

ALP science 2004, Nr. 481

GEFRIERPUNKTBESTIMMUNG RINGVERSUCH SEPTEMBER 2004

Technisch-wissenschaftliche Informationen



Inhalt

1. Zusammenfassung	3
2. Experimenteller Teil	3
3. Resultate	4
4. Diskussion	7
5. Referenzen	8
6. Anhang 1	9
7. Anhang 2	9

ALP science
(vormals FAM Info)

Titelbild
Milchproben

Erstveröffentlichung

Autoren
D. Guggisberg, B. Albrecht, A. Liniger und T. Berger

Herausgeber
Agroscope Liebefeld-Posieux
Eidg. Forschungsanstalt
für Nutztiere und Milchwirtschaft (ALP)
Schwarzenburgstrasse 161
CH-3003 Bern
Telefon +41 (0)31 323 84 18
Fax +41 (0)31 323 82 27
http: www.alp.admin.ch
e-mail: science@alp.admin.ch

Kontakt Rückfragen
Dominik Guggisberg
e-mail dominik.guggisberg@alp.admin.ch
Telefon +41 (0)31 323 81 18
Fax +41 (0)31 322 82 27

Gestaltung
Helena Hemmi (Konzept), Müge Yildirim (Layout)

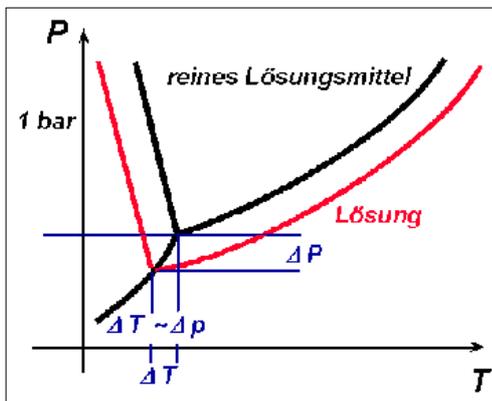
Erscheinung
Mehrere Male jährlich in unregelmässiger Folge

ISBN 3-905667-22-3
ISSN 1660-7856 (online)

GEFRIERPUNKTBESTIMMUNG RINGVERSUCH SEPTEMBER 2004

Im September 2004 wurde zum 3. Mal der ALP Ringversuch Gefrierpunkt durchgeführt. Es wurden 2 Milchproben (M1, M2) und 2 Salzlösungen (S1, S2) versandt. Alle 9 Laboratorien haben mit der selben Methode die Gefrierpunktsbestimmung durchgeführt.

Die Vergleichsgrenzen R für die Salzlösungen entsprechen den Normanforderungen, die Messgeräte weisen keine systematische Abweichung auf. Für die Milchproben konnten die Anforderungen, wie sie für die Referenzmethode mit Plateausuche und UHT-Vollmilch ermittelt wurden, erreicht werden.



Schema zur Gefrierpunktniedrigung

Experimenteller Teil

Teilnehmende Laboratorien

Am Ringversuch beteiligten sich 9 Laboratorien. Die Namen der Laboratorien wurden den Teilnehmenden in anonymisierter Form zugestellt.

Proben

Herstellung der Milchproben: UHT-Vollmilch aus Handel mit H₂O- und NaCl-Zugabe eingestellt.

Die Proben wurden am 8. September 2004 per Post verschickt, sind alle am 9. oder 10. September in den Untersuchungslaboratorien eingetroffen und wurden innerhalb dreier Arbeitstage gemessen.

Tabelle 1: Deklaration der Proben

Probe	Produkt
1	Milchprobe M 1; unkonservierte, veränderte Milch
2	Milchprobe M 2; unkonservierte, veränderte Milch
3	Natriumchlorid (NaCl, Kochsalz)-Lösung S 1
4	Natriumchlorid (NaCl, Kochsalz)-Lösung S 2

Untersuchungsmethode

Thermistor-Kryoskopie mit Festzeit 30 s (Routinemethode): SLMB 1/2.2 (1999) (entspricht DIN EN ISO 5764:2002). Ein Labor arbeitete mit Festzeit 50 s.

Wiederholungen

Von jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Statistik

Für die deskriptive Statistik wurde das Statistik-Programm NCSS eingesetzt. Die Ringversuchsauswertung wurde mit der parametrischen Auswertung (ISO 5725) durchgeführt.

Resultate

Tabelle 2: Ringversuchsauswertung

Die Auswertung erfolgte nach der Mittelwertbildung der zwei Messwerte pro Labor und Probe (Rohdaten siehe Anhang 1); die Standardabweichung der beiden Messwerte wurde ermittelt. Aus diesen Angaben wurde der Gesamtmittelwert, die Wiederholgrenze r und die Vergleichgrenze R berechnet.

Probe		M 1	M 2	S 1	S 2
Anzahl Laboratorien		9	9	9	9
Ausreisser Labor		---	---	---	---
Mittelwert	m°C	-522.2	-528.7	-507.7	-530.8
Wiederholgrenze r	m°C	2.4	1.7	1.9	2.7
Standardabweichung s_r	m°C	0.8	0.6	0.7	1.0
RSD _r	%	0.16	0.12	0.13	0.18
Vergleichgrenze R	m°C	6.0	5.4	2.6	3.3
Standardabweichung s_R	m°C	2.1	1.9	0.9	1.2
RSD _R	%	0.4	0.4	0.2	0.2

RSD: Relative Standardabweichung

Die Übereinstimmung der Resultate für die beiden Salzlösungen (S1 & S2) ist sehr gut. Die Wiederholgrenze beträgt 1.9 bzw. 2.7 m°C, die Vergleichgrenze 2.6 bzw. 3.3 m°C.

Für die Milchproben liegen die Werte weiter auseinander. Die Wiederholgrenze beträgt 2.4 bzw. 1.7 m°C, die Vergleichgrenze entspricht den Anforderungen der Referenzmethode (Anhang 2) mit 6.0 bzw. 5.4 m°C. Extrem hohe oder tiefe Werte (Ausreisser) wurden keine gefunden.

Abbildung 1a–d: Abweichung vom Mittelwert der einzelnen Laboratorien in aufsteigender Reihenfolge und Gesamtmittelwert

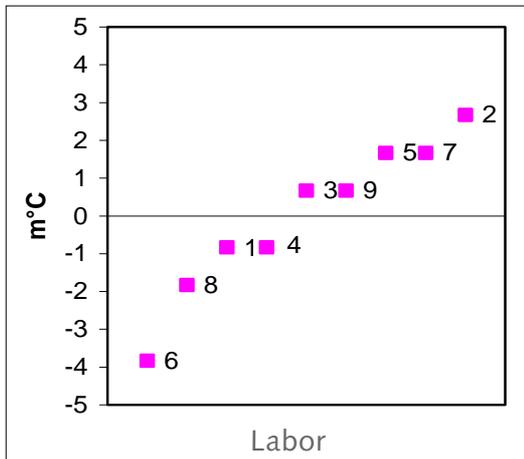


Abb. 1a: Milchprobe M1

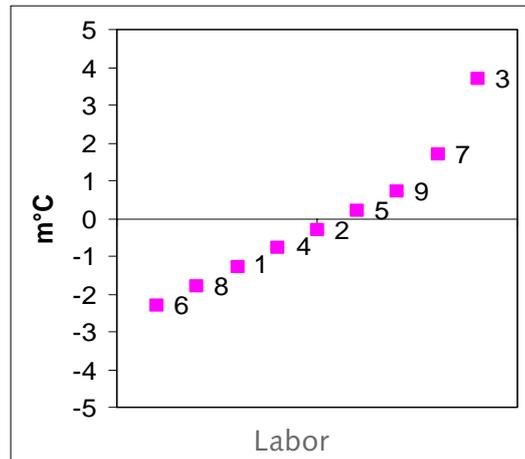


Abb. 1b: Milchprobe M2

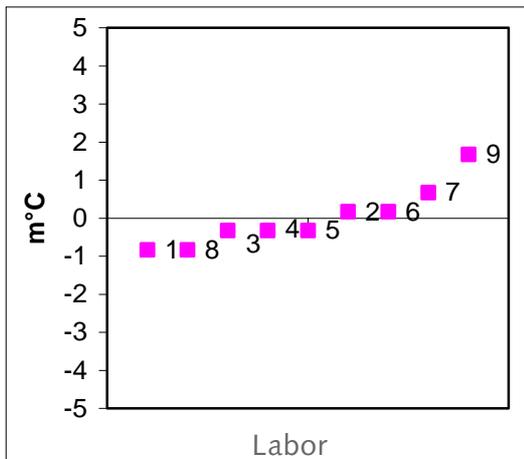


Abb. 1c: Salzlösung S1

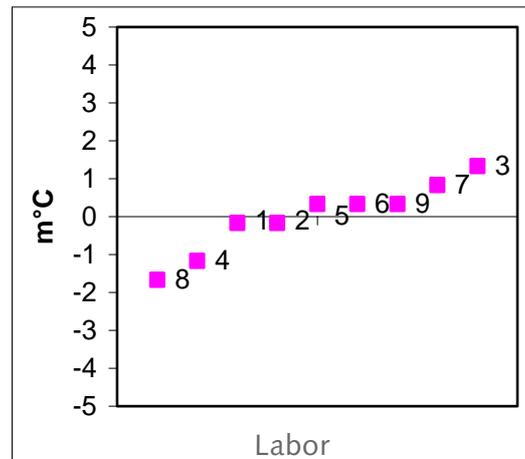


Abb. 1d: Milchprobe S2

Abbildung 2a und 2b: Youdenplot der mittleren Abweichungen der Laboratorien für Milchproben und Salzlösungen

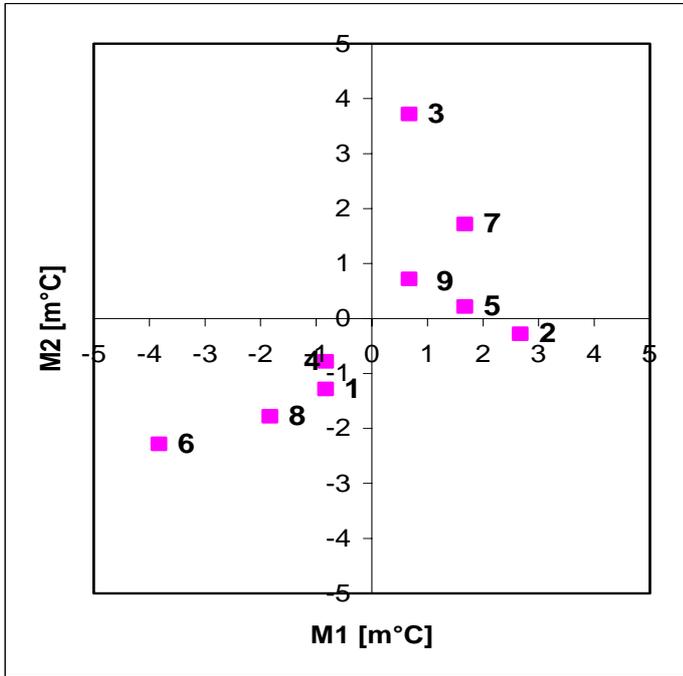


Abb. 2a: Youdenplot Milchproben M1 und M2

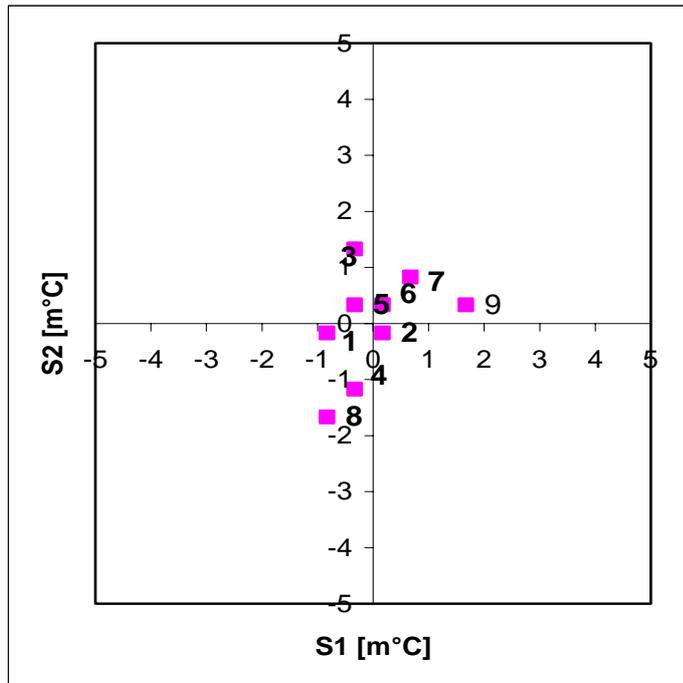


Abb. 2b: Youdenplot Milchproben S1 und S2

Abbildung 3: Box Plot¹ der Milchproben und Salzlösungen

Für die Milchproben, sowie für die Salzlösungen sind die Labormittelwerte nicht exakt symmetrisch um den Median verteilt.

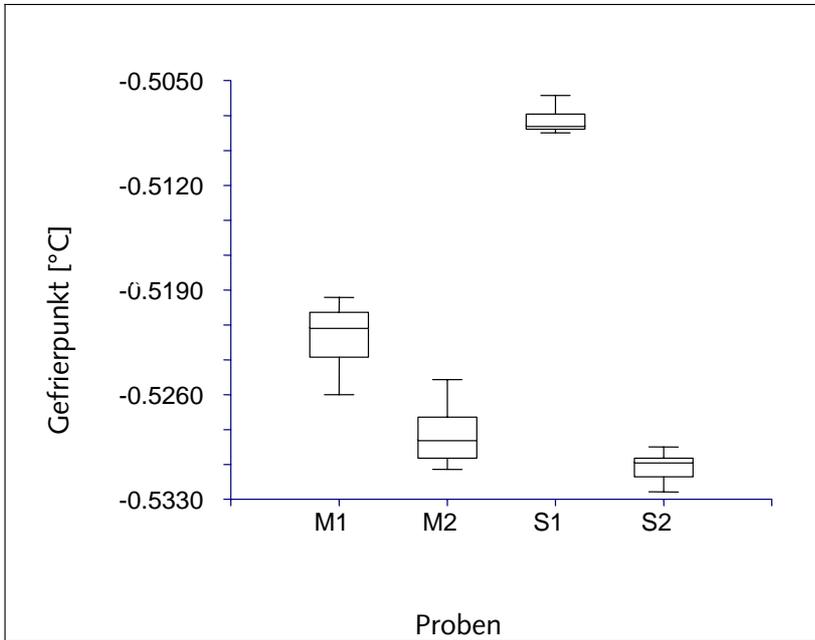


Abb. 3: Youdenplot Milchproben M1, M2 und Salzlösung S1, S2

Diskussion

Die Wiederholgrenze r und die Vergleichsgrenze R aller Proben entsprechen den Normanforderungen für die Plateausuche (siehe Anhang 2). Die Messgeräte weisen keine systematische Abweichung auf.

Die Abweichungen der Milchproben gegenüber den Salzlösungen belegen den vermuteten Matrixeffekt.

Vergleich zu früheren Ringversuchen:

Jahr	Anzahl Laboratorien (n)	Wiederholgrenze		Vergleichsgrenze		Bemerkungen
		M1 (r), M2 (r) [m°C]		M1 (R), M2 (R) [m°C]		
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	

¹ Der unterste Querstrich entspricht dem tiefsten gemessenen Wert eines Labors. 25% der Daten liegen zwischen dem untersten Querstrich und dem unteren Ende der «Box». Weitere 25% der Daten liegen zwischen dem unteren Ende der «Box» und dem horizontalen Querstrich in der «Box». Der Querstrich in der «Box» entspricht dem Median. Dieser gibt an, dass 50% der Daten unter bzw. über dem Medianwert liegen. Weitere 25% der Daten liegen oberhalb des Medians aber innerhalb der «Box». Der Rest der Daten liegt oberhalb der «Box». Der oberste Querstrich zeigt den höchsten gemessenen Wert an.

Referenzen

Bundesamt für Gesundheit:
Bestimmung des Gefrierpunktes – Thermistor-Kryoskop-
Methode. Schweizerisches Lebensmittelbuch 1 / 2.2,
Bern (1999)

DIN EN ISO 5764:
Milch – Bestimmung des Gefrierpunktes – Thermistor-
Kryoskop-Verfahren (Referenzverfahren), Berlin (2002)

DIN ISO 5725-2:
Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren
und Messergebnissen.
Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wieder-
hol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messver-
fahrens, Berlin (2002)

Anhang 1: Rohdaten

Laborcode Probe Messung Nr.	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Labor 9
M1 1	-0.523	-0.519	-0.521	-0.523	-0.521	-0.526	-0.520	-0.524	-0.523
M1 2	-0.523	-0.520	-0.522	-0.523	-0.520	-0.526	-0.521	-0.524	-0.520
M2 1	-0.530	-0.529	-0.524	-0.530	-0.529	-0.531	-0.527	-0.531	-0.528
M2 2	-0.530	-0.529	-0.526	-0.529	-0.528	-0.531	-0.527	-0.530	-0.528
S1 1	-0.508	-0.507	-0.509	-0.508	-0.508	-0.508	-0.507	-0.508	-0.506
S1 2	-0.509	-0.508	-0.507	-0.508	-0.508	-0.507	-0.507	-0.509	-0.506
S2 1	-0.530	-0.531	-0.530	-0.532	-0.531	-0.531	-0.530	-0.533	-0.529
S2 2	-0.532	-0.531	-0.529	-0.532	-0.530	-0.530	-0.530	-0.532	-0.532

Legende: Alle Messresultate sind in °C angegeben.

Anhang 2: Statistische Daten der DIN EN ISO 5764, Anhang A (Referenzmethode mit Plateausuche)

Probe		UHT Vollmilch	UHT Magermilch
Anzahl Laboratorien		17	17
Mittelwert	m°C	-513.6	-517.0
Wiederholgrenze r	m°C	4.1	3.1
Standardabweichung s_r	m°C	1.5	1.1
RSD _r	%	0.28	0.21
Vergleichsgrenze R	m°C	6.1	4.2
Standardabweichung s_R	m°C	2.2	1.5
RSD _R	%	0.42	0.29