

Gefrierpunktbestimmung der Milch

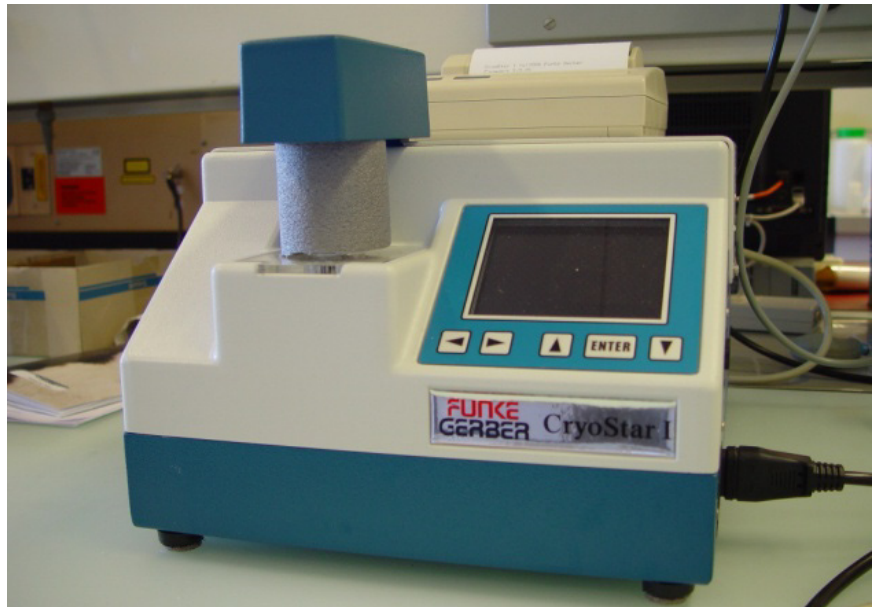
Erkenntnisse aus mehr als 20 Jahren «Proficiency Testing» in der Schweiz

Inhaltsverzeichnis

Referenzmethode: Kryoskopie	1
Was ist grundsätzlich wichtig für Laborvergleiche?.....	5
Nachteile der klassischen Auswertemethode nach ISO 5725-2.....	5
Alternative zur klassischen Auswertemethode (ISO 5725-2):.	5
Robuste Auswertung (nicht-parametrische Auswertung) nach ISO 13528, bzw. ISO 5725-5	5
Vergleich der klassischen Auswertemethode (ISO 5725-2) mit der «robusten Auswertung» (nicht-parametrische Auswertung) nach ISO 5725-5	6
Erkenntnisse zur Auswertung von Ringversuchsdaten zum Thema Gefrierpunkt	7
Auswertung und Zusammenstellung der Ringversuchsdaten von 2002 bis 2023	7

Autoren und Autorinnen

Dominik Guggisberg
 Bruno Albrecht
 René Badertscher
 Charlotte Fleuti
 Thomas Berger



Funke Gerber Kryoskop: Gerät für die Gefrierpunktbestimmung (Foto: Agroscope)

Zusammenfassung

Mit Hilfe des Gefrierpunkts lässt sich feststellen, ob die Milch mit Wasser verdünnt wurde. Moderne Labore nutzen FT-IR-Geräte oder die Kryoskopie-Methode zur Überprüfung. Agroscope hat mehr als 20 Jahre lang Ringversuche organisiert. Sie helfen bei der Qualitätskontrolle der Labore. Diese Publikation fasst die Ringversuchsauswertungen (Kryoskopie) der letzten 20 Jahre (2002–2023) zusammen und vergleicht die klassische Ringversuchsauswertung mit der robusten Ringversuchsauswertung. Schliesslich gibt sie Einblick in die Überprüfung der Qualität/Leistung der teilnehmenden Laboratorien.

Die Vergleichbarkeit R der ISO Norm 5764:2009 mit 6.1 für UHT Milch wurde in einem internationalen Ringversuch festgelegt (Mittelwert aus 6 Ringversuchen mit 17 teilnehmenden Laboratorien [Ausreisser wurden eliminiert]). Wenn wir diesen Wert R mit unseren jährlichen R-Werten vergleichen, kann man feststellen, dass dieser Wert nicht jedes Jahr eingehalten werden konnte. In einzelnen Jahren wurde der Wert von 6.1 allerdings auch unterschritten. Leider konnten auch nicht in jedem Jahr mind. 8 teilnehmende Laboratorien für den Ringversuch gewonnen werden. Ab 2016 wurde die «robuste» Auswertung bevorzugt.



Der jährliche Ringversuch zeigt auf, dass die beteiligten Labors in der Regel die vorgegebene Methode (ISO 5764:2009. Milk – Determination of freezing point – Thermistor cryoscope method) verwenden, beherrschen und die entsprechenden Vorgaben der Norm und Referenzsubstanzen einhalten. Allfällige Abweichungen und Ausreisser einzelner Laboratorien werden zusätzlich erkannt und mitgeteilt, und geben dem entsprechenden Laboratorium sofort nach der Ringversuchsauswertung die Rückmeldung, dass der Ablauf der Analyse und/oder das Gerät überprüft werden muss. Die Verantwortung dieser Überprüfung obliegt aktuell dem entsprechenden Labor.

Résumé

Le point de congélation permet de déterminer si le lait a été dilué avec de l'eau. Les laboratoires modernes utilisent des appareils FT-IR ou la méthode de cryoscopie pour la vérification. Agroscope a organisé des essais interlaboratoires pendant plus de 20 ans, qui soutiennent le contrôle qualité des laboratoires. Cette publication rassemble les évaluations des essais interlaboratoires (cryoscopie) des 20 dernières années (2002-2023) et compare l'évaluation classique des essais interlaboratoires avec l'évaluation robuste des essais interlaboratoires. Enfin, elle donne un aperçu de l'examen de la qualité/performance des laboratoires participants.

La reproductibilité R de la norme ISO 5764:2009 avec 6,1 pour le lait UHT a été établie lors d'un essai interlaboratoires international (moyenne de 6 essais interlaboratoires avec 17 laboratoires participants [les valeurs aberrantes ont été éliminées]). Si nous comparons cette valeur R avec nos valeurs R annuelles, nous pouvons constater que cette valeur n'a pas pu être respectée chaque année. Certaines années, la valeur de 6,1 n'a toutefois pas été atteinte. Malheureusement, il n'a pas non plus été possible de convaincre chaque année au moins 8 laboratoires de participer à l'essai interlaboratoires. A partir de 2016, la préférence a été donnée à l'évaluation «robuste».

L'essai interlaboratoires annuel montre que les laboratoires participants utilisent en règle générale la méthode prescrite (ISO 5764:2009. Milk - Determination of freezing point - Thermistor cryoscope method), qu'ils la maîtrisent et qu'ils respectent les prescriptions correspondantes de la norme et des substances de référence. Les éventuelles écarts et valeurs aberrantes de certains laboratoires sont en outre identifiés et communiqués; ils fournissent au laboratoire concerné, immédiatement après l'évaluation de l'essai interlaboratoires, l'information que le déroulement de l'analyse et/ou l'appareil doivent être vérifiés. La responsabilité de cette vérification incombe actuellement au laboratoire concerné.

Einleitung: Gefrierpunkt/Kryoskopie/Ringversuche

Die **Messung des Gefrierpunktes** ist der einzige zuverlässige Parameter, um festzustellen, ob die Milch vorgängig mit Wasser verdünnt wurde; die sogenannte «Wässerung der Milch». Heutzutage wird der Gefrierpunkt der Produzentenmilch flächendeckend oder nach dem Zufallsprinzip (z. Bsp. 2x im Monat) mit den FT-IR-Geräten «indirekt» oder «direkt» mit der Referenzmethode «Kryoskopie» analysiert.

«Ringversuche» sind wichtige Hilfsmittel für die Qualitätsüberwachung in Laboratorien. Die momentane analytische Leistung eines Laboratoriums wird mit den Ergebnissen anderer Laboratorien verglichen und bewertet. Entsprechende Massnahmen können daraus abgeleitet werden.

Über 20 Jahre wurden durch Agroscope Ringversuche zum Thema «Gefrierpunkt» organisiert und ausgewertet. Die Methode der Gefrierpunktbestimmung in Milch wird durch den ISO Standard (ISO 5764:2009. Milk – Determination of freezing point – Thermistor cryoscope method (Reference method), International Standard Organisation ISO, Geneva, Switzerland) beschrieben und festgelegt. Der Standard aus dem Jahre 2009 wurde letztmals 2022 ohne Änderungen bestätigt.

Der Gefrierpunkt eines Mediums ist generell von der Konzentration der gelösten Substanzen abhängig. Milch enthält Milchzucker (Laktose) und Mineralstoffe (Ca, P, Mg, Zn, Na, K usw.) in gelöster Form. Der Gefrierpunkt für Milch liegt normalerweise zwischen -0.540°C und -0.520°C. Je höher die Konzentration der gelösten Partikel ist, umso tiefer ist der Gefrierpunkt. Reines Wasser hat einen Gefrierpunkt von 0.0°C.

Viehrasse, Laktationsstadium, Fett- und Proteingehalt haben keinen wesentlichen Einfluss auf den Gefrierpunkt.

Durch den Zusatz von bereits kleinsten Mengen von Wasser, wird die Konzentration der gelösten Stoffe stark reduziert und der Gefrierpunkt der Milch steigt an: **Ein Wasserzusatz von 1% ergibt eine Erhöhung des Gefrierpunktes von ca. 0.005°C.**

Ein zu hoher Gefrierpunkt liegt über -0.520°C . Es zeigt sich, dass der Gefrierpunkt jahreszeitlich schwanken kann, er liegt im Sommer leicht höher, im Winter leicht tiefer. Dies ist hauptsächlich auf die Fütterung und/oder auf das Trinkverhalten der Kühe zurückzuführen.

Gefrierpunkt der Milch

Abhängig vom:

- Milchzuckergehalt
- Mineralsalzgehalt in der Milch

beträgt: $-0,530^{\circ}\text{C}$ bis $-0,520^{\circ}\text{C}$
(Gefrierpunkt: 530 bis 520)

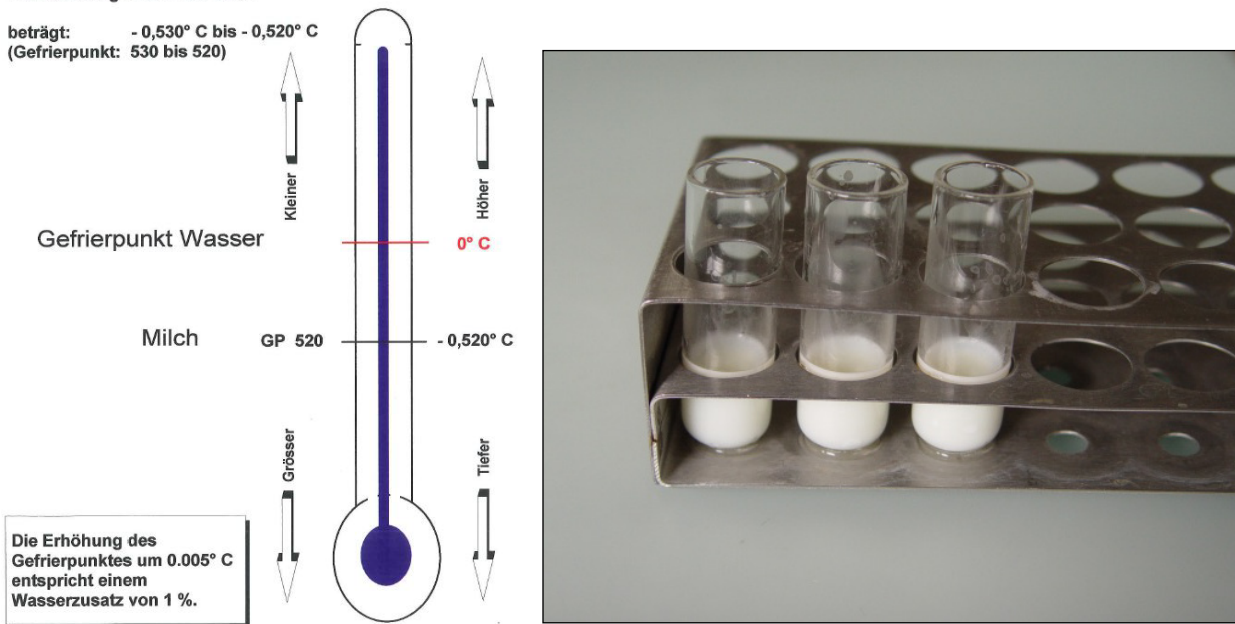


Abbildung 1: (links) Schematische Erklärung des Gefrierpunktes der Milch, (rechts) Milchproben vor der Analyse

Ringversuche und «Proficiency Testings» sind wichtige Hilfsmittel für die Qualitätsüberwachung von Laboratorien. Die momentane analytische Leistung wird mit den Ergebnissen anderer Laboratorien verglichen und bewertet. Die erfolgreiche Teilnahme an einem Ringversuch pro Zeiteinheit kann vorgeschrieben sein, oder aber auf freiwilliger Basis als Kompetenznachweis gegenüber Zertifizierungs- bzw. Akkreditierungsstellen oder Kunden erfolgen. Unter Ringversuche als Methode zur externen Qualitätssicherung, werden grundsätzlich folgende Vergleiche verstanden:

- **Laborvergleich:** identische Proben mit identischen Methoden oder
- **Methodenvergleich:** identische Proben mit unterschiedlichen Methoden.

Bei «Proficiency Testings» steht der **Laborvergleich** im Vordergrund und nicht der Methodenvergleich. Dabei verwenden alle Laboratorien eine vorgeschriebene Methode (z. Bsp. ISO 5764), jedoch kann die Durchführung der Methode auf unterschiedlichen Gerätetypen (Kryoskope) und evtl. unterschiedlichen Geräteeinstellungen («Fixzeit», «Temperatur-Plateausuche») basieren.

1. Agroscope hat von 2002 bis 2023 Ringversuche zum Thema Gefrierpunkt organisiert und ausgewertet

Agroscope organisiert seit 2002 jährlich für interessierte Laboratorien in der Schweiz ein «Proficiency Testing» zum Thema Gefrierpunktbestimmung der Milch. Dabei werden einmal pro Jahr vier verschiedene Proben (2 Milchproben und 2 Salzlösungen, M1, M2, S1, S2) versandt. Aus diesem Grund fallen deshalb bei Agroscope als Ringversuchsleitung jährlich Ringversuchs-Daten an, die meistens nach der parametrischen Methode (ISO 5725-2) nach der Elimination von allfälligen Ausreißern ausgewertet wurden. Die geringe Anzahl der beteiligten Labors (10-15 Labors, jeweils 4 Proben, Doppelbestimmung) ist allerdings eine statistische Herausforderung, da bei der geringen Anzahl Labors möglicherweise nicht normalverteilte Daten vorliegen und nur «robuste Methoden» ohne Elimination von Ausreißern zu gesicherteren Resultaten führen könnte.

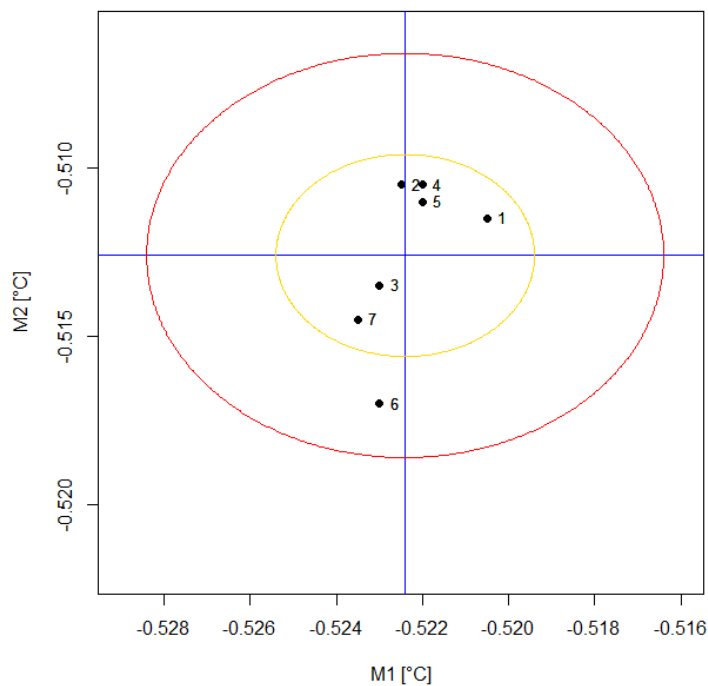


Abbildung 2: Ringversuchsauswertung für Milchproben M1 und M2

Legende: gelber Ring: Beliebige zwei Labors liegen mit einer 95%-igen Wahrscheinlichkeit innerhalb der Vergleichbarkeit R ($=0.006^{\circ}\text{C}$), roter Ring: Labors liegen innerhalb einer Distanz R ($=0.006^{\circ}\text{C}$) vom robusten Mittelwert.

2. Statistisches Modell nach ISO 5725-2 (Ringversuchsauswertung: klassisch)

Die Auswertung nach DIN ISO 5725-2 wird oft als klassisches Verfahren der Ringversuchsauswertung bezeichnet. Die Norm beschreibt die Bestimmung der beiden Präzisionsmasse Wiederholbarkeit¹ (r) und Vergleichbarkeit² (R) eines festgelegten Prüfverfahrens (z. Bsp. Gefrierpunktbestimmung in der Milch nach DIN EN ISO 5764:2002) mit Ringversuchen. Die Norm DIN ISO 5725-2 gibt keine Aussage bezüglich der Richtigkeit bzw. der systematischen Abweichung (Bias) des festgelegten Verfahrens. Für die Gefrierpunktbestimmung der Milch ist der «wahre» Wert nicht bekannt und stabile Referenzmilch als Referenzmaterial ist nicht erhältlich. Aus diesem Grunde muss die Präzision und die Richtigkeit für die Gefrierpunktbestimmung der Milch aus Ringversuchsdaten geschätzt werden.

¹ Definition Wiederholbarkeit (r): Die Wiederholbarkeit ist der Betrag, unter dem der Absolutwert der Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial unter denselben Bedingungen (gleiches Labor, gleicher Prüfer, gleiche Geräte) gewonnen werden, mit 95% Wahrscheinlichkeit erwartet werden kann.

² Definition Vergleichbarkeit (R): Die Vergleichbarkeit ist der Betrag, unter dem der Absolutwert der Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen, die mit demselben Verfahren an identischem Prüfmaterial unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Labors, verschiedene Prüfer, verschiedene Geräte) gewonnen werden, mit 95% Wahrscheinlichkeit erwartet werden kann.

Zur Schätzung der Präzisionsmasse eines Prüfverfahrens wird angenommen, dass jedes einzelne Prüfergebnis innerhalb eines Ringversuches sich aus der Summe von drei Komponenten ergibt:

$$y = m + B + e$$

Dabei ist für das jeweils untersuchte Material (z.B. Milch)

- m der Gesamtmittelwert oder das Merkmalsniveau (Erwartungswert),
- B die systematische Abweichungskomponente des Laboratoriums unter Wiederholbedingungen,
- e die zufällige Abweichung, die bei jeder Messung unter Wiederholbedingungen vorkommt.

Der Mittelwert m muss nicht notwendigerweise mit dem wahren Wert (μ) übereinstimmen, eine Differenz ($m - \mu$) wird als systematische Abweichung (Bias) bezeichnet. In vielen technischen Situationen ist das Merkmalsniveau der zu prüfenden Eigenschaft ausschliesslich durch das Prüfverfahren definiert, so dass sich die Vorstellung eines unabhängigen wahren Wertes nicht anwenden lässt. Unter gewissen Annahmen (normalverteilte systematische Abweichungen und normalverteilte zufällige Abweichungen) kann die Vergleichbarkeit R ermittelt werden.

Was ist grundsätzlich wichtig für Laborvergleiche?

Was ist für einen Ringversuch betr. Gefrierpunktbestimmung der Milch wichtig?

1. Homogenität der Probe(n) gewährleistet
2. Stabilität der Probe(n) (min. 2. Tage gekühlt)
3. Teilnehmer ≥ 8 Labors
4. UHT Milch, Salzlösung
5. Max. 2 Arbeitstage (gekühlte Proben)

Nachteile der klassischen Auswertemethode nach ISO 5725-2

Ausreissertests in der klassischen Auswertung sind zwar viele bekannt (Cochran, Dixon, Grubb's), haben aber generell drei grosse Nachteile:

1. Ein Ausreissertest kann ein Labor zu Unrecht eliminieren (Alpha-Fehler).
2. Ein Ausreissertest kann dazu führen, dass nacheinander mehrere Labors eliminiert werden müssen.
3. Das Eliminieren von Labors kann dazu führen, dass plötzlich weniger als 8 Labors im Ringversuch verbleiben und die Auswertung damit nicht mehr durchgeführt werden kann.
4. Nach der Eliminierung von Labordaten könnten r und R «unterschätzt» werden.

3. Alternative zur klassischen Auswertemethode (ISO 5725-2): Robuste Auswertung (nicht-parametrische Auswertung) nach ISO 13528, bzw. ISO 5725-5

In der klassischen Statistik werden häufig Verfahren verwendet, die auf der Annahme normalverteilter Zufallsvariablen beruhen. Kennt man die Verteilung nicht, versucht man Methoden zu finden, die ohne genaue Verteilungsannahme auskommen (nicht-parametrische Methoden). Dies ist bei kleinen Stichprobenumfängen von grosser Bedeutung, da man auch nicht vom zentralen Grenzwertsatz Gebrauch machen kann. Trotzdem müssen gewisse Voraussetzungen erfüllt sein, etwa die Unabhängigkeit der Daten, oder die Beobachtungen müssen zumindest unter gleichen Bedingungen erfolgen.

Das Ziel bleibt bestehen, Wiederhol- (r) und Vergleichbarkeit (R) mit robusten Methoden zu berechnen, ohne Labors zu eliminieren [1]. Robuste Methoden basieren auf den Arbeiten von Lischer [2], Huber [3] und Hampel [4]. Weitere Literaturangaben zu robusten Methoden sind unter [5] zu finden. Die robusten Methoden beruhen im Wesentlichen darauf, dass Ausreisserdaten weniger gewichtet, gestutzt oder «winsorisiert» werden. Im Jahre 2015 wurden rückwirkend sämtliche Ringversuche nach der klassischen und mit der robusten Auswertung ausgewertet und verglichen.

Vergleich der klassischen Auswertemethode (ISO 5725-2) mit der «robusten Auswertung» (nicht-parametrische Auswertung) nach ISO 5725-5

Aus den Ringversuchsdaten von 2014 (ohne ersichtlichen Ausreisser) wurden parallel die klassische Auswertemethode nach ISO 5725-2 und die robuste Auswertemethode nach ISO 5725-5 verwendet. Die Unterschiede sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Vergleich der Auswertungen gem. ISO 5725-2 (klassisch) und ISO 5725-5 (robust)

Vergleich der Auswertungen gem. ISO 5725-2 (klassisch) mit ISO=5725-5 (robust) für M1 (2014) ohne ersichtlichen Ausreisser.	ISO 5725-2 klassisch	ISO 5725-5 robust
r=	2.16m°C	2.29m°C
R=	6.64m°C	7.07m°C

Die Resultate sind ähnlich aber nicht genau gleich. Interessanterweise sind die robusten Werte leicht grösser. Der Grund dafür ist nicht bekannt. Erwartet wurden identische Resultate.

Grafische Darstellung der Ringversuchsdaten:

Neben der allgemeinen Übersicht der Daten in Form von Scatterplots werden weitere Grafiken erstellt: z. B. der «qqPlot» und der «Boxplot». Die grafische Darstellung von M1 und M2 (2014) zusammen in einer Grafik kann mit dem sogenannten «Youden Plot» (Abb. 2, 3) erhalten werden. Die robusten Mittelwerte werden als Kreuzungspunkte gewählt. Der rote Kreis entspricht der Vergleichbarkeit $R = 0.006^\circ\text{C}$ aus der ISO Norm 5764, vom Mittelpunkt der Daten aus gezeichnet. Der goldene Kreis entspricht der Vergleichbarkeit R von 0.006°C aus der ISO Norm 5764 für zwei beliebige Labors, d.h. zwei beliebige Laborwerte sollten mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% innerhalb von R liegen. Ausreisser sind somit klar ersichtlich (Abbildung 3: Labor 11).

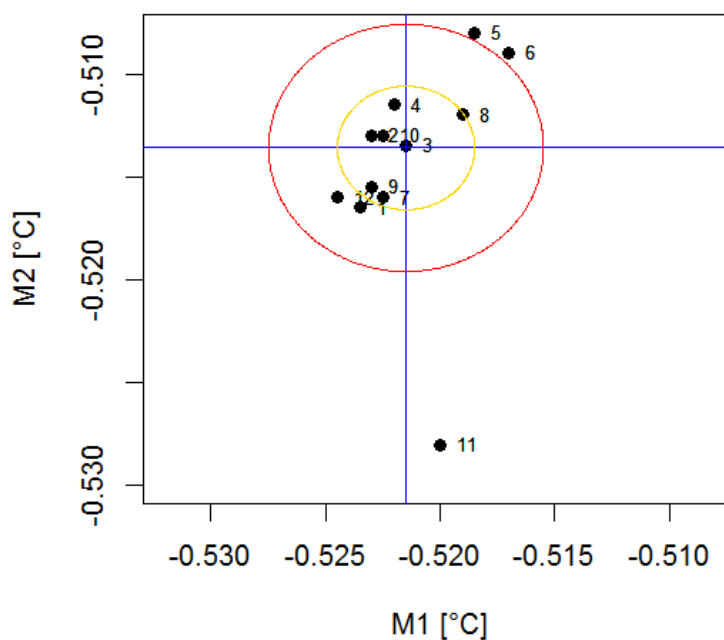


Abbildung 3: «Youden Plot» der Ringversuchsdaten Milchlösungen M1 und M2 (2014). Eingezeichnet sind die robusten Mittelwerte (inkl. Labornummer) sowie die Vergleichbarkeit $R=0.006^\circ\text{C}$ der ISO Norm 5764. Roter Kreis: Abstand R vom robusten Mittelpunkt. Goldener Kreis: Vergleichbarkeit von zwei beliebigen Labors. Nummer 11 ist als Ausreisser klar ersichtlich.

4. Erkenntnisse zur Auswertung von Ringversuchsdaten zum Thema Gefrierpunkt

Die Auswertung von Ringversuchsdaten von über 10 Jahren (2002 bis 2015) hat gezeigt, dass sporadisch immer wieder Ausreisser vorkommen, da unvorhergesehene und/oder zufällige Aspekte bei der Datenerhebung auftreten können.

Die robuste Statistik gem. ISO 5725-5 ist geeignet, solche Ringversuchsdaten ohne Elimination der Ausreisser auszuwerten und stabile R-Werte zu berechnen.

Am besten ist die Wirkung der robusten Statistik, im Vergleich zur klassischen Auswertung, anhand der R-Werte in den Jahren zu erkennen, in denen Ausreisser vorhanden sind. Ansonsten ergaben klassische und die robuste Auswertung recht ähnliche Werte. Falls in den Daten keine Ausreisser vorherrschen, ist der robuste R-Wert tendenziell sogar leicht höher.

Vorgehen:

Es wird die gleichzeitige Durchführung der klassischen und robusten Auswertung vorgeschlagen. Anschliessend werden zur kombinierten Auswertung die klassischen und robusten R-Werte verglichen: Sind die robusten R-Werte deutlich grösser als die klassischen ($> 0.1\text{m}^\circ\text{C}$), kann mit den klassischen Werten, unter der Voraussetzung, dass kein Ausreissertest signifikant ist, weitergerechnet werden. Ansonsten werden die robusten Werte zur Versuchsauswertung weiterverwendet [6].

5. Auswertung und Zusammenstellung der Ringversuchsdaten von 2002 bis 2023

Vergleich der jährlichen Ringversuchsdaten

Tabelle 2: Vergleich der jährlichen Ringversuchsdaten

Jahr	Anzahl Laboratorien (N)	Wiederholgrenze M1 (r), M2 (r) [m°C]		Vergleichsgrenze M1 (R), M2 (R) [m°C]		Bemerkungen:
2002	5*	2.8*	2.9*	6.6*	6.2*	* Anzahl Laboratorien ist für die Berechnung von r, bzw. R zu klein.
2003	9	3.4	2.2	14.0	15.5	
2004	9	2.4	1.7	6.0	5.4	
2005	3*	---	---	---	---	* Anzahl Laboratorien ist für die Berechnung von r, bzw. R zu klein.
2006	11*	1.8*	2.8	9.0*	12.4	* Nach der Elimination von Daten des Labors 4 (Salz) & 6 (M1)
2007	13	2.2	2.4	8.5	8.8	
2008	14	2.2	1.9	6.0	6.8	
2009	12	3.1	2.5	6.4	7.6	
2010	8*	1.5*	2.2	5.1*	5.6	* Nach der Elimination von Daten des Labors 8 (M1).
2011	9	3.2	2.4	6.6	6.0	
2012	16	1.8*	2.1*	6.2*	3.8*	* Nach der Elimination der Laboratorien 15 (M1) und 3 & 14 (M2)
2013	14	2.1	1.5	8.3	8.5	
2014	13	2.2	2.1*	6.5	8.2*	* Nach der Elimination von Laboratorium 12 (M2)
2015	13	3.5	3.6	7.1	6.9	* Nach der Elimination von Laboratorium 1 (M1, M2, S2)
2015 Robuste Auswertung	13	3.4	4.3	8.9	8.5	Robuste Auswertung mit sämtlichen Daten, unabhängig

Jahr	Anzahl Laboratorien (N)	Wiederholgrenze M1 (r), M2 (r) [m°C]		Vergleichsgrenze M1 (R), M2 (R) [m°C]		Bemerkungen:
						davon, ob Ausreisser vorliegen oder nicht.
2016 Robuste Auswertung	7, bzw. (9*)	2.0	4.5	3.0	8.1	Robuste Auswertung mit sämtlichen Daten, unabhängig davon, ob Ausreisser vorliegen oder nicht. *2 Labors übermitteln keine Resultate.
2017	11	3.5	3.3	6.1	7.8	Robuste Auswertung
2018	13	1.8	2.3	5.2	5.0	Robuste Auswertung
2019	12	2.9	2.9	7.6	4.1	Robuste Auswertung
2020	7	2.2	1.9	8.4	5.4	Robuste Auswertung
2022	10	3.4	2.3	6.3	5.1	Robuste Auswertung
2023	13	3.4	3.9	5.8	5.6	Robuste Auswertung

Fazit: Die Vergleichbarkeit R der ISO Norm 5764:2009 mit 6.1 für UHT Milch wurde in einem internationalen Ringversuch festgelegt (Mittelwert aus 6 Ringversuchen mit 17 teilnehmenden Laboratorien (Ausreisser wurden eliminiert!)). Wenn wir diesen Wert R mit unseren jährlichen R-Werten vergleichen, kann man feststellen, dass dieser Wert nicht jedes Jahr eingehalten werden konnte. In einzelnen Jahren wurde der Wert von 6.1 allerdings auch unterschritten. Leider konnten auch nicht in jedem Jahr mind. 8 teilnehmende Laboratorien für den Ringversuch gewonnen werden. Ab 2016 wurde die «robuste» Auswertung bevorzugt.

Der jährliche Ringversuch zeigt auf, dass die beteiligten Labors in der Regel die vorgegebene Methode (ISO 5764:2009. Milk – Determination of freezing point – Thermistor cryoscope method) verwenden, beherrschen und die entsprechenden Vorgaben der Norm und Referenzsubstanzen einhalten. Allfällige Abweichungen und Ausreisser einzelner Laboratorien werden zusätzlich erkannt und mitgeteilt, und geben dem entsprechenden Laboratorium sofort nach der Ringversuchsauswertung die Rückmeldung, dass der Ablauf der Analyse und/oder das Gerät überprüft werden muss. Die Verantwortung dieser Überprüfung obliegt aktuell dem entsprechenden Labor.

Literaturverzeichnis

- [1] Thompson, M. et al.: Robust Statistics – How not to reject outliers: *Analyst*, 114, 1693 (1989).
- [2] Lischer, P.: *Schweizerisches Lebensmittelbuch*, Kapitel 60 A und Kapitel 60 B (1989).
- [3] Huber, P., J.: *Robust Statistics*. John Wiley & Sons (1981).
- [4] Hampel, F., R. et al.: *Robust Statistics; The approach based on influence functions*. John Wiley & Sons (1986).
- [5] Weitere Literatur zur robusten Statistik:
Swarupa Tripathy, S. et al.: Comparison of statistical methods for outlier detection in proficiency testing data on analysis of lead in aqueous solution: *American Journal of Theoretical and Applied Statistics*, 233 (2013).
Thompson, M., et al. The International Harmonized Protocol for the proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories: *Pure and Applied Chemistry*, 78, 145 (2006).
Cord-Christoph Vogt. Die Eignungsprüfung als Instrument der Qualitätssicherung und Kompetenzbewertung von Prüflaboratorien für mechanisch-technologische Werkstoffprüfungen. Dissertation 2003.
- [6] D. Guggisberg, Vergleich einer Ringversuchsauswertung von Labordaten zum Thema Gefrierpunktbestimmung in Milch mittels parametrischen und nicht-parametrischen Methoden. Diplomarbeit im Rahmen des Weiterbildungsprogrammes in angewandter Statistik am Institut für mathematische Statistik und Versicherungslehre der Universität Bern. (2016)

Impressum

Herausgeber	Agroscope Schwarzenburgstrasse 161 3003 Bern www.agroscope.ch
Auskünfte	dominik.guggisberg@agroscope.admin.ch
Redaktion	Dominik Guggisberg, Bruno Albrecht, René Badertscher, Charlotte Fleuti, Thomas Berger
Copyright	© Agroscope 2024
ISSN	2296-7206 (print), 2296-7214 (online)

Haftungsausschluss

Agroscope schliesst jede Haftung im Zusammenhang mit der Umsetzung der hier aufgeführten Informationen aus. Die aktuelle Schweizer Rechtsprechung ist anwendbar.