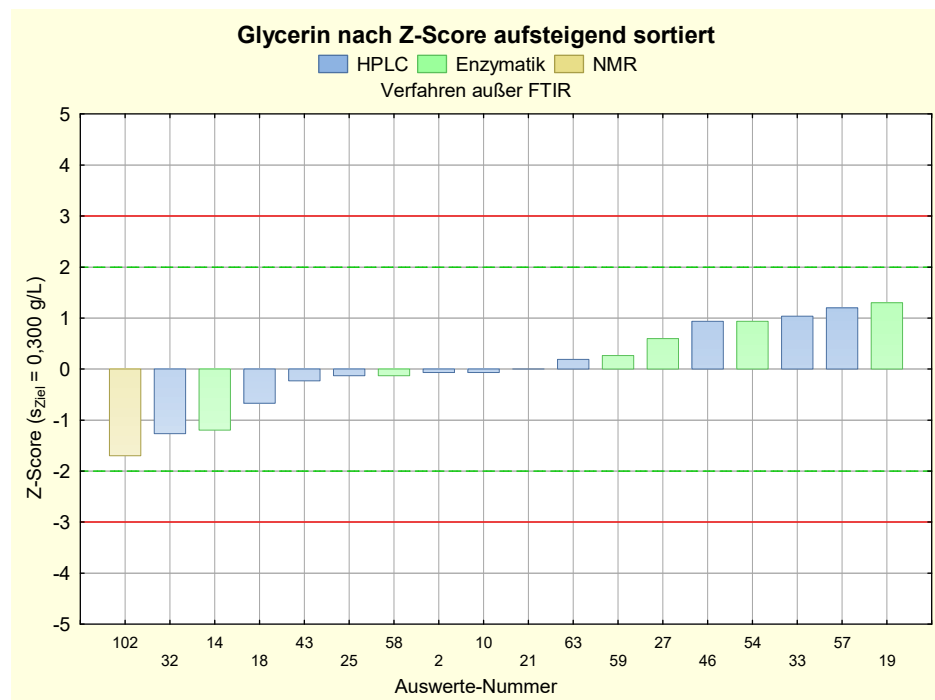
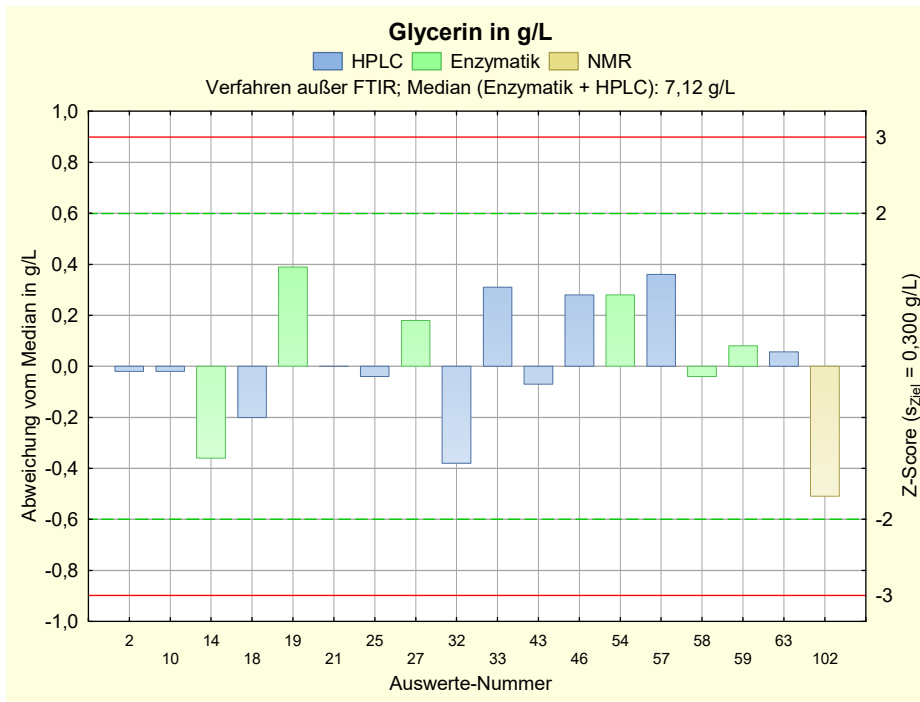
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet.

6.10.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Glycerin [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	17
Minimalwert	6,74
Mittelwert	7,167
Median	7,120
Maximalwert	7,51
Standardabweichung (s_L)	0,232
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,056
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,300
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,348
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,77
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,67
Quotient (u_M/s_H)	0,19
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,16

6.10.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie; OIV-MA-AS311-03	11	7,145	0,227
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	6	7,209	0,301
	herkömmliche Verfahren	17	7,173	0,252
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	21	7,197	0,346
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	6,610	



6.11 pH-Wert

6.11.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	potentiometr.	3,61	-0,010	-0,21	
2	potentiometr.	3,68	0,060	1,26	
3	potentiometr.	3,70	0,080	1,68	
4	potentiometr.	3,67	0,050	1,05	
5	potentiometr.	3,68	0,060	1,26	
6	potentiometr.	3,64	0,020	0,42	
7	potentiometr.	3,64	0,020	0,42	
10	potentiometr.	3,70	0,080	1,68	
12	potentiometr.	3,56	-0,060	-1,26	
13	potentiometr.	3,68	0,060	1,26	
14	potentiometr.	3,65	0,030	0,63	
16	potentiometr.	3,70	0,080	1,68	
17	potentiometr.	3,67	0,050	1,05	
18	potentiometr.	3,68	0,060	1,26	
19	potentiometr.	3,65	0,030	0,63	
20	potentiometr.	3,61	-0,010	-0,21	
21	potentiometr.	3,50	-0,120	-2,52	
22	potentiometr.	3,61	-0,010	-0,21	
24	potentiometr.	3,61	-0,010	-0,21	
25	potentiometr.	3,57	-0,050	-1,05	
26	potentiometr.	3,62	0,000	0,00	
27	potentiometr.	3,68	0,060	1,26	
28	potentiometr.	3,60	-0,020	-0,42	
29	potentiometr.	3,66	0,040	0,84	
30	potentiometr.	3,61	-0,010	-0,21	
31	potentiometr.	3,60	-0,020	-0,42	
32	potentiometr.	3,58	-0,040	-0,84	
33	potentiometr.	3,64	0,020	0,42	
34	potentiometr.	3,59	-0,030	-0,63	
35	potentiometr.	3,53	-0,090	-1,89	
37	potentiometr.	3,62	0,000	0,00	
38	potentiometr.	3,68	0,055	1,16	
39	potentiometr.	3,71	0,090	1,89	
40	potentiometr.	3,65	0,030	0,63	
42	potentiometr.	3,62	0,000	0,00	
43	potentiometr.	3,61	-0,010	-0,21	
44	potentiometr.	3,56	-0,060	-1,26	
46	potentiometr.	3,64	0,020	0,42	
47	potentiometr.	3,61	-0,010	-0,21	
48	potentiometr.	3,61	-0,010	-0,21	
49	potentiometr.	3,60	-0,020	-0,42	
50	potentiometr.	3,65	0,030	0,63	
51	potentiometr.	3,59	-0,030	-0,63	
52	potentiometr.	3,55	-0,070	-1,47	
54	potentiometr.	3,64	0,023	0,48	
56	potentiometr.	3,56	-0,060	-1,26	
57	potentiometr.	3,62	0,000	0,00	
58	potentiometr.	3,66	0,040	0,84	
59	potentiometr.	3,69	0,070	1,47	
60	potentiometr.	3,50	-0,120	-2,52	
61	potentiometr.	3,71	0,090	1,89	
62	potentiometr.	3,65	0,028	0,59	
63	potentiometr.	3,59	-0,033	-0,69	
201	FTIR	3,60	-0,020	-0,41	
205	FTIR	3,77	0,150	3,04	
206	FTIR	3,57	-0,050	-1,01	
209	FTIR	3,67	0,050	1,01	
212	FTIR	3,63	0,010	0,20	
213	FTIR	3,54	-0,080	-1,62	
214	FTIR	3,63	0,010	0,20	
215	FTIR	3,67	0,050	1,01	
217	FTIR	3,62	0,000	0,00	
222	FTIR	3,73	0,110	2,23	
223	FTIR	3,49	-0,130	-2,64	

Fortsetzung: Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
224	FTIR	3,57	-0,050	-1,01	
226	FTIR	3,67	0,050	1,01	
227	FTIR	3,59	-0,030	-0,61	
229	FTIR	3,49	-0,130	-2,64	
230	FTIR	3,56	-0,060	-1,22	
234	FTIR	3,57	-0,050	-1,01	
235	FTIR	3,49	-0,130	-2,64	
238	FTIR	3,63	0,010	0,20	
239	FTIR	3,74	0,120	2,43	
243	FTIR	3,54	-0,080	-1,62	
245	FTIR	3,55	-0,070	-1,42	
246	FTIR	3,64	0,020	0,41	
250	FTIR	3,53	-0,090	-1,83	
253	FTIR	3,56	-0,060	-1,22	
254	FTIR	3,67	0,050	1,01	
258	FTIR	3,65	0,030	0,61	
259	FTIR	3,57	-0,050	-1,01	
260	FTIR	3,57	-0,050	-1,01	
262	FTIR	3,56	-0,060	-1,22	

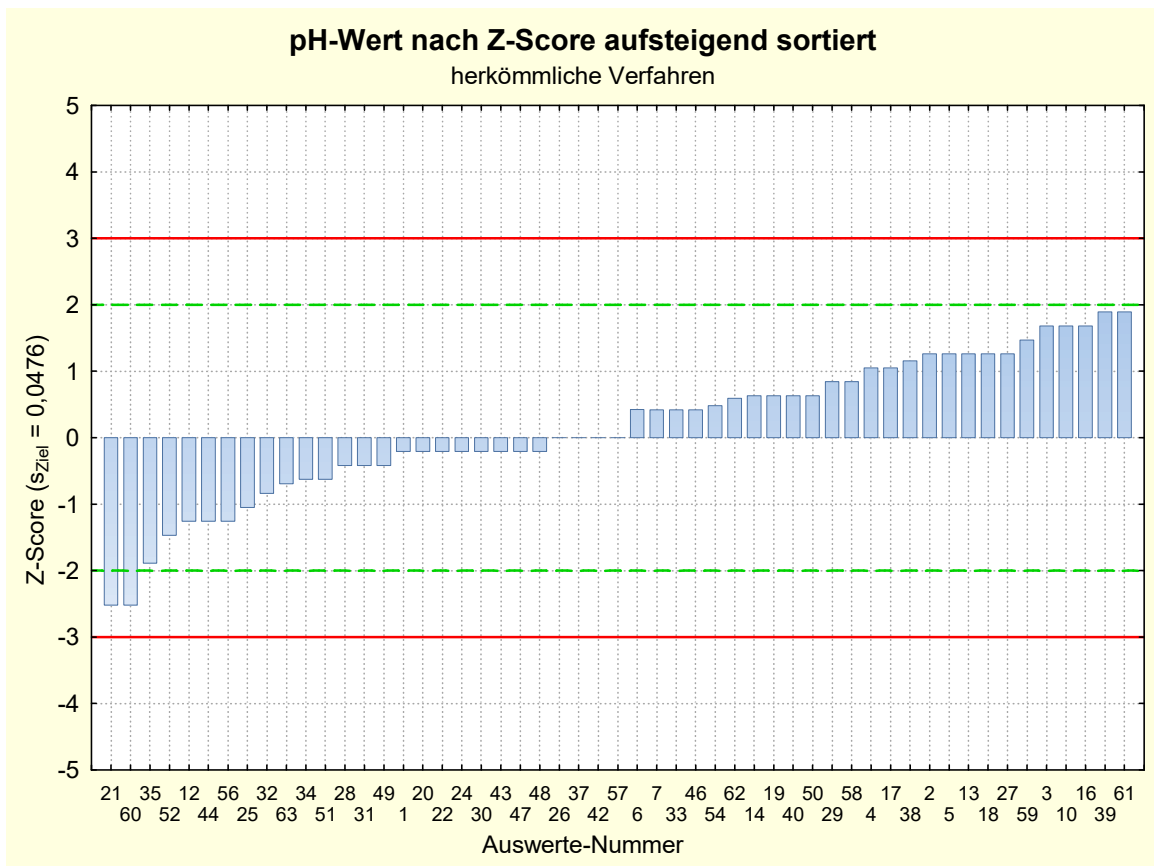
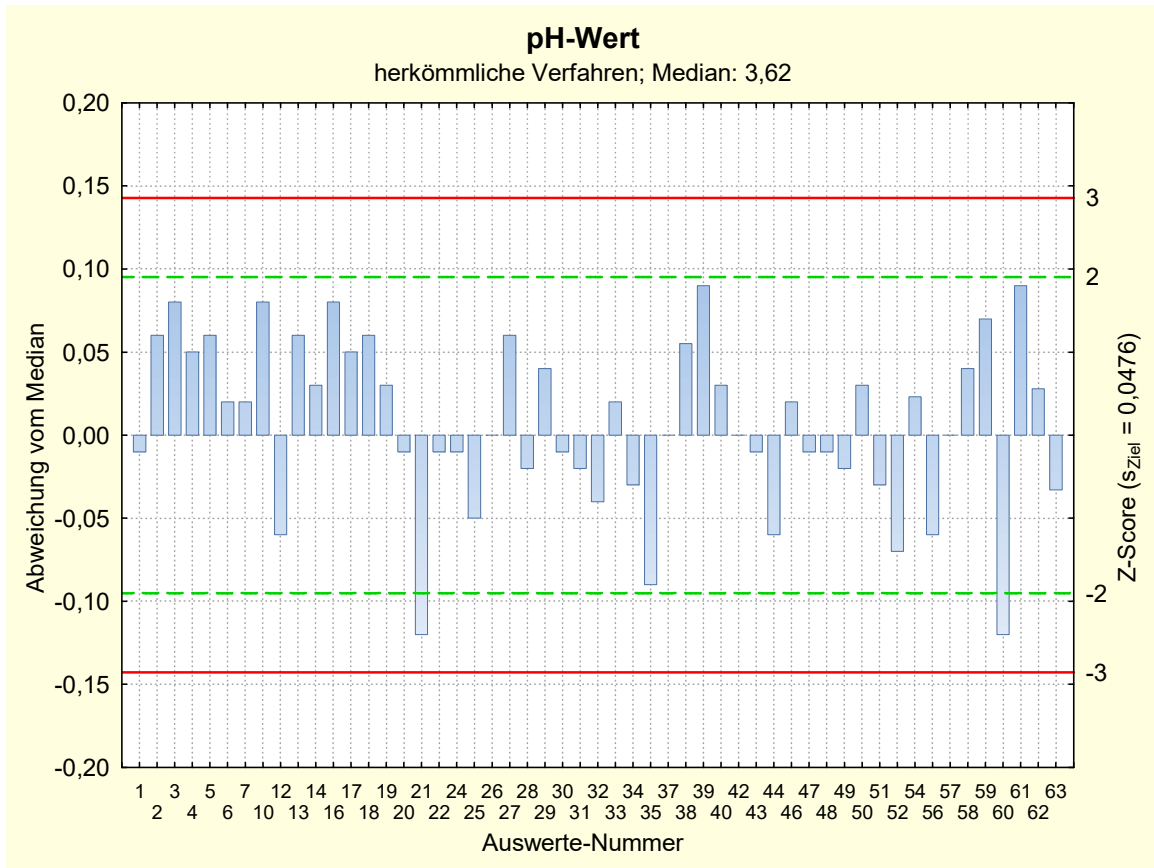
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{\text{Ü FTIR}}$ berechnet.

6.11.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für pH-Wert	alle Daten
Gültige Werte	53
Minimalwert	3,50
Mittelwert	3,627
Median	3,620
Maximalwert	3,71
Standardabweichung (s_L)	0,0510
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,0070
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{exp herk.}}$)	0,0476
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,0493
Horrat-Wert (s_L/s_H)	
Quotient ($s_L/s_{\text{exp herk.}}$)	1,07
Quotient ($s_L/s_{\text{Ü FTIR}}$)	1,03
Quotient (u_M/s_H)	
Quotient ($u_M/s_{\text{exp herk.}}$)	0,15
Quotient ($u_M/s_{\text{Ü FTIR}}$)	0,14

6.11.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
potentiometr.	potentiometrisch	53	3,629	0,050
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie	30	3,599	0,073
	alle Verfahren	83	3,619	0,061



6.12 Gesamtsäure [g/L]

6.12.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 5.2.1	4,62	-0,180	-0,84	-1,26	
2	LwK 5.1	4,80	0,000	0,00	0,00	
3	LwK 5.2.1	5,07	0,274	1,28	1,92	
4	LwK 5.2.1	5,19	0,390	1,82	2,73	
5	LwK 5.1	4,76	-0,040	-0,19	-0,28	
6	LwK 5.1	4,75	-0,050	-0,23	-0,35	
7	LwK 5.2.1	5,20	0,400	1,87	2,80	
8	LwK 5.1	4,97	0,170	0,79	1,19	
10	LwK 5.1	5,32	0,520	2,43	3,64	
11	LwK 5.1	4,70	-0,100	-0,47	-0,70	
12	LwK 5.1	5,06	0,260	1,21	1,82	
13	LwK 5.1	4,79	-0,010	-0,05	-0,07	
14	LwK 5.2.1	4,74	-0,060	-0,28	-0,42	
16	LwK 5.1	4,80	0,000	0,00	0,00	
17	LwK 5.2.1	4,78	-0,020	-0,09	-0,14	
18	LwK 5.2.1	4,75	-0,050	-0,23	-0,35	
19	LwK 5.2.1	4,76	-0,040	-0,19	-0,28	
20	LwK 5.1	5,00	0,200	0,93	1,40	
21	LwK 5.1	4,95	0,150	0,70	1,05	
22	LwK 5.1	4,80	0,000	0,00	0,00	
24	LwK 5.1	5,13	0,330	1,54	2,31	
25	LwK 5.1	4,76	-0,040	-0,19	-0,28	
26	LwK 5.1	4,86	0,060	0,28	0,42	
27	LwK 5.1	4,74	-0,060	-0,28	-0,42	
28	LwK 5.1	4,60	-0,200	-0,93	-1,40	
29	LwK 5.1	4,90	0,100	0,47	0,70	
30	LwK 5.2.1	4,80	0,000	0,00	0,00	
31	LwK 5.1	4,89	0,090	0,42	0,63	
32	LwK 5.1	4,69	-0,110	-0,51	-0,77	
33	LwK 5.2.1	4,75	-0,050	-0,23	-0,35	
34	LwK 5.1	5,20	0,400	1,87	2,80	
35	LwK 5.2.1	4,93	0,130	0,61	0,91	
36	LwK 5.2.1	4,87	0,070	0,33	0,49	
37	photom.	4,30	-0,500	-2,33	-3,50	
38	LwK 5.1	4,96	0,156	0,73	1,09	
39	LwK 5.2.1	5,00	0,200	0,93	1,40	
40	LwK 5.1	4,80	0,000	0,00	0,00	
41	LwK 5.2.1	4,80	0,000	0,00	0,00	
42	LwK 5.1	4,86	0,060	0,28	0,42	
43	LwK 5.1	4,70	-0,100	-0,47	-0,70	
44	LwK 5.1	4,95	0,150	0,70	1,05	
45	LwK 5.1	4,90	0,100	0,47	0,70	
46	LwK 5.2.2	5,00	0,200	0,93	1,40	
47	LwK 5.2.1	4,89	0,090	0,42	0,63	
48	LwK 5.2.1	4,94	0,140	0,65	0,98	
49	LwK 5.1	4,71	-0,090	-0,42	-0,63	
50	LwK 5.2.1	4,50	-0,300	-1,40	-2,10	
51	LwK 5.1	4,70	-0,100	-0,47	-0,70	
52	LwK 5.1	4,87	0,070	0,33	0,49	
53	LwK 5.1	4,80	0,000	0,00	0,00	
54	LwK 5.2.1	4,76	-0,040	-0,19	-0,28	
55	LwK 5.1	5,00	0,200	0,93	1,40	
56	LwK 5.1	5,10	0,300	1,40	2,10	
57	LwK 5.2.2	5,50	0,700	3,26	4,90	
58	LwK 5.2.1	4,84	0,040	0,19	0,28	
59	LwK 5.1	4,69	-0,110	-0,51	-0,77	
60	LwK 5.1	4,50	-0,300	-1,40	-2,10	
61	LwK 5.1	5,21	0,410	1,91	2,87	
62	LwK 5.1	4,72	-0,080	-0,37	-0,56	
63	LwK 5.1	4,70	-0,097	-0,45	-0,68	

Fortsetzung Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
201	LwK 5.3	4,83	0,030	0,14	0,21	
205	LwK 5.3	4,21	-0,590	-2,75	-4,13	
206	LwK 5.3	4,68	-0,120	-0,56	-0,84	
209	LwK 5.3	4,90	0,100	0,47	0,70	
212	LwK 5.3	5,21	0,410	1,91	2,87	
213	LwK 5.3	4,66	-0,140	-0,65	-0,98	
214	LwK 5.3	4,69	-0,110	-0,51	-0,77	
215	LwK 5.3	5,53	0,725	3,38	5,07	(**)
217	LwK 5.3	4,83	0,030	0,14	0,21	
222	LwK 5.3	4,96	0,160	0,75	1,12	
223	LwK 5.3	5,00	0,200	0,93	1,40	
224	LwK 5.3	4,90	0,100	0,47	0,70	
226	LwK 5.3	5,00	0,200	0,93	1,40	
227	LwK 5.3	4,50	-0,300	-1,40	-2,10	
229	LwK 5.3	5,00	0,200	0,93	1,40	
230	LwK 5.3	4,94	0,140	0,65	0,98	
234	LwK 5.3	5,10	0,300	1,40	2,10	
235	LwK 5.3	4,80	0,000	0,00	0,00	
238	LwK 5.3	5,02	0,220	1,03	1,54	
239	LwK 5.3	5,10	0,300	1,40	2,10	
243	LwK 5.3	5,10	0,300	1,40	2,10	
245	LwK 5.3	4,80	0,000	0,00	0,00	
246	LwK 5.3	5,00	0,200	0,93	1,40	
250	LwK 5.3	4,70	-0,100	-0,47	-0,70	
253	LwK 5.3	4,80	0,000	0,00	0,00	
254	LwK 5.3	4,90	0,100	0,47	0,70	
258	LwK 5.3	4,81	0,010	0,05	0,07	
259	LwK 5.3	4,77	-0,030	-0,14	-0,21	
260	LwK 5.3	2,60	-2,200	-10,26	-15,38	(**)
262	LwK 5.3	4,78	-0,020	-0,09	-0,14	

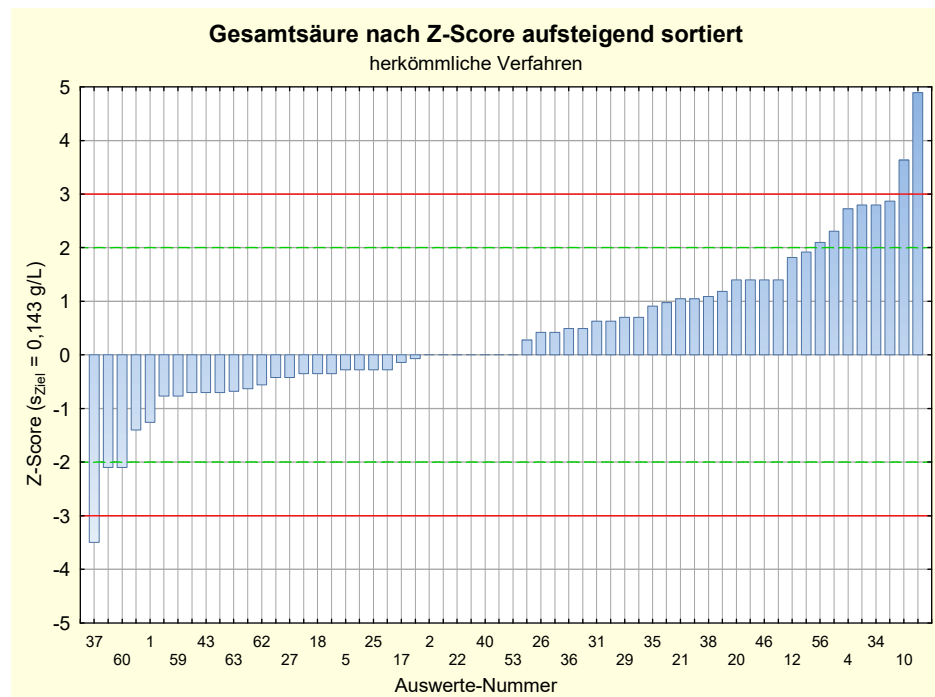
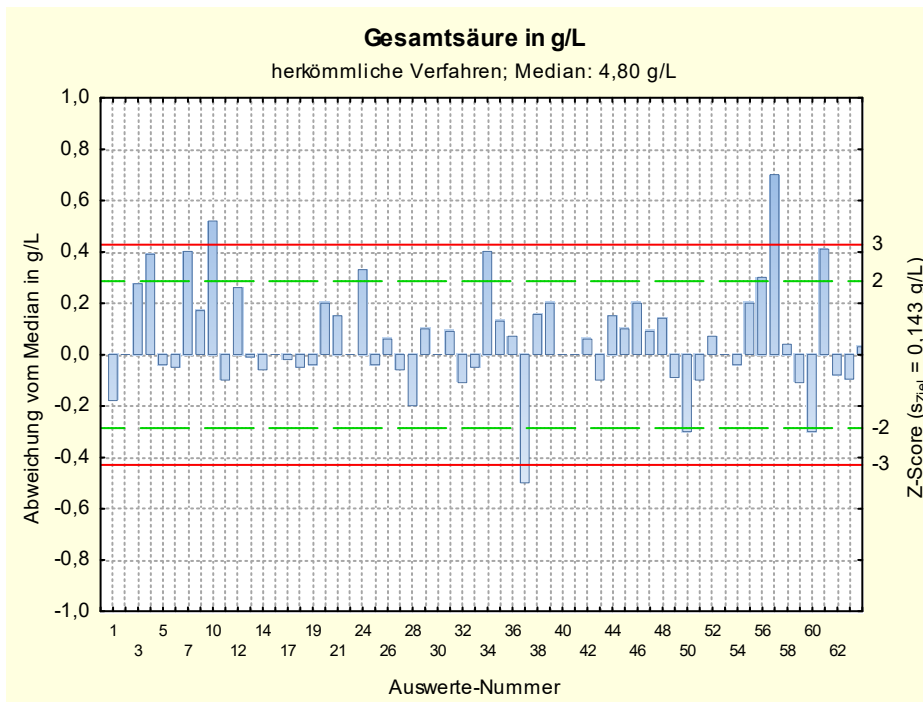
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{exp\ herk}$ berechnet. Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.12.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamtsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	59
Minimalwert	4,50
Mittelwert	4,870
Median	4,800
Maximalwert	5,50
Standardabweichung (s_L)	0,193
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,025
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,214
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,143
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,145
Horvat-Wert (s_L/s_H)	0,90
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,35
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	1,33
Quotient (u_M/s_H)	0,12
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,18
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,17

6.12.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 5.1	Potentiometrische Bestimmung nach AVV V7	38	4,848	0,165
LwK 5.2.1	Potentiometrische Bestimmung nach OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.2	19	4,844	0,159
LwK 5.2.2	Endpunktbestimmung mit Indikator; OIV-MA-AS-313-01, Nr. 5.3	2	5,250	0,401
	herkömmliche Verfahren	59	4,856	0,170
photom. autom	photometrisch mit Bromkresolpurpur, automatisiert	1	4,30	
LwK 5.3	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	30	4,871	0,199



6.13 Weinsäure [g/L]
6.13.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	HPLC	2,33	0,330	3,24		
4	photometr.	1,88	-0,120	-1,18		
5	photometr.	1,87	-0,130	-1,28		
6	photometr.	2,21	0,210	2,06		
10	HPLC	1,73	-0,270	-2,65		
13	photometr.	1,95	-0,050	-0,49		
14	photometr.	2,05	0,050	0,49		
17	photometr.	2,00	0,000	0,00		
19	photometr.	1,92	-0,080	-0,78		
22	photometr.	1,33	-0,670	-6,57		(**)
26	photometr.	2,83	0,830	8,14		(**)
27	HPLC	2,48	0,480	4,71		
30	photometr.	1,99	-0,010	-0,10		
31	HPLC	1,80	-0,200	-1,96		
32	photometr.	1,90	-0,100	-0,98		
33	IC	2,14	0,140	1,37		
34	photometr.	1,90	-0,100	-0,98		
35	photometr.	2,30	0,300	2,94		
38	photometr.	2,61	0,605	5,94		(**)
40	photometr.	1,95	-0,050	-0,49		
43	HPLC	2,28	0,280	2,75		
46	photometr.	2,20	0,200	1,96		
47	photometr.	2,02	0,020	0,20		
48	photometr.	2,02	0,020	0,20		
54	photometr.	2,04	0,040	0,39		
56	HPLC	1,90	-0,100	-0,98		
57	HPLC	1,92	-0,084	-0,82		
58	photometr.	2,13	0,130	1,28		
59	HPLC	2,08	0,080	0,78		
61	photometr.	2,30	0,300	2,94		
62	photometr.	1,87	-0,135	-1,32		
102	NMR	1,83	-0,170	-1,67		
201	FTIR	2,19	0,180	1,76	0,79	
205	FTIR	2,29	0,280	2,74	1,23	
206	FTIR	2,10	0,090	0,88	0,40	
209	FTIR	2,57	0,560	5,47	2,47	
212	FTIR	2,00	-0,010	-0,10	-0,04	
213	FTIR	2,18	0,170	1,66	0,75	
214	FTIR	2,00	-0,010	-0,10	-0,04	
215	FTIR	1,86	-0,150	-1,47	-0,66	
217	FTIR	2,17	0,160	1,56	0,70	
222	FTIR	2,09	0,080	0,78	0,35	
223	FTIR	2,30	0,290	2,83	1,28	
224	FTIR	2,10	0,090	0,88	0,40	
226	FTIR	2,20	0,190	1,86	0,84	
227	FTIR	2,20	0,190	1,86	0,84	
229	FTIR	2,50	0,490	4,79	2,16	
230	FTIR	2,10	0,090	0,88	0,40	
234	FTIR	1,93	-0,080	-0,78	-0,35	
235	FTIR	2,93	0,920	8,99	4,05	
238	FTIR	2,42	0,410	4,01	1,81	
239	FTIR	2,22	0,210	2,05	0,93	
243	FTIR	1,73	-0,280	-2,74	-1,23	
245	FTIR	2,20	0,190	1,86	0,84	
246	FTIR	2,20	0,190	1,86	0,84	
250	FTIR	2,30	0,290	2,83	1,28	
253	FTIR	2,10	0,090	0,88	0,40	
254	FTIR	2,21	0,200	1,95	0,88	
258	FTIR	2,00	-0,010	-0,10	-0,04	
259	FTIR	2,17	0,160	1,56	0,70	
260	FTIR	2,60	0,590	5,76	2,60	
262	FTIR	1,94	-0,070	-0,68	-0,31	

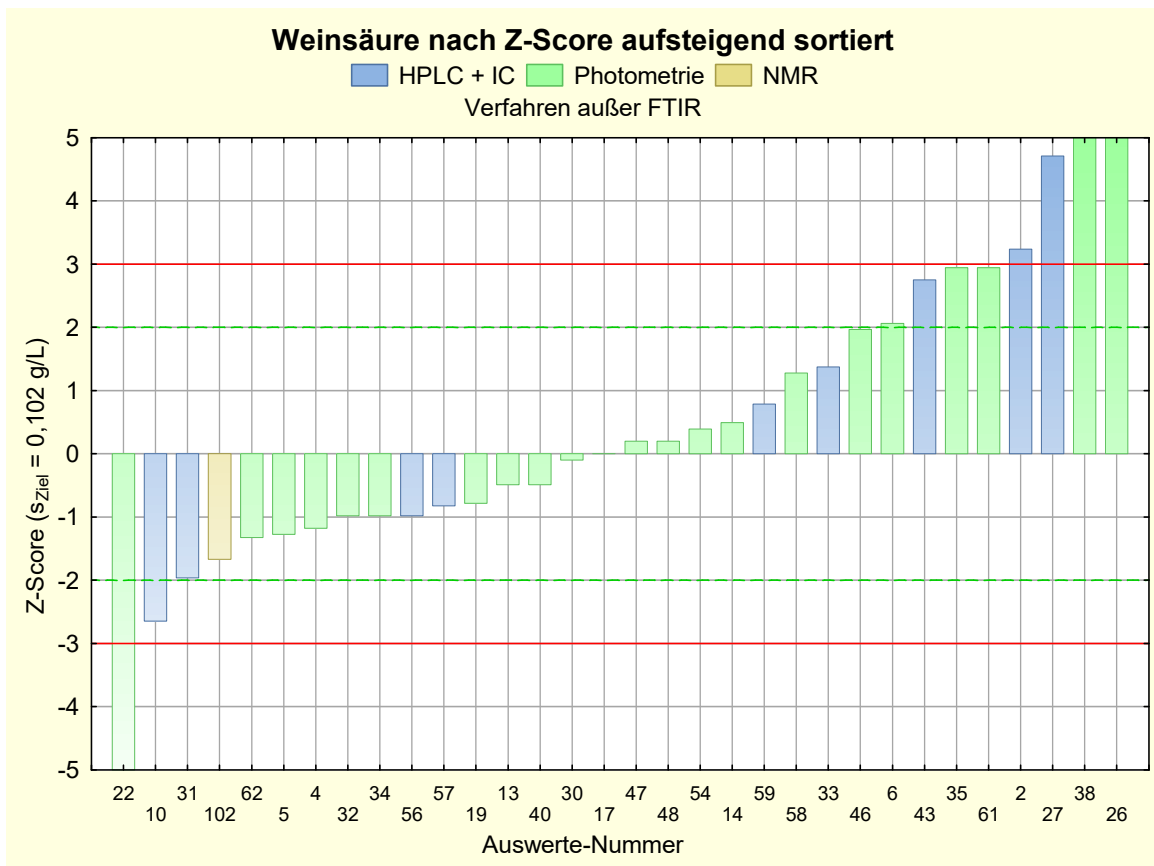
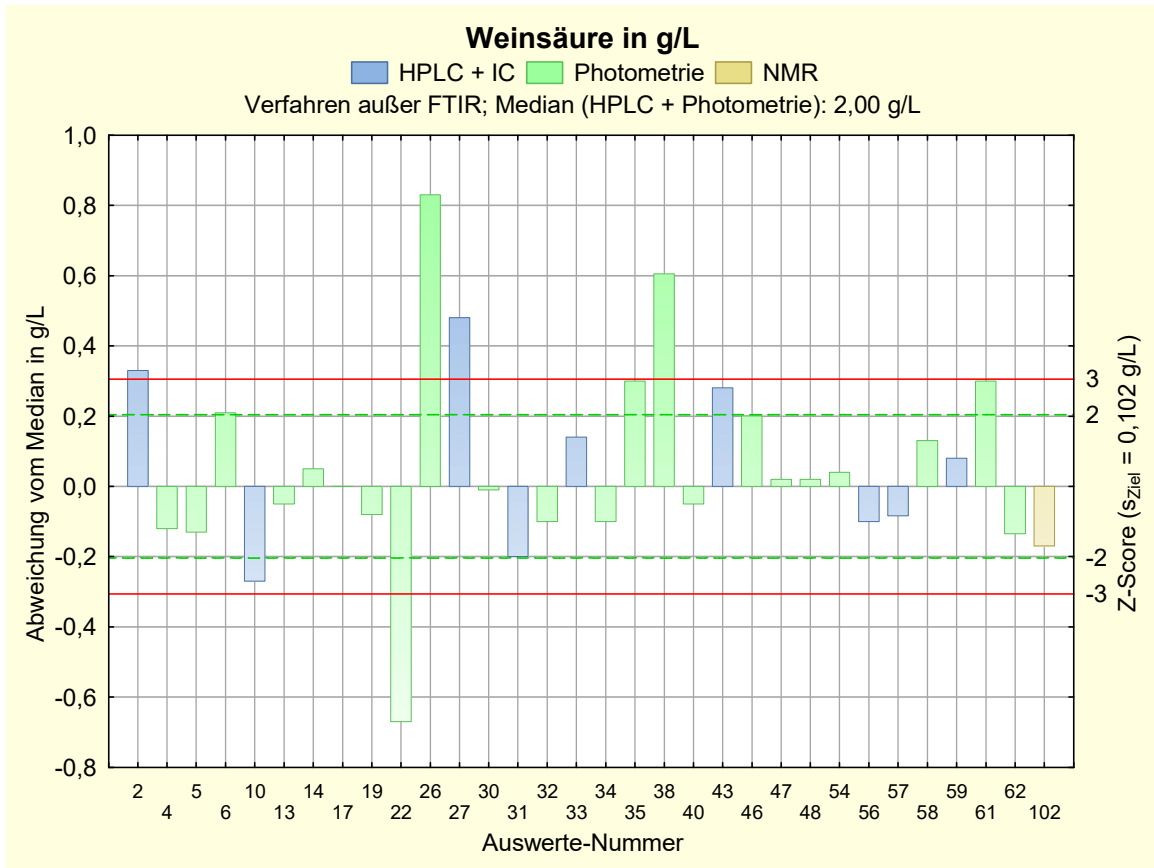
Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 201 wurden mit der Zielstandardabweichung $s_{U\text{ FTIR}}$ berechnet. Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.13.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Weinsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	30	27
Minimalwert	1,33	1,73
Mittelwert	2,059	2,037
Median	2,010	2,000
Maximalwert	2,83	2,48
Standardabweichung (s_L)	0,283	0,184
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,052	0,035
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,102	0,102
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{Ü\ FTIR}$)	0,227	0,227
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,76	1,81
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient ($s_L/s_{Ü\ FTIR}$)	1,25	
Quotient (u_M/s_H)	0,50	0,35
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient ($u_M/s_{Ü\ FTIR}$)	0,23	

6.13.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	8	2,065	0,309
IC	Ionenchromatographie	1	2,140	
photometr. Hand	photometrisch nach Rebelein (Schnellmethode), manuell	1	1,900	
photometr. autom.	photometrisch, automatisiert	21	2,048	0,193
	HPLC und photometrische Verfahren	30	2,043	0,220
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	30	2,176	0,187
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	1,830	



6.14 Gesamte Äpfelsäure [g/L]

6.14.1 Laborergebnisse

Keine Berechnung von Z-Scores für die FTIR-Ergebnisse, da der Gehalt geringer ist als die untere Grenze des Anwendungsbereiches.

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	HPLC	0,23	-0,015	-0,88	-0,62	(*)
10	HPLC	0,44	0,195	11,39	8,08	
27	HPLC	0,23	-0,017	-0,99	-0,70	
31	HPLC	0,26	0,015	0,88	0,62	
33	IC	0,29	0,045	2,63	1,87	
43	HPLC	0,27	0,025	1,46	1,04	
46	photom.	0,00				
56	HPLC	0,20	-0,045	-2,63	-1,87	
57	HPLC	0,00				
58	HPLC	0,21	-0,033	-1,93	-1,37	
59	HPLC	0,28	0,035	2,04	1,45	
102	NMR	0,22	-0,025	-1,46	-1,04	
201	FTIR	0,00	-0,245			
205	FTIR	0,86	0,615			
206	FTIR	0,36	0,115			
209	FTIR	0,14	-0,105			
212	FTIR	4,20	3,955			
213	FTIR	0,00	-0,245			
215	FTIR	0,31	0,065			
217	FTIR	<0,2	0,755			
222	FTIR	0,00	-0,245			
223	FTIR	0,40	0,155			
224	FTIR	0,07	-0,175			
226	FTIR	0,10	-0,145			
227	FTIR	0,00	-0,245			
229	FTIR	0,00	-0,245			
230	FTIR	0,10	-0,145			
234	FTIR	0,12	-0,125			
235	FTIR	0,00	-0,245			
238	FTIR	0,06	-0,185			
239	FTIR	0,00	-0,245			
243	FTIR	0,21	-0,035			
245	FTIR	0,20	-0,045			
246	FTIR	0,00	-0,245			
250	FTIR	0,20	-0,045			
253	FTIR	0,00	-0,245			
254	FTIR	0,38	0,135			
258	FTIR	0,10	-0,145			
259	FTIR	0,10	-0,145			
260	FTIR	0,10	-0,145			
262	FTIR	0,00	-0,245			

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

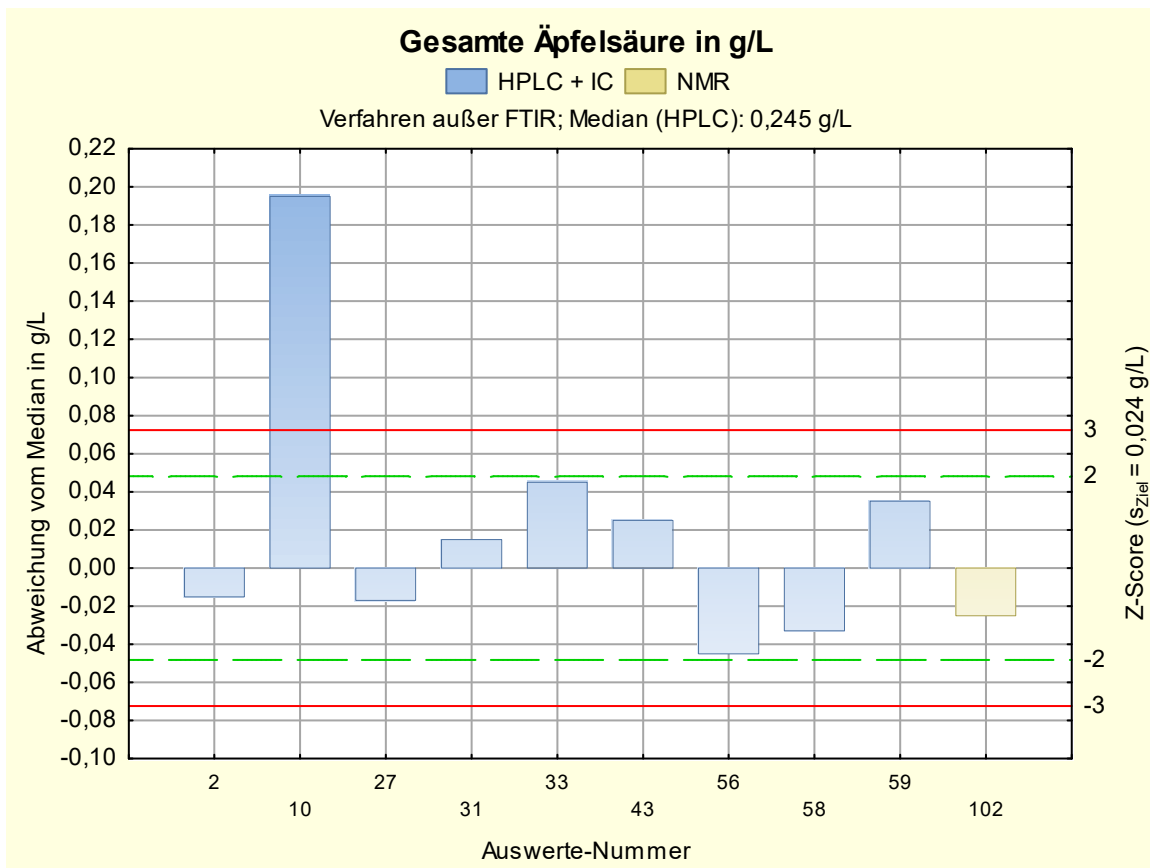
Werte mit dem Eintrag „0“ und <-Werte sind rot markiert. Sie wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

6.14.2 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	8 (1)	0,249	0,0438
IC	Ionenchromatographie	1	0,290	
photom.	Photometrie	(1)		
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29		
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	0,220	

6.14.3 Deskriptive Ergebnisse

HPLC-Ergebnisse für Gesamte Äpfelsäure [g/L]	ber. Daten
Gültige Werte	8
Minimalwert	0,20
Mittelwert	0,246
Median	0,245
Maximalwert	0,29
Standardabweichung (s_L)	0,033
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,012
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,017
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)	0,024
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\ddot{U}\ FTIR}$)	0,218
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,94
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,38
Quotient ($s_L/s_{\ddot{U}\ FTIR}$)	
Quotient (u_M/s_H)	0,69
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,49
Quotient ($u_M/s_{\ddot{U}\ FTIR}$)	



6.15 L-Äpfelsäure [g/L]

6.15.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enz.(L-) autom.	0,21	-0,025	-1,51	-1,05	
4	enz.(L-) autom.	0,23	-0,005	-0,30	-0,21	
5	enz.(L-) autom.	0,24	0,005	0,30	0,21	
6	enz.(L-) autom.	0,26	0,025	1,51	1,05	
7	enz.(L-) autom.	0,30	0,065	3,93	2,72	
13	enz.(L-) autom.	0,23	-0,005	-0,30	-0,21	
14	enz.(L-) autom.	0,31	0,073	4,42	3,06	
16	enz.(L-) autom.	0,25	0,015	0,91	0,63	
17	enz.(L-) autom.	0,33	0,095	5,75	3,98	
19	enz.(L-) autom.	0,21	-0,025	-1,51	-1,05	
22	enz.(L-) autom.	0,10	-0,135	-8,17	-5,66	(*)
26	enz.(L-) autom.	0,24	0,005	0,30	0,21	
30	enz.(L-) autom.	0,22	-0,020	-1,21	-0,84	
34	enz.(L-) autom.	0,24	0,005	0,30	0,21	
35	enz.(L-) autom.	0,21	-0,025	-1,51	-1,05	
38	enz.(L-) autom.	0,22	-0,015	-0,91	-0,63	
39	enz.(L-) autom.	0,30	0,065	3,93	2,72	
40	enz.(L-) autom.	0,23	-0,005	-0,30	-0,21	
46	enz.(L-) autom.	0,20	-0,035	-2,12	-1,47	
47	enz.(L-) autom.	0,22	-0,015	-0,91	-0,63	
48	enz.(L-) autom.	0,22	-0,015	-0,91	-0,63	
51	enz.(L-) autom.	0,25	0,015	0,91	0,63	
52	enz.(L-) Hand	0,95	0,715	43,25	29,96	(*)
54	enz.(L-) autom.	0,20	-0,035	-2,12	-1,47	
55	enz.(L-) autom.	0,30	0,065	3,93	2,72	
58	enz.(L-) autom.	0,23	-0,005	-0,30	-0,21	
59	enz.(L-) autom.	0,26	0,025	1,51	1,05	
61	enz.(L-) autom.	0,24	0,005	0,30	0,21	

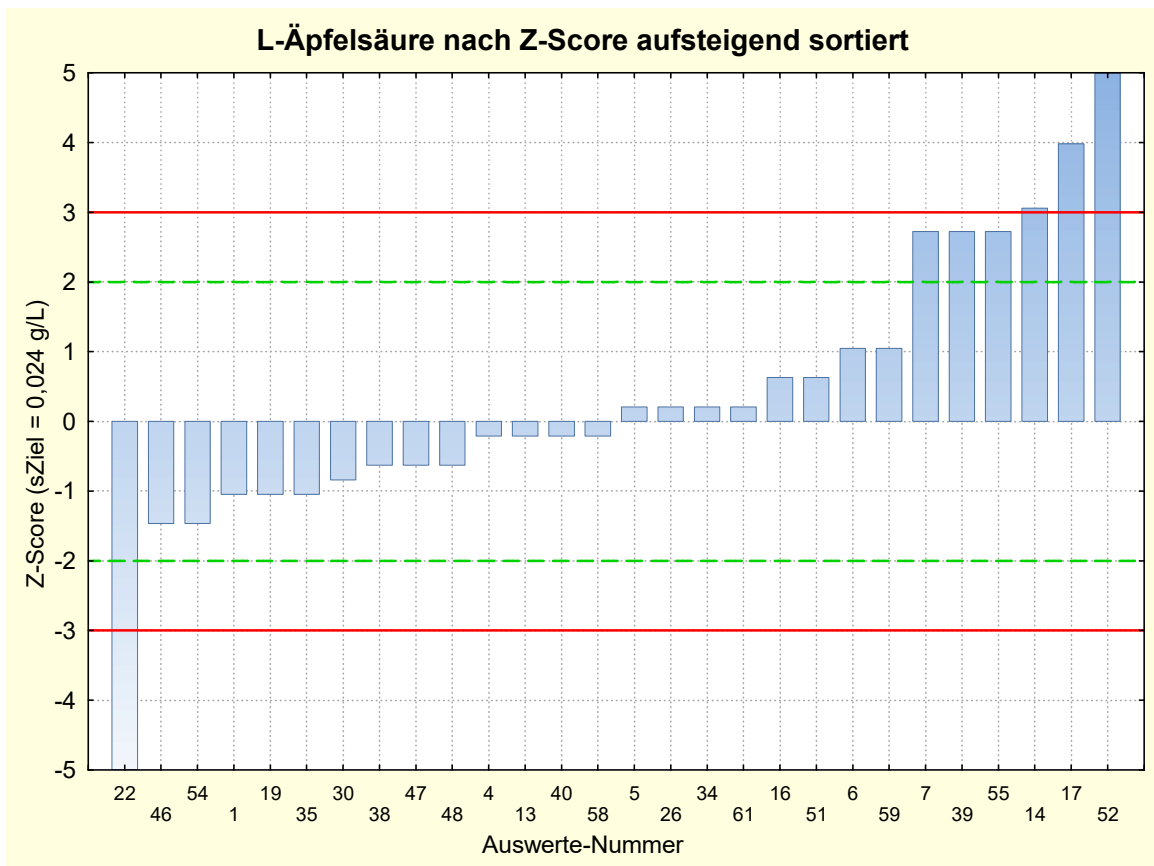
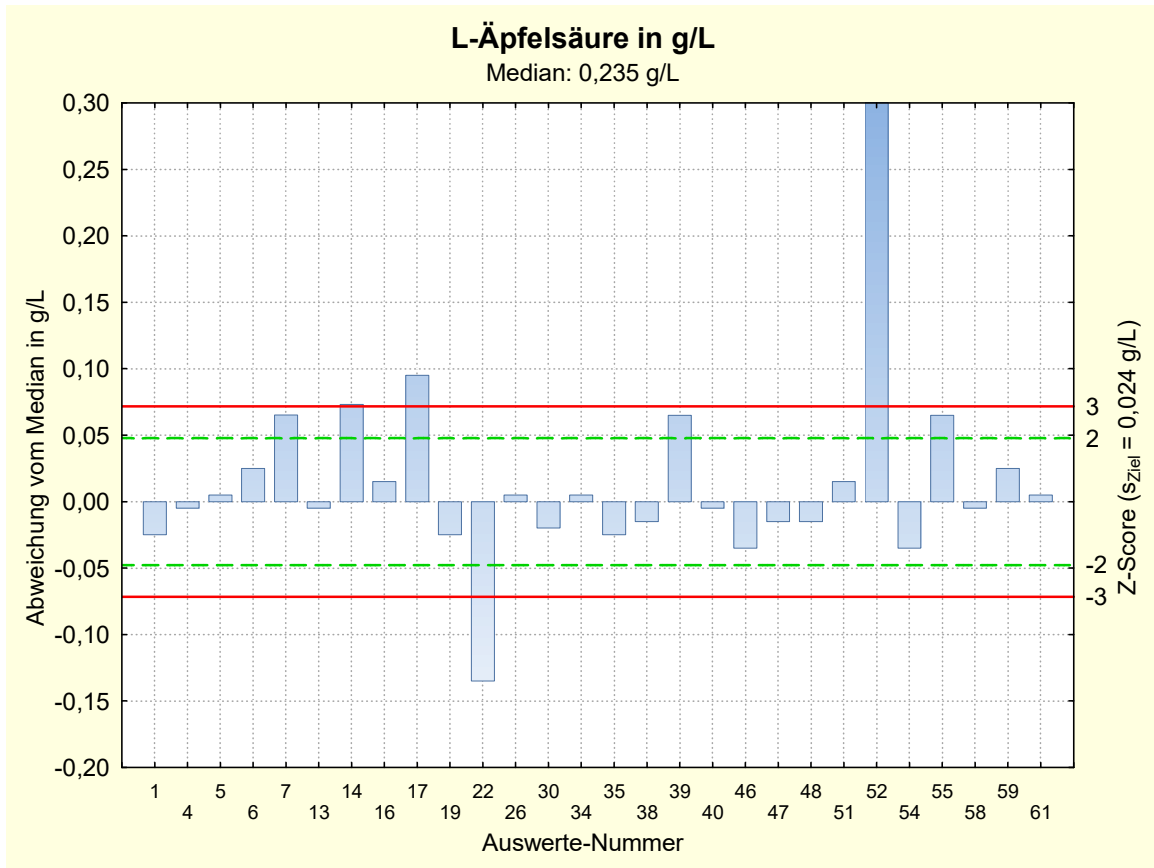
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

6.15.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Äpfelsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	26
Minimalwert	0,20
Mittelwert	0,244
Median	0,235
Maximalwert	0,33
Standardabweichung (s_L)	0,036
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,007
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,017
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,024
Horvat-Wert (s_L/s_H)	2,17
Quotient (s_L/s_{exp})	1,50
Quotient (u_M/s_H)	0,43
Quotient (u_M/s_{exp})	0,30

6.15.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	27	0,239	0,036
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form, manuell	1	0,950	
	alle Verfahren	28	0,242	0,040



6.16 Gesamte Milchsäure [g/L]

6.16.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	HPLC	2,09	-0,005	-0,05		
5	enzymat. autom.	2,17	0,070	0,66		
10	HPLC	2,30	0,205	1,93		
14	enzymat. autom.	2,03	-0,065	-0,61		
19	enzymat. autom.	2,12	0,025	0,24		
27	HPLC	2,05	-0,045	-0,42		
31	HPLC	1,95	-0,146	-1,38		
40	enzymat. autom.	2,10	0,005	0,05		
43	HPLC	2,17	0,075	0,71		
46	enzymat. autom.	1,40	-0,695	-6,55		(**)
54	enzymat. autom.	2,00	-0,095	-0,90		
56	HPLC	2,10	0,005	0,05		
57	HPLC	1,83	-0,269	-2,54		
58	enzymat. autom.	1,76	-0,335	-3,16		
59	enzymat. autom.	2,15	0,055	0,52		
102	NMR	1,99	-0,105	-0,99		
201	FTIR	1,35	-0,740	-6,99	-3,54	
205	FTIR	0,55	-1,545	-14,60	-7,39	(*)
206	FTIR	1,59	-0,500	-4,73	-2,39	
209	FTIR	1,89	-0,200	-1,89	-0,96	
212	FTIR	1,70	-0,390	-3,69	-1,87	
213	FTIR	1,62	-0,470	-4,44	-2,25	
215	FTIR	1,56	-0,530	-5,01	-2,54	
217	FTIR	1,85	-0,240	-2,27	-1,15	
222	FTIR	1,60	-0,490	-4,63	-2,34	
223	FTIR	1,70	-0,390	-3,69	-1,87	
224	FTIR	1,78	-0,310	-2,93	-1,48	
226	FTIR	1,50	-0,590	-5,58	-2,82	
227	FTIR	1,60	-0,490	-4,63	-2,34	
229	FTIR	2,40	0,310	2,93	1,48	
230	FTIR	1,75	-0,340	-3,21	-1,63	
234	FTIR	1,90	-0,190	-1,80	-0,91	
235	FTIR	1,22	-0,870	-8,22	-4,16	
238	FTIR	1,53	-0,560	-5,29	-2,68	
239	FTIR	2,00	-0,090	-0,85	-0,43	
243	FTIR	1,92	-0,170	-1,61	-0,81	
245	FTIR	1,60	-0,490	-4,63	-2,34	
246	FTIR	1,40	-0,690	-6,52	-3,30	
250	FTIR	1,50	-0,590	-5,58	-2,82	
253	FTIR	2,00	-0,090	-0,85	-0,43	
254	FTIR	1,92	-0,170	-1,61	-0,81	
258	FTIR	1,50	-0,590	-5,58	-2,82	
259	FTIR	2,19	0,100	0,95	0,48	
260	FTIR	2,10	0,010	0,09	0,05	
262	FTIR	1,83	-0,260	-2,46	-1,24	

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

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

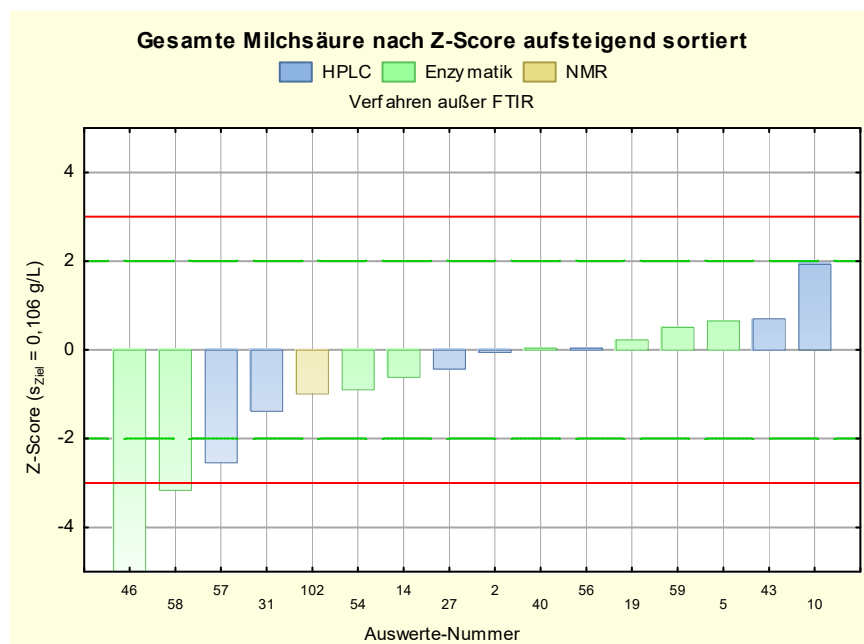
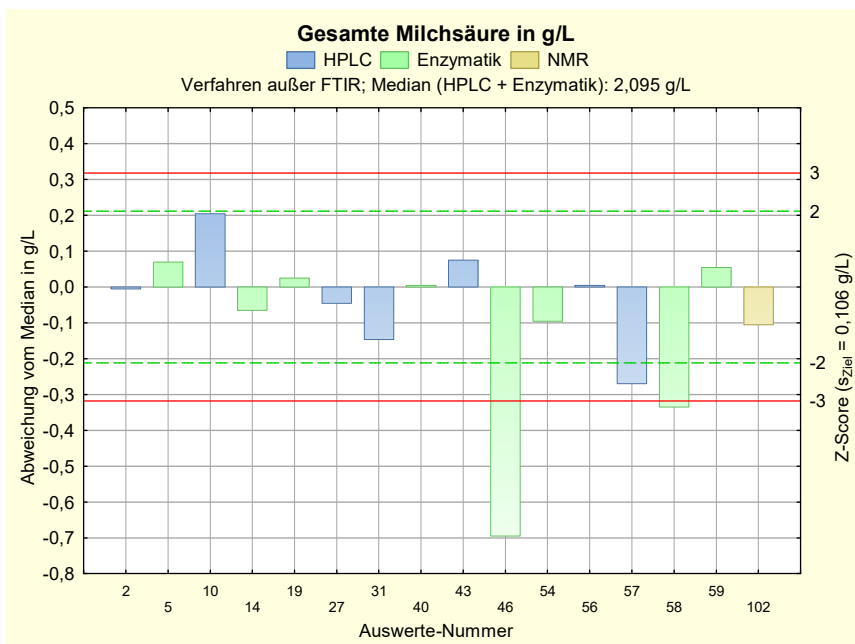
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.16.2 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	7	2,069	0,164
enzymat. autom.	D- und L-Milchsäure, enzymatisch, automatisiert	8	2,006	0,196
	herkömmliche Verfahren	15	2,042	0,166
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	29	1,708	0,278
NMR	¹ H-Kernresonanzspektroskopie	1	1,990	

6.16.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Milchsäure [g/L]	alle Daten	ber. Daten
Gültige Werte	15	14
Minimalwert	1,40	1,76
Mittelwert	2,014	2,058
Median	2,090	2,095
Maximalwert	2,30	2,30
Standardabweichung (s_L)	0,217	0,141
Standardfehler des Mittelwertes	0,056	0,038
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,106	0,106
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{exp\ herk.}$)		
Zielstandardabweichung, experimentell ($s_{\ddot{U}\ FTIR}$)	0,209	
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,06	1,33
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient ($s_L/s_{\ddot{U}\ FTIR}$)	1,04	
Quotient (u_M/s_H)	0,53	0,36
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)		
Quotient ($u_M/s_{\ddot{U}\ FTIR}$)	0,27	



6.17 L-Milchsäure [g/L]

6.17.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	enz.(L-) autom.	1,600	-0,080	-0,91	-0,86	
4	enz.(L-) autom.	1,950	0,270	3,07	2,91	
5	enz.(L-) autom.	1,695	0,015	0,17	0,16	
6	enz.(L-) autom.	1,680	0,000	0,00	0,00	
7	enz.(L-) autom.	1,700	0,020	0,23	0,22	
13	enz.(L-) autom.	1,680	0,000	0,00	0,00	
14	enz.(L-) autom.	1,750	0,070	0,80	0,75	
16	enz.(L-) autom.	1,760	0,080	0,91	0,86	
17	enz.(L-) autom.	1,600	-0,080	-0,91	-0,86	
19	enz.(L-) autom.	1,683	0,003	0,03	0,03	
22	enz.(L-) autom.	1,590	-0,090	-1,02	-0,97	
26	enz.(L-) autom.	1,790	0,110	1,25	1,18	
27	enz.(L-) autom.	1,640	-0,040	-0,46	-0,43	
30	enz.(L-) autom.	1,332	-0,348	-3,96	-3,75	
34	enz.(L-) autom.	1,630	-0,050	-0,57	-0,54	
35	enz.(L-) autom.	1,600	-0,080	-0,91	-0,86	
38	enz.(L-) autom.	1,395	-0,285	-3,24	-3,07	
39	enz.(L-) autom.	1,300	-0,380	-4,32	-4,09	
40	enz.(L-) autom.	1,650	-0,030	-0,34	-0,32	
46	enz.(L-) autom.	1,700	0,020	0,23	0,22	
47	enz.(L-) autom.	1,750	0,070	0,80	0,75	
48	enz.(L-) autom.	1,750	0,070	0,80	0,75	
51	enz.(L-) autom.	1,650	-0,030	-0,34	-0,32	
52	enz.(L-) Hand	1,830	0,150	1,71	1,62	
54	enz.(L-) autom.	1,620	-0,060	-0,68	-0,65	
55	enz.(L-) autom.	3,000	1,320	15,02	14,22	(*)
58	enz.(L-) autom.	1,758	0,078	0,89	0,84	
59	enz.(L-) autom.	1,700	0,020	0,23	0,22	
61	enz.(L-) autom.	1,600	-0,080	-0,91	-0,86	

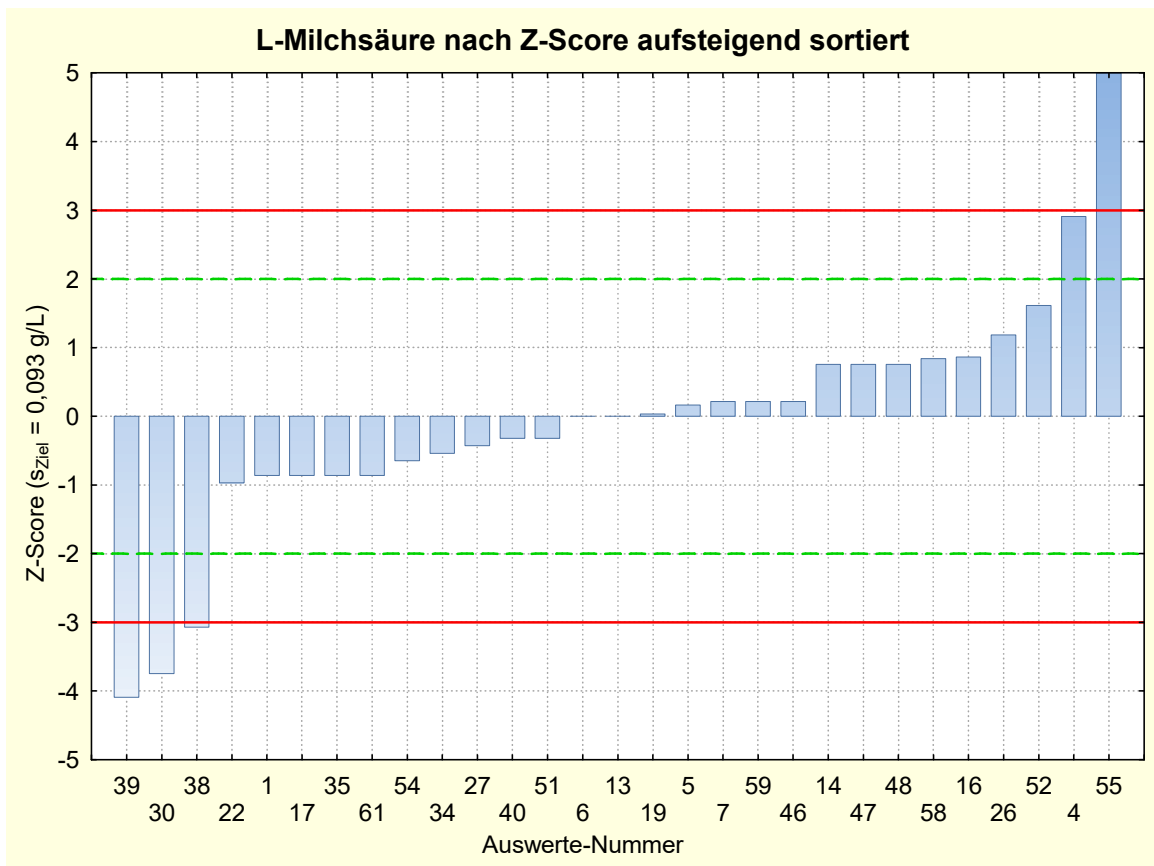
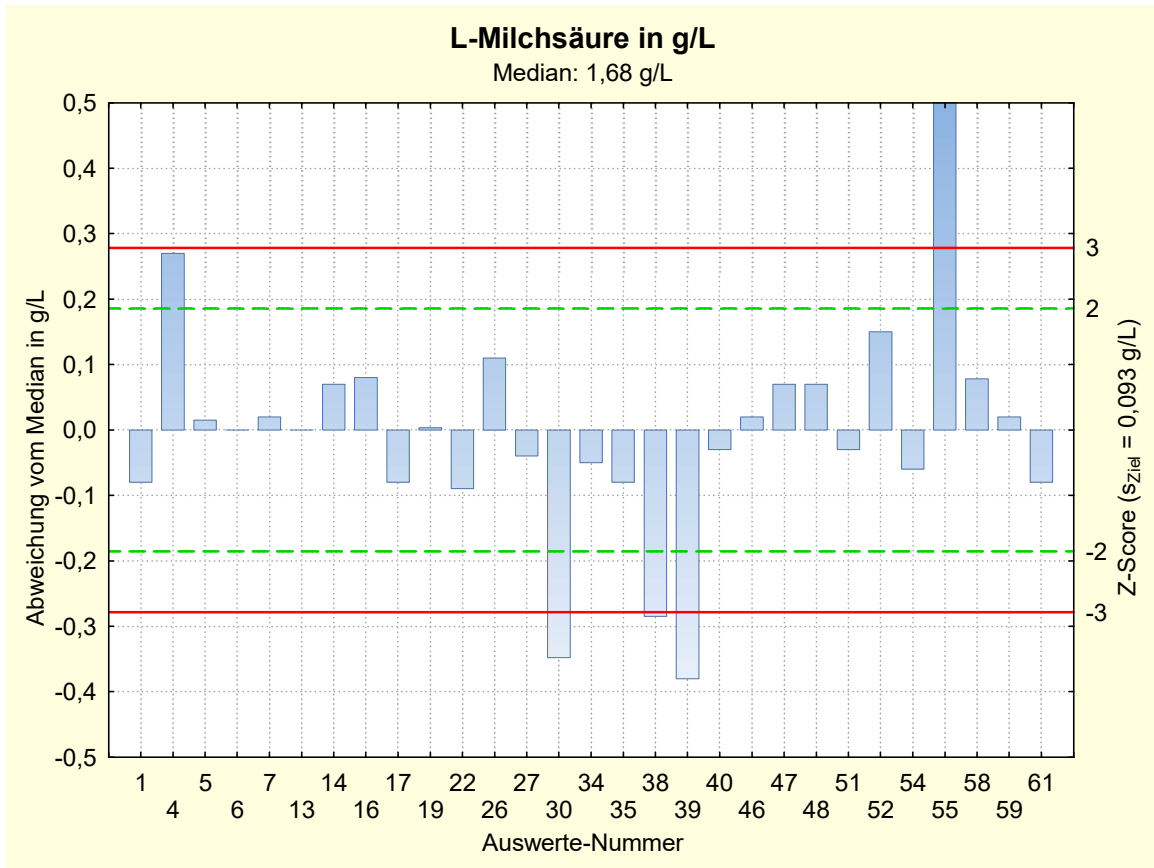
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

6.17.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für L-Milchsäure [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	28
Minimalwert	1,30
Mittelwert	1,657
Median	1,680
Maximalwert	1,95
Standardabweichung (s_L)	0,138
Standardfehler des Mittelwertes	0,026
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,088
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,093
Horrat-Wert (s_L/s_H)	1,56
Quotient (s_L/s_{exp})	1,48
Quotient (u_M/s_H)	0,30
Quotient (u_M/s_{exp})	0,28

6.17.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enz.(L-) autom.	enzymatisch nur L-Form, automatisiert	28	1,671	0,093
enz.(L-) Hand	enzymatisch nur L-Form, manuell	1	1,830	
	alle Verfahren	29	1,677	0,101



6.18 Citronensäure [mg/L]

6.18.1 Laborergebnisse

Es ist keine Auswertung möglich, da der Gehalt geringer ist als die unteren Grenzen der Anwendungsbereiche der Analyseverfahren.

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
2	HPLC	<70				
10	HPLC	93				
13	enzymat. autom.	<50				
14	enzymat. autom.	32				
19	enzymat. autom.	33				
27	enzymat. autom.	48				
33	HPLC	<200				
54	enzymat. autom.	<200				
56	HPLC	0				
57	HPLC	<0,23				
58	enzymat. autom.	<200				
59	enzymat. autom.	50				
102	NMR	<70				
205	FTIR	0				
212	FTIR	0,18				
226	FTIR	210				
227	FTIR	210				
238	FTIR	0				
258	FTIR	200				
259	FTIR	130				

6.19 Acetat (als Essigsäure) [g/L]

6.19.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Enzymatik und HPLC

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
1	enzymat. autom.	0,450	0,040	1,51	
2	HPLC	0,340	-0,070	-2,64	
4	enzymat. autom.	0,380	-0,030	-1,13	
5	enzymat. autom.	0,360	-0,050	-1,89	
6	enzymat. autom.	0,430	0,020	0,75	
7	enzymat. autom.	0,480	0,070	2,64	
13	enzymat. autom.	0,362	-0,048	-1,81	
16	enzymat. autom.	0,380	-0,030	-1,13	
17	enzymat. autom.	0,360	-0,050	-1,89	
18	enzymat. autom.	0,440	0,030	1,13	
19	enzymat. autom.	0,400	-0,010	-0,38	
24	enzymat. autom.	0,500	0,090	3,39	
26	enzymat. autom.	0,410	0,000	0,00	
27	enzymat. autom.	0,510	0,100	3,77	
30	enzymat. autom.	0,400	-0,010	-0,38	
33	HPLC	0,410	0,000	0,00	
34	enzymat. autom.	0,520	0,110	4,15	
35	enzymat. autom.	0,440	0,030	1,13	
37	enzymat. autom.	0,360	-0,050	-1,89	
39	enzymat. autom.	0,330	-0,080	-3,02	
40	enzymat. autom.	0,330	-0,080	-3,02	
43	HPLC	0,420	0,010	0,38	
46	enzymat. autom.	0,380	-0,030	-1,13	
47	enzymat. autom.	0,394	-0,016	-0,60	
48	enzymat. autom.	0,426	0,016	0,60	
51	enzymat. autom.	0,420	0,010	0,38	
54	enzymat. autom.	0,451	0,041	1,55	
56	HPLC	0,374	-0,036	-1,36	
57	HPLC	0,418	0,008	0,32	
58	enzymat. autom.	0,510	0,100	3,77	
59	enzymat. autom.	0,478	0,068	2,56	
61	enzymat. autom.	0,373	-0,037	-1,39	
102	NMR	0,350	-0,060	-2,26	
213	FTIR	0,410	0,000	0,00	
215	FTIR	0,390	-0,020	-0,75	
227	FTIR	0,360	-0,050	-1,89	
238	FTIR	0,500	0,090	3,39	

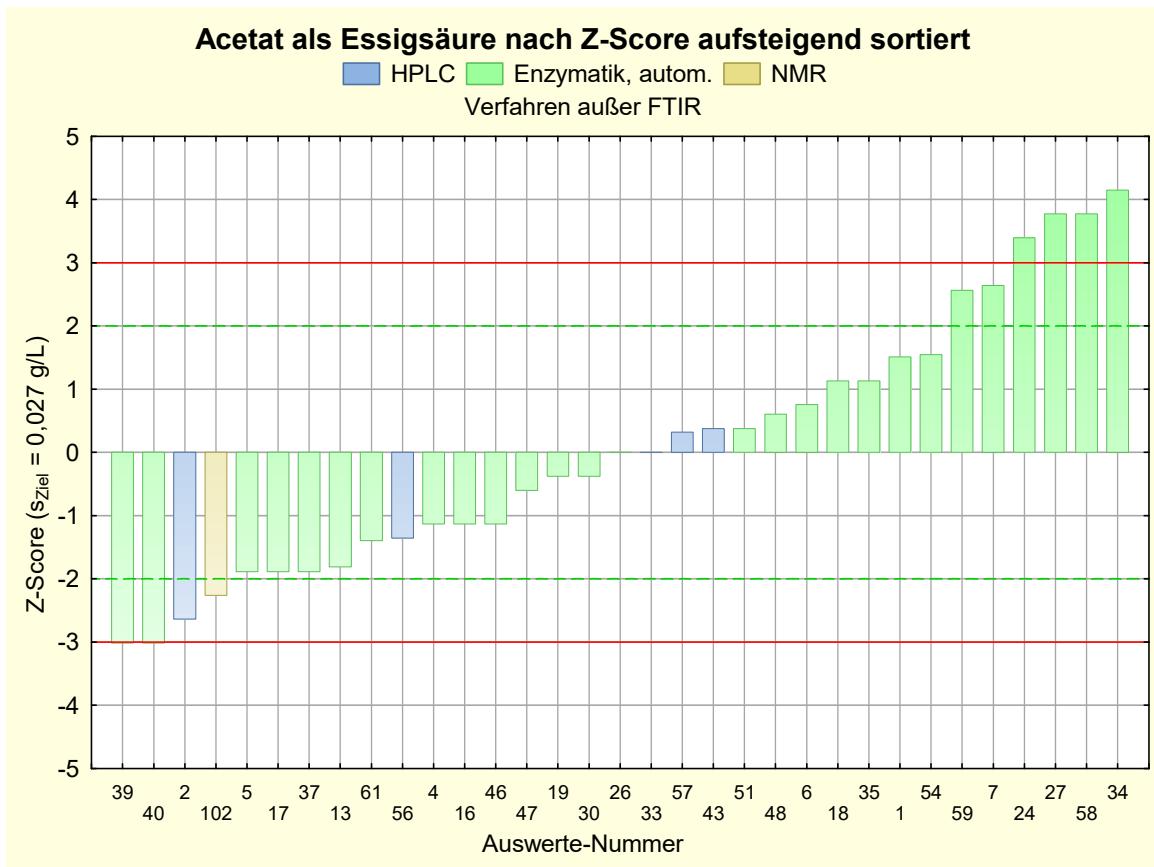
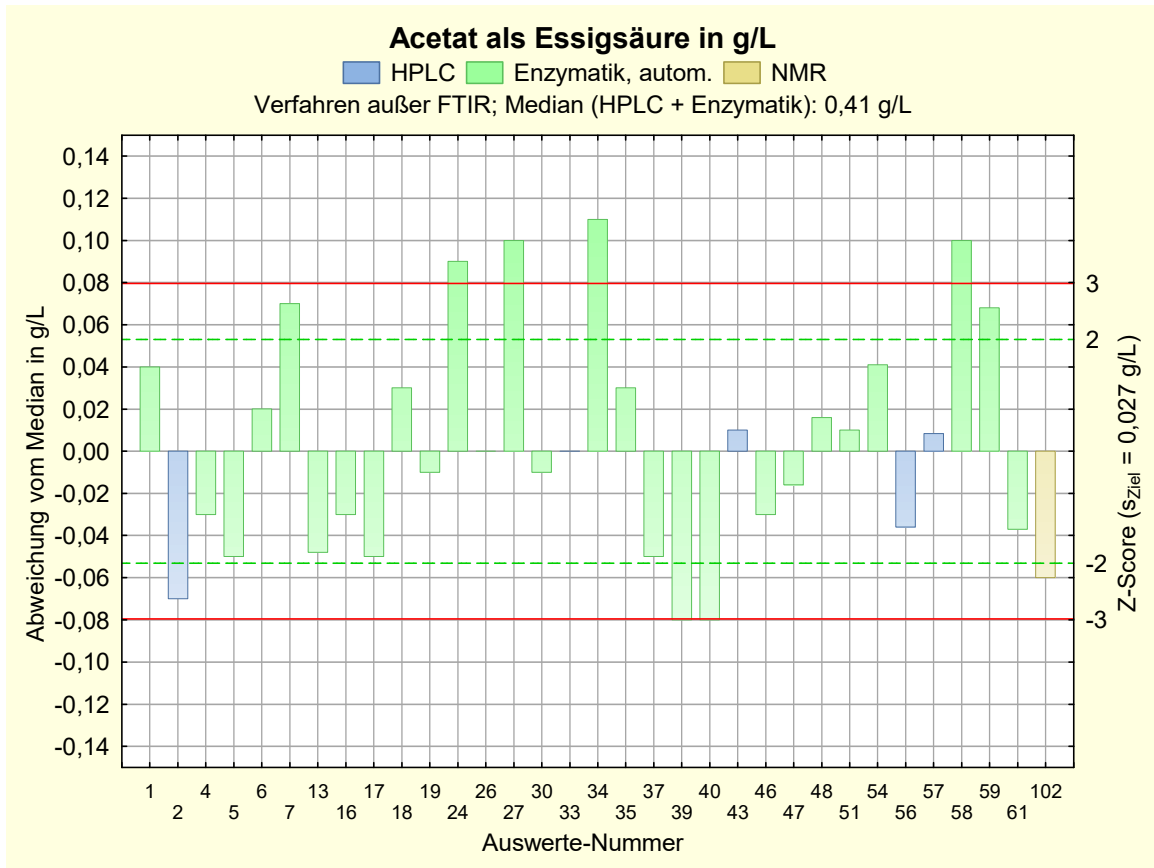
 Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 213 wurden mit der Zielstandardabweichung s_H berechnet.

6.19.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Acetat [g/L]	alle Daten
Gültige Werte	32
Minimalwert	0,330
Mittelwert	0,414
Median	0,410
Maximalwert	0,520
Standardabweichung (s_L)	0,053
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,009
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	0,027
Horvat-Wert (s_L/s_H)	2,02
Quotient (u_M/s_H)	0,36

6.19.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
enzymat. autom.	enzymatisch, automatisiert	27	0,417	0,063
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	5	0,393	0,039
	HPLC- und enzymatische Verfahren	32	0,412	0,058
NMR	^1H -Kernresonanzspektroskopie	1	0,350	
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	4	0,412	0,062



6.20 Flüchtige Säure [g/L]

6.20.1 Laborergebnisse

Bewertungsbasis: Destillationsverfahren mit SO₂-Korrektur

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
3	Halbmikro SO ₂ unber.	0,538	0,0676	2,27	2,37	
10	Halbmikro SO ₂ korr.	0,410	-0,0600	-2,01	-2,10	
12	Wädenswil SO ₂ korr.	0,530	0,0600	2,01	2,10	
14	OIV SO ₂ -korr.	0,466	-0,0040	-0,13	-0,14	
18	Gerhardt SO ₂ ausg.	0,430	-0,0400	-1,34	-1,40	
19	Gerhardt SO ₂ korr.	0,548	0,0780	2,62	2,73	
22	sonstige	0,530	0,0600	2,01	2,10	
24	Gerhardt SO ₂ korr.	0,570	0,1000	3,36	3,50	
26	Gerhardt SO ₂ korr.	0,448	-0,0220	-0,74	-0,77	
29	Büchi SO ₂ korr.	0,480	0,0100	0,34	0,35	
30	Gerhardt SO ₂ korr.	0,480	0,0100	0,34	0,35	
31	Gerhardt SO ₂ unber.	0,630	0,1600	5,37	5,60	(**)
32	Gerhardt SO ₂ korr.	0,540	0,0700	2,35	2,45	
33	Gerhardt SO ₂ korr.	0,470	0,0000	0,00	0,00	
34	Gerhardt SO ₂ korr.	0,470	0,0000	0,00	0,00	
38	Gerhardt SO ₂ ausg.	0,425	-0,0450	-1,51	-1,58	
46	sonstige	0,310	-0,1600	-5,37	-5,60	(**)
48	Gerhardt SO ₂ korr.	0,460	-0,0100	-0,34	-0,35	
50	Gerhardt SO ₂ korr.	0,560	0,0900	3,02	3,15	
54	Rentschler mod. korr.	0,443	-0,0270	-0,91	-0,95	
58	Gerhardt SO ₂ ausg.	0,530	0,0600	2,01	2,10	
59	Gerhardt SO ₂ korr.	0,465	-0,0050	-0,17	-0,18	
201	FTIR	0,630	0,1600	5,37	1,80	
205	FTIR	0,220	-0,2500	-8,39	-2,81	
206	FTIR	0,530	0,0600	2,01	0,67	
209	FTIR	0,440	-0,0300	-1,01	-0,34	
212	FTIR	0,500	0,0300	1,01	0,34	
217	FTIR	0,400	-0,0700	-2,35	-0,79	
222	FTIR	0,590	0,1200	4,03	1,35	
223	FTIR	0,440	-0,0300	-1,01	-0,34	
224	FTIR	0,630	0,1600	5,37	1,80	
226	FTIR	0,420	-0,0500	-1,68	-0,56	
229	FTIR	0,530	0,0600	2,01	0,67	
230	FTIR	0,493	0,0230	0,77	0,26	
234	FTIR	0,490	0,0200	0,67	0,22	
235	FTIR	0,410	-0,0600	-2,01	-0,67	
238	FTIR	0,420	-0,0500	-1,68	-0,56	
239	FTIR	0,420	-0,0500	-1,68	-0,56	
243	FTIR	0,570	0,1000	3,36	1,12	
245	FTIR	0,510	0,0400	1,34	0,45	
246	FTIR	0,310	-0,1600	-5,37	-1,80	
250	FTIR	0,450	-0,0200	-0,67	-0,22	
251	FTIR	0,690	0,2200	7,39	2,47	
253	FTIR	0,480	0,0100	0,34	0,11	
254	FTIR	0,380	-0,0900	-3,02	-1,01	
258	FTIR	0,540	0,0700	2,35	0,79	
259	FTIR	0,330	-0,1400	-4,70	-1,57	
260	FTIR	0,560	0,0900	3,02	1,01	
262	FTIR	0,530	0,0600	2,01	0,67	

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

6.20.2 Zusätzliche Angaben zur Untersuchung bei Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Wiederfindung %	Destillatblindwert (als Essigsäure) g/L	SO ₂ -Korrekturbetrag (als Essigsäure) g/L
3	Halbmikro SO ₂ unber.		0,030	0,195
10	Halbmikro SO ₂ korr.		0,060	
12	Wädenswil SO ₂ korr.			
14	OIV SO ₂ -korr.			
18	Gerhardt SO ₂ ausg.	97,0	0,250	
19	Gerhardt SO ₂ korr.	100,0		0,107
22	sonstige			
24	Gerhardt SO ₂ korr.	96,0	0,240	0,136
26	Gerhardt SO ₂ korr.	96,2	0,428	0,096
29	Büchi SO ₂ korr.		0,110	0,130
30	Gerhardt SO ₂ korr.			
31	Gerhardt SO ₂ unber.			
32	Gerhardt SO ₂ korr.	96,0	0,100	0,140
33	Gerhardt SO ₂ korr.	>95	0,110	0,125
34	Gerhardt SO ₂ korr.	100,0	0,250	0,130
38	Gerhardt SO ₂ ausg.	97,5	0,030	
46	sonstige			
48	Gerhardt SO ₂ korr.	97,2	0,082	0,178
50	Gerhardt SO ₂ korr.	97,0	0,090	0,160
54	Rentschler mod. korr.	99	0,035	
58	Gerhardt SO ₂ ausg.	96,8	0,052	
59	Gerhardt SO ₂ korr.	98,0	0,064	0,096

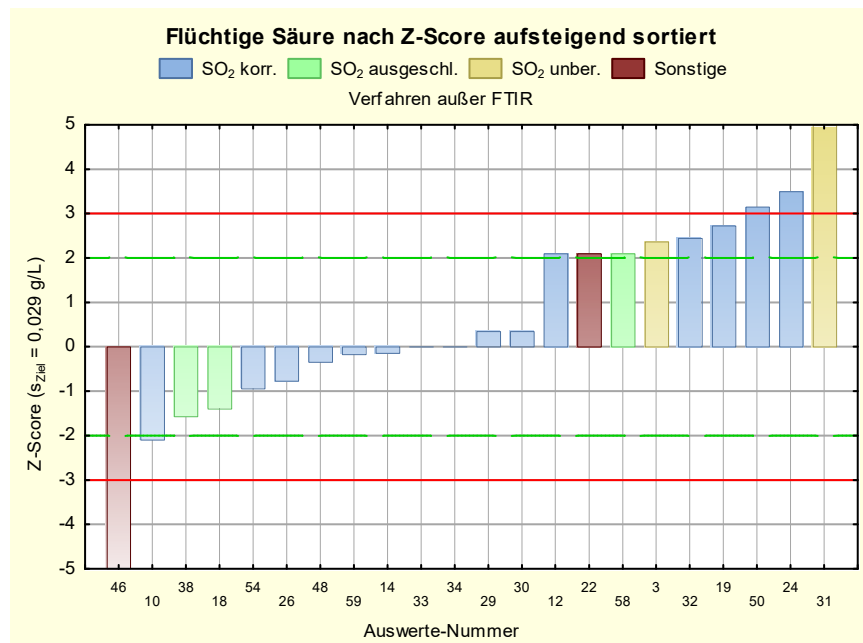
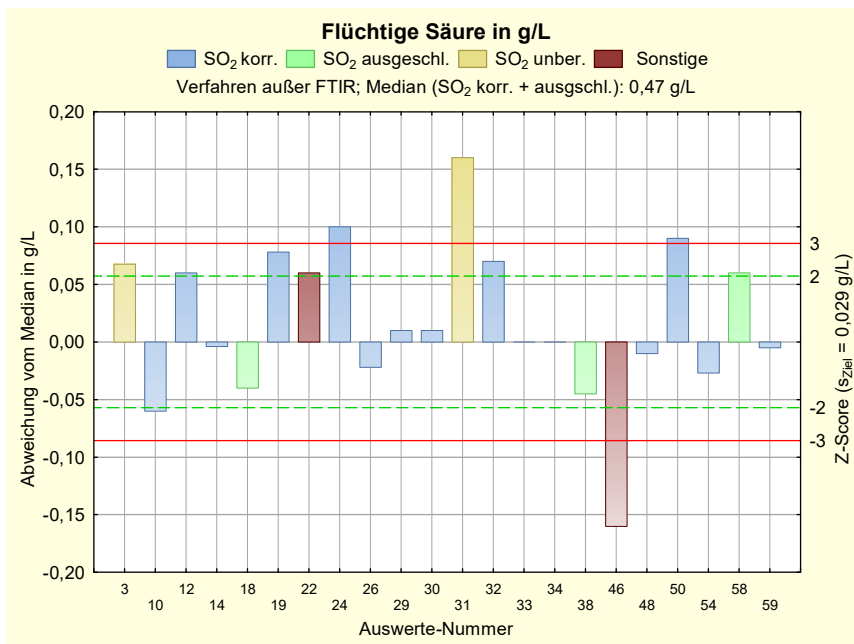
SO₂-Korrekturbetrag und Destillationsblindwert in g/L sollten als Essigsäure berechnet werden.
Bei einigen Destillationsblindwerten erscheint dies nach dem Augenschein zweifelhaft.

6.20.3 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Flüchtige Säure [g/L] SO ₂ -Einfluss korrigiert	alle Daten
Gültige Werte	18
Minimalwert	0,410
Mittelwert	0,4847
Median	0,4700
Maximalwert	0,570
Standardabweichung (s _L)	0,049
Standardfehler des Mittelwertes (u _M)	0,012
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s _H)	0,030
Zielstandardabweichung, experimentell (s _{exp herk.})	0,029
Zielstandardabweichung, experimentell (s _{Ü FTIR})	0,089
Horrat-Wert (s _L /s _H)	1,65
Quotient (s _L /s _{exp herk.})	1,72
Quotient (s _L /s _{Ü FTIR})	0,55
Quotient (u _M /s _H)	0,39
Quotient (u _M /s _{exp herk.})	0,41
Quotient (u _M /s _{Ü FTIR})	0,13

6.20.4 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
SO ₂ korr.	Verfahren mit SO ₂ -Korrektur oder SO ₂ -Ausschluss			
- Halbmikro	Halbmikrodestillation n. AVV, SO ₂ korrigiert	1	0,410	
- Gerhardt	Destillationsapparat Gerhardt, SO ₂ -Ausschluss	3	0,461	0,066
	SO ₂ korrigiert	10	0,498	0,049
- Wädenswil	Wädenswil-Verfahren, SO ₂ korrigiert	1	0,530	
- OIV	OIV-MA-AS-313-02, SO ₂ korrigiert	1	0,466	
- Rentschler	Verfahren n. Rentschler, modifiziert, SO ₂ korrigiert	1	0,443	
- Büchi	Destillationsapparat Büchi, SO ₂ -Einfluss korrigiert	1	0,480	
	herkömmliche Verfahren, SO ₂ -korrigiert/ausgeschl.	18	0,484	0,055
SO ₂ unber.	Verfahren ohne Berücksichtigung des SO ₂ -Einflusses			
- Halbmikro	Halbmikrodestillation n. AVV, ohne SO ₂ -Ausschluss	1	0,538	
- Gerhardt	Destillationsapparat Gerhardt, ohne SO ₂ -Ausschluss	1	0,630	
Sonstige	Sonstige Verfahren	2	0,420	0,176
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	27	0,481	0,102



6.21 Reduktone [mg/L]
6.21.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Reaktionszeit [min]	Hinweis
2	Glyoxal/Stärke	20,0	0,00	0,00	5	
3	Glyoxal/Stärke	20,0	0,00	0,00	20	
4	Glyoxal/potent.	12,0	-8,00	-3,92	15	
5	Glyoxal/potent.	29,0	9,00	4,41	10	
6	Glyoxal/Stärke	17,5	-2,50	-1,23	20	
8	Glyoxal/Stärke	29,0	9,00	4,41	15	
10	Glyoxal/potent.	32,0	12,00	5,89	5	(*)
11	Glyoxal/Stärke	34,0	14,00	6,87	5	(*)
12	Glyoxal/MTT	23,3	3,30	1,62	5	
15	Glyoxal/Stärke	20,2	0,20	0,10	20	
16	Glyoxal/potent.	9,0	-11,00	-5,40	20	(*)
20	Acetaldehyd/Stärke	21,0	1,00	0,49	20	
21	Propionaldehyd/Stärke	30,0	10,00	4,91	10	
22	Glyoxal/Stärke	18,0	-2,00	-0,98	20	
23	Glyoxal/potent.	19,0	-1,00	-0,49	20	
24	Glyoxal/potent.	28,4	8,44	4,14	25	
25	Glyoxal/potent.	22,4	2,44	1,20	25	
26	Glyoxal/Stärke	32,0	12,00	5,89	20	(*)
27	Glyoxal/potent.	28,1	8,10	3,97	20	
28	Acetaldehyd/Stärke	26,0	6,00	2,94	30	
29	Acetaldehyd/Stärke	13,0	-7,00	-3,43		
30	Glyoxal/Stärke	19,0	-1,00	-0,49	30	
31	Glyoxal/potent.	23,0	3,00	1,47	20	
32	Glyoxal/potent.	19,0	-1,00	-0,49	12	
33	Glyoxal/potent.	18,2	-1,80	-0,88	12,5	
34	Glyoxal/Stärke	7,0	-13,00	-6,38	20	(*)
37	Glyoxal/Stärke	19,0	-1,00	-0,49	20	
38	Glyoxal/Stärke	15,5	-4,50	-2,21	20	
39	Glyoxal/potent.	19,0	-1,00	-0,49	20	
41	Acetaldehyd/Stärke	23,0	3,00	1,47	20	
42	Propionaldehyd/Stärke	28,0	8,00	3,92	20	
43	Glyoxal/potent.	14,0	-6,00	-2,94	20	
44	Propionaldehyd/Stärke	21,0	1,00	0,49	20	
45	Glyoxal/Stärke	23,0	3,00	1,47	10	
46	Glyoxal/Stärke	19,0	-1,00	-0,49	20	
47	Glyoxal/Stärke	22,0	2,00	0,98	20	
48	Glyoxal/potent.	16,0	-4,00	-1,96	20	
49	Propionaldehyd/potent.	15,9	-4,10	-2,01	20	
50	Glyoxal/Stärke	11,0	-9,00	-4,41	20	
51	Propionaldehyd/Stärke	22,0	2,00	0,98	15	
52	Glyoxal/Stärke	20,1	0,10	0,05	10	
53	Glyoxal/Stärke	42,0	22,00	10,79	20	(*)
54	Glyoxal/MTT	15,3	-4,70	-2,31	30	
55	Glyoxal/potent.	20,0	0,00	0,00	25	
56	Glyoxal/potent.	20,0	0,00	0,00	12	
58	Glyoxal/potent.	28,0	8,00	3,92		
59	Acetaldehyd/potent.	4,5	-15,50	-7,60	30	(*)
61	Glyoxal/potent.	14,8	-5,20	-2,55	20	
62	Glyoxal/Stärke	25,0	5,00	2,45	20	
63	Glyoxal/Stärke	24,0	4,00	1,96	20	

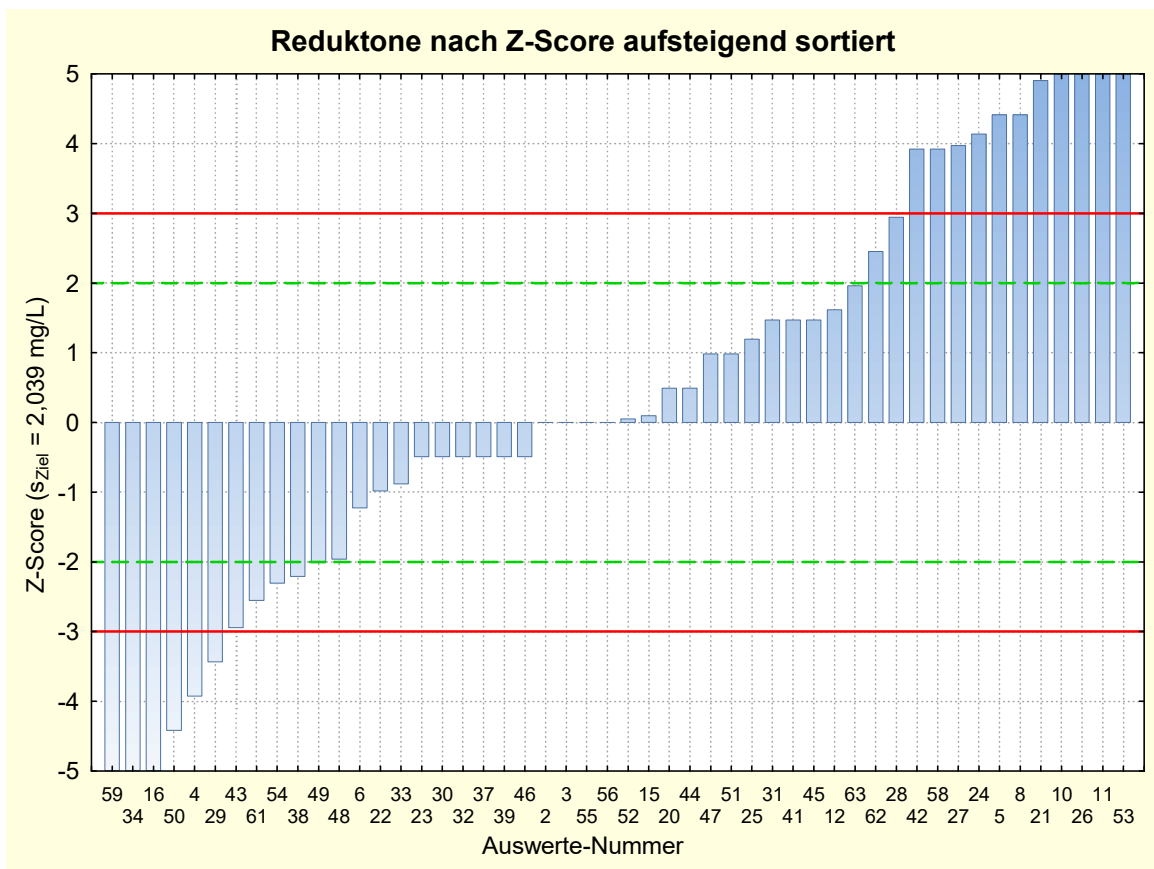
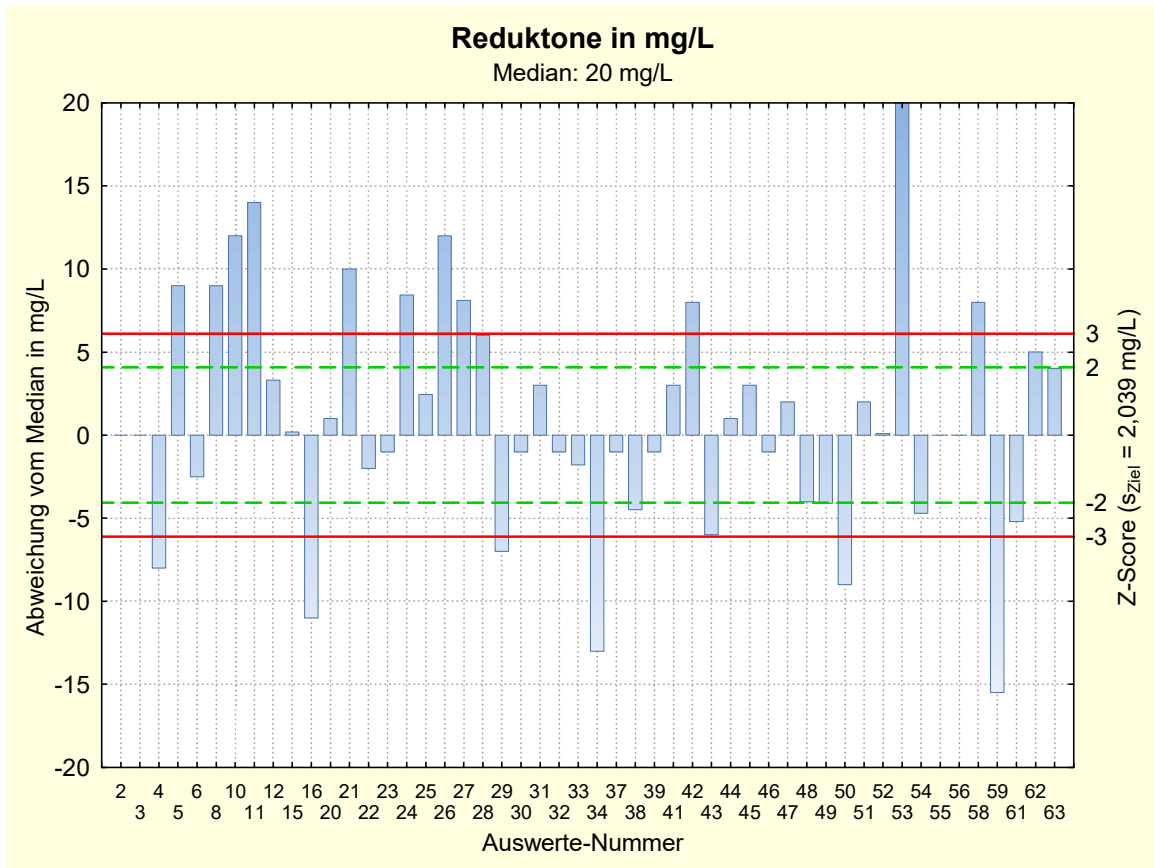
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

6.21.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Reduktone [mg/L]	alle Daten
Gültige Werte	43
Minimalwert	11,0
Mittelwert	20,74
Median	20,00
Maximalwert	30,0
Standardabweichung (s_L)	4,845
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,739
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	2,039
Horrat-Wert (s_L/s_H)	2,38
Quotient (u_M/s_H)	0,36

6.21.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
Acetaldehyd/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Acetaldehyd; Stärke als Indikator	4	20,78	6,24
Acetaldehyd/potent.	SO ₂ -Bindung mit Acetaldehyd, Platinelektrode	1	4,500	
Propionaldehyd/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Propionaldehyd; Stärke als Indikator	4	25,25	5,02
Propionaldehyd/potent.	SO ₂ -Bindung mit Propionaldehyd; Platinelektrode	1	15,90	
Glyoxal/Stärke	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; Stärke als Indikator	20	21,39	6,69
Glyoxal/potentiometr.	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; Platinelektrode	18	20,66	7,04
Glyoxal/MTT	SO ₂ -Bindung mit Glyoxal; MTT als Farbreagenz (n. Beutler & Beinstingl)	2	19,30	6,41
	alle Verfahren	50	20,94	6,57



6.22 Freie Schweflige Säure [mg/L]

6.22.1 Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss

Bewertungsbasis: Destillations- und photometrische Verfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
1	LwK 6.3	52,8	0,00	0,00	
7	LwK 6.4	45,0	-7,80	-1,68	
13	LwK 6.3	49,0	-3,80	-0,82	
14	LwK 6.2	62,7	9,90	2,13	
17	LwK 6.3	50,0	-2,80	-0,60	
18	LwK 6.3	53,5	0,70	0,15	
26	LwK 6.3	45,0	-7,80	-1,68	
35	LwK 6.3	53,0	0,20	0,04	
37	LwK 6.3	44,3	-8,50	-1,83	
39	LwK 6.4	57,0	4,20	0,90	
40	LwK 6.3	44,0	-8,80	-1,89	
54	LwK 6.4	56,5	3,70	0,80	
59	LwK 6.2	65,0	12,20	2,62	
215	LwK 6.5 (FTIR)	37,8	-15,00	-3,23	
230	LwK 6.5 (FTIR)	49,0	-3,80	-0,82	
245	LwK 6.5 (FTIR)	48,0	-4,80	-1,03	
250	LwK 6.5 (FTIR)	60,0	7,20	1,55	
259	LwK 6.5 (FTIR)	49,0	-3,80	-0,82	
260	LwK 6.5 (FTIR)	65,0	12,20	2,62	

Die Z-Scores der FTIR-Werte ab Auswerte-Nr. 215 wurden auch mit der Zielstandardabweichung nach Horwitz berechnet.

6.22.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren

a) Bewertungsbasis: jodometrische Verfahren inklusive Reduktone

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Hinweis
3	LwK 6.1 (incl.Red.)	75,8	4,80	0,80	
6	LwK 6.1 (incl.Red.)	68,0	-3,00	-0,50	
10	LwK 6.1 (incl.Red.)	74,5	3,50	0,59	
11	LwK 6.1 (incl.Red.)	74,0	3,00	0,50	
12	LwK 6.1 (incl.Red.)	72,2	1,20	0,20	
20	LwK 6.1 (incl.Red.)	62,0	-9,00	-1,50	
22	LwK 6.1 (incl.Red.)	69,0	-2,00	-0,33	
30	LwK 6.1 (incl.Red.)	73,0	2,00	0,33	
34	LwK 6.1 (incl.Red.)	63,0	-8,00	-1,34	
36	LwK 6.1 (incl.Red.)	68,0	-3,00	-0,50	
38	LwK 6.1 (incl.Red.)	69,5	-1,50	-0,25	
42	LwK 6.1 (incl.Red.)	63,2	-7,80	-1,30	
43	LwK 6.1 (incl.Red.)	71,0	0,00	0,00	
47	LwK 6.1 (incl.Red.)	76,0	5,00	0,84	
48	LwK 6.1 (incl.Red.)	67,7	-3,30	-0,55	
49	LwK 6.1 (incl.Red.)	71,3	0,30	0,05	
53	LwK 6.1 (incl.Red.)	77,0	6,00	1,00	
57	LwK 6.1 (incl.Red.)	71,6	0,60	0,10	
61	LwK 6.1 (incl.Red.)	68,1	-2,90	-0,48	

Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2022

b) Bewertungsbasis: jodometrische Verfahren exclusive Reduktone

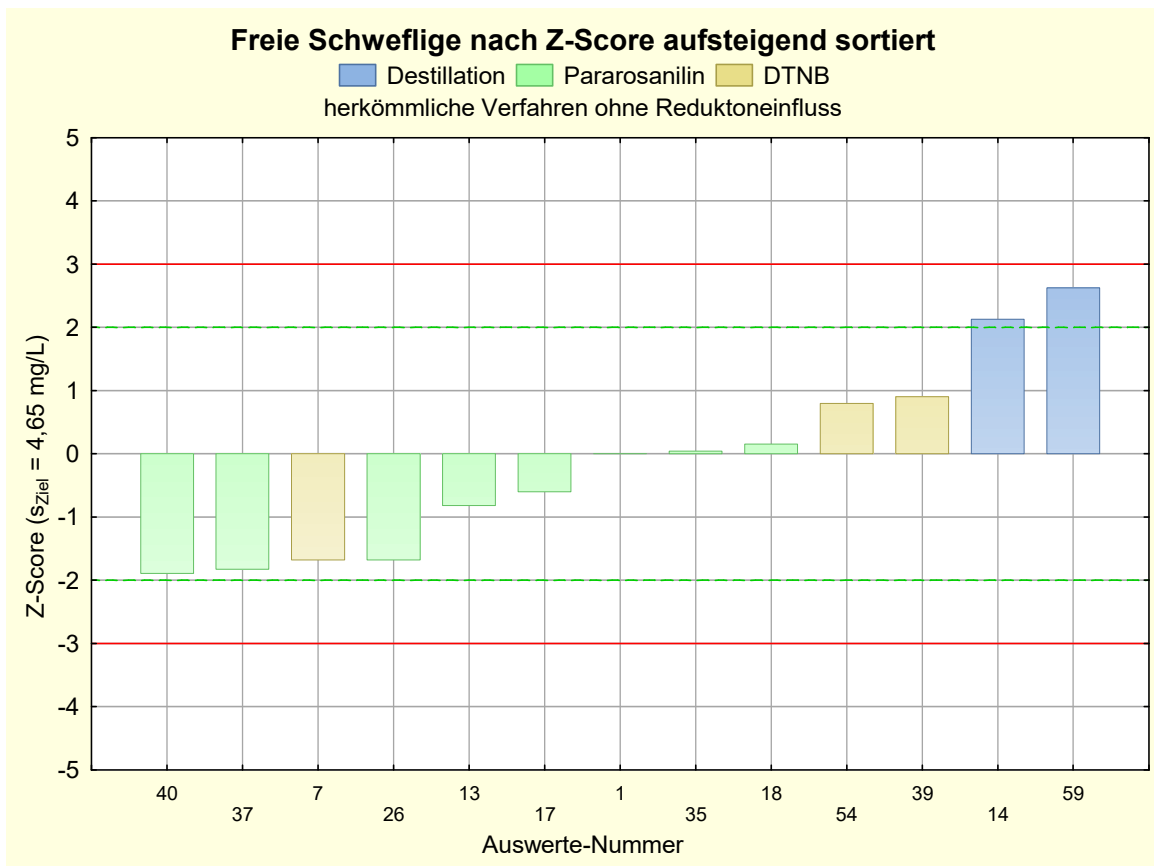
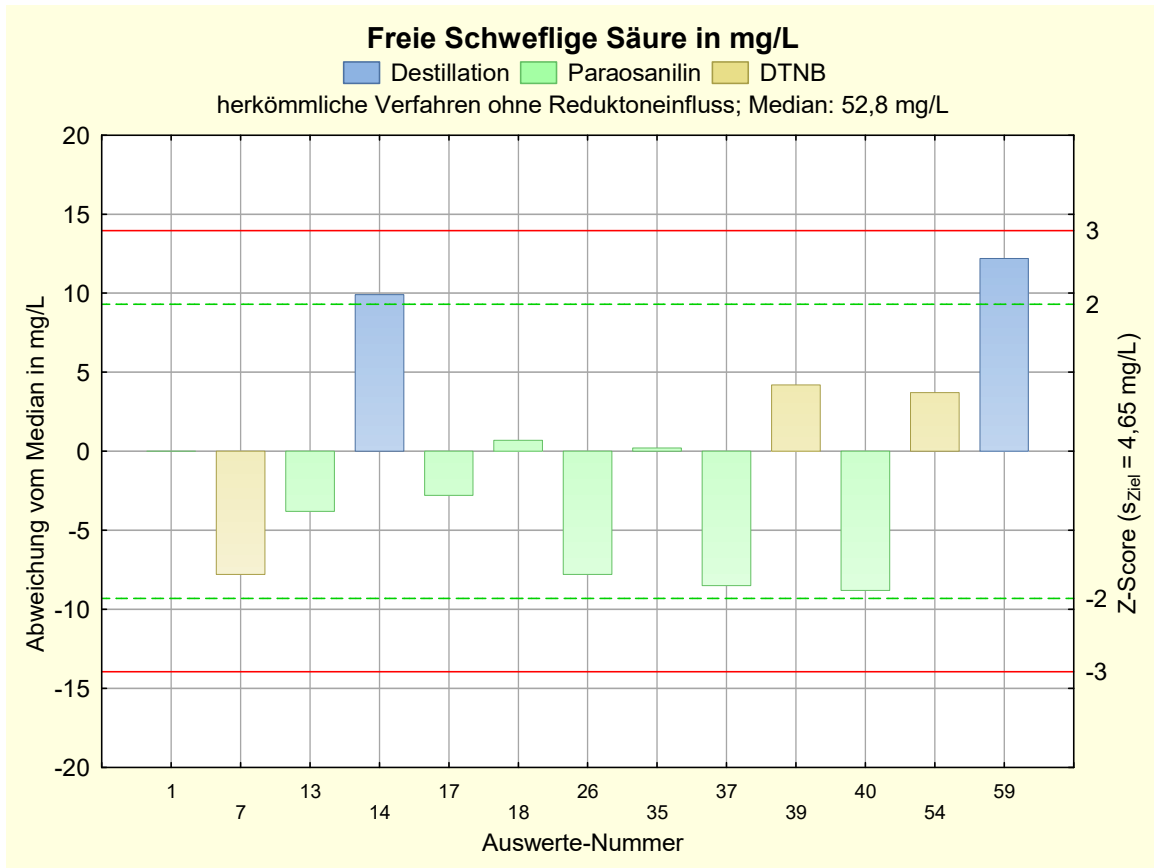
Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score S _H incl.	Hinweis
2	LwK 6.1 (excl.Red.)	56,0	10,00	2,42	1,67	
4	LwK 6.1 (excl.Red.)	51,0	5,00	1,21	0,84	
5	LwK 6.1 (excl.Red.)	24,0	-22,00	-5,32	-3,68	
8	LwK 6.1 (excl.Red.)	43,5	-2,50	-0,60	-0,42	
16	LwK 6.1 (excl.Red.)	60,0	14,00	3,38	2,34	
19	LwK 6.1 (excl.Red.)	51,0	5,00	1,21	0,84	
21	LwK 6.1 (excl.Red.)	38,0	-8,00	-1,93	-1,34	
23	LwK 6.1 (excl.Red.)	54,0	8,00	1,93	1,34	
24	LwK 6.1 (excl.Red.)	38,0	-8,00	-1,93	-1,34	
25	LwK 6.1 (excl.Red.)	40,7	-5,30	-1,28	-0,89	
27	LwK 6.1 (excl.Red.)	24,4	-21,60	-5,22	-3,61	
28	LwK 6.1 (excl.Red.)	46,0	0,00	0,00	0,00	
29	LwK 6.1 (excl.Red.)	52,0	6,00	1,45	1,00	
31	LwK 6.1 (excl.Red.)	46,0	0,00	0,00	0,00	
32	LwK 6.1 (excl.Red.)	44,4	-1,60	-0,39	-0,27	
33	LwK 6.1 (excl.Red.)	47,4	1,40	0,34	0,23	
41	LwK 6.1 (excl.Red.)	48,0	2,00	0,48	0,33	
44	LwK 6.1 (excl.Red.)	40,0	-6,00	-1,45	-1,00	
45	LwK 6.1 (excl.Red.)	50,0	4,00	0,97	0,67	
46	LwK 6.1 (excl.Red.)	57,0	11,00	2,66	1,84	
50	LwK 6.1 (excl.Red.)	54,0	8,00	1,93	1,34	
51	LwK 6.1 (excl.Red.)	34,0	-12,00	-2,90	-2,01	
52	LwK 6.1 (excl.Red.)	33,8	-12,20	-2,95	-2,04	
55	LwK 6.1 (excl.Red.)	47,0	1,00	0,24	0,17	
56	LwK 6.1 (excl.Red.)	38,0	-8,00	-1,93	-1,34	
58	LwK 6.1 (excl.Red.)	44,0	-2,00	-0,48	-0,33	
60	LwK 6.1 (excl.Red.)	63,0	17,00	4,11	2,84	
62	LwK 6.1 (excl.Red.)	43,0	-3,00	-0,73	-0,50	
63	LwK 6.1 (excl.Red.)	45,0	-1,00	-0,24	-0,17	

6.22.3 Deskriptive Ergebnisse

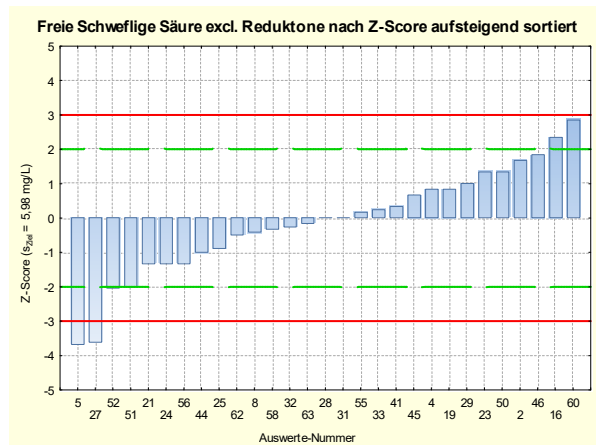
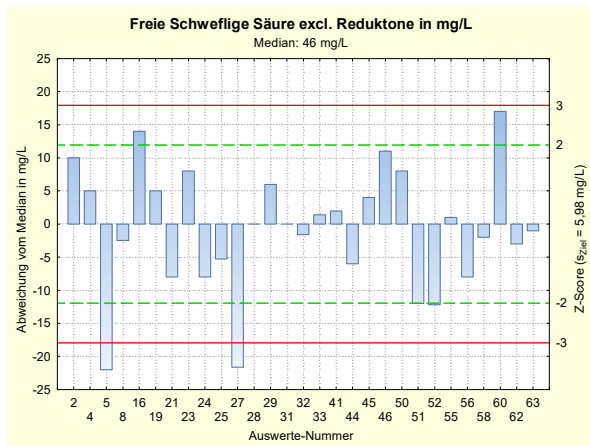
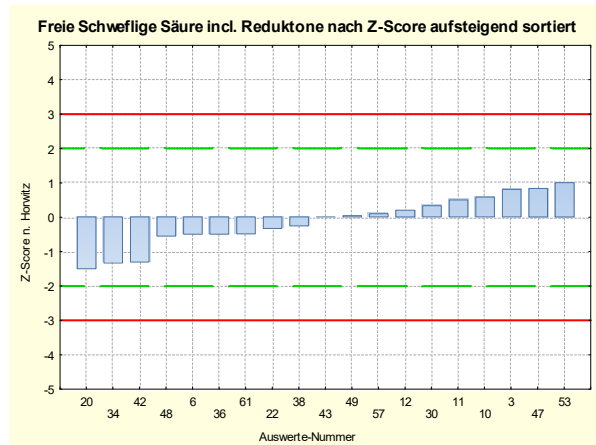
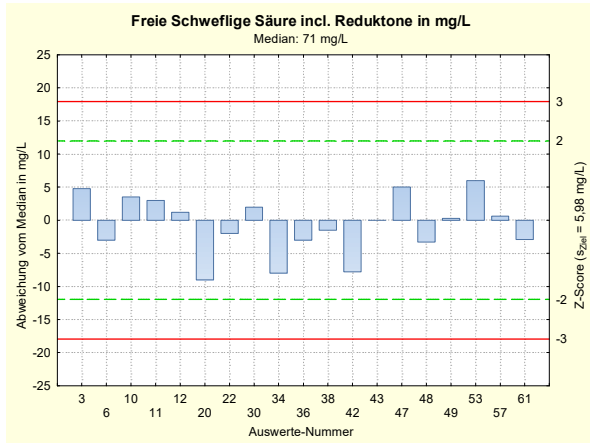
Ergebnisse für Freie Schweflige Säure [mg/L]	Destillation	Jodometrie	
	Photometrie alle Daten	incl. Reduktone. alle Daten	excl. Reduktone alle Daten
Gültige Werte	13	19	29
Minimalwert	44,0	62,0	24,0
Mittelwert	52,14	70,26	45,28
Median	52,80	71,00	46,00
Maximalwert	65,0	77,0	63,0
Standardabweichung (S _L)	6,872	4,410	9,355
Standardfehler des Mittelwertes (U _M)	1,906	1,012	1,737
Zielstandardabweichung nach Horwitz (S _H)	4,650	5,980	4,136
Zielstandardabweichung incl. Reduktone (S _H incl.)			5,980
Horrat-Wert (S _L /S _H)	1,48	0,74	2,26
Quotient (S _L /S _H incl.)			1,56
Quotient (U _M /S _H)	0,41	0,17	0,42
Quotient (U _M /S _H incl.)			0,29

6.22.4 Angaben zu den Analyseverfahren

Verfahren	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 6.1	Direkte jodometrische Titration OIV-MA-AS323-04B	19	70,33	4,857
- incl. Red.	- ohne Abzug der Reduktone			
- excl. Red.	- mit Abzug der Reduktone	29	45,67	8,962
LwK 6.2	Methode n. Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	2	63,85	1,844
LwK 6.3	Pararosanilinmethode	8	48,95	4,592
LwK 6.4	DTNB-Verfahren	3	53,40	6,592
LwK 6.5	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	6	51,02	10,155
	alle Verfahren ohne Reduktoneinfluss	13	51,94	7,372



Laborvergleichsuntersuchung der Deutschen Weinanalytiker 2022



6.23 Gesamte Schweflige Säure [mg/L]

6.23.1 Laborergebnisse: Verfahren ohne Reduktoneinfluss

a) Bewertungsbasis: Destillationsverfahren

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
1	LwK 7.7	130,0	3,00	0,31	0,56	
2	LwK 7.4.2 mod.	128,0	1,00	0,10	0,19	
3	LwK 7.4.2	132,3	5,30	0,54	0,99	
7	LwK 7.7	141,0	14,00	1,43	2,61	
11	LwK 7.4.1	127,0	0,00	0,00	0,00	
13	LwK 7.4.2	126,0	-1,00	-0,10	-0,19	
14	LwK 7.3	117,0	-10,00	-1,02	-1,87	
16	LwK 7.4.1	128,0	1,00	0,10	0,19	
17	LwK 7.4.2	126,0	-1,00	-0,10	-0,19	
18	LwK 7.7	133,0	6,00	0,61	1,12	
19	LwK 7.4.2	130,0	3,00	0,31	0,56	
21	LwK 7.3	118,0	-9,00	-0,92	-1,68	
22	LwK 7.4.1	130,0	3,00	0,31	0,56	
26	LwK 7.4.1	115,0	-12,00	-1,22	-2,24	
28	LwK 7.2	129,6	2,60	0,27	0,49	
29	LwK 7.4.2	121,0	-6,00	-0,61	-1,12	
30	LwK 7.4.1	141,0	14,00	1,43	2,61	
31	LwK 7.4.2	130,0	3,00	0,31	0,56	
32	LwK 7.4.1	140,0	13,00	1,33	2,43	
34	LwK 7.3	127,0	0,00	0,00	0,00	
35	LwK 7.7	121,0	-6,00	-0,61	-1,12	
37	LwK 7.7	128,0	1,00	0,10	0,19	
38	LwK 7.4.1	125,0	-2,00	-0,20	-0,37	
40	LwK 7.7	130,0	3,00	0,31	0,56	
46	LwK 7.3	117,0	-10,00	-1,02	-1,87	
47	LwK 7.4.2	134,0	7,00	0,71	1,31	
48	LwK 7.7	129,0	2,00	0,20	0,37	
54	LwK 7.7	117,4	-9,60	-0,98	-1,79	
56	LwK 7.3	126,0	-1,00	-0,10	-0,19	
58	LwK 7.4.1	119,0	-8,00	-0,82	-1,49	
59	LwK 7.3	145,0	18,00	1,84	3,36	
60	LwK 7.4.2 mod.	165,0	38,00	3,88	7,09	(**)
61	LwK 7.7	124,4	-2,60	-0,27	-0,49	
62	LwK 7.4.2	133,0	6,00	0,61	1,12	

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

Zielstandardabweichung: nach Horwitz

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
215	LwK 7.8 (FTIR)	109,8	-17,20	-1,75		
230	LwK 7.8 (FTIR)	106,0	-21,00	-2,14		
245	LwK 7.8 (FTIR)	126,0	-1,00	-0,10		
250	LwK 7.8 (FTIR)	111,0	-16,00	-1,63		
259	LwK 7.8 (FTIR)	133,0	6,00	0,61		
260	LwK 7.8 (FTIR)	153,0	26,00	2,65		

6.23.2 Laborergebnisse: jodometrische Verfahren

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

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
4	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	129,0	7,00	0,74	1,31	
5	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	119,0	-3,00	-0,32	-0,56	
8	LwK 7.5.2 (excl. Red.)	122,0	0,00	0,00	0,00	
23	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	117,0	-5,00	-0,53	-0,93	
24	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	139,0	17,00	1,79	3,17	
25	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	125,0	3,02	0,32	0,56	
27	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	122,0	0,00	0,00	0,00	
33	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	125,0	3,00	0,32	0,56	
41	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	90,0	-32,00	-3,38	-5,97	(**)
45	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	119,0	-3,00	-0,32	-0,56	
50	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	109,0	-13,00	-1,37	-2,43	
51	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	125,0	3,00	0,32	0,56	
52	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	107,6	-14,40	-1,52	-2,69	
55	LwK 7.5.1 (excl. Red.)	133,0	11,00	1,16	2,05	

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

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score Horwitz	Z-Score exper.	Hinweis
6	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	134,0	-0,50	-0,05	-0,09	
10	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	144,5	10,00	0,97	1,87	
20	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	144,0	9,50	0,92	1,77	
36	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	132,0	-2,50	-0,24	-0,47	
42	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	126,6	-7,90	-0,77	-1,47	
43	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	143,0	8,50	0,83	1,59	
49	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	137,2	2,70	0,26	0,50	
53	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	136,0	1,50	0,15	0,28	
57	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	126,8	-7,70	-0,75	-1,44	
63	LwK 7.5.1 (incl. Red.)	135,0	0,50	0,05	0,09	
12	LwK 7.5.2 (incl. Red.)	119,3	-15,20	-1,48	-2,84	
44	LwK 7.5.2 (incl. Red.)	122,0	-12,50	-1,21	-2,33	

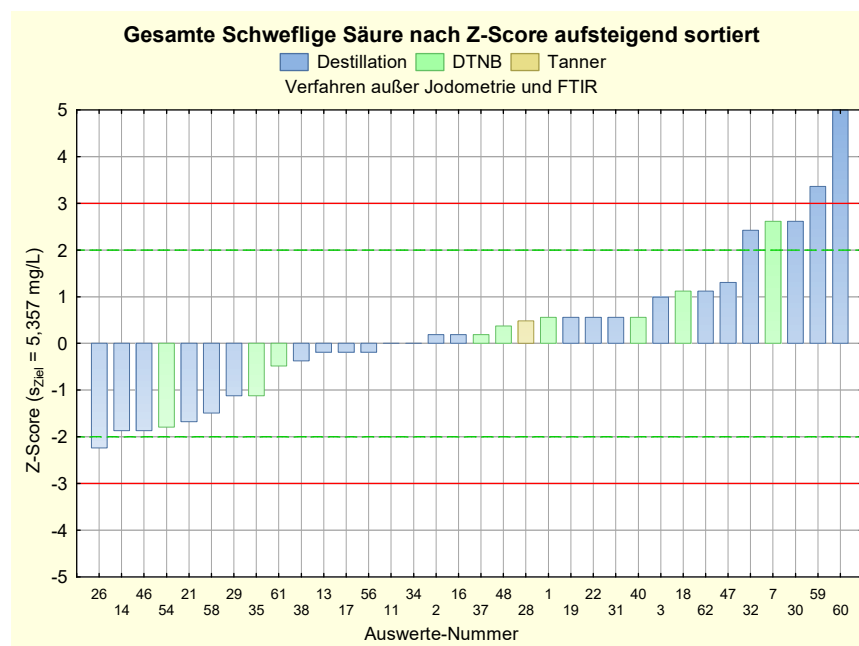
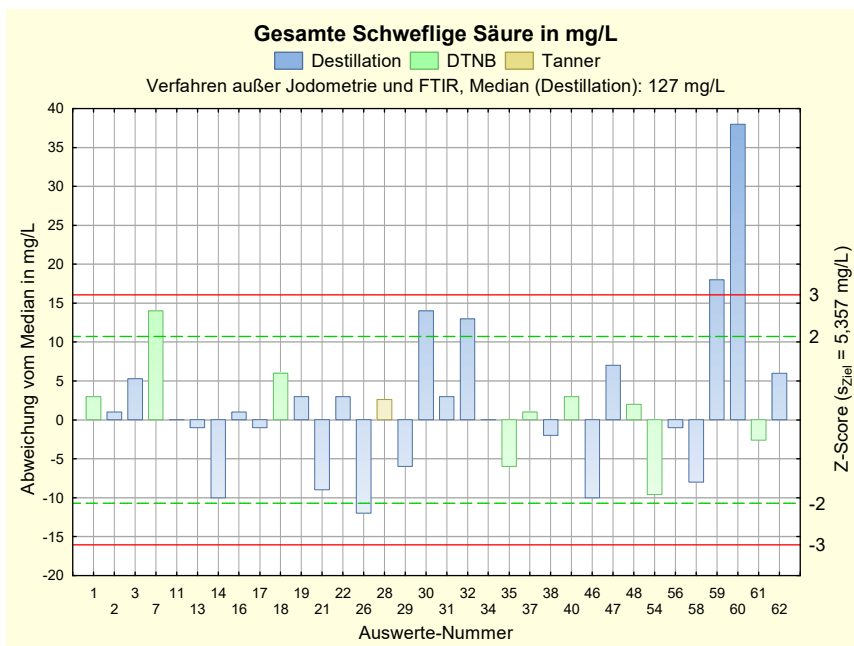
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

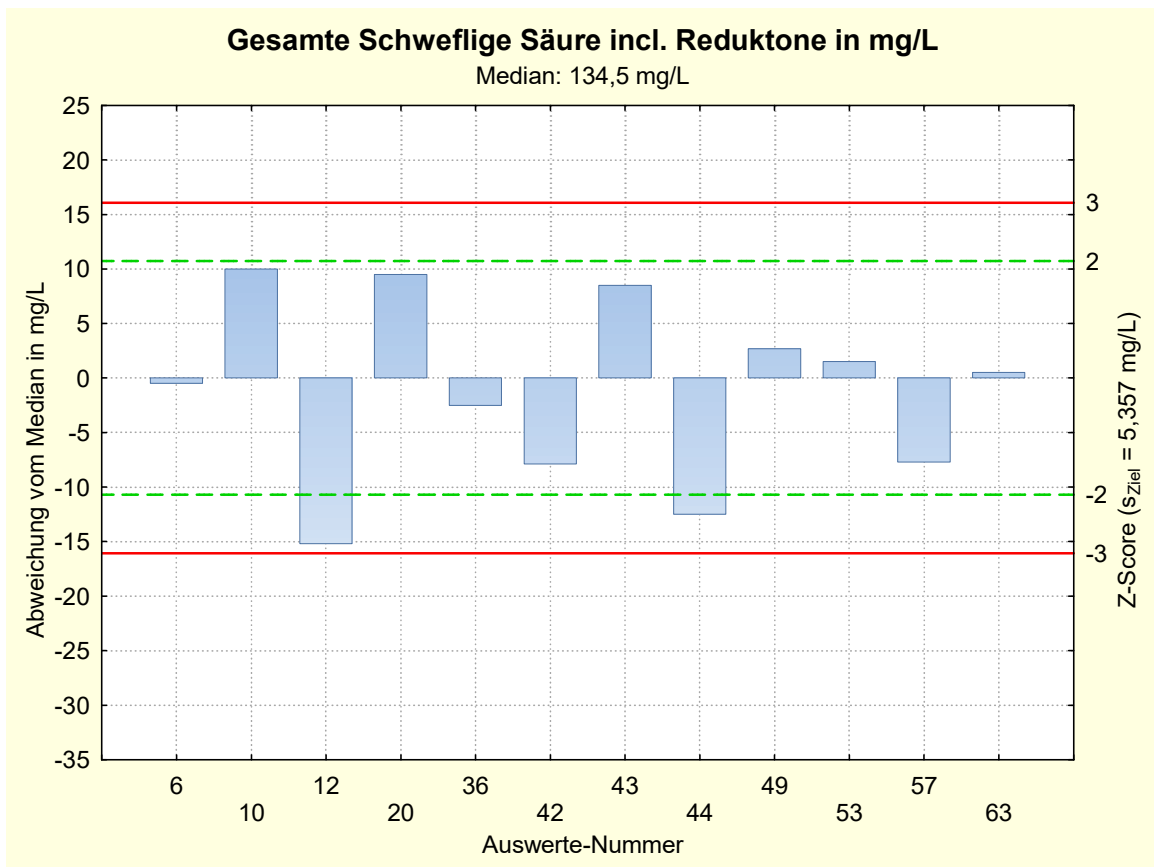
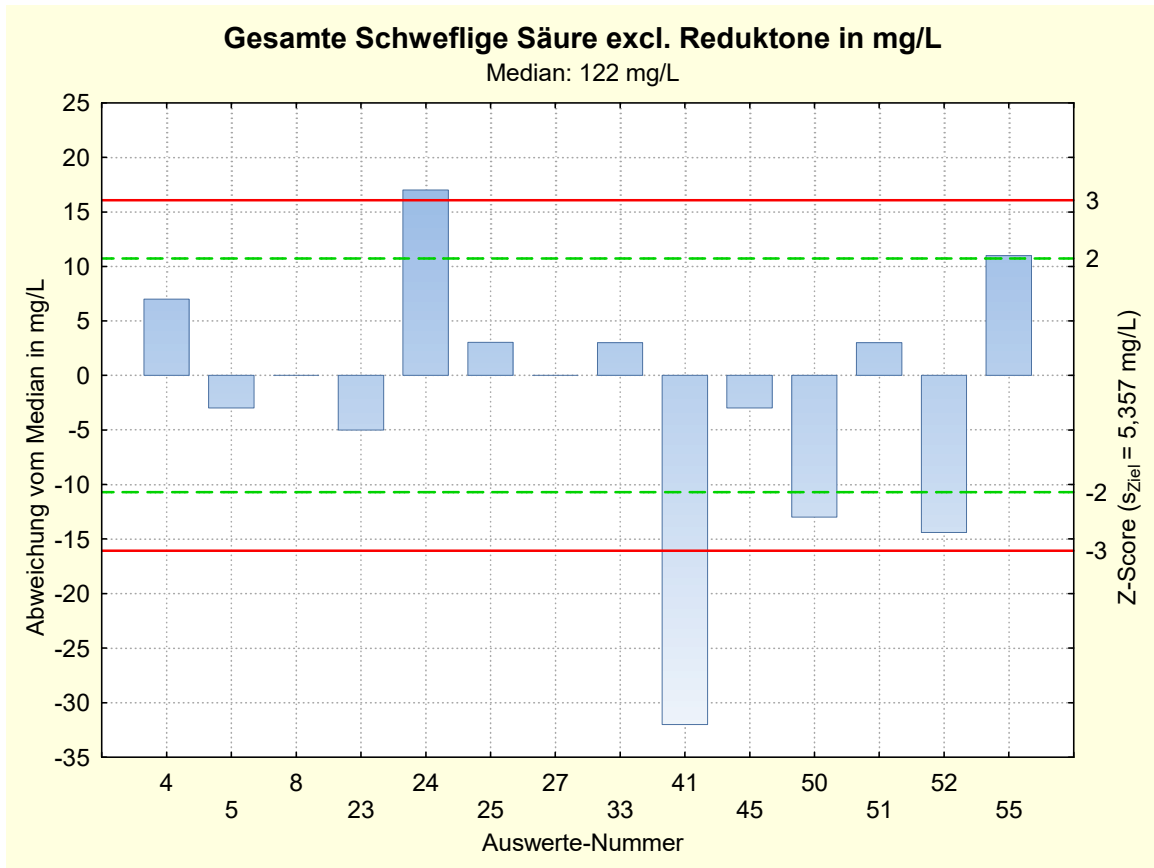
6.23.3 Angaben zu den Analyseverfahren

Methode	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
LwK 7.2	Methode nach Tanner	1	129,6	
LwK 7.3	Methode nach Paul bzw. OIV-MA-AS323-04A	6	123,8	9,240
LwK 7.4.1	Destillationsmethode nach Dr. Jakob	8	128,0	9,891
LwK 7.4.2	Destillationsmethode nach Dr. Rebelein	8	129,2	4,649
LwK 7.4.2m	modifizierte Destillationsmethode nach Dr. Rebelein	2	146,5	29,67
LwK 7.5.1 excl.	jodometrisch unter Abzug der Reduktone - nach einfacher Hydrolyse	13	121,2	10,62
LwK 7.5.2 excl.	- nach doppelter Hydrolyse	1	122,0	
LwK 7.5.1 incl.	jodometrisch ohne Abzug der Reduktone - nach einfacher Hydrolyse	10	135,9	7,374
LwK 7.5.2 incl.	- nach doppelter Hydrolyse	2	120,7	2,165
LwK 7.7	DTNB-Verfahren	9	128,0	7,179
LwK 7.8	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (Gasphase)	6	123,0	20,03

6.23.4 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Gesamte Schweflige Säure [mg/L]	Destillation	Jodometrisch excl. Reduktone	Jodometrisch incl. Reduktone
	ber. Daten	ber. Daten	alle Daten
Gültige Werte	23	13	12
Minimalwert	115,0	107,6	119,3
Mittelwert	127,62	122,43	133,37
Median	127,00	122,00	134,50
Maximalwert	145,0	139,0	144,5
Standardabweichung (s_L)	7,846	8,675	8,379
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	1,636	2,406	2,419
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	9,801	9,472	10,291
Zielstandardabweichung experim. ($s_{exp\ herk.}$)	5,357	5,357	5,357
Horrat-Wert (s_L/s_H)	0,80	0,92	0,81
Quotient ($s_L/s_{exp\ herk.}$)	1,46	1,62	1,56
Quotient (u_M/s_H)	0,17	0,25	0,24
Quotient ($u_M/s_{exp\ herk.}$)	0,31	0,45	0,45





6.24 Extinktion pro cm bei 420 nm

6.24.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	OIV/EG gebräuchl.	2,672	-0,048	-0,45	
5	OIV/EG gebräuchl.	2,606	-0,115	-1,08	
6	OIV/EG gebräuchl.	2,720	0,000	0,00	
7	OIV/EG gebräuchl.	2,521	-0,199	-1,88	
10	OIV/EG gebräuchl.	2,902	0,182	1,72	
14	OIV/EG gebräuchl.	2,700	-0,020	-0,19	
18	OIV/EG gebräuchl.	2,750	0,030	0,28	
19	OIV/EG gebräuchl.	0,528	-2,192	-20,76	(*)
22	OIV/EG gebräuchl.	2,610	-0,110	-1,04	
27	OIV/EG gebräuchl.	2,765	0,044	0,42	
30	OIV/EG gebräuchl.	1,970	-0,750	-7,10	(**)
33	OIV/EG gebräuchl.	2,895	0,175	1,66	
37	OIV/EG gebräuchl.	2,720	0,000	0,00	
55	OIV/EG gebräuchl.	2,640	-0,080	-0,76	
56	FTIR	2,756	0,036	0,34	
58	OIV/EG gebräuchl.	2,776	0,055	0,53	
59	OIV/EG gebräuchl.	2,728	0,008	0,08	

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

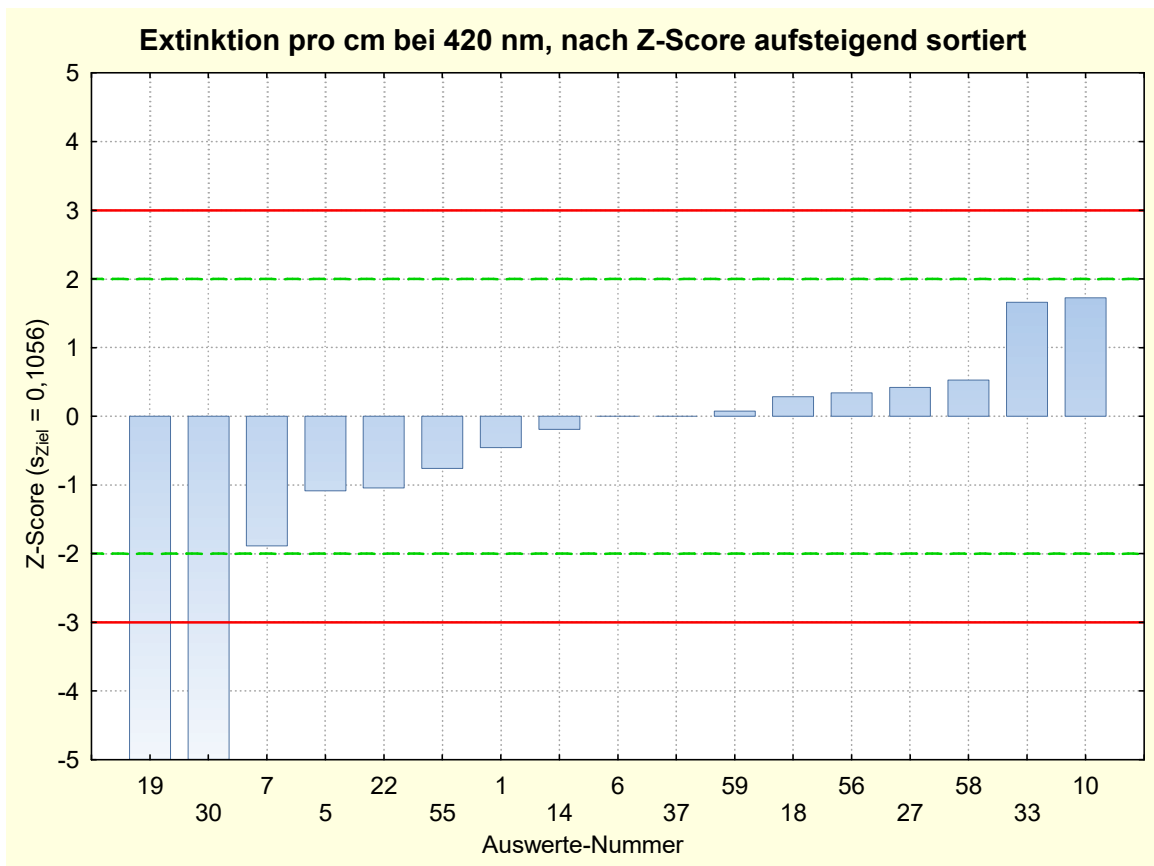
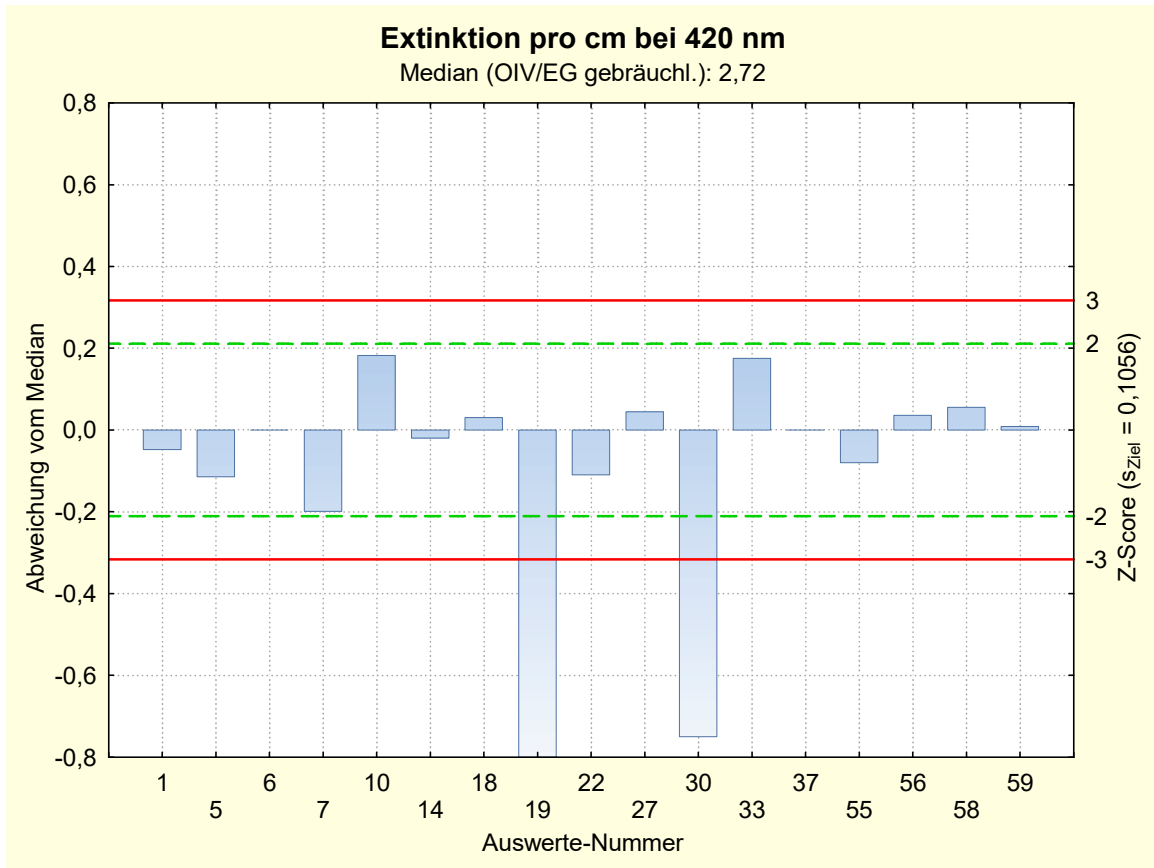
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.24.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Extinktion pro cm bei 420 nm	ber. Daten
Gültige Werte	14
Minimalwert	2,521
Mittelwert	2,715
Median	2,720
Maximalwert	2,902
Standardabweichung (s_L)	0,1050
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,0281
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,1056
Horrat-Wert (s_L/s_H)	
Quotient (s_L/s_{exp})	0,99
Quotient (u_M/s_H)	
Quotient (u_M/s_{exp})	0,27

6.24.3 Methodenübersicht

Methode	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
OIV/EG gebräuchl.	Farbcharakteristik OIV-MA-AS2-07B (Typ IV) VO (EG) Nr. 2676/90-40	16	2,683	0,147
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	1	2,756	



6.25 Extinktion pro cm bei 520 nm

6.25.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	OIV/EG gebräuchl.	3,761	-0,039	-0,26	
5	OIV/EG gebräuchl.	4,123	0,323	2,12	
6	OIV/EG gebräuchl.	3,990	0,190	1,25	
7	OIV/EG gebräuchl.	3,691	-0,109	-0,72	
10	OIV/EG gebräuchl.	3,940	0,140	0,92	
14	OIV/EG gebräuchl.	3,800	0,000	0,00	
18	OIV/EG gebräuchl.	3,785	-0,015	-0,10	
19	OIV/EG gebräuchl.	0,372	-3,428	-22,49	(*)
22	OIV/EG gebräuchl.	3,670	-0,130	-0,85	
27	OIV/EG gebräuchl.	3,880	0,080	0,53	
30	OIV/EG gebräuchl.	2,680	-1,120	-7,35	(**)
33	OIV/EG gebräuchl.	4,025	0,225	1,48	
37	OIV/EG gebräuchl.	3,690	-0,110	-0,72	
55	OIV/EG gebräuchl.	2,070	-1,730	-11,35	(**)
56	FTIR	3,923	0,123	0,81	
58	OIV/EG gebräuchl.	3,838	0,038	0,25	
59	OIV/EG gebräuchl.	3,720	-0,080	-0,52	

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

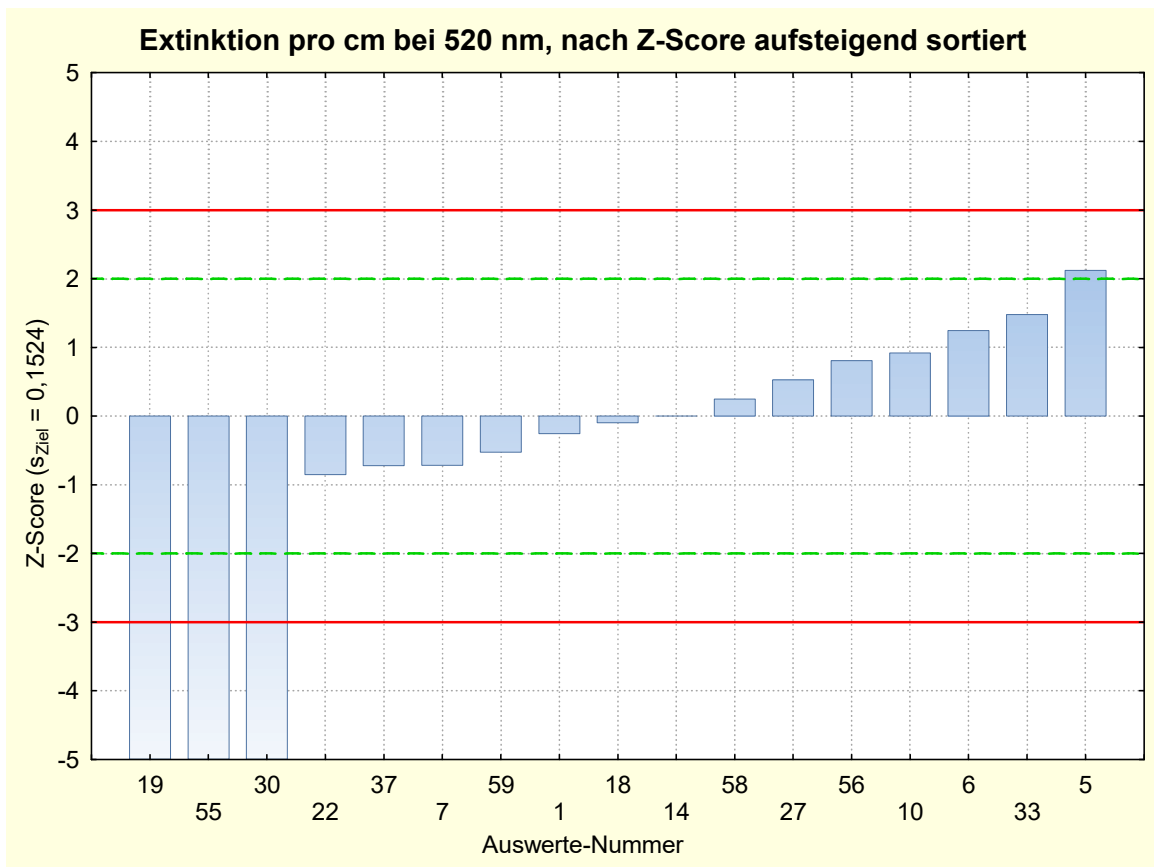
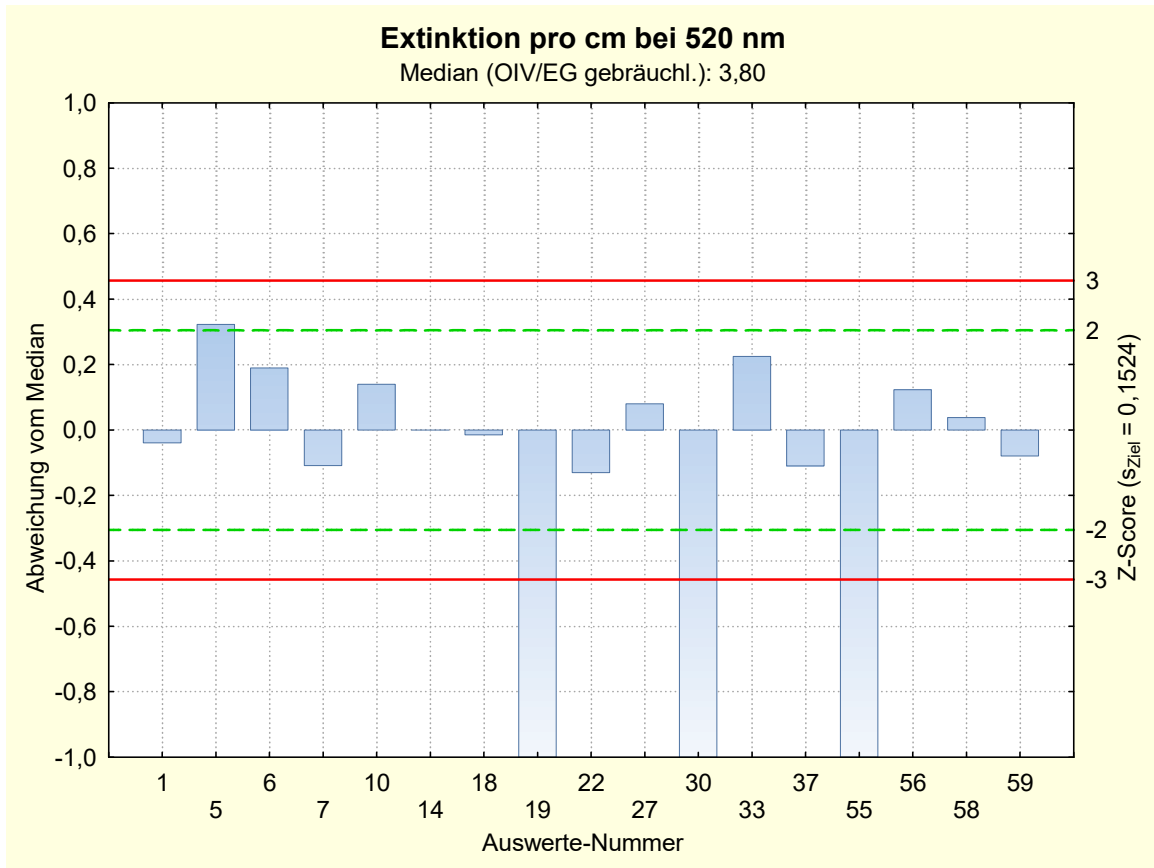
Mit (**) gekennzeichnete Werte wurden bei der wiederholten Berechnung nicht berücksichtigt.

6.25.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Extinktion pro cm bei 520 nm	alle Daten
Gültige Werte	13
Minimalwert	3,670
Mittelwert	3,839
Median	3,800
Maximalwert	4,123
Standardabweichung (s_L)	0,1436
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,0398
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,1524
Horrat-Wert (s_L/s_H)	
Quotient (s_L/s_{exp})	0,94
Quotient (u_M/s_H)	
Quotient (u_M/s_{exp})	0,26

6.25.3 Methodenübersicht

Methode	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
OIV/EG gebräuchl.	Farbcharakteristik OIV-MA-AS2-07B (Typ IV) VO (EG) Nr. 2676/90-40	16	3,746	0,267
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	1	3,923	



6.26 Extinktion pro cm bei 620 nm

6.26.1 Laborergebnisse

Auswerte-Nr.	Verfahren	Ergebniswert	Abweichung	Z-Score exper.	Hinweis
1	OIV/EG gebräuchl.	0,833	0,016	0,28	
5	OIV/EG gebräuchl.	0,880	0,062	1,13	
6	OIV/EG gebräuchl.	0,750	-0,067	-1,23	
7	OIV/EG gebräuchl.	0,793	-0,024	-0,44	
10	OIV/EG gebräuchl.	0,823	0,005	0,09	
14	OIV/EG gebräuchl.	0,800	-0,017	-0,32	
18	OIV/EG gebräuchl.	0,868	0,051	0,92	
19	OIV/EG gebräuchl.	0,396	-0,421	-7,68	(*)
22	OIV/EG gebräuchl.	0,760	-0,057	-1,05	
27	OIV/EG gebräuchl.	0,824	0,007	0,13	
30	OIV/EG gebräuchl.	0,580	-0,237	-4,33	
33	OIV/EG gebräuchl.	0,905	0,088	1,60	
37	OIV/EG gebräuchl.	0,790	-0,027	-0,50	
55	OIV/EG gebräuchl.	1,000	0,183	3,33	
56	FTIR	0,756	-0,061	-1,12	
58	OIV/EG gebräuchl.	0,812	-0,005	-0,09	
59	OIV/EG gebräuchl.	0,798	-0,019	-0,35	

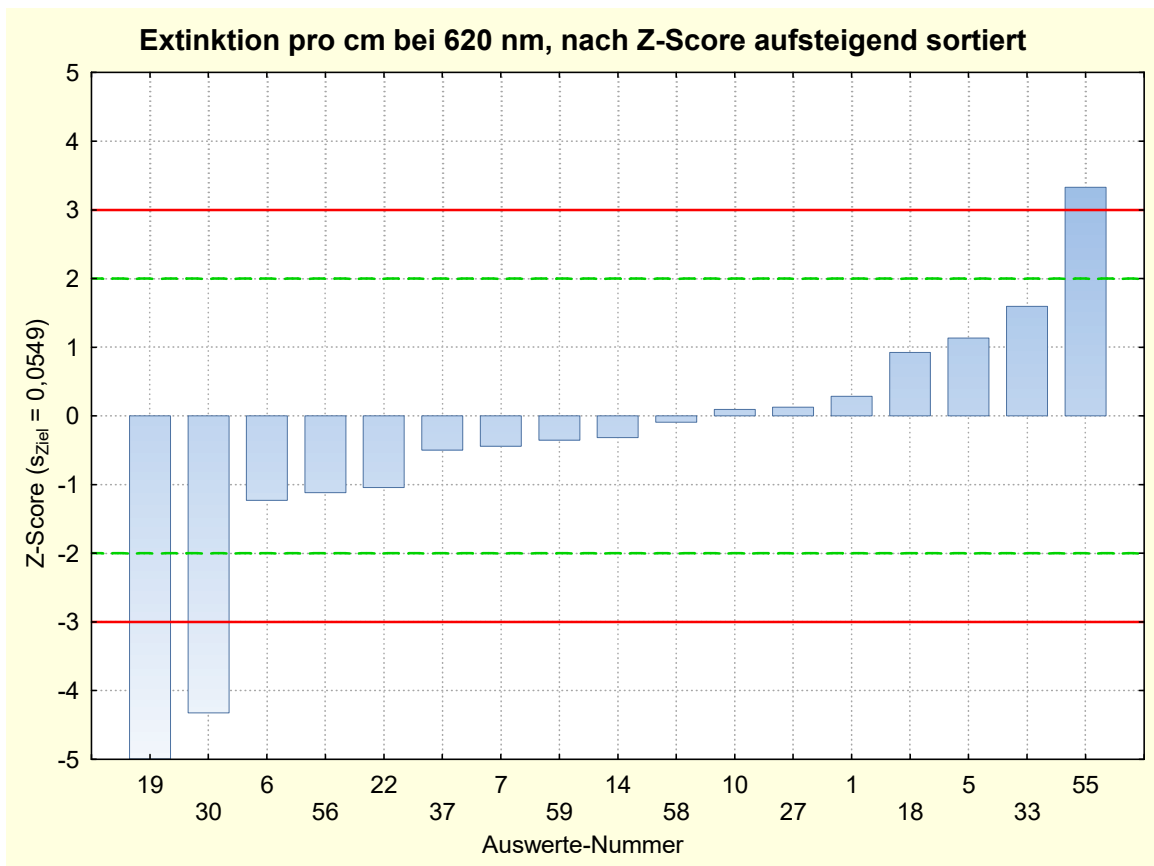
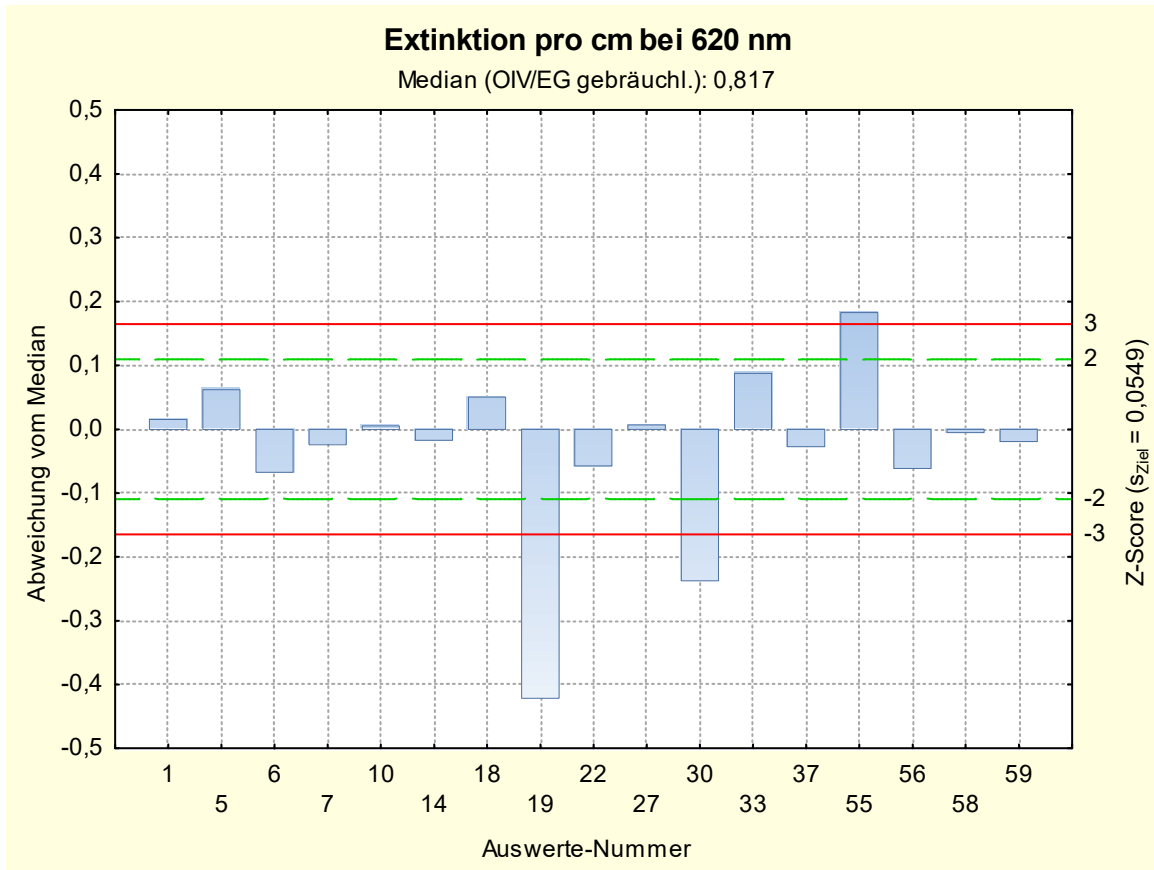
Mit (*) gekennzeichnete Werte weichen um mehr als 50 % vom maßgeblichen Median ab.

6.26.2 Deskriptive Ergebnisse

Ergebnisse für Extinktion pro cm bei 620 nm	alle Daten
Gültige Werte	14
Minimalwert	0,750
Mittelwert	0,831
Median	0,817
Maximalwert	1,000
Standardabweichung (s_L)	0,0651
Standardfehler des Mittelwertes (u_M)	0,0174
Zielstandardabweichung nach Horwitz (s_H)	
Zielstandardabweichung, experimentell (s_{exp})	0,0549
Horrat-Wert (s_L/s_H)	
Quotient (s_L/s_{exp})	1,19
Quotient (u_M/s_H)	
Quotient (u_M/s_{exp})	0,32

6.26.3 Methodenübersicht

Methode	Verfahrensbeschreibung	Häufigkeit	Robustes Mittel	Robuste StdAbw.
OIV/EG gebräuchl.	Farbcharakteristik OIV-MA-AS2-07B (Typ IV) VO (EG) Nr. 2676/90-40	16	0,810	0,0703
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	1	0,756	



7 Alphabetisches Verzeichnis der Teilnehmer

ABC-Labor GmbH	D 54486	Mülheim
Analytisches Labor Link GmbH	D 67551	Worms-Pfeddersheim
Analytisches Labor Link GmbH	D 67256	Weisenheim/Sand
Bataillard AG	CH-6023	Rothenburg
Breko GmbH	D 28217	Bremen
Briegel Oenologie e.K.	D 67146	Deidesheim
Carl Jung GmbH	D 65385	Rüdesheim
Das Weinlabor Carl Klein GmbH	D 97318	Kitzingen
Deutsches Weintor	D 76831	Ilbesheim
Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinhessen-Nahe-Hunsrück	D 55276	Oppenheim
Dienstleistungszentrum Ländlicher Raum Rheinpfalz	D 67435	Neustadt/Weinstr.
Domaines Vinsmoselle Centrallaboratoire	L 5404	Bech-Kleinmacher
Felsengartenkellerei Besigheim eG	D 74394	Hessigheim
Henkell & Söhnlein Sektkellerei KG	D 65187	Wiesbaden
Hochschule Geisenheim University	D 65366	Geisenheim
Höhere Bundeslehranstalt und Bundesamt für Wein- und Obstbau	A 3400	Klosterneuburg
Institut Heidger KG	D 54518	Osann-Monzel
Jordan Analytik	D 97246	Eibelsstadt
Kost GmbH & Co. KG	D 55459	Aspishem
Kost GmbH & Co. KG	D-56856	Zell (Mosel)
Kunzmann Weinkellerei - Mineralbrunnen - Fruchtsaft GmbH & Co. KG	D 86453	Dasing
Laboratorium Lacher	D 79238	Ehrenkirchen
Marco Königer Oenologie	D 77876	Kappelrodeck
PK-Weinlabor	D 67273	Weisenheim/Berg
Rimuss & Strada Wein AG	CH-8215	Hallau
Rotkäppchen Mumm Sektkellereien GmbH	D 65343	Eltville/Rhein
Scherer & Bühler AG	CH-6045	Meggen
Schöller Wein & Analytik	D 55294	Bodenheim
Sektkellerei Schloß Wachenheim AG	D 67157	Wachenheim
Tröndlin Önologie GmbH	D 79418	Schliengen
Vinocare GmbH & Co. KG - Weinlabor	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinlabor Vier Jahreszeiten	D 67098	Bad Dürkheim
Weinkellerei Reh Kendermann	D 55411	Bingen
Weinkellerei Zimmermann-Graeff & Müller GmbH	D 56856	Zell
Weinlabor Baumann GmbH & Co. KG	D 67483	Edesheim
Weinlabor Wolfgang Bergmann	D 91478	Markt Nordheim
Weinlabor Karl-Josef Bollig	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Braun e.K.	D 67435	Neustadt-Mußbach
Weinlabor Emmel	D 67483	Edesheim
Weinlabor Hans-Jürgen Franzen	D 56814	Bremm
Weinlabor Geissel	D 67169	Kallstadt
Weinlabor B. Höfer GmbH	D 65375	Oestrich-Winkel
Weinlabor Thomas Kaufmann	D 54536	Kröv
Weinlabor Edith Kessler GmbH	D 76829	Landau-Wollmesheim
Weinlabor Kiefer	D 67487	Maikammer
Weinlabor Krauß	D 55291	Saulheim
Weinlabor Beate Lex	D 54340	Klüsserath
Weinlabor R. Meyer	D 54349	Trittenheim
Weinlabor Möndel-Börtzler	D 67487	Maikammer
Weinlabor Christine Müller	D 72070	Tübingen
Weinlabor Neumann	D 67278	Bockenheim/Weinstr.
Weinlabor Peitz	D 55595	Wallhausen
Weinlabor Beate Pfitzenmaier	D 76831	Birkweiler
Weinlabor Porten	D 56814	Bruttig
Weinlaboratorien Dr. Kleinknecht	D 55232	Alzey
Weinlaboratorien Dr. Kleinknecht	D 55543	Bad Kreuznach
Wein- und Bodenlabor Dr. Nilles	D 97332	Volkach
Wein- und Bodenlabor Rebholz	D 55237	Flonheim
Wein- und Sektgut Christel Currle	D 70329	Stuttgart-Uhlbach
Wine Analytics	D 54346	Mehring
Witowski GmbH & Co. KG - Zentrallabor	D 55232	Alzey
WLV Weinanalytik GmbH	D 65366	Geisenheim
WSB Labor Ruzycki	D 55278	Hahnheim