

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	54 (1963)
Heft:	3
Artikel:	Vergleichende Zuckerbestimmungen in Schokoladen : statistische Auswertung von internationalen Ringversuchen in zahlreichen Laboratorien
Autor:	Hadorn, H. / Schetty, O.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-982730

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 27.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 19.— per Jahrgang (Ausland Fr. 24.—)	Preis einzelner Hefte Fr. 3.50 (Ausland Fr. 4.50)
Suisse fr. 19.— par année (étranger fr. 24.—)	Prix des fascicules fr. 3.50 (étranger fr. 4.50)

BAND – VOL. 54

1963

HEFT – FASC. 3

Vergleichende Zuckerbestimmungen in Schokoladen

Statistische Auswertung von internationalen Ringversuchen in zahlreichen Laboratorien

Bearbeitet von der 9. Subkommission der Lebensmittelbuch-Kommission
(Präsident Dr. O. Schetty, Suchard, Serrières)

Berichterstatter: *H. Hadorn*, Laboratorium des VSK, Basel

Die 9. Subkommission der Lebensmittelbuch-Kommission hatte u. a. die Aufgabe übernommen, das Kapitel «Kakao und Schokolade» für die Neuauflage des Lebensmittelbuches zu bearbeiten. In der Literatur finden sich bereits recht zahlreiche und sehr verschiedenartige Methoden zur Bestimmung von Lactose und Saccharose in Schokolade. Da es nicht erwünscht ist, im neuen Lebensmittelbuch möglichst viele Methoden aufzuführen, sah sich die 9. Subkommission vor die Aufgabe gestellt, die zweckmäßigsten Methoden auszuwählen. Diese sollen zuverlässig und genau sein, jedoch nicht allzu kompliziert, so daß sie auch in einfach eingerichteten Laboratorien ausgeführt werden können.

Vor einigen Jahren hatte sich bereits die Commission des Experts de l'Office International du Cacao et du Chocolat (OICC) eingehend mit den verschiedenen Zuckerbestimmungsmethoden befaßt und sie in Ringversuchen in zahlreichen Laboratorien in Europa ausprobiert. Der Präsident dieser aus Fachleuten bestehenden Kommission, Dr. O. Schetty (Chocolat Suchard S. A., Serrières) ist gleichzeitig auch Präsident der 9. Subkommission. Er hat nun in freundlicher Weise die Resultate dieser Ringversuche, die bisher noch nirgends veröffentlicht worden sind, der 9. Subkommission zur Verfügung gestellt.

In diesem Bericht sollen die Resultate zusammengestellt und statistisch ausgewertet werden, um Anhaltspunkte über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methoden zu erhalten.

An den Ringversuchen haben sich die nachstehenden Laboratorien beteiligt:

Gebr. Stollwerck, Köln (Deutschland)

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München (Deutschland)

Lebensmittelchemisches Institut des Bundesverbandes der deutschen Süßwarenindustrie, Köln (Deutschland)

Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie, Frankfurt am Main (Deutschland)

Laboratoire de la Chambre Syndicale Nationale des Chocolatiers, Paris (Frankreich)

Cadbury Brothers, Bournville (England)

British Food Manufacturing Industries Research Association, Leatherhead (England)

Mars Ltd., Slough (England)

Caffarel-Prochet, Turin (Italien)

Associazione Nazionale fragli Industriali dell'Alimentazione Docaria, Genua (Italien)

Nederlandse Cacao- en Cacaoproductenvereniging, Amsterdam (Holland)

Toms Fabrikker, Kopenhagen (Dänemark)

Förenade Chokladfabrikerna, Stockholm (Schweden)

Chocolade-Fabriken Lindt & Sprüngli A. G., Kilchberg (ZH)

Société des Produits Nestlé, Vevey

Chocolat Suchard S. A., Neuchâtel

AG Chocolat Tobler, Bern

Eidg. Gesundheitsamt, Bern

Durchführung der Versuche und Auswertung der Resultate

Als Untersuchungsmaterial wurden fabrikmäßig hergestellte Schokoladen oder gezuckertes Kakaopulver (von genau bekannter Zusammensetzung) unter neutralen Nummern ohne nähere Angaben an die einzelnen Laboratorien verschickt. Die Analysen wurden in den meisten Laboratorien nach verschiedenen Methoden ausgeführt, die von den Experten empfohlen worden waren. Bearbeitet wurden hauptsächlich folgende Methoden:

Methode Potterat (komplexometr.) für Lactose- und Saccharosebestimmungen;

Doppelpolarisationsmethode nur für Saccharose-Bestimmungen;

Methode Luff-Schoorl für die Lactose-Bestimmung (titrimetrisch).

In einigen Laboratorien wurde außerdem nach einer von *Borgh* modifizierten polarimetrischen Methode gearbeitet. Auch die Lane-Eynon-Titration für Lactose- und Saccharosebestimmungen wurde in einzelnen Laboratorien angewendet. Die beiden zuletzt genannten Methoden wiesen aber keine nennenswerten Vorteile auf.

Da für eine statistische Auswertung zu wenig Zahlenmaterial vorlag, wird an dieser Stelle auf eine Wiedergabe und Diskussion der Resultate verzichtet.

Die Versuche sind in den meisten Laboratorien als Doppelbestimmungen ausgeführt worden. In einigen Laboratorien haben sich auch mehrere Mitarbeiter an den Untersuchungen beteiligt und es resultierte eine größere Anzahl von Parallelbestimmungen aus dem gleichen Labor (bis 15 Einzelanalysen). Dies ist besonders wertvoll für die Beurteilung der sog. «Wiederholbarkeit» einer Methode im gleichen Laboratorium (Wiederholstreibereich).

Die aus den verschiedenen Laboratorien erhaltenen Resultate wurden zunächst gesammelt und tabellarisch geordnet. Alle Zuckergehalte sind in % der Tockenmasse angegeben. Die Auswertung der Resultate erfolgt nach den Methoden und statistischen Prüfverfahren, die Doerffel kürzlich in seiner auf die Laboratoriumspraxis zugeschnittenen Arbeit «Beurteilung von Analysenverfahren und -Ergebnissen» beschrieben hat.

Für jede Schokolade wurden die Mittelwerte für den Lactose- und Saccharosegehalt aus den Einzelresultaten von sämtlichen Laboratorien berechnet. Nur ver einzelte Resultate, die ganz offensichtlich sehr stark abwichen, wurden bei der statistischen Auswertung nicht berücksichtigt (sog. Ausreißer). In den Tabellen sind diese unberücksichtigten Werte ebenfalls aufgeführt, aber eingeklammert.

Aus den Einzelresultaten wurden sodann nach den üblichen Methoden die *Standardabweichung* und der *Streibereich* berechnet. Im folgenden sollen einige in dieser Arbeit häufig gebrauchte Symbole und Begriffe definiert werden:

\bar{x} = Mittelwert = arithmetisches Mittel aus einer Serie von Bestimmungen

\bar{x}_i = Einzelwert

$x_i - \bar{x}$ = Abweichung des Einzelwertes vom Mittelwert

N = Anzahl Einzelbestimmungen

s = Standardabweichung $s = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$

s^2 = Varianz

n = Zahl der Freiheitsgrade über die man bei der Forderung $\sum (x_i - \bar{x}) = 0$ frei verfügen darf. Bei N Versuchen an einer Probe ist $n = N - 1$.

Die Summe der Fehlerquadrate wird meist nicht nach der Definitionsformel berechnet. Durch Umformung erhält man die leichter zu handhabenden Beziehungen:

$$\begin{aligned}\sum (x_i - \bar{x})^2 &= \sum x_i^2 - N\bar{x}^2 \\ &= \sum x_i^2 - \bar{x} \sum x_i \\ &= \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}\end{aligned}$$

Vor der Berechnung der Standardabweichung werden die Einzelwerte x_i vorteilhaft transformiert, um unnötigen Zahlenballast abzuwerfen, indem man einen vorläufigen Mittelwert bildet.

Reproduzierbarkeit von Einzelmeßwerten (Streibereich). Aus der Standardabweichung s und der Anzahl Freiheitsgrade n (meistens $N-1$) läßt sich der Streu-

bereich für eine bestimmte statistische Sicherheit P mittels der tabellierten Grenzwerte zur t -Prüfung berechnen. Die statistische Sicherheit P wird bei chemischen Versuchen meistens mit $P = 95\%$ oder $P = 99\%$ festgelegt. Der Streubereich Δx berechnet sich nach folgender Formel:

$$\Delta x = t(P, n) \cdot s$$

t ist ein Faktor, der einer Tabelle entnommen wird. Er ist abhängig von der statistischen Sicherheit P und der Anzahl Freiheitsgrade.

In der Praxis wird oft unterschieden zwischen *Wiederholstreibereich* (Messungen des gleichen Beobachters) und *Vergleichsstreibereich* (Messungen von verschiedenen Beobachtern, meistens in verschiedenen Laboratorien).

Reproduzierbarkeit von Mittelwerten (Vertrauensbereich des Mittelwertes). Die dem Streubereich des Einzelwertes analoge Größe wird als Vertrauensbereich $\Delta \bar{x}$ bezeichnet. Zur Berechnung gilt die Formel

$$\Delta \bar{x} = \frac{t(P, n) \cdot s}{\sqrt{N}}$$

t = Faktor, abhängig von P und n ,

N = Anzahl von Einzelbestimmungen.

Genauigkeit. Als Ausdruck der Genauigkeit wird oft der Koeffizient V berechnet. Dies ist ein mathematisch-statistisches Maß und entspricht dem «relativen Streubereich»

$$V = \frac{t(P, n) \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100$$

Der Koeffizient V ist besonders geeignet, wenn die Reproduzierbarkeit einer Methode an Proben mit stark unterschiedlichen Gehaltszahlen verglichen werden soll.

I. Versuch zur Überprüfung der Methode Potterat

1. Modellmischung: Gezuckertes Kakaopulver mit Milch (Nr. 400 A)

In einer ersten Versuchsserie wurde im Jahre 1955 als Modellsubstanz eine Mischung von genau bekannter Zusammensetzung, bestehend aus Kakao, Milchpulver und Rohrzucker in 5 schweizerischen und einem ausländischen Laboratorium nach der Methode *Potterat* analysiert. Es sollte abgeklärt werden, ob diese neue Methode für Schokolade-Analysen überhaupt brauchbar sei. Die Resultate sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Das Ergebnis dieser ersten Versuchsserie darf als recht gut bezeichnet werden. Die Methode *Potterat* war damals für die meisten Analytiker völlig neu. Trotzdem wurden in allen 6 Laboratorien ausnahmslos brauchbare Resultate sowohl für die Lactose- als auch für die Saccharose-Gehalte gefunden.

Häufigkeitsverteilung

Die Resultate der Tabelle 1 sind in der Figur 1 graphisch dargestellt. Die vorliegenden Werte sind in Klassen eingeteilt und die Häufigkeit der Resultate in jeder

Klasse als Säule dargestellt. Theoretisch sollte man eine *Gauß*-Verteilung (Glockenkurve) erhalten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Für die Lactosebestimmung ergibt sich eine «schiefe Verteilung». Bei der Saccharosebestimmung liegt eine Verteilung mit zwei Maxima vor. Aus dieser Häufigkeitsverteilung ergibt sich, daß in einzelnen Laboratorien systematische Fehler vorgekommen sind und daß die Analysenmethode noch verbessерungsbedürftig ist.

Systematische Fehler, die zu niedrige Saccharose-Gehalte zur Folge haben, scheinen in den Laboratorien B und D aufgetreten zu sein.

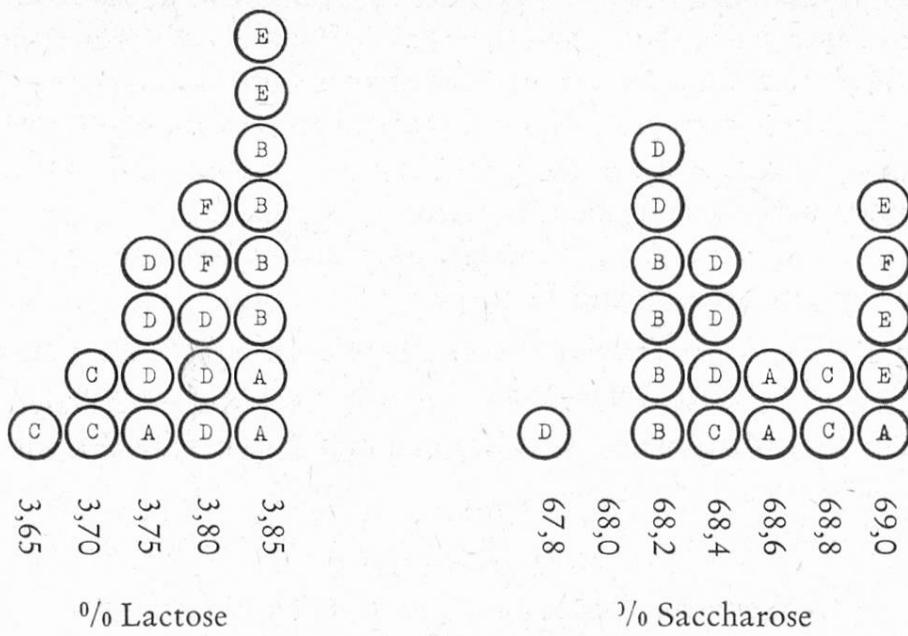
Erkennen von Ausreißern

Bei Serienmessungen weicht zuweilen ein Wert nach der einen oder andern Seite auffallend stark vom Mittelwert ab. Man hat nun zu entscheiden, ob dieser Wert

Tabelle 1

*Methode Potterat
Gezuckertes Kakaopulver mit Milch Nr. 400 A*

	Lactose Anhydrid (theoret. = 3,76 %)		Saccharose (theoret. = 68,84 %)	
Labor A	3,85	3,83	68,60	68,69
	3,77		69,01	
Labor B	3,86	3,86	68,21	68,20
	3,86	3,87	68,21	68,22
Labor C	3,70	3,67	68,78	68,40
	3,71		68,75	
Labor D	3,77	3,78	68,42	68,39
	3,76	3,79	68,43	68,14
	3,76	3,79	68,26	67,86
Labor E	3,83	3,83	68,93	68,93
Labor F	3,82	3,80	68,91	69,03
Mittelwert \bar{x}	3,80		68,52	
Abweichung vom theoret. Wert	+ 0,04		— 0,32	
Standardabweichung s	$\pm 0,0579$		$\pm 0,342$	
Vergleichs-Streubereich $\Delta x = t \cdot s$	$\pm 0,121$		$\pm 0,71$	
Koeffizient V = $\frac{t \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100$	$\pm 3,2 \%$		$\pm 1,0 \%$	
Anzahl Analysen N	20		20	
Anzahl Laboratorien	6		6	



Figur 1

Häufigkeitsverteilung von gemeinschaftlichen Zuckerbestimmungen nach Methode *Potterat* in gezuckertem Kakaopulver mit Milch Nr. 400 A (6 Laboratorien).

nur zufällig stärker streut, als die andern Messungen, oder ob es sich um einen «Ausreißer» handelt, den man bei der Auswertung der Meßergebnisse streichen darf.

Im Labor D wurde beispielsweise bei der Saccharosebestimmung ein einzelner, auffallend niedriger Wert (67,86 %) gefunden. Zur Beantwortung der Frage, ob es sich bei diesem Wert um einen Ausreißer handelt, wurde nach den Verfahren von *Graf* und *Henning* die *Ausreißerschranke* berechnet.

Man berechnet zunächst *ohne* den ausreißerverdächtigen Wert x_{N+1} das Mittel \bar{x} und die Standardabweichung s . Handelt es sich um einen nur zufällig stärker streuenden Wert x_{N+1} , so muß dieser innerhalb des Bereiches $\bar{x} \pm g(P, N) \cdot s$ liegen. Diese Toleranzgrenze bezeichnet man als *Ausreißerschranke*. Der Meßwert x_{N+1} darf erst als Ausreißer angesehen werden, wenn $x_{N+1} \geq \bar{x} \pm g(P, N) \cdot s$.

Der Faktor $g(P, N)$ entsprechend der geforderten statistischen Sicherheit wird einer graphischen Darstellung entnommen (*Doerffel* Seite 35). Für eine statistische Sicherheit $P = 95\%$ beträgt die Ausreißerschranke für obige Serie von Saccharosebestimmungen $\pm 1,22\%$. Das heißt Werte, die weniger als um diesen Betrag vom Mittelwert 68,52 % abweichen, sind keine Ausreißer und dürfen bei der Berechnung der Standardabweichung nicht gestrichen werden. Der Wert 67,86 ist somit *kein Ausreißer*, er muß bei der Auswertung der Resultate mitberücksichtigt werden.

Standardabweichung und Streubereich

Wie aus der Figur 1 ersichtlich ist, sind die Einzelwerte aus den verschiedenen Laboratorien nicht normal verteilt. Es wurde trotzdem die Standardabweichung berechnet, wie dies für Normalverteilungen üblich ist.

Aus der Standardabweichung und der Zahl der Freiheitsgrade (in unserem Fall $N-1$) läßt sich der Streubereich Δx berechnen.

$$\Delta x = t(P, n) \cdot s$$

Der Faktor t , (für die gewünschte statistische Sicherheit P und die Anzahl Freiheitsgrade) wird einer Tabelle entnommen. (Doerffel, Tab. 5, S. 86).

Im Gegensatz zur Standardabweichung, die als Verfahrenskonstante nichts über den Einzelfall aussagt, darf man den Streubereich zur Charakterisierung von Einzelwerten verwenden. Bei einer statistischen Sicherheit $P = 95\%$ darf man annehmen, daß sich unter 20 Werten nur ein einziger befindet, der außerhalb des Streubereiches liegt. Bei einer statistischen Sicherheit $P = 99$ liegt von 100 Werten nur 1 Wert außerhalb des Streubereiches.

In unserm Fall, wo Resultate aus mehreren Laboratorien vorliegen, handelt es sich um den sogenannten *Vergleichsstreubereich*. Bei der Saccharosebestimmung wurde für eine statistische Sicherheit $P = 95\%$ der Vergleichsstreubereich zu 0,71 berechnet. Dies besagt, daß unter 20 Einzelbestimmungen aus mehreren Laboratorien nur 1 Wert vorkommt, der mehr als 0,71 % vom Mittelwert 68,52 % abweicht. Bei einer statistischen Sicherheit $P = 99\%$ wird der Streubereich größer. Er beträgt in obigem Beispiel 0,98 %.

Der Koeffizient $V = \frac{t \cdot s \cdot 100}{\bar{x}}$ entspricht dem relativen Streubereich. Er ist

ein mathematisch statistisches Maß für die Reproduzierbarkeit (Genauigkeit). Der Koeffizient V beträgt in obigem Beispiel je nach der gewünschten statistischen Sicherheit

bei der Lactosebestimmung	$P = 95\%$	$P = 99\%$
$V = 3,2\%$	$V = 4,4\%$	
bei der Saccharosebestimmung	$V = 1,0\%$	$V = 1,4\%$

Die relative Streuung ist bei niedrigen Zuckergehalten (Lactose) bedeutend größer als bei höheren Zuckergehalten.

Die Saccharosebestimmung in Schokolade nach der Methode *Potterat-Eschmann* ist demnach in verschiedenen Laboratorien auf $\pm 1\%$ (relativ) reproduzierbar. Unter 20 Analysen befindet sich nur 1 Wert, der mehr als 1 % relativ vom Mittelwert abweicht. Für die Lactosebestimmung ist die Streuung größer, für $P = 95\%$ beträgt sie 3,2 % relativ.

Reproduzierbarkeit von Mittelwerten, Vertrauensbereich des Mittelwertes

Die dem Streubereich des Einzelwertes analoge Größe wird als Vertrauensbereich $\Delta \bar{x}$ bezeichnet. Es gilt die Formel

$$\Delta \bar{x} = \frac{t(P, n) \cdot s}{\sqrt{N}}$$

Der Vertrauensbereich des Mittelwertes aus den 20 Saccharosebestimmungen in der Mischung Nr. 400 A aus 6 Laboratorien berechnet sich für eine statistische Sicherheit $P = 95\%$ wie folgt:

Standardabweichung (Tabelle 1)

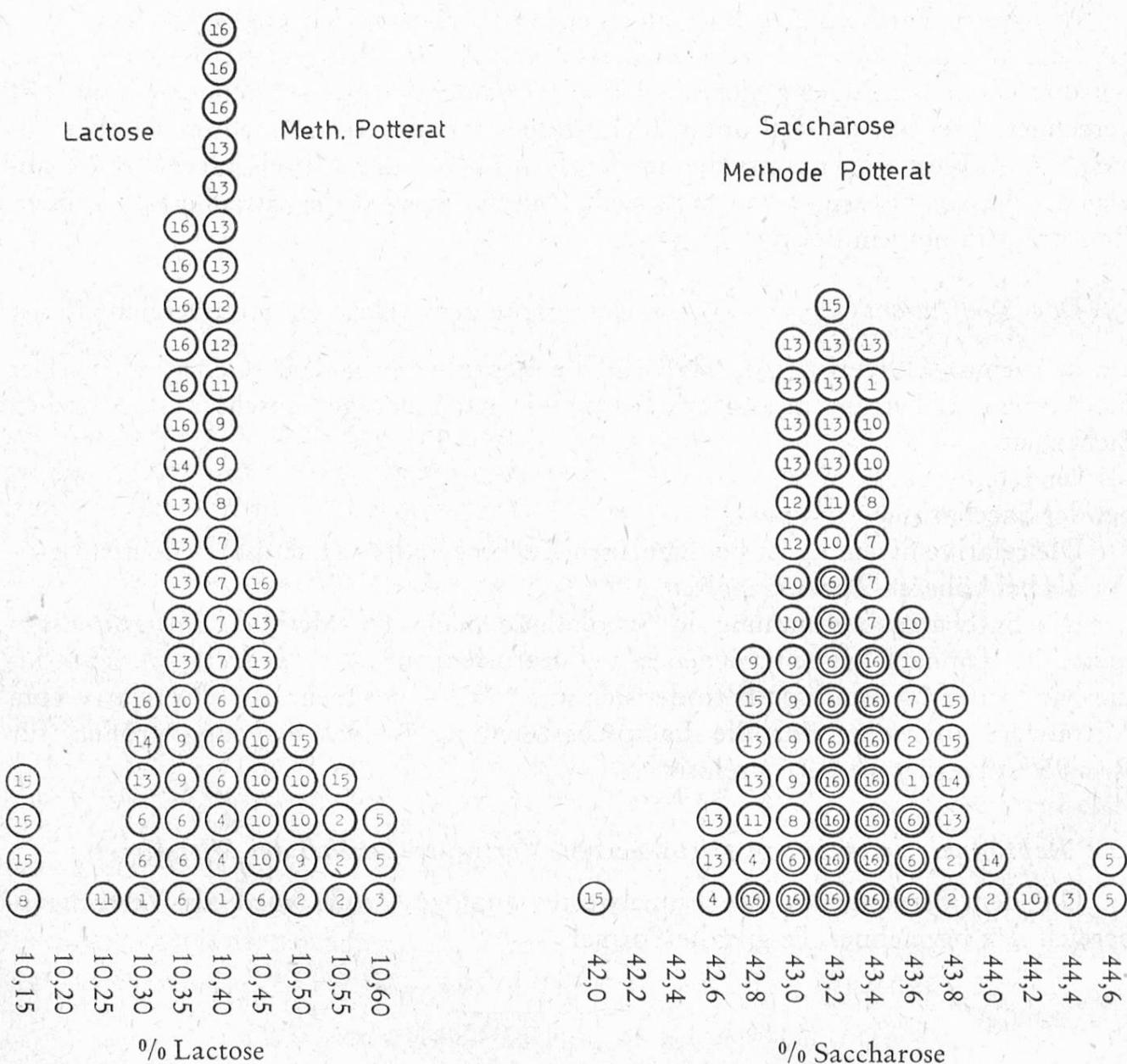
$$s = 0,342$$

Für die statistische Sicherheit $P = 95\%$ und $n = 19$ Freiheitsgrade ergibt sich nach Tabelle 5 von *Doerffel* (S. 85) der Wert

$$t = 2,09$$

$$\Delta \bar{x} = \frac{2,09 \cdot 0,342}{\sqrt{20}} = 0,16\% \text{ abs.}$$

Wie der Streubereich für den Einzelwert, so gibt der Vertrauensbereich für den Mittelwert Aussagen über die Reproduzierbarkeit oder auch Aussagen über eventuell vorhandene Fehler. Bei den Saccharosebestimmungen in Tabelle 1 berechnet sich ein Mittelwert $\bar{x} = 68,52\%$. Der theoretische Saccharosegehalt (μ) betrug 68,84 %. Der gefundene Mittelwert liegt um 0,32 % zu tief. Dieser Unterschied ist



Figur 2

Häufigkeitsverteilung von gemeinschaftlichen Zuckerbestimmungen nach Methode *Potterat* in Milchschokolade Nr. 450 aus 16 Laboratorien.

nur gesichert, wenn die Differenz $\bar{x} - \mu$ größer ist als der Vertrauensbereich des Mittelwertes. In unserem Beispiel ist dies der Fall. Der Vertrauensbereich beträgt

$$\Delta \bar{x} \text{ für } P = 95 \% = 0,16$$

$$\text{für } P = 99 \% = 0,22$$

Die beobachtete Abweichung (0,32 %) des Mittelwertes vom theoretischen Wert ist statistisch gesichert ($P = 99 \%$). Auf Grund obiger Untersuchungen ist die Saccharosebestimmung in Schokolade mit einem kleinen systematischen Fehler behaftet, allerdings mit der Einschränkung, daß die von der Fabrik angegebene theoretische Zusammensetzung des Gemisches auf 0,1 % genau stimmt.

2. Schokoladen mit bekannter Zusammensetzung

(Dunkle Schokolade Nr. 500, Milchschokolade 400 und 450)

In einer weiteren Versuchsserie wurden nun fertig fabrizierte (conchierte und geformte) Schokoladen mit bekannter Zusammensetzung untersucht. Eine dunkle sowie zwei Milchschokoladen sind in 16 Laboratorien nach der besser präzisierten Methode *Potterat* analysiert worden. In einigen Laboratorien sind auch vereinzelte Analysen nach andern Methoden durchgeführt worden. Die Resultate stimmten im allgemeinen gut mit den nach der Methode *Potterat* erhaltenen Werten überein, sie sollen hier jedoch nicht berücksichtigt werden.

Die nach der Methode *Potterat* gefundenen Lactose- und Saccharosegehalte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Sie bestätigen die gute Reproduzierbarkeit dieser Methode.

Häufigkeitsverteilung

Die Lactosebestimmungen der Schokoladen 400 und 450 zeigen schöne Normalverteilungen mit scharf ausgeprägtem Maximum. (Figur 2 und 3). Nur die ziemlich stark streuenden Werte aus Labor 15 fallen etwas aus dem Rahmen.

Die 77 Saccharosewerte aus 16 Laboratorien folgen bei der Schokolade 450 ebenfalls einer *Gauß*-Verteilung mit schön ausgeprägtem Maximum (Figur 2). Nur einzelne Werte der Laboratorien 5 und 15 liegen etwas außerhalb der Glockenkurve.

Bei der dunklen Schokolade 500 (keine Abbildung) und bei der Milchschokolade 400 erhält man für die Saccharosewerte typische zweigipflige Häufigkeitsverteilungen. (Vergleiche Figur 3 Saccharose). Dies ist darauf zurückzuführen, daß einzelne Laboratorien eine größere Anzahl von Parallelbestimmungen ausführten, die unter sich alle sehr gut übereinstimmten. In Figur 3 sind die Werte der Laboratorien 6 und 16 als Doppelkreise markiert. Da die jeweiligen Mittelwerte aus den beiden Laboratorien ziemlich voneinander abweichen (systematische Fehler!) verursacht jedes Labor mit seinen Resultaten einen eigenen Gipfel in der Häufigkeitsverteilung.

Diese Verhältnisse kommen auch zahlenmäßig deutlich zum Ausdruck, wenn man für jedes Laboratorium den Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

Tabelle 2
Methode Potterat: 3 verschiedene Schokoladen in 16 Laboratorien untersucht

	Labor	Schokolade ohne Milch Nr. 500		Milchschokolade Nr. 400				Milchschokolade Nr. 450			
		direkt reduz. Zucker	Saccharose i. Tr. theoret. = 49,02 %	Lactose - Anhydrid i. Tr. theoret. = 3,00 %	Saccharose i. Tr. theoret. = 64,28 % (?)	Lactose - Anhydrid i. Tr. theoret. = 10,11 %	Saccharose i. Tr. theoret. = 43,48 %				
	1	—	49,47	49,67	3,18	3,23	62,89	62,62	10,42	10,31	43,37 43,65
	2	—	49,48	49,53	3,21	3,19	63,27	63,42	10,56	10,55	43,88 43,94
			49,39	49,52	3,15	3,17	63,74	63,68	10,52	10,54	43,65 43,81
	3	0,49	50,4		3,20		63,9		10,6		44,4
	4	—	50,1	49,1	3,36	(3,70)	63,1	63,1	10,40	10,40	42,8 42,5
	5	—	50,60	50,58	3,17	3,17	63,82	63,75	10,58	10,58	44,67 44,67
	6	—	49,91	50,10	3,12	3,11	63,48	63,44	10,43	10,40	43,18 43,08
			49,96	50,08	3,13	3,14	63,60	63,48	10,41	10,35	43,29 43,69
			49,94	49,98	3,14	3,16	63,68	63,55	10,32	10,32	43,67 43,57
			50,10	50,08	3,16	3,17	63,61	63,40	10,35	10,38	43,11 43,21
			50,10		3,17		63,47		10,35		43,16
	7	—	49,22	49,13	3,01	3,01	62,74	62,63	10,42	10,41	43,49 43,59
			49,27	49,17	3,07	3,08	62,63	62,63	10,38	10,38	43,32 43,40
	8	0,33 0,34	(46,16)	(46,83)	3,29	3,35	62,51	62,43	10,38	10,17	42,95 43,35
	9	—	50,66	49,20	3,15	3,16	62,08	62,38	10,36	10,41	42,98 42,89
			49,83	49,39	3,30	3,12	63,50	62,80	10,38	10,36	42,99 42,96
			50,55	49,31					10,49		42,97
	10	0,33 0,33	50,72	49,51	3,18	3,08	62,29	63,61	10,49	10,43	43,60 43,05
		0,26 0,26	50,11	50,26	3,06	3,18	63,14	63,25	10,47	10,50	44,15 43,38
		0,28 0,26	49,70	49,43	3,14	3,14	62,29	63,25	10,43	10,36	43,05 43,60
		0,28 0,28	49,27	49,70	3,11	3,08	62,56	62,37	10,43	10,47	43,49 43,27
	11	0,59 0,53	49,20	49,35	3,07	3,10	63,43	63,84	10,23	10,40	43,14 42,82

	12	—	49,30	49,42	3,10	3,17	62,85	62,96	10,41	10,41	42,94	43,03
	13	—	48,31	48,50	3,29	3,27	63,05	63,13	10,32	10,34	42,75	42,95
			48,54	48,43	3,19	3,19	62,98	63,21	10,34	10,34	42,92	43,14
									10,44	10,43	43,26	43,20
									10,37	10,37	42,60	42,50
									10,39	10,40	43,71	42,95
									10,38	10,41	42,85	43,17
											42,55	42,95
	14	—	50,46	50,46	3,10	3,10	62,64	62,83	10,30	10,34	43,76	43,97
	15	0,25 0,60	47,74	49,15	(2,96)	(3,30)	(61,25)	(62,65)	10,16	10,55	41,94	43,15
		0,43	48,63	48,93	(3,20)	(3,37)	(62,30)	(61,83)	10,13	10,17	42,70	43,90
			50,04		(3,30)		(65,34)		10,50		43,90	
	16	0,34 0,31	49,16	49,31	3,16	3,12	62,70	62,70	10,38	10,38	43,40	43,20
			49,16	49,50	3,07	3,11	62,86	62,86	10,30	10,44	43,18	43,45
			49,40	49,48	3,14	3,10	63,38	62,94	10,34	10,36	43,19	43,39
			49,48	49,22	3,07	3,07	62,53	62,63	10,36	10,40	43,45	43,19
			49,13	50,45	3,10	3,18	62,86	63,29	10,36	10,36	43,33	43,41
			50,29	49,40	3,11		62,96	62,64		10,37	42,86	43,32
			49,32	49,41			63,27	62,89				42,99
			49,88				62,78					
	Mittelwert \bar{x}	—		49,61		3,15		63,05		10,40		43,28
	Abweichung vom theoretischen Wert	—	+	0,59	+	0,15		(?)	+	0,29	—	0,20
	Standardabweichung s	—	±	0,57	±	0,0728		± 0,455	±	0,0878	±	0,471
	Vergleichsstreubereich $\Delta x = t \cdot s$	—	±	1,04	±	0,16		± 0,91	±	0,18	±	0,94
	Koeffizient V = $\frac{t \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100$		±	2,1 %	±	5,1 %		± 1,4 %	±	1,7 %	±	2,2 %
	Anzahl Analysen N			67		58		63		72		77
	Anzahl Laboratorien			16		15		15		16		16

Schokolade Nr. 400
Saccharose (Mittelwert)
Standardabweichung

Labor 6
63,55
 $\pm 0,10$
Labor 16
62,89
 $\pm 0,26$



Ausscheiden von verdächtigen Werten

Vor dem Berechnen der Standardabweichungen ist wiederum zu prüfen, ob man eventuell einzelne Resultate, die besonders stark abweichen, streichen darf. So wurden bei der Schokolade 400 alle Resultate aus Laboratorium 15 gestrichen, weil sie außerordentlich stark streuten. Die großen Streuungen sind sofort erkennbar und ziemlich verdächtig. In Figur 3 sind die Werte aus Labor 15 nicht eingezeichnet, weil sie weit außerhalb der Glockenkurve zu liegen kämen. Es sollte aber statistisch geprüft werden, ob diese Streuungen eventuell nur zufällig sind. Zu diesem Zweck wird die Standardabweichung der Resultate aus Labor 15 mit der Standardabweichung sämtlicher Werte aus allen übrigen 15 Laboratorien ver-

glichen (F-Prüfung). Man bildet das Verhältnis der Varianzen (vgl. Doerffel Seite 38)

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{2,479}{0,207} = 12,06$$

s_1^2 = Varianz der Werte aus Labor 15

s_2^2 = Varianz der Werte aus den übrigen Laboratorien.

Den berechneten Quotienten F stellt man einer tabellierten Prüfgröße gegenüber. Diese hängt ab:

1. Von der geforderten statistischen Sicherheit P;
2. Von der mit s_1 verknüpften Anzahl von Freiheitsgraden n_1 ;
3. Von der mit s_2 verknüpften Anzahl von Freiheitsgraden n_2 .

Zwischen den untersuchten Standardabweichungen s_1 und s_2 sind Unterschiede nur dann gesichert, wenn $F > F(P, n_1, n_2)$.

In unserem Beispiel ist für statistische Sicherheit $P = 99\%$ und $n_1 = 4$ $n_2 = 62$ die tabulierte Größe $F = 3,6$. Der berechnete Wert $F = 12,06$ ist wesentlich größer. Mit einer statistischen Sicherheit $P = 99\%$ ist die Standardabweichung der Resultate aus Labor 15 größer als die Standardabweichung berechnet aus allen andern Laboratorien, ohne Labor 15. Normalerweise ist die Standardabweichung, berechnet aus den Werten eines einzelnen Laboratoriums wesentlich kleiner als diejenige aus Resultaten mehrerer Laboratorien. Im Labor 15 sind somit viel zu große Streuungen aufgetreten. Die ganze Serie wurde daher für die weitere Berechnung nicht berücksichtigt. Das Gleiche gilt auch für die im Labor 15 ausgeführten Lactosebestimmungen in der gleichen Milchschokolade Nr. 400. Auch diese Werte werden für die statistische Auswertung weggelassen. (In der Tabelle 2 sind alle nicht berücksichtigten Resultate eingeklammert.)

Ausreißer

Bei der Schokolade Nr. 500 findet man unter Labor 8 zwei auffallend niedrige Saccharosewerte (46,16 und 46,83) und unter Labor 15 einen Wert mit 47,74. Um zu prüfen, ob es sich bei diesen Werten um «Ausreißer» handelt, wurde nach dem Verfahren von *Graf* und *Henning* die Ausreißerschranke berechnet. Sie beträgt für eine statistische Sicherheit $P = 95\% \pm 2,16$. Die beiden Werte aus Labor 8 weichen mehr als um diesen Betrag vom Mittelwert ab, sie dürfen als Ausreißer angesehen und gestrichen werden. Der fragliche Wert aus Labor 15 ist kein Ausreißer, er weicht nur zufällig etwas stärker ab.

Berechnung der Standardabweichung und des Streubereiches

Nachdem einzelne, offensichtlich unrichtige Resultate (Ausreißer) ausgeschieden waren, wurde für jede Serie die Standardabweichung und der Streubereich berechnet. Da Resultate aus 16 Laboratorien vorliegen, geben die in Tabelle 2 berechneten Streuungen ein zuverlässiges Bild über den sog. *Vergleichsstreubereich* der Methode. Die Resultate sind gut reproduzierbar. Die Streubereiche sind gering. Bei der Saccharosebestimmung betragen sie $\pm 0,91\%$ bis $1,04\%$ abs. In relativen

Werten, als Koeffizient V ausgedrückt 1,4 bis 2,2 %. Bei der Lactosebestimmung ist der relative Streubereich (V) etwas größer, er schwankt zwischen 1,7 und 5,1 %.

Tabelle 3
Statistische Auswertung von Parallelbestimmungen aus einzelnen Laboratorien

Milchschokolade Nr. 450		Labor 6	Labor 16
Lactose , theoretisch = 10,11			
Mittel	\bar{x}	10,37	10,37
Abweichung vom theoretischen Wert		+ 0,26	+ 0,26
Standardabweichung	s	$\pm 0,0392$	$\pm 0,0348$
Anzahl Analysen	N	9	11
Wiederholstreibereich (P = 95 %)		0,091	0,078
Koeffizient V (%) = $\frac{t \cdot s \cdot 100}{\bar{x}}$		0,87	0,75
Saccharose , theoretisch = 43,48			
Mittel	\bar{x}	43,33	43,26
Abweichung vom theoretischen Wert		- 0,15	- 0,22
Standardabweichung	s	$\pm 0,246$	$\pm 0,181$
Anzahl Analysen	N	9	13
Wiederholstreibereich (P = 95 %)		0,57	0,395
Koeffizient V (%) = $\frac{t \cdot s \cdot 100}{\bar{x}}$		1,3	0,91
Milchschokolade Nr. 400		Labor 6	Labor 16
Lactose , theoretisch = 3,00 %			
Mittel	\bar{x}	3,144	3,118
Abweichung vom theoretischen Wert		+ 0,144	+ 0,118
Standardabweichung	s	0,022	0,037
Anzahl Analysen	N	9	11
Wiederholstreibereich (P = 95 %)		$\pm 0,051$	$\pm 0,082$
Koeffizient V (%) = $\frac{t \cdot s \cdot 100}{\bar{x}}$		2,31	2,23
		1,61	2,65
Saccharose , theoretisch = 64,28 %			
Mittel	\bar{x}	63,55 %	62,89 %
Standardabweichung	s	0,101	0,26
Anzahl Analysen	N	9	15
Wiederholstreibereich (P = 95 %)		$\pm 0,23$	$\pm 0,56$
Koeffizient V (%) = $\frac{t \cdot s \cdot 100}{\bar{x}}$		2,31	2,15
		0,37	0,89

Wiederholstreibereich. In den Laboratorien 6 und 16 sind jeweils eine größere Anzahl von Parallelbestimmungen ausgeführt worden. In den Figuren 2 und 3 mit der Häufigkeitsverteilung sind die Saccharosewerte aus diesen beiden Laboratorien durch Doppelkreise besonders markiert.

Bei der Schokolade 450 folgen die Werte aus den beiden Laboratorien zusammen sehr schön einer *Gauß*-Verteilung (Figur 2). Bei der Schokolade 400 dagegen unterscheiden sich die Werte. Für jedes Labor entsteht ein eigenes, scharf ausgeprägtes Maximum (Figur 3). Aus den mehrfach wiederholten Analysen innerhalb eines Laboratoriums lässt sich die Standardabweichung (innerhalb eines Laboratoriums) und hieraus der sog. *Wiederholstreibereich* berechnen.

Der *Wiederholstreibereich* ist erfahrungsgemäß kleiner als der *Vergleichsstreibereich*, der aus Messungen von mehreren Analytikern in verschiedenen Laboratorien berechnet wird. Dies ist leicht verständlich, weil gewisse systematische oder methodische Fehler innerhalb einer Serie von Messungen des gleichen Analytikers konstant bleiben, während sie sich bei Bestimmungen, die in verschiedenen Laboratorien ausgeführt werden, auswirken. Der *Vergleichsstreibereich* ist auf Grund der Resultate aus 16 Laboratorien (vgl. Tabelle 2) etwa doppelt so groß wie der *Wiederholstreibereich* (Tabelle 3). Am deutlichsten kommt dies zum Ausdruck, wenn man die relativen Streuungen (Koeffizient V) miteinander vergleicht.

In der Tabelle 3 sind diese Berechnungen für die Laboratorien 6 und 16 am Beispiel der Milchschokolade Nr. 400 und 450 ausgeführt worden. Beide Laboratorien haben mit nahezu der gleichen Präzision gearbeitet. In der Schokolade Nr. 450 fanden sie für die Lactose genau gleiche, für die Saccharose sehr ähnliche Mittelwerte. Standardabweichung und Streubereiche sind auf Grund der F-Prüfung nur zufällig etwas verschieden; im Labor 6 sind sie für beide Serien etwas größer. Die in der Tabelle 3 angegebenen Streubereiche sind für eine statistische Sicherheit $P = 95\%$ berechnet worden. Beispielsweise beträgt für die Saccharosebestimmungen in Labor 16 der Wiederholungsstreibereich $\Delta \bar{x} = 0,395$. Unter 20 Saccharosebestimmungen aus Labor 16 würde demnach nur ein Wert vorkommen, der mehr als um diesen Betrag (0,395) vom Mittelwert 43,26 % abweicht. Für eine statistische Sicherheit $P = 99$ berechnet sich im gleichen Beispiel der Streubereich zu 0,55 %.

Vergleich zweier Mittelwerte (t-Prüfung)

In der Milchschokolade 450 weichen die in Labor 6 und Labor 16 gefundenen Mittelwerte für den Saccharosegehalt etwas von einander ab.

	<i>Labor 6</i>	<i>Labor 16</i>
Mittelwert	$\bar{x}_1 = 43,33$	$\bar{x}_2 = 43,26$
Standardabweichung s	0,246	0,181
N	9	13
$\Sigma(x_i - \bar{x})^2$	0,4811	0,3926

Innerhalb jeder Serie ist der Zufallsfehler ungefähr gleich groß. Es soll geprüft werden, ob die Differenz der beiden Mittelwerte lediglich auf den Zufallsfehler

zurückzuführen ist, oder ob er durch den Einfluß eines systematischen Fehlers verursacht wird. Man bestimmt zunächst für den innerhalb der beiden Meßserien aufgetretenen Zufallsfehler die Standardabweichung.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_{i1} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{i2} - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}} = 0,208$$

Nun berechnet man t nach der Formel:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}$$

Mit $n = N_1 + N_2 - 2$ Freiheitsgraden.

Den erhaltenen Wert vergleicht man mit dem tabellierten Grenzwert $t(P, n)$ bei der angegebenen Zahl von Freiheitsgraden. Der Unterschied $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ ist gesichert, wenn der berechnete Wert $t > t(P, n)$ ist.

In unserem Beispiel ergibt die Rechnung

$$t = \frac{43,33 - 43,26}{0,208} \sqrt{\frac{9 \cdot 13}{9 + 13}} = 0,78$$

Der tabellierte Grenzwert	$t(P = 99\% n = 20) = 2,85$	$t(P = 95\% n = 20) = 2,09$
---------------------------	-----------------------------	-----------------------------

Da $t < t(P, n)$ ist der Unterschied zwischen den Mittelwerten nicht gesichert, sondern zufällig.

Bei der Schokolade Nr. 400 sind die Standardabweichungen der Lactosebestimmungen sowie die Mittelwerte aus Labor 6 und Labor 16 ebenfalls nur zufällig verschieden. Für die Saccharosebestimmung dagegen ist mit einer statistischen Sicherheit ($P = 99\%$) die Standardabweichung des Labors 16 größer. Die Standardabweichung des Labors 6 ist in dieser Serie auffallend klein ($s = 0,101$). Möglicherweise handelt es sich bei diesen 9 Analysen um Parallelbestimmungen, die mit den gleichen Reagenzien unmittelbar nacheinander ausgeführt worden sind und deshalb so ausgezeichnet übereinstimmen.

Im Labor 16 wurden in den Schokoladen Nr. 400 und 500 durchwegs etwas niedrigere Zuckergehalte gefunden als im Labor 6. Die Mittelwerte für Lactose liegen um $0,83\%$ (relativ), die Mittelwerte der Saccharose um $1,05\%$ (relativ) niedriger. Dies deutet auf einen systematischen Fehler mindestens in einem der beiden Laboratorien. Die naheliegendste Ursache für diese Unterschiede könnte in ungenauer Einstellung des Titers der Komplexon-Titrierlösung vermutet werden.

Die Resultate dieser zweiten Versuchsserie (Tabellen 2 und 3) bestätigen, daß bei sorgfältigem Arbeiten die Methode Potterat gut reproduzierbare Werte liefert.

Die «Genauigkeit» d. h. der relative Wiederholstreibereich V innerhalb eines Labors beträgt für die Saccharosebestimmung ca. 1% relativ (bei einer statisti-

schen Sicherheit $P = 95\%$). Der aus den Resultaten der 15 bzw. 16 Laboratorien berechnete Koeffizient V (relativer Vergleichsstreubereich) ist ungefähr doppelt so groß. Für Saccharosebestimmungen beträgt er 1,7 bis 2,2 % relativ.

In einzelnen Laboratorien wurden, wie erwähnt, systematisch etwas zu niedrige Werte gefunden. Durch die einfache Varianzanalyse und den Duncan-Test könnte geprüft werden, welche Mittelwerte als übereinstimmend und welche als verschieden anzusehen sind. Auf diese etwas umständliche Rechnung wurde jedoch in diesem Fall verzichtet.

Abweichungen vom theoretischen Zuckergehalt

Von allen in der Tabelle 2 untersuchten Schokoladen sind die theoretischen Zuckergehalte auf Grund der Rezeptur berechnet worden. Bei der dunklen Schokolade Nr. 500 beträgt die Abweichung des gefundenen Mittelwertes vom theoretischen Saccharosegehalt + 0,59 %. Dieses etwas zu hohe, statistisch gesicherte Resultat ist zur Hauptsache auf reduzierende Substanzen aus der Kakaomasse zurückzuführen. Diese Schokolade enthielt reduzierende Stoffe, die berechnet als Invertzucker ca. 0,4 % ausmachten. Die reduzierbaren Stoffe werden bei der Analyse mitbestimmt und als Saccharose berechnet. Bei sehr genauen Untersuchungen müßte der Saccharosegehalt entsprechend korrigiert werden.

In den Milchschokoladen Nr. 400 und 450 wurden für die Lactose Mittelwerte gefunden, die recht gut mit den theoretischen Werten übereinstimmten. Die gefundenen Mittelwerte sind wiederum minim zu hoch (0,15 % bzw. 0,29 %), was zu erwarten war, da wie erwähnt, die reduzierenden Stoffe aus der Kakaomasse mitbestimmt werden.

Der Mittelwert für den Saccharosegehalt in der Schokolade Nr. 450 stimmt sehr gut mit dem theoretischen Wert überein. Die beobachtete Abweichung (- 0,20 %) dürfte innerhalb des Versuchsfehlers bei der Fabrikation liegen und ist bedeutungslos.

Bei der Milchschokolade Nr. 400 dagegen wurde für den Saccharosegehalt ein Mittelwert gefunden, der mehr als 1 % tiefer lag als der «theoretische Wert». Das Resultat ist statistisch gesichert. Auch nach anderen, als zuverlässig geltenden Methoden (z. B. Doppelpolarisationsmethode) wurden in dieser Schokolade eindeutig niedrigere Saccharosegehalte gefunden. Es kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß bei der Fabrikation dieser Schokolade ein Fehler unterlaufen oder die Rezeptur nicht genau eingehalten worden ist, so daß in dieser Schokolade ca. 1 % Saccharose fehlen.

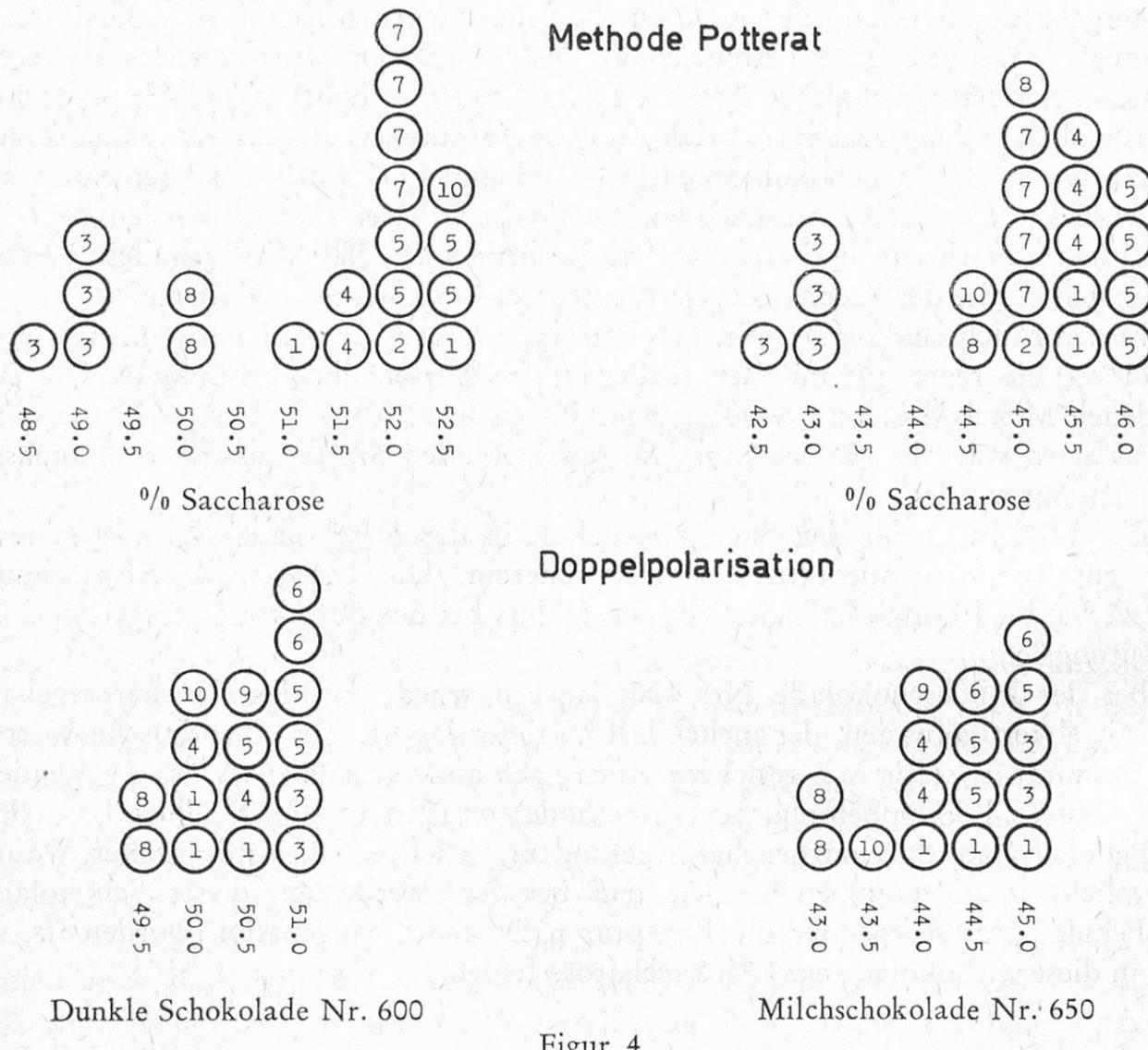
II. Versuche zum Vergleich der Methode Potterat, der Doppel-polarisations-Methode und der Luff-Methode

1. Dunkle Schokolade Nr. 600 und Milchschokolade 650 (vgl. Tabelle 4)

Um die neue komplexometrische Methode *Potterat* mit der seit Jahren benützten polarimetrischen Methode und mit der Methode *Luff* vergleichen zu können,

wurden in einer weitern Versuchsserie eine dunkle Schokolade (Nr. 600) und eine Milchschokolade (Nr. 650) von bekannter Zusammensetzung in 8 Laboratorien nach den genannten Methoden untersucht. In einigen Laboratorien sind auch ver einzelte Bestimmungen nach anderen Methoden ausgeführt worden, die hier je doch nicht berücksichtigt werden.

Die Einzelresultate nach beiden Methoden, sowie die daraus berechneten Mittelwerte und die Standardabweichungen sind in der Tabelle 4 aufgeführt. Um einen orientierenden Überblick über die Resultate zu erhalten, sind sie wiederum graphisch dargestellt worden (vergleiche Häufigkeitsverteilungen in Figuren 4 und 5).

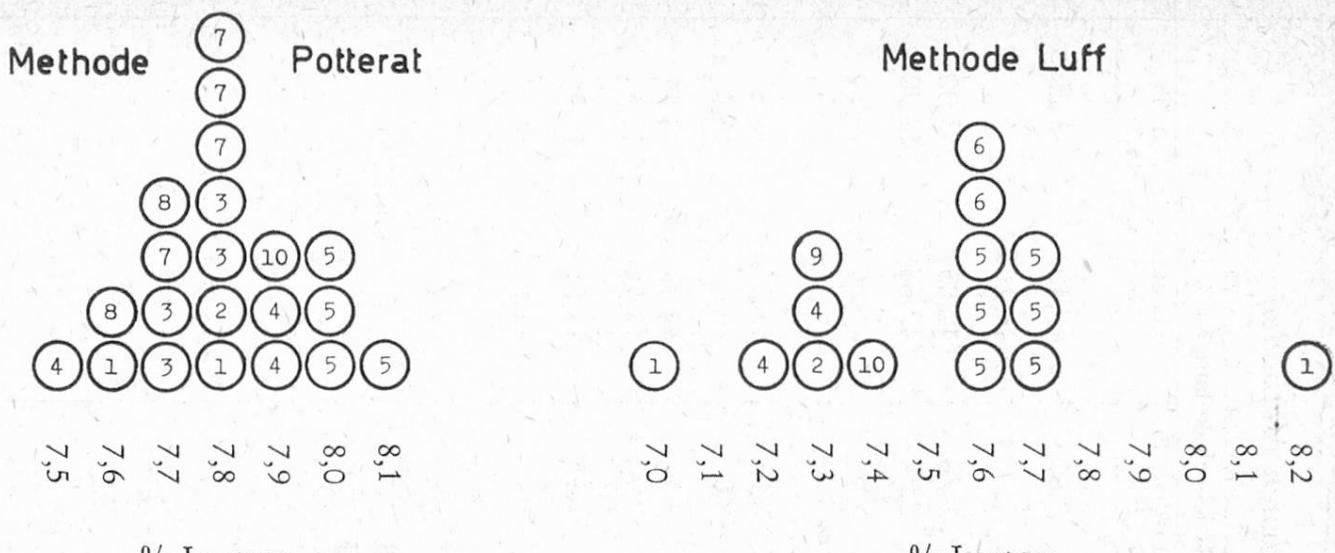


Figur 4

Häufigkeitsverteilung von gemeinschaftlichen Saccharosebestimmungen nach 2 Methoden aus 8 Laboratorien.

Methode Potterat

Die Lactosebestimmungen in der Milchschokolade Nr. 650 stimmen recht gut überein. Die 21 Werte aus 8 Laboratorien folgen sehr schön einer *Gauss*-Verteilung (Figur 5).



Figur 5

Häufigkeitsverteilung von gemeinschaftlichen Lactosebestimmungen in Milchschokolade Nr. 650 nach 2 Methoden.

Die Saccharosebestimmungen nach *Potterat* dagegen sind etwas unbefriedigend ausgefallen. In einigen Laboratorien wurden ziemlich stark abweichende Werte gefunden. In der graphischen Darstellung der Figur 4 erkennt man auf den ersten Blick, daß alle Saccharosewerte des Labors 3 (nach Methode *Potterat*) in beiden Schokoladen vollständig aus dem Rahmen fallen.

Bei der Schokolade Nr. 600 liegen auch die Saccharosegehalte des Labors 8 ziemlich außerhalb der Normalverteilung. Da die Parallelbestimmungen in Labor 3 unter sich sehr gut übereinstimmen, muß angenommen werden, daß dieselben mit einem systematischen Fehler behaftet sind.

Die Mittelwerte aus den einzelnen Laboratorien liegen z. T. ziemlich weit auseinander, wie nachstehende Zahlen für die Saccharosebestimmungen nach Methode *Potterat* in der Schokolade 600 zeigen:

Labor Nr.	1	3	4	5	7	8
Mittelwert %	51,73	48,78	51,33	52,20	51,90	49,83

Um zu entscheiden, ob einzelne dieser Mittelwerte statistisch gesichert von einander abweichen, wird nach *Doerffel* die einfache Varianzanalyse angewendet. Auf die Einzelheiten dieser etwas umständlichen Rechnungen soll hier nicht eingegangen werden, da das Verfahren im Buche von *Doerffel* ausführlich beschrieben ist. Das Resultat dieser Rechnungen ergab folgendes:

1. Der Zufallsfehler in allen Meßserien ist auf Grund der χ^2 -Prüfung ungefähr gleich groß, die Resultate dürfen miteinander verglichen werden.
2. Die Nullhypothese ist «zu verwerfen». Die Mittelwerte der verschiedenen Laboratorien sind als nicht übereinstimmend anzusehen. Mit andern Worten: Die Streuung zwischen den Laboratorien ist größer als die Versuchsstreuung innerhalb der Laboratorien. (Das ist übrigens aus den Werten der Tabelle und der Figur 4 sofort ersichtlich!)

Tabelle 4
Vergleichende Zuckerbestimmungen in Schokoladen nach verschiedenen Methoden

Methode	Labor	Dunkle Schokolade Nr. 600		Milchschokolade Nr. 650		
		Saccharose in % d. Tr. theoret. = 50,68	Lactose-Anhydr. in % d. Tr. theoret. = 7,72	Saccharose in % d. Tr. theoret. = 44,08		
Methode Potterat	1	52,25	51,21	7,83	7,60	45,40
		52,03		7,80		45,21
		(49,00)	(48,25)	7,79	7,76	(42,85)
		(48,89)	(49,00)	7,74	7,72	(42,68)
		51,26	51,40	7,94	7,91	45,45
				7,54		45,41
		52,1	52,3	8,0	8,05	46,0
		52,3	52,1	8,0	8,0	46,0
		52,00	51,89	7,75	7,76	44,98
		51,89	51,81	7,73	7,76	44,98
		(49,79)	(49,87)	7,67	7,55	44,81
	10	52,4		7,9		44,7
Mittelwert	\bar{x}	51,92		7,80		45,31
Abweichung vom theoret. Wert		± 1,24		± 0,08		± 0,77
Standardabweichung	s	± 0,386		± 0,147		± 0,501
Vergleichs-Streubereich $\Delta x = t \cdot s$		± 0,83		± 0,31		± 1,06
Koeffizient $V (\%) = \frac{t \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100$		± 1,61		± 3,9		± 2,3
Anzahl Analysen	N	14		21		17
Anzahl Laboratorien		6		8		7

<i>Doppelpolarisationsmethode</i> für Saccharose Methode <i>Luff-Schoorl</i> für Lactose	1	50,01 50,64	49,86	7,07 7,02	8,23	44,52 44,76	43,80
	3	51,11	50,96	—		44,98	44,86
	4	50,41	49,95	7,32	7,22	43,84	43,89
	5	50,7 51,15	51,20	7,65 7,60 7,70	7,70 7,55 7,60	44,7 44,7 44,95	
	6	50,89	50,96	7,60	7,60	44,85	44,50
	8	49,41	49,57	—	—	43,10	43,20
	9	50,35		7,34		44,04	
	10	49,8		7,4		43,4	
	Mittelwert \bar{x}		50,44		7,51		44,25
	Abweichung vom theoret. Wert		— 0,24		+ 0,21		+ 0,17
	Standardabweichung s		\pm 0,599		\pm 0,297		\pm 0,644
	Vergleichs-Streubereich $\Delta x = t \cdot s$		\pm 1,27		\pm 0,64		\pm 1,37
	Koeffizient V ($^0/_{\circ}$) = $\frac{t \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100$		\pm 2,5		\pm 8,5		\pm 3,1
Anzahl Analysen	N		16		15		16
Anzahl Laboratorien			8		6		8

3. Die Serienmittelwerte wurden nun paarweise nach dem Duncan-Test geprüft. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in nachstehender Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

Duncan-Test für Saccharosebestimmung nach Potterat in Schokolade 600

0 = Zufälliger Unterschied

+= mehr als zufälliger Unterschied

Labor	1	3	4	5	7	8
1	0	+	0	0	0	+
3	+	0	+	+	+	+
4	0	+	0	+	+	+
5	0	+	+	0	0	+
7	0	+	+	0	0	+
8	+	+	+	+	+	0

Die Mittelwerte der Laboratorien 3 und 8 sind von allen andern Mittelwerten sicher verschieden. Man darf annehmen, daß sie mit systematischen Fehlern behaftet sind. Die Mittelwerte der andern Laboratorien sind z. T. nur zufällig etwas verschieden. So unterscheidet sich beispielsweise der Mittelwert von Labor 1 nur zufällig von demjenigen der Laboratorien 4, 5 und 7.

Die gleiche Prüfung wurde für die Schokolade 650 mit den Saccharosebestimmungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Duncan-Test für Saccharosebestimmungen in Schokolade 650

0 = Zufälliger Unterschied

+= mehr als zufälliger Unterschied

Labor	1	3	4	5	7	8
1	0	+	0	+	+	+
3	+	0	+	+	+	+
4	0	+	0	+	+	+
5	+	+	+	0	+	+
7	+	+	+	+	0	+
8	+	+	+	+	+	0

Mit Ausnahme der Mittelwerte aus Labor 1 und Labor 4, die nur zufällig von einander abweichen, sind die Unterschiede der Mittelwerte zwischen allen übrigen Laboratorien gesichert. Neben der Versuchsstreuung innerhalb der Laboratorien, die in diesem Beispiel auffallend gering ist ($s_2 = 0,101$) sind in den einzelnen Laboratorien noch andere (systematische) Fehler aufgetreten. Sogar zwischen La-

bor 7 und Labor 8 sind die Unterschiede der Mittelwerte gesichert, obschon die Mittelwerte nicht stark verschieden sind. (44,98 % bzw. 44,68 %).

In der Tabelle 4 sind für die weitere statistische Auswertung die stark abweichenden Saccharosewerte aus Labor 3 (bei der Schokolade 600 auch die beiden Werte aus Labor 8) nicht berücksichtigt worden. Eine statistische Untersuchung nach der t-Prüfung ergab, daß die Mittelwerte aus Labor 3 und 8 vom Gesamtmittelwert aus allen übrigen Laboratorien verschieden sind. Die Resultate aus Labor 3 und 8 sind zweifellos mit systematischen Fehlern behaftet. Möglicherweise wurde für diese Analysen eine Reagenslösung (z. B. Komplexon-Kupferlösung oder Komplexon-Titrierlösung) benutzt, die nicht vorschriftsgemäß zusammengesetzt war und diese beträchtlichen systematischen Fehler zur Folge hatte.

Aus den verbleibenden Resultaten der 7 bzw. 8 Laboratorien wurden wie üblich die Gesamtmittelwerte, die Standardabweichung und der Streubereich berechnet. Die Mittelwerte für die Saccharose liegen gegenüber den theoretischen Werten zu hoch. Der Mittelwert für Lactose in der Milchschokolade 650 stimmt gut mit dem theoretischen Wert überein. Die Standardabweichungen und Streubereiche bewegen sich im normalen Rahmen, sie sind ungefähr gleich wie bei den vorhergehenden Serien.

Doppelpolarisationsmethode

Mit dieser Methode waren alle Laboratorien seit Jahren vertraut. Wie aus den Einzelresultaten der Tabelle 4 und der Häufigkeitsverteilung in der Figur 4 ersichtlich ist, sind nach der Doppelpolarisationsmethode in allen Laboratorien brauchbare Resultate gefunden worden. Grobe systematische Fehler, sowie Ausreißer traten nicht auf. Die Diagramme der Häufigkeitsverteilung für die Saccharosebestimmungen zeigen zwar ausgeprägt schiefe Verteilungen, was nach Doerffel auf systematische Abweichungen in Form eines konstanten Fehlers hindeutet.

In der Tabelle 4 sind die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die Streubereiche berechnet worden. Der Streubereich ist bei der Doppelpolarisationsmethode etwas größer als bei der Methode *Potterat*. Der Vergleich der Standardabweichungen nach der F-Prüfung ergab jedoch, daß die Unterschiede nicht statistisch gesichert sind (vgl. Abschnitt über statistische Prüfung der Resultate).

Methode Luff

Der Lactosegehalt der Milchschokolade 650 wurde in 8 Laboratorien nach der Methode *Luff* bestimmt. Diese Methode wird heute noch in mehreren Ländern benutzt und gilt in weiten Kreisen als genau und zuverlässig. Aus der Figur 5 geht deutlich hervor, daß diese Methode sehr stark streuende Werte liefert.

Während die nach der Methode *Potterat* erhaltenen Lactosegehalte eine Normalverteilung mit scharf ausgeprägtem Maximum bilden, kann bei den nach *Luff* gefundenen Werten von einer *Gauss*-Verteilung nicht die Rede sein. Dies deutet auf systematische Fehler hin. Wie *Potterat* gezeigt hat, ist das *Luff*-Reagens kaum reproduzierbar herzustellen. Jeder neue Ansatz hat etwas andere Eigenschaften und liefert abweichende, unter sich jedoch reproduzierbare Resultate.

Die Standardabweichung und der Streubereich der nach der *Luff*-Methode gefundenen Werte sind entsprechend groß und betragen rund das Doppelte der entsprechenden Werte für die *Potterat*-Methode.

Der Vergleich der Standardabweichungen (F-Prüfung) ergab statistisch gesicherte ($P = 99\%$) Unterschiede zwischen den beiden Methoden. Damit ist die Überlegenheit der Methode *Potterat* gegenüber der *Luff*-Methode hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit bewiesen.

*Statistische Prüfung der Resultate nach Methode *Potterat* und nach der Doppelpolarisationsmethode*

Aus den Resultaten der Tabelle 4 ist ersichtlich, daß nach der Methode *Potterat* in beiden Schokoladen höhere Saccharosegehalte gefunden wurden. Die Mittelwerte nach beiden Methoden sowie die Streubereiche (\pm in Klammern) für die statistische Sicherheit $P = 95\%$ sollen hier noch einmal zusammengestellt werden.

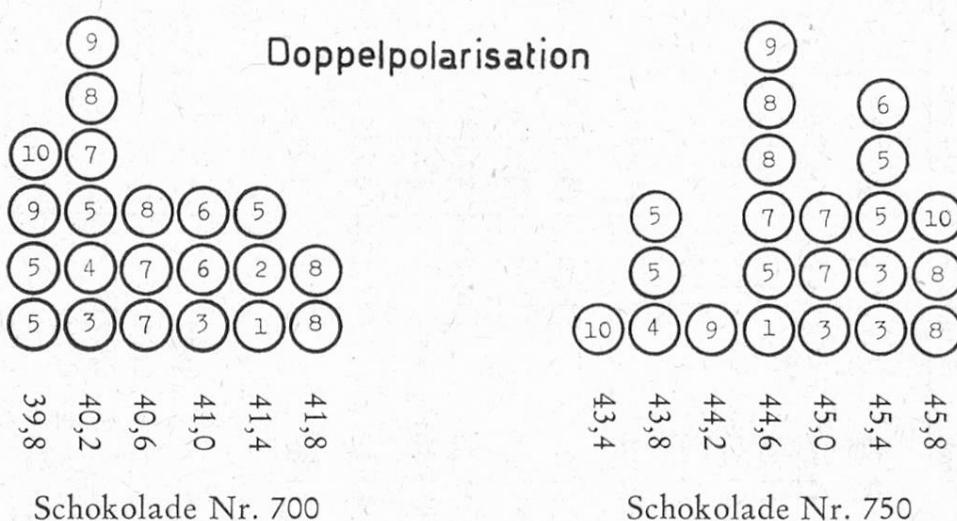
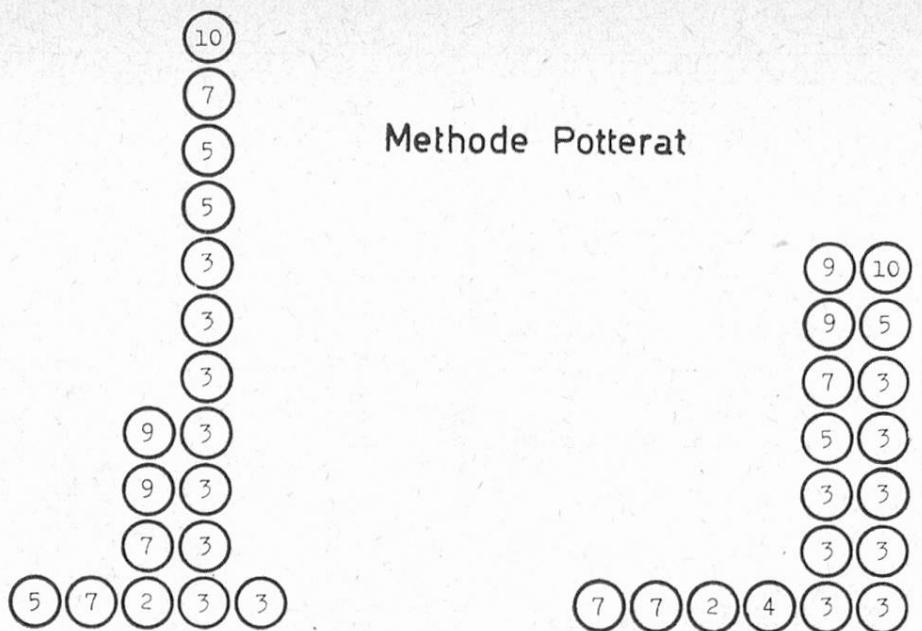
Mittelwerte für Saccharose nach:	<i>Schokolade 600</i>	<i>Schokolade 650</i>
Methode <i>Potterat</i>	51,92 ($\pm 0,83$)	45,31 ($\pm 1,06$)
Doppelpolarisationsmethode	50,44 ($\pm 1,27$)	44,25 ($\pm 1,37$)
theoretische Werte	50,68	44,08

Die Streubereiche sind bei der Doppelpolarisationsmethode etwas größer. Zunächst wurden die Standardabweichungen der beiden Methoden nach der F-Prüfung verglichen. Statistisch gesicherte Unterschiede ($P = 99\%$) sind nicht nachweisbar. Zwischen den Standardabweichungen bei der Schokolade 600 könnte ein Unterschied in Erwägung gezogen werden. Für eine statistische Sicherheit $P = 95\%$ ist die größere Streuung der Doppelpolarisationsmethode nachgewiesen, nicht aber für $P = 99\%$.

Aus obigen Zahlen erkennt man auf den ersten Blick, daß die Methode *Potterat* in beiden Schokoladen etwas zu hohe Saccharosegehalte liefert. Ob die Unterschiede zwischen den Mittelwerten nach den beiden Methoden statistisch gesichert sind, untersucht man nach der t-Prüfung. Die Rechnung ergab in beiden Schokoladen statistisch gesicherte Unterschiede ($P = 99\%$).

Die Abweichung der Mittelwerte vom theoretischen Saccharosegehalt wurde ebenfalls nach der t-Prüfung untersucht. Die Mittelwerte nach der Doppelpolarisationsmethode unterscheiden sich nur zufällig vom theoretischen Wert. Für die Methode *Potterat* sind die Unterschiede gesichert.

Die Doppelpolarisationsmethode liefert innerhalb des Streubereiches richtige Resultate. Die Methode *Potterat* dagegen gibt zwar etwas besser reproduzierbare Resultate, die Mittelwerte sind jedoch zu hoch, die Methode scheint innerhalb dieser Serien noch mit einem systematischen Fehler behaftet zu sein. Dieser Befund ist etwas überraschend, da bei den früheren Untersuchungen (Tabellen 1 und 2) nach der Methode *Potterat* richtige Resultate erhalten wurden. Ob die Analysen der Schokoladen Nr. 600 und 650 nach einer andern Variante der *Potterat*-Methode ausgeführt worden sind, oder ob für die Berechnung der Resultate und die Korrektur für das Unlösliche eine andere Formel verwendet worden ist, konnte



Häufigkeitsverteilung von gemeinschaftlichen Saccharosebestimmungen nach 2 Methoden (10 Laboratorien)

nachträglich nicht mehr mit Sicherheit abgeklärt werden. Die Versuche wurden mit anderen Schokoladen wiederholt.

2. Wiederholung der Versuche mit anderen Schokoladen 700 und 750

In einer letzten analogen Versuchsserie wurden noch einmal die Doppelpolarisationsmethode, die *Luff*- und die *Potterat*-Methode an einer lactosehaltigen Schokolade und an einer Milchschokolade bekannter Zusammensetzung in 10 Laboratorien ausprobiert. Die in der Tabelle 7 aufgeführten Resultate waren diesmal wiederum völlig zufriedenstellend. In den Figuren 6 und 7 sind die Resultate als Häufigkeitsverteilungen dargestellt.

Tabelle 7
Vergleichende Zuckerbestimmungen in Schokoladen nach verschiedenen Methoden

Methode	Labor	Schokolade mit Lactose Nr. 700		Milchschokolade Nr. 750					
		Lactose anhydrid theoret. = 10,83 %	Saccharose theoret. = 41,03 %	Lactose anhydrid theoret. = 8,52 %	Saccharose theoret. = 45,61 %				
Potterat	2	11,26	40,79	8,88	44,43				
	3	11,03 11,06 11,03 11,03	11,03 11,04 11,03 11,06	41,06 41,06 41,28 41,06	41,06 40,87 41,06 41,06	8,86 8,86 8,86 8,82	8,89 8,89 8,93 8,86	45,34 45,59 45,34 45,59	45,34 45,12 45,12 45,12
	4	11,00	(38,40)	8,5	44,5				
	5	11,2 (11,6)	11,0 11,0	41,0 39,6	9,1 9,0	8,9 (8,1)	(42,4) 45,4	45,0 (40,7)	
	7	11,23 (11,86)	10,88 40,34	41,08 40,85	40,85 9,01	8,99 8,69	44,93 43,33	43,70	
	9	11,10	11,13	40,48	40,66	8,87	8,92	44,95	45,03
	10	11,07		40,95		8,81		45,26	
Mittelwert	\bar{x}	11,07	40,79	8,88	45,00				
Abweichung vom theoret. Wert		± 0,24	— 0,24	± 0,36	— 0,61				
Standardabweichung	s	± 0,0915	± 0,420	± 0,128	± 0,513				
Vergleichs-Streubereich $\Delta x = t \cdot s$		± 0,19	± 0,88	± 0,27	± 1,08				
Koeffizient $V = \frac{t \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100$		± 1,74	± 2,15	± 3,03	± 2,4				
Anzahl Analysen	N	18	20	19	18				
Anzahl Laboratorien		8	8	7	7				

<i>Doppelpolarisationsmethode</i>								
B. F. M. I. R. A.								
Lactose nach <i>Luff</i>								
	1	11,35		41,50		9,05		44,45
	2	10,65		41,29		8,89		45,03
	3	10,80	10,80	40,95	40,40	8,47	8,51	45,45
		10,83	10,87			8,50	8,50	45,25
	4	10,70		40,20		8,5		44,0
	5	11,3	10,7	39,6	39,8	9,1	8,4	43,6
		11,1	10,7	41,3	40,4	8,8	8,6	44,7
	6	10,82	10,78	41,07	41,09	8,62	8,64	45,6
	7	10,80	10,74	40,57	40,37	8,70	8,57	44,95
		(9,98)		40,55		8,66		45,19
	8	11,04	11,04	41,86	41,95	8,75	8,75	45,69
				40,29	40,50			45,85
	9	10,89	10,85	40,06	39,94	8,76	8,68	44,39
	10	10,65		39,91		8,49		45,61
Mittelwert	\bar{x}		10,87		40,68		8,67	44,81
Abweichung vom theoret. Wert		+	0,04		— 0,35		+	0,15
Standardabweichung	s	\pm	0,199		\pm 0,630		\pm	0,18
Vergleichs-Streubereich $\Delta x = t \cdot s$		\pm	0,42		\pm 1,31		\pm	0,38
Koeffizient $V = \frac{t \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100$		\pm	3,8		\pm 3,2		\pm	2,9
Anzahl Analysen	N		20		21		21	22
Anzahl Laboratorien			10		10		10	10

Methode Potterat

Die Lactosegehalte nach der Methode *Potterat* sind bei beiden Schokoladen normal verteilt mit scharf ausgeprägtem Maximum. (Siehe Figur 7). Die Saccharosegehalte in der Schokolade 700 folgen ebenfalls sehr schön einer Normalverteilung mit ausgeprägtem Maximum. Für die Schokolade 750 ergibt sich eine etwas schiefe Verteilung (Figur 6).

In der Tabelle 7 sind zunächst wieder einige offensichtlich stark abweichende Werte (Ausreißer) eliminiert worden. Diese Werte sind eingeklammert. Anschließend wurden die Mittelwerte, die Standardabweichung und die Streubereiche ($P = 95\%$) berechnet.

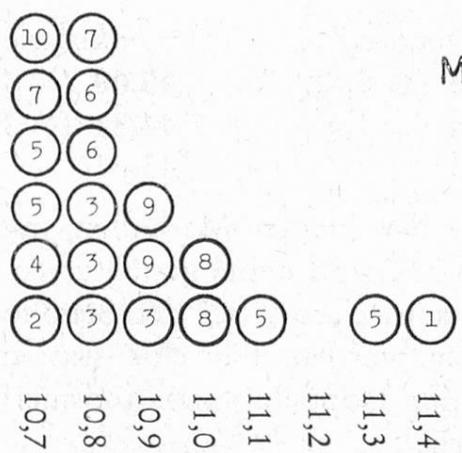
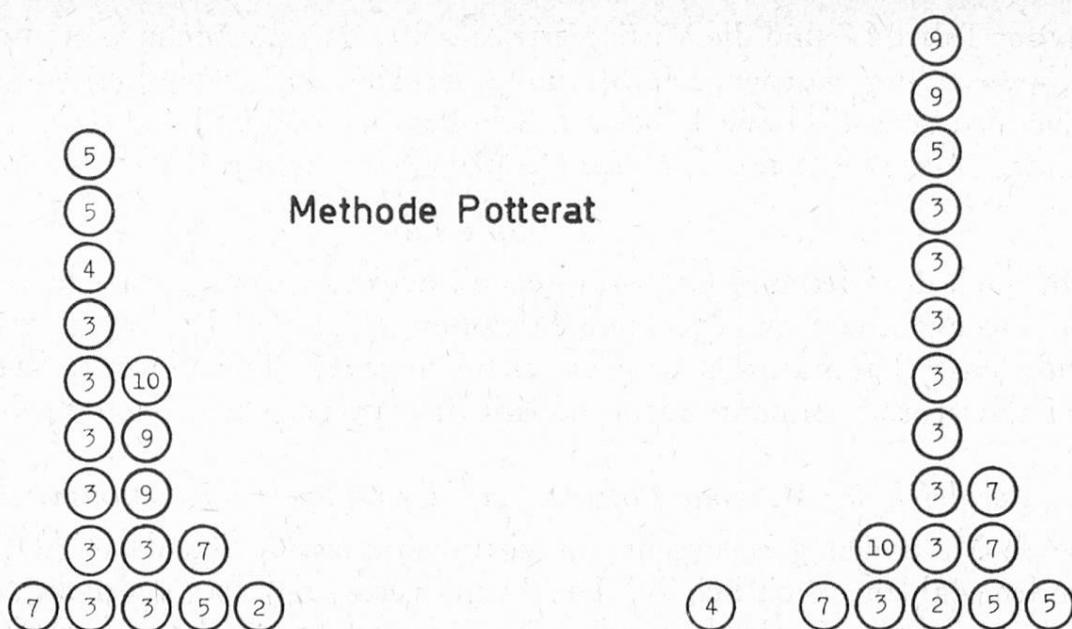
Für die Lactose findet man minim zu hohe Mittelwerte, was zweifellos auf die reduzierenden Stoffe der Kakaomasse zurückzuführen ist. Für die Saccharose findet man gegenüber den theoretischen Werten etwas zu niedrige Resultate. Bei der Schokolade 700 ist dieser Unterschied nur zufällig. Bei der Schokolade 750 ist die Abweichung des Mittelwertes vom theoretischen Saccharosegehalt etwas größer ($-0,61\%$). Der Unterschied ist statistisch gesichtert. Es muß jedoch die Frage offen bleiben, ob die Rezeptur dieser Schokolade bei der Fabrikation im Großbetrieb wirklich peinlich genau eingehalten worden ist. Vermutlich entspricht die wirkliche Zusammensetzung nicht genau dem vom Fabrikanten angegebenen «theoretischen» Saccharosegehalt, weil auch nach der Doppelpolarisationsmethode ein um $0,80\%$ zu niedriger Mittelwert gefunden wurde.

Die Standardabweichungen und die Streubereiche bewegen sich im normalen Rahmen. Der Koeffizient V ist bei den Lactosebestimmungen wiederum größer als bei den Saccharosebestimmungen. Die Resultate der verschiedenen Laboratorien stimmen im allgemeinen befriedigend überein. Die Mittelwerte aus den einzelnen Laboratorien und die dazugehörigen Standardabweichungen sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

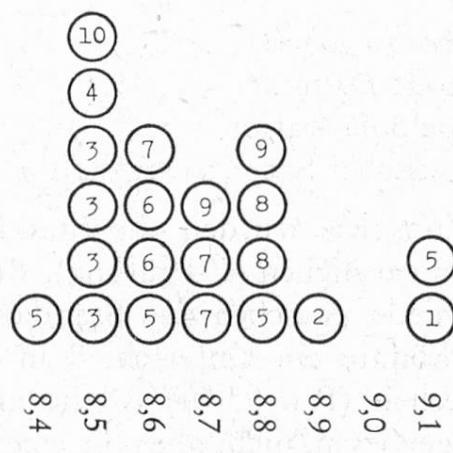
Tabelle 8

Mittelwerte und Standardabweichungen der einzelnen Laboratorien für die Saccharosebestimmungen nach Methode Potterat

	Labor 3	Labor 5	Labor 7	Labor 9
<i>Schokolade 700</i>				
Mittelwert	41,06	40,50	40,76	40,57
Standardabweichung	$\pm 0,11$	$\pm 0,78$	$\pm 0,38$	$\pm 0,13$
<i>Schokolade 750</i>				
Mittelwert	45,32	45,20	43,99	44,99
Standardabweichung	$\pm 0,20$	$\pm 0,28$	$\pm 0,85$	$\pm 0,06$



Milchschokolade Nr. 700



Milchschokolade Nr. 750

Figur 7

Häufigkeitsverteilung von gemeinschaftlichen Lactosebestimmungen nach 2 Methoden (10 Laboratorien).

Beim Vergleich der Standardabweichungen nach der χ^2 -Prüfung zeigte sich, daß bei beiden Schokoladen die Standardabweichungen der verschiedenen Laboratorien nicht homogen, also nicht vergleichbar sind. In einzelnen Laobratorien (5 und 7) traten auffallend große Streuungen auf. Weitere Prüfungen nach der Varianzanalyse und dem Duncan-Test dürfen daher nicht vorgenommen werden.

Doppel polarisationsmethode

Die nach der Doppelpolarisationsmethode erhaltenen Saccharosewerte zeigen in der graphischen Darstellung für die Schokolade 700 eine schiefe Häufigkeitsverteilung, für die Schokolade 750 eine mehrgipflige Verteilung (Figur 6), was auf systematische Fehler hindeutet.

In der Tabelle 7 sind die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die Streubereiche berechnet worden. Die Streuung der Methode ist ähnlich wie in der vorhergehenden Serie (Tabelle 4) bei den Schokoladen 600 und 650. Die Übereinstimmung der Mittelwerte mit den theoretischen Saccharosegehalten ist ebenfalls gut.

Methode *Luff*

Die nach der Methode *Luff* erhaltenen Lactosewerte ergeben schiefe Verteilungen mit wenig scharf ausgeprägtem Maximum (Figur 7). Die Werte zwischen den verschiedenen Laboratorien streuen ziemlich stark. Die Gesamtmittelwerte aus allen Laboratorien stimmen recht gut mit den theoretischen Lactosegehalten überein.

Vergleich der Methode *Potterat* und der *Doppelpolarisationsmethode*

Beide Methoden geben recht gut übereinstimmende Resultate, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich ist. Die Mittelwerte sind fett gedruckt, dahinter in Klammern ist der Vergleichsstreubereich für eine statistische Sicherheit $P = 95\%$ angegeben. Bei der Doppelpolarisationsmethode ist der Streubereich größer als bei der Methode *Potterat*.

Saccharosegehalt:	Schokolade 700	Schokolade 750
Methode <i>Potterat</i>	40,79 ($\pm 0,88$)	45,00 ($\pm 1,08$)
Doppelpolarisation	40,68 ($\pm 1,31$)	44,81 ($\pm 1,29$)
theoretischer Saccharosegehalt μ	41,03	45,61

Zunächst wurden die Standardabweichungen der beiden Methoden miteinander verglichen (F-Prüfung). Bei der Schokolade 750 sind keine gesichterten Unterschiede zwischen den Standardabweichungen nachweisbar. Bei der Schokolade 700 könnte ein Unterschied in Erwägung gezogen werden. Für eine statistische Sicherheit ($P = 95\%$) ist die größere Streuung der Doppelpolarisationsmethode nachgewiesen, nicht aber für eine statistische Sicherheit ($P = 99\%$).

Anschließend wurde nach der t-Prüfung untersucht, ob zwischen den Mittelwerten statistisch gesicherte Unterschiede auftreten. Die nach der Methode *Potterat* einerseits und die nach der Doppelpolarisationsmethode anderseits erhaltenen Mittelwerte für die Saccharosegehalte in den Schokoladen 700 und 750 sind nur zufällig verschieden. Beide Methoden geben also innerhalb des Streubereiches gleiche Resultate. Der Streubereich ist allerdings bei der Doppelpolarisationsmethode etwas größer als bei der Methode *Potterat*. Die nach den beiden Methoden erhaltenen Mittelwerte für Saccharose weichen etwas von den theoretischen Saccharosegehalten ab, wie sie aus der Rezeptur errechnet wurden. Es wurde ebenfalls nach der t-Prüfung untersucht, ob diese Unterschiede statistisch gesichert sind. Bei der Schokolade Nr. 700 sind die Unterschiede, wie erwähnt, nicht gesichert. Die Mittelwerte weichen demnach nur zufällig um $-0,24\%$, bzw. $-0,35\%$ vom theoretischen Saccharosegehalt ab.

Vergleich der Methode *Potterat* und der *Luff*-Methode

Die Methode *Potterat* gibt gut reproduzierbare, minim zu hohe Lactosegehalte. Auch nach der Methode *Luff* wurden einigermaßen reproduzierbare Lactosewerte

Tabelle 9

Vergleich der Reproduzierbarkeit von 3 Zuckerbestimmungsmethoden

Bezeichnung des Musters	theoret. Zucker- gehalt %	Methode Potterat		Doppelpolarisation		Methode Luff	
		Streu- bereich Δx	V	Streu- bereich Δx	V	Streu- bereich Δx	V
<i>Kakaopulver mit Milch 400 A</i>							
Lactose	3,76	0,12	3,2	—	—	—	—
Saccharose	68,84	0,72	1,0	—	—	—	—
<i>Dunkle Schokolade 500</i>							
Saccharose	49,02	1,04	2,1	—	—	—	—
<i>Milchschokolade 400</i>							
Lactose	3,00	0,16	5,1	—	—	—	—
Saccharose	64,28?	0,91	1,4	—	—	—	—
<i>Milchschokolade 450</i>							
Lactose	10,11	0,18	1,7	—	—	—	—
Saccharose	43,48	0,94	2,2	—	—	—	—
<i>Dunkle Schokolade 600</i>							
Saccharose	50,68	0,83	1,6	1,27	2,5	—	—
<i>Milchschokolade 650</i>							
Lactose	7,72	0,31	3,9	—	—	0,64	8,5
Saccharose	44,08	1,06	2,3	1,37	3,1	—	—
<i>Schokolade mit Lactose 700</i>							
Lactose	10,83	0,19	1,74	—	—	0,42	3,8
Saccharose	41,03	0,88	2,15	1,31	3,2	—	—
<i>Milchschokolade 750</i>							
Lactose	8,52	0,27	3,0	—	—	0,38	4,3
Saccharose	45,61	1,08	2,4	1,29	2,9	—	—

$\Delta x = t$ ($P = 95\%$, n) $s =$ Streubereich (Vergleichsstreubereich) absolut.

$$V = \frac{t \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100 = \text{relativer Streubereich \%}$$

gefunden. Der Streubereich ist bei der *Luff*-Methode größer als bei der Methode *Potterat*. Bei den früheren Untersuchungen (Schokolade 650) war die Methode *Potterat* der *Luff*-Methode weit überlegen, weil die nach der letzteren Methode gefundenen Werte viel stärker streuten.

Ein Vergleich der Standardabweichungen (F-Prüfung) ergab, daß bei der Schokolade 700 die größere Streuung nach der *Luff*-Methode statistisch gesichert ist ($P = 99\%$). Bei der Schokolade 750 dagegen sind keine statistisch gesicherten Unterschiede der Standardabweichungen zwischen Methode *Potterat* und Methode *Luff* nachweisbar.

Die nach den beiden Methoden gefundenen Mittelwerte stimmen befriedigend überein.

Diskussion der Resultate

In der Tabelle 9 sind die wichtigsten Ergebnisse der Ringversuche an 8 verschiedenen Proben noch einmal zusammengefaßt. Für jede Methode wurde der Vergleichsstreubereich $\Delta x = t(P, n) \cdot s$ berechnet. (Statistische Sicherheit $P = 95\%$). Diesen Werten liegen jeweils 18–77 Einzelanalysen aus 6–17 Laboratorien zu Grunde. Um die Reproduzierbarkeit einer Methode an Produkten mit stark verschiedenen Gehalten vergleichen zu können, berechnet man zweckmäßig den Koeffizienten $V = \frac{t(P, n) \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100$.

Diese mathematisch-statistische Größe entspricht dem relativen Streubereich. In der Tabelle 9 sind diese Werte fett gedruckt.

Bei der Methode *Potterat* sind die relativen Streubereiche am kleinsten. Für die Saccharosebestimmungen bewegen sie sich zwischen 1,0 und 2,4% (relativ). D. h. von 20 Einzelanalysen wird nur ein Wert um mehr als diesen Betrag vom Mittelwert abweichen. Für die Lactosebestimmungen ist der relative Streubereich V etwas größer. Dies hängt mit den meist ziemlich niedrigen Lactosegehalten zusammen. Bei der Bestimmung kleiner Zuckermengen wird der relative Fehler (oder der Streubereich) allgemein größer.

Bei der *Doppelpolarisationsmethode* sind die Streubereiche ausnahmslos etwas größer als bei der Methode *Potterat*. Der Koeffizient V beträgt 2,5 bis 3,2. Die etwas größere Streuung der *Doppelpolarisationsmethode* gegenüber der Methode *Potterat* ist aber statistisch nicht gesichert (Vergleich der Standardabweichungen nach der F-Prüfung).

Am größten sind die Streuungen bei den Lactosebestimmungen nach *Luff*. Die Methode *Potterat* ist der *Luff*-Methode hinsichtlich Reproduzierbarkeit weit überlegen.

Die Streuung zwischen den Werten eines einzelnen Analytikers (Wiederholstreubereich) ist in der Regel kleiner als diejenige zwischen den Werten mehrerer Analytiker aus verschiedenen Laboratorien (Vergleichsstreubereich). Erfahrungsgemäß ist bei Zuckerbestimmungen nach der Methode *Potterat* der Vergleichsstreubereich etwa doppelt so groß wie der Wiederholstreubereich.

Zusammenfassung

1. In internationalen Ringversuchen, an denen sich 18 Laboratorien beteiligten, wurden an 8 verschiedenen Schokoladeprodukten Zuckerbestimmungen nach mehreren Methoden ausgeführt. (Total ca. 700 Einzelbestimmungen).
2. Für die 3 wichtigsten Methoden, die komplexometrische Methode *Potterat*, die Doppelpolarisationsmethode und die Methode *Luff-Schoorl* wurden die Standardabweichungen, die Vergleichsstreubereiche und der relative Streubereich (Koeffizient V) berechnet.
3. Die nach den 3 Methoden erhaltenen Resultate sind mittels statistischer Prüfverfahren ausgewertet und miteinander verglichen worden.
4. Die Methode *Potterat* gab in der Mehrzahl aller Versuchsserien die am besten reproduzierbaren Resultate. Für die Saccharosebestimmung schwankt der Koeffizient V zwischen 1,0 und 2,4 %. D. h. die Werte sind auf ca. 1 % relativ reproduzierbar. In einzelnen Laboratorien waren die nach der Methode *Potterat* erhaltenen Resultate mit ziemlich großen systematischen Fehlern behaftet.
5. Die *Doppelpolarisationsmethode* liefert zuverlässige Resultate, die Streuung war in den meisten Serien etwas größer als bei der Methode *Potterat*. Größere systematische Fehler sind bei der Doppelpolarisationsmethode in keinem Laboratorium vorgekommen.
6. Die Methode *Luff-Schoorl* (nur für Lactosebestimmungen benutzt) ergab die am wenigsten gut reproduzierbaren Werte. Der Koeffizient V bewegte sich zwischen 3,8 und 8,5 % relativ.

Résumé

1. Des analyses comparatives pour la détermination des sucres furent exécutées sur 8 échantillons types de chocolat, selon diverses méthodes et par 18 laboratoires des pays différents. (Au total environs 700 déterminations.)
2. Les déviations standard, la réproductibilité de l'opérateur et le coefficient de variation V furent calculées pour les 3 méthodes principales, à savoir la méthode complexométrique selon *Potterat*, la méthode par double polarisation et la méthode selon *Luff-Schoorl*.
3. Les résultats obtenus selon ces trois méthodes furent évalués statistiquement et comparés les uns aux autres.
4. Les résultats les mieux reproductibles furent fournis, dans la plupart des séries, par la méthode selon *Potterat*. Pour la détermination du saccharose, le coefficient V oscille entre 1,0 et 2,4 %, ce qui signifie que les valeurs sont reproductibles avec une précision de 1 % environ. Les résultats obtenus selon cette méthode par certains laboratoires contenaient des erreurs systématiques assez importantes.
5. La méthode par doubles polarisation donne aussi des valeurs sûres et précises, la dispersion était dans la plupart des séries un peu plus grande que pour la méthode selon *Potterat*. Dans aucun laboratoire, on ne constata, pour la méthode par double polarisation, d'erreurs systématiques conséquentes.
6. La méthode selon *Luff-Schoorl* (employée uniquement pour les déterminations du lactose) fournit les valeurs les moins bien reproductibles. Le coefficient V variait entre 3,8 et 8,5 %.

Summary

Comparative examination of 3 analytical methods a) *Potterat-Eschmann*; b) double polarisation; c) *Luff-Schoorl* for the determination of sugars, in 8 standard samples of chocolate, made by 18 laboratoires in various countries.

The conclusions of this examination are the following;

- a) *Potterat-Eschmann's* method: gives generally the best reproducible results. However, the results obtained in some laboratoires showed rather important systematical errors.
- b) *Double polarisation method*: also gives accurate results, but with a slightly greater dispersion than found under a). No important systematic errors.
- c) *Luff-Schoorl's* method (used only for the determination of lactose) give the less reproducible results.

Literatur

Analysenmethoden

Doppelpolarisationsmethode (B. F. M. I. R. A.)

Chatt E. M.: Analytical Methods for Cocoa and Chocolate, Research Reports No. 26, S. 17 1951). The British Food Manufacturing Industries Research Association, (B. F. M. I. R. A.) Leatherhead (England).

O. I. C. C.-Methode, Blatt 7 b—D. Rev. int. choc. **15**, 1 (1960).

Lane-Eynon-Titration, ebenda S. 18.

Siehe auch: Official Methods of A. O. A. C., 9. Aufl., S. 426 (1960) Washington USA.

Methode *Luff-Schoorl*:

Office international du Cacao et du Chocolat, Congrès international Lausanne 1950, Volume Préparatoire S. 105. Secrétariat général du congrès, Münzgraben 6, Bern. O. I. C. C.-Methode, Blatt 7 c—D.

Methode *Potterat*:

Potterat M., Rev. int. choc. **10**, 1 (1955).

O. I. C. C.-Methode, Blatt 7 d—D., Rev. int. choc. **15** (1960).

Statistische Prüfverfahren

Graf U. und *Henning H. J.*: «Zum Ausreißerproblem», Mitteilungsbl. math. Stat. **4**, 1 (1952A) vgl. auch *Doerffel S.* 35).

Doerffel Klaus: «Beurteilung von Analysenverfahren und -Ergebnissen», Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg. *Bergmann J. F.*, München (1962), erschienen in Zeitschr. Analyt. Chem, **185**, 1—98 (1962).