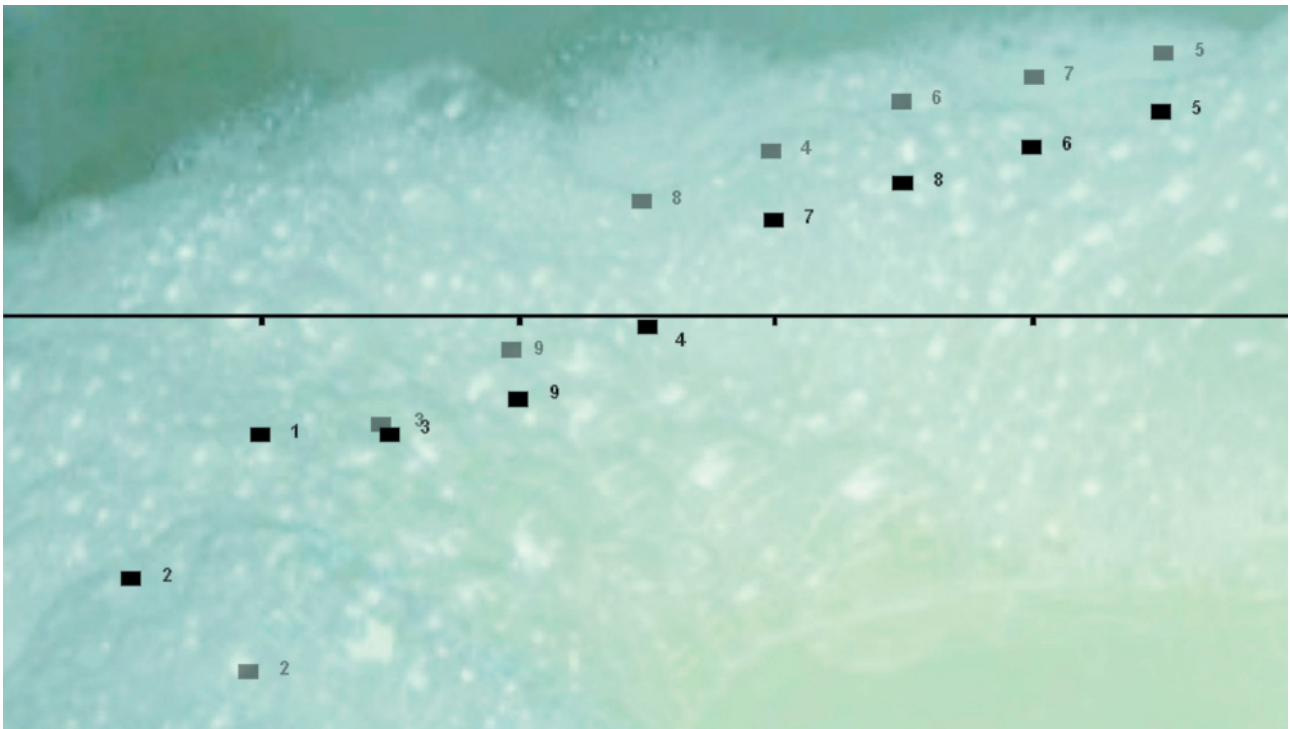


# GEFRIERPUNKTBESTIMMUNG RINGVERSUCH SEPTEMBER 2003

Technisch-wissenschaftliche Informationen



## **Inhalt**

Experimenteller Teil	3
Resultate	4
Diskussion	6
Referenzen	6
Anhang 1 + 2	7

**ALP science**  
(vormals FAM Info)

### **Titelbild**

Illustration zur Verteilung der Messwerte um den Gesamtmittelwert bei Milchprobe und Salzlösung

### **Erstveröffentlichung**

#### **Autor**

Dominik Guggisberg, Bruno Albrecht, Ueli Bütikofer,  
Agathe Liniger, Thomas 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 84 18  
http: [www.alp.admin.ch](http://www.alp.admin.ch)  
e-mail: [science@alp.admin.ch](mailto:science@alp.admin.ch)

#### **Kontakt Rückfragen**

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

#### **Gestaltung**

Helena Hemmi (Konzept), Doris Fuhrer (Layout)

#### **Erscheinung**

Mehrmals jährlich in unregelmässiger Folge

ISBN 3-905667-14-2

ISSN 1660-7856 (online)

**GEFRIERPUNKTSBESTIMMUNG  
RINGVERSUCH SEPTEMBER 2003**

Im September 2003 wurde zum 2. Mal der FAM Ringversuch Gefrierpunkt durchgeführt. Es wurden 2 Milchproben (M1, M2) und 2 Salzlösungen (S1, S2) versandt. Alle 9 Laboratorien haben mit der selben Methode die Gefrierpunktbestimmung 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 ermittelt wurden, nicht erreicht werden. Der ermittelte Wert für R muss durch weitere Ringversuche bestätigt werden.

**Experimenteller Teil**

**Teilnehmende Laboratorien**

Am Ringversuch beteiligten sich 9 Laboratorien. Die Auswertung wurde den Teilnehmenden in anonymisierter Form gestellt.

**Proben**

Herstellung der Milchproben: UHT-Vollmilch aus Handel mit H<sub>2</sub>O- und NaCl-Zugabe eingestellt.

Die Proben wurden am 1. September 2003 per Post verschickt. Alle Proben sind am 2. September in den Untersuchungslaboratorien eingetroffen. Alle Proben wurden zwischen dem 2. und 5. September gemessen.

**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.

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

Tabelle 1: Deklaration der Proben

## Resultate

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  $\bar{x}$ , die Wiederholgrenze  $r$  und die Vergleichsgrenze  $R$  berechnet.

Die Übereinstimmung der Resultate für die beiden Salzlösungen (S1 & S2) ist sehr gut. Die Wiederholgrenze beträgt 2.2 bzw. 2.3 m°C, die Vergleichsgrenze 6.4 bzw. 6.5 m°C.

Für die Milchproben liegen die Werte weiter auseinander. Die Wiederholgrenze beträgt 3.4 bzw. 2.2 m°C, die Vergleichsgrenze ist aber mit 14.0 bzw. 15.5 m°C deutlich grösser. Extrem hohe oder tiefe Werte (Ausreisser) wurden allerdings keine gefunden.

Tabelle 2: Ringversuchsauswertung

Probe		M 1	M 2	S 1	S 2
Anzahl Laboratorien		9	9	9	9
Ausreisser Labor		---	---	---	---
Mittelwert $\bar{x}$	m°C	-528.7	-515.3	-508.6	-532.3
Wiederholgrenze $r$	m°C	3.4	2.2	2.2	2.3
Standardabweichung $s_r$	m°C	1.2	0.8	0.8	0.8
RSD <sub>r</sub>	%	0.23	0.15	0.15	0.15
Vergleichsgrenze $R$	m°C	14.0	15.5	6.4	6.5
Standardabweichung $s_R$	m°C	5.0	5.5	2.3	2.3
RSD <sub>R</sub>	%	0.94	1.06	0.44	0.43

RSD: Relative Standardabweichung

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

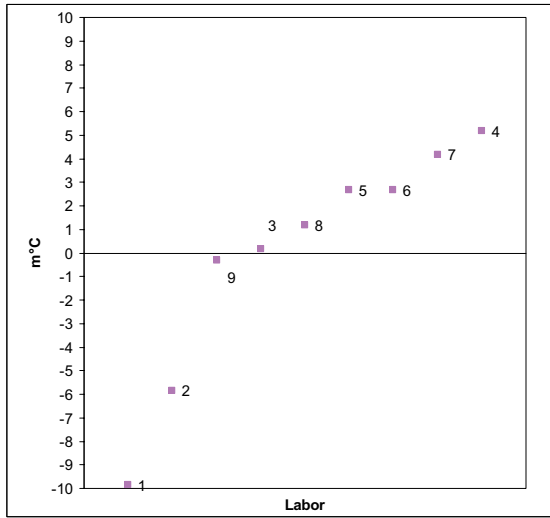


Abb. 1a: Milchprobe M1

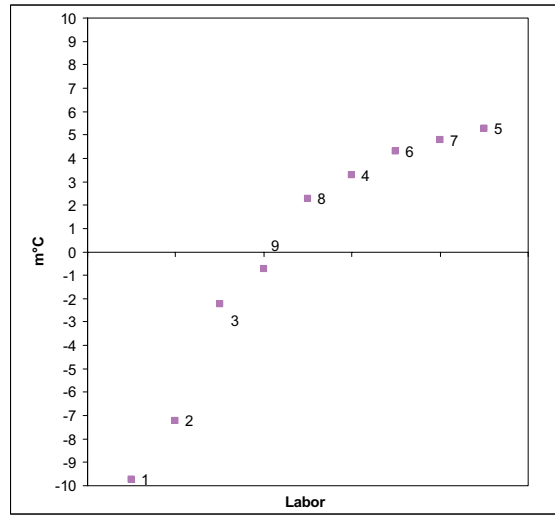


Abb. 1b: Milchprobe M2

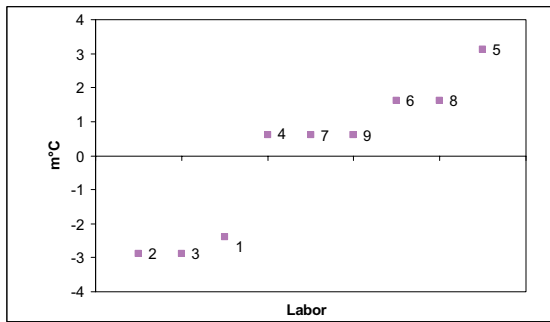


Abb. 1c: Salzlösung S1

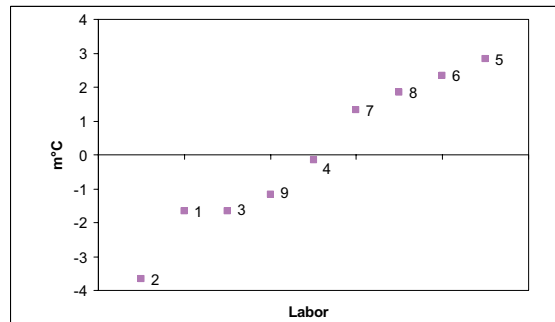


Abb. 1d: Salzlösung S2

Abbildung 2a und 2b: Youden-Plot der mittleren Abweichungen der Laboratorien für Milchproben und Salzlösungen

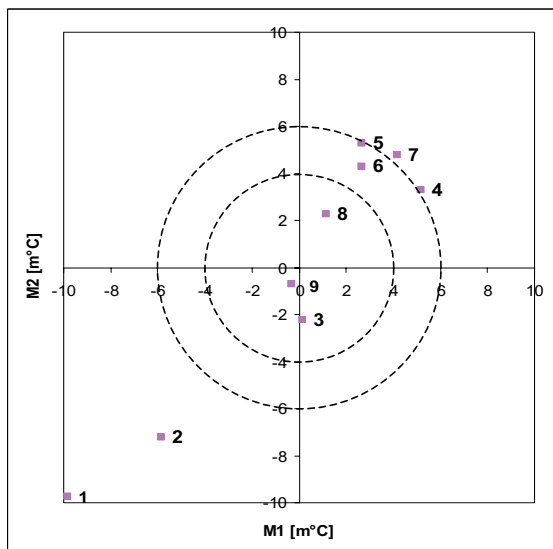


Abb. 2a: Youden-Plot Milchproben M1 und M2

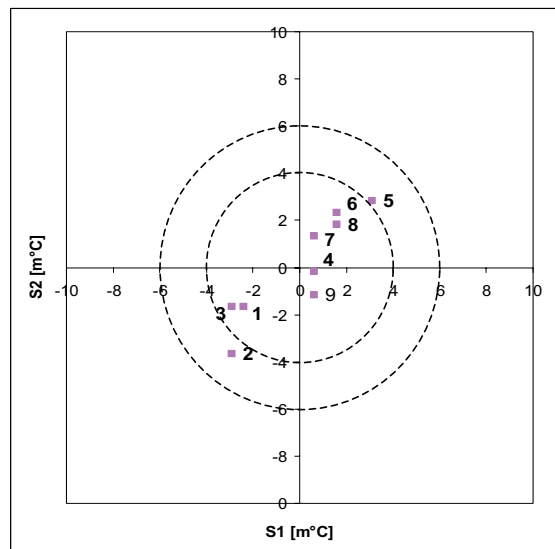


Abb. 2b: Youden-Plot Salzlösungen S1 und S2

Abbildung 3: Box Plot<sup>1</sup> der Milchproben und Salzlösungen Für die Milchproben sind die Labormittelwerte nicht symmetrisch um den Median verteilt, wie bei den beiden Salzlösungen.

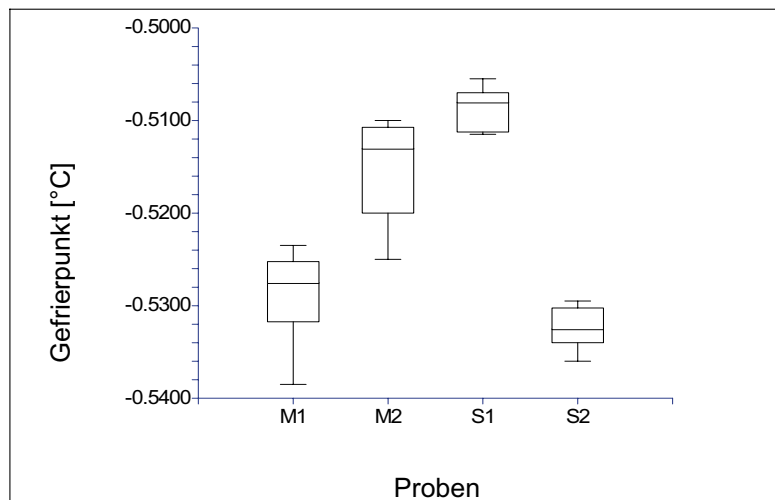


Abb. 3: Box Plot Milchproben M1, M2 und Salzlösungen S1, S2

<sup>1</sup> 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.

## Diskussion

Die Wiederholgrenzen  $r$  aller Proben entsprechen den Normanforderungen für die Plateausuche (siehe Anhang 2).

Die Vergleichsgrenzen  $R$  für die Salzlösungen waren knapp grösser als  $\pm 6 \text{ m}^\circ\text{C}$  und entsprechen damit den Normanforderungen für die Plateausuche. Die Abweichungen der Salzlösungen vom Mittelwert waren für alle Labors  $< 6 \text{ m}^\circ\text{C}$ . Die Messgeräte weisen keine systematische Abweichung auf.

Bei den Milchproben waren die Werte von  $R$  deutlich grösser als die Normanforderungen für die Plateausuche. Die Laboratorien 1 und 2 zeigen eine systematisch zu tiefe Abweichung, und Labor 7 eine knapp zu hohe. Die Abweichungen sind allerdings statistisch nicht signifikant, deuten aber auf einen Matrixeffekt hin.

## 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 Wiederhol- und Vergleichspräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens. 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	-0.537	-0.534	-0.529	-0.523	-0.525	-0.525	-0.525	-0.527	-0.528
M1 2	-0.540	-0.535	-0.528	-0.524	-0.527	-0.527	-0.524	-0.528	-0.530
M2 1	-0.524	-0.522	-0.517	-0.512	-0.510	-0.511	-0.511	-0.513	-0.515
M2 2	-0.526	-0.523	-0.518	-0.512	-0.510	-0.511	-0.510	-0.513	-0.517
S1 1	-0.512	-0.511	-0.512	-0.508	-0.506	-0.506	-0.508	-0.507	-0.508
S1 2	-0.510	-0.512	-0.511	-0.508	-0.505	-0.508	-0.508	-0.507	-0.508
S2 1	-0.533	-0.536	-0.534	-0.532	-0.530	-0.529	-0.531	-0.530	-0.533
S2 2	-0.535	-0.536	-0.534	-0.533	-0.529	-0.531	-0.531	-0.531	-0.534

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 <sub>r</sub>	m°C	1.5	1.1
RSD <sub>r</sub>	%	0.28	0.21
Vergleichgrenze R	m°C	6.1	4.2
Standardabweichung s <sub>R</sub>	m°C	2.2	1.5
RSD <sub>R</sub>	%	0.42	0.29