

Dipl. Ing. Ryszard Frączak
Dipl. Ing. Andrzej Żaboklicki

Vergleichsversuch über Phosphorbestimmung in den Fleisch-
konserven mit der Extraktions- und Verbrennungsmethode.

Im Laufe der letzten ca zehn Jahre erschienen in der Fachpresse zahlreiche Mitteilungen, die die Anwendung der Polyphosphate zur Herstellung der Fleischerzeugnisse behandelten. Dieses Thema ist in vielen wissenschaftlichen Zentren sowohl vom theoretischen als auch praktischen Standpunkt bearbeitet worden und - wie man merken kann - hat in der Herstellung von Fleischerzeugnissen eine wesentliche Rolle gespielt. Man hat dabei sowohl die Verbesserung der Qualität der Fleischprodukte durch Zusatz von Polyphosphaten als auch manche wissenschaftliche Aspekte in Erwägung gezogen. Bei der Auseinandersetzung in der Fachpresse haben auch die Vertreter der Sanitätsbehörden das Wort ergriffen und das Problem von dem Standpunkt der menschlichen Gesundheit dargestellt haben.

Aus der nachstehend angeführten kurzen Uebersicht der zahlreichen Arbeiten, die dieses Gebiet betreffen, können drei grosse Inhaltsgruppen ausgeschieden werden. Es sind die Fragen des Gesundheitsschutzes von Konsumenten, technologische Probleme mit spezieller Berücksichtigung des Einflusses von Polyphosphaten auf die Qualität der Ware und der Möglichkeit weiterer Anwendung deren, schliesslich die analytischen Fragen, welche sowohl den qualitativen Nachweis der zugesetzten Polyphosphate, als auch ihre quantitative Bestimmung mit verschiedenen Methoden und Arbeitsweisen umfassen.

Aus dem Gesundheitlichen Gebiet nennenswert sind manche Mitteilungen, die das Problem eingehend und gründlich studieren.

Der nicht angegebene Verfasser /1/ beurteilt positiv den Zusatz von Polyphosphaten, indem er auf die schon durch Liebig entdeckte Rolle und Einfluss auf das menschliche Organismus hinweist. Der Verfasser bringt zum Ausdruck die Notwendigkeit der sachmässigen Dosierung von entsprechenden Präparaten, wobei er bemerkt, dass der Ueberschuss der selbst allgemein bewährten und bekannten Zugaben wie z.B. Kochsalz gesundheitsschädlich sein kann.

In der Mitteilung /2/ schlägt W. Kutscher vor, die zugesetzten Phosphate auf Oligophosphate mit der Kettenlänge von 1 bis 10 und Polyphosphate mit der Kettenlänge über 10 bis 10^5 einzuteilen. Infolge der Hydrolyse geben die ersten als Endprodukt Orthophosphorsäure. Polyphosphate dagegen werden im allgemeinen nur langsam durch das menschliche Organismus ausgeschieden, indem sie an das Schleimhaut von Därme anhaften. In der Schlussfolgerung schlägt der Verfasser vor, das Problem weiter gründlicher zu studieren und die zu verwendenden Präparate nach ihrem chemischen Charakter einzuteilen.

Schott /3/ teilt mit, dass in Frankreich ab 30.07.1958 der Zusatz von Polyphosphaten in der Menge von 0,3% (auf P_2O_5 /umgerechnet) genehmigt wurde. Schönberg und Walz /4/ haben den Einfluss von Polyphosphaten auf Brühwurst untersucht und schlagen vor in Ihrer Mitteilung, den Zusatz von Polyphosphaten in der Gesetzgebung der Bundesrepublik Deutschland zu berücksichtigen.

Eine Uebergangsgruppe der Probleme zwischen dem Gesundheitswesen und den technologischen Fragen bildet die Biochemie. Bowen und Laki /5/ berichten über den auf den Muskeln ausgeführten Modellversuchen, die die Untersuchung des Einflusses

de Polyphosphate auf die Beschaffenheit der Muskel zum Ziel hatten. Die Verfasser glauben, dass die Brückenbindungen zwischen den einzelnen Eiweissmolekeln durch Polyphosphate zerreist werden. Sie erörtern auch die Rolle von ATP (Adenosin-tri-phosphate). Ähnlich behandeln Gergely und Mazuyawa /6/ die Möglichkeit der Bindung des anorganischen Phosphates durch Miosin in der Anwesenheit von ATP; Tonomura und Morita /7/ prüfen die Änderung des Miosinbaues durch Polyphosphate. Den letzten Schritt auf dem Wege zu den technologischen Problemen bildet die Arbeit von Fukazawa, Hashimoto und Yasui /8/, in welcher die Verfasser ihre Erfolge in der Untersuchung der Gründe der Wirkung von verschiedenen Phosphaten auf Wasserbindungsvermögen darstellen.

Auf dem Gebiet der technologischen Folgen des Zusatzes von Polyphosphaten stellt Schott in der obenerwähnten Arbeit /3/ eine vielseitige Analyse mit positivem Erfolg dar. Er betont den positiven Einfluss auf das Aussehen, Beschaffenheit, Fettverteilung, Geschmack und Geruch, welchen die Polyphosphate auf die Fleischprodukte ausüben. Mesle, Bernhard, Barraud und Nowosielska /9/ erörtern die technologischen Folgen des Zusatzes von Polyphosphaten Konservenschinken und weisen auf die leichte Verbesserung von Geschmack und Zartheit, wie auch auf die Verminderung des Gallertenanfalls hin. Swift und Ellis /10/ besprechen den Einfluss von Polyphosphaten auf Wurstwaren und behaupten, dass dieser Einfluss durch die Parameter des Herstellungsverfahrens bedingt ist. Wenn die Wurstwaren nur langsam geräuchert und gebrüht werden, steigt dann dem Polyphosphatzusatz proportionell die Zerreißfestigkeit und Kochverlustabnahme (insbesondere bei der Temperatur von 160°F).

Suri /11/ beweist starke antioxydative Wirkung von Polyphosphaten, die zu den Einspritzlaken zugesetzt werden.

Die so umfangreichen Studien über den Problemen, die mit dem Zusatz von Polyphosphaten zu den Fleischwaren verbunden sind, die in verschiedenen Staaten durchgeführten technologischen Versuche, schliesslich die Einführung der Polyphosphate zu den normalen Herstellungsprozessen musste die Ausarbeitung der analytischen Methoden zur Folge haben. Diese Methoden hatten zum Ziel die qualitative Feststellung des Polyphosphatzusatzes in den Produkten und quantitative Bestimmung dessen.

Auf dem analytischen Gebiet, zu welchem auch u.a. unsere Untersuchungen gehören, kann man drei methodische Richtungen ausscheiden. Die erste betrifft hauptsächlich qualitative Methoden und erlaubt die Feststellung der zugesetzten und unveränderten Polyphosphate auf dem papierchromatografischen Wege. Aus der Literatur kann man z.B. diesbezügliche gute Erfahrungen zitieren, die Pohja, Aalto und Niinivaara /12/ erhalten haben. Die Methode erlaubt jedoch lediglich auf die Feststellung jener Polyphosphate, die während des technologischen Prozesses chemisch unverändert blieben.

Für die quantitative Bestimmung der zugesetzten Polyphosphate werden hauptsächlich zwei Möglichkeiten vorgeschlagen. Die Polyphosphate werden entweder auf dem Extraktionswege direkt aus dem Produkt ausgeschieden oder verbrennt man zunächst und mineralisiert die Probe auf trockenem oder feuchtem Wege und erst dann führt die Bestimmung durch. Die Schlussmessung beruht fast immer auf der Ablesung der Phosphormenge (meistens auf P_2O_5 umgerechnet) aus der Extinktionskurve, d.h. also auf der fotometrischen Messung. Um die Resultate klarer zum Ausdruck

zu bringen haben manche Forscher die sogenannte p-Zahl eingeführt, die durch folgende Formel ausgedrückt ist:

$$\text{p-Zahl} = \frac{\% \text{P}_{25} \text{O}_5 \times 100}{\% \text{ Eiweiss}}$$

Die Untersuchungen aus diesem Gebiet sind in verschiedenen Mitteilungen besprochen worden. Als Beispiel sind manche in der Literaturverzeichnis angeführt (3, 9, 13, 14, 15, 16, 17).

In Polen werden die Untersuchungen mit dem Zusatz von Polyphosphaten zu den Fleischprodukten seit paar Jahren geführt. Manche technologische Aspekte haben H. Siedlecki /18/ und R. Frączak /19/ dargestellt. Die damit verbundenen Arbeiten wurden unter der Führung des wissenschaftlichen Zentrums bei dem polnischen Institut für Fleischforschung in enger Zusammenarbeit mit der Fleischindustrie geführt. Die Ergebnisse sind in einer Sammelarbeit zur Kenntnis gegeben worden /20/.

Einen der Ausgangspunkte zu unserer Arbeit bildete die theoretische Erwägung der Differenz der Resultate in beiden quantitativen Methoden, d.h. durch Extraktion und Verbrennung. Die Extraktion nämlich umfasst ausschliesslich die zugesetzten Polyphosphate. Die Verbrennung der Probe hat zur Folge - neben des zugesetzten - die Bestimmung auch des in dem Fleischgewebe enthaltenen Phosphors.

Die Verbrennungsmethode sollte daher höhere Werte geben, als die Extraktionsmethode, indem die erste die in gewissen Grenzen variierende Menge des biologisch vorkommenden Phosphor umfasst.

Unsere Arbeit bildet einer der zu erörternden Elemente des Fragenkomplex. Der polnische Institut für Fleischforschung hat

nämlich eine einfache Methode der Bestimmung von Polyphosphaten in den Fleischprodukten bearbeitet, die eine Modifikation des Fiske-Subbarov Prozesses /20/ bildet. Die Methode ist für die Zwecke der Routineanalysen in den Laboratorien der Fleischindustrie bestimmt. Diese Methode diene als einer der Elemente der Vergleichsuntersuchungen in unserer Arbeit.

Wir haben uns dabei drei Ziele festgelegt:

1. Die Prüfung der Präzision der durch den Institut vorgeschlagenen Extraktionsmethode.
2. Der Vergleich anhand der statistischen Analyse der Extraktionsmethode nach dem Vorschlag des Instituts und der Verbrennungsmethode, die wir als Modifikation der durch Cselko und Kermöndy veröffentlichten /16/ Methode gewählt haben.
3. Schlussfolgerungen aus den Differenzen der beiden Methoden.

Als Untersuchungsmaterial dienten die Konserven Pork Loin in den 6 lbs Büchsen.

Ausführung der Bestimmungen:

Vorbereitung der Probe:

Für die beiden Methoden hat man eine gemeinsame analytische Probe vorbereitet. Zu diesem Zwecke hat man den Fleischblock senkrecht zu den horizontalen Achse dreimal geschnitten, um auf diese Weise vier ungefähr gleiche Stücke zu bekommen. Aus den so entstandenen Schnittflächen hat man je ein Stück von der Dicke 5-8 mm ausgeschnitten. Alle diese Stücke bildeten eine einheitliche Durchschnittsprobe.

Die Probe wurde zerkleinert, indem sie dreimal durch die Fleischhackmaschine durchging. Nach der Zerkleinerung hat man die Pro-

be sorgfältig gemischt. Um die statistische Analyse zu ermöglichen, ist jede Analyse in mehrfachen Wiederholung ausgeführt worden.

Die Messapparatur:

In beiden Methoden hat man Pulfrich Fotokolorimeter mit ELPHO-Zusatz verwendet.

Analytik:

a) Extraktionsmethode.

5 g. des zerkleinerten Produktes werden möglichst genau mit 10 ml 2%-iger Trichloressigsäure homogenisiert. Die so entstandene Masse wird quantitativ zu einer Messkolbe auf 50 ml übertragen und das Gefäß dreimal mit insgesamt 30 ml 2%-iger Trichloressigsäure gespült.

Der Inhalt wurde sorgfältig gemischt und nach 5-10 Minuten durch weichen Filter filtriert. Aus dem Filtrat entnahm man 10 ml und übergoss zu der Messkolbe auf 100 ml, gab 30 ml dest. Wasser hinzu und nach dem Zusatz von 2,7 ml konz. Schwefelsäure erwärmte man während 15 Minuten auf dem kochenden Wasserbad. Aus der Lösung pipettierte man - nach der Füllung mit Wasser bis Marke - 2 ml der Lösung zu einer Messkolbe auf 25 ml. Die Lösung neutralisierte man mit Ammoniak gegen Phenolftalein, versetzte mit 1 ml der Lösung von Ammoniummolybdat und 0,4 ml von Metollösung und füllte bis zur Marke mit dest. Wasser. Nach 15 Minuten führte man die Extinktionsmessung aus unter Benutzung vom roten Filter (S-66) gegen die Blindprobe. Der Erfolg ist aus der Extinktionskurve abgelesen worden.

b) Verbrennungsmethode.

2,5 g. der zerkleinerten Probe setzte man in einen Porzellan-

tiegel, befeuchtete mit 5 ml der Magnesium-Acetat Lösung, trocknete in der Trockenschrank und dann veraschte vorsichtig auf der elektrischen Platte. Weiter glühte man die Probe in einem elektrischen Ofen bei der Temperatur 600°C ungefähr 45 Minuten lang. Der Tiegel wurde dann herausgenommen und erkältet, die Probe mit 1 ml des Wasserstoffperoxyds befeuchtet und auf weitere 30 Minuten in den Ofen gesetzt. Die Asche spülte man mit 27 ml $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, erwärmte bis zur völligen Auflösung auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten der Lösung füllte man die Kolbe bis zur Marke mit dest. Wasser. Aus der Lösung pipetierte man 5 ml zu der Messkolbe auf 25 ml und nach dem Zusatz von 1 ml $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ erwärmte 1 Stunde lang auf kochendem Wasserbade. Dann erkältete man die Lösung und setzte 3 ml des Reagents hinzu. Dieser wurde folgend vorbereitet: 20 g. Ammoniummolybdat löste man in 400 ml Wasser bei der Temperatur ca 50°C . In einem anderen Gefäß löste man 1 g. Ammoniumvanadat in 300 ml heißen Wassers. Die kalten Lösungen versetzte man zu der Messkolbe auf 1000 ml und füllte mit Wasser bis zur Marke.

Die reagierende Lösung füllte man mit Wasser bis zur Marke, schüttelte durch und erwärmte nochmals auf dem Wasserbade durch 10 Minuten. Nach dem Erkalten bis Zimmertemperatur hat man Extinktion fotokolorimetrisch bestimmt unter Benutzung von violettem Filter S-42 gegen Blindprobe.

Die Kurven für die beiden Methoden sind unter Benutzung derselben Stammlösung von KH_2PO_4 festgelegt worden.

Der Zusatz von Magnesiumacetat verursacht keine Störungen in der Bestimmung bis zur gegebenen Konzentration. Wichtig dagegen ist die genaue Aufstellung der Konzentration von Schwefelsäure, indem man bei der Konzentration über 0,2-n deutliches Verblassen

der Farbenintensität beobachtet.

In den gegebenen Bedingungen unterliegt ca 95-99% der konz. Phosphate der Hydrolyse auf dem kochenden Wasserbad während einer Stunde. Die Erwärmung auf dem Wasserbad durch weitere 10 Minuten sichert - neben Hydrolyse - die nötige Schnelligkeit des Farbenentstehens in der Lösung. Die gelbe Farbe der Komplexverbindung ist stabil, auch praktisch unbeschränkt stabil ist der Molybdeno-vanadat-Reagent.

Um die Schlussfolgerungen aus den Erfolgen besser auszunutzen hat man die statistische Analyse benutzt. Man hat dabei die arithmetischen Mittelwert, Standarddeviation, Präzision der Methode berechnet, man hat auch die zweifelhaften Werte berücksichtigt. Auf Grund der statistischen Analyse hat man die beiden Methoden beurteilt.

Die Resultate der Untersuchungen sind in den Anlagen von 1 bis 5 zusammengestellt.

Diskussion:

Die Uebersicht der Resultate der Untersuchungen weist eindeutig darauf hin, dass der absolute Wert des Analysenerfolges stets höher bei der Verbrennungsmethode liegt. Auf diese Weise wurde die anfängliche Hypothese bestätigt, dass bei der Verbrennung auch das in dem Fleischgewebe vorhandene Phosphor bestimmt wird.

Im Lichte der durchgeführten statistischen Analyse kann man die Reproduzierbarkeit der Erfolge und Präzision der Extraktionsmethode als vollkommen genügend betrachten. Sie entspricht vollständig den Forderungen der Industrielaboratorien, ist

schnell und unkompliziert.

Der Vergleich der beiden Methoden weist auf die höhere Präzision der Verbrennungsmethode hin. Es ist auf die analytische Technik zurückzuführen. Während nämlich bei der Verbrennung der Probe der Gehalt von Phosphor erfasst wird, entsteht immer bei der sogar am sorgfältigsten durchgeführten Extraktion die Gefahr der Unregelmäßigkeiten, insbesondere in den so schwer zerkleinbaren Produkten. Die längere Zeitperiode, die die Verbrennungsmethode fordert, hört auf die Rolle zu spielen bei den längeren (über 20) Probenserien, indem alle die Zeit in Anspruch nehmenden Tätigkeiten (Trocknen, Verbrennung, Glühen) gleichzeitig für sämtliche Proben ausgeführt werden.

Die Extraktionsmethode bedient sich mit weniger beständigen Reagenzien (Metalllösung), was etwas die Arbeitsweise erschwert. Auch die Neutralisierung der Probe mit 12%-iger Lösung von Ammoniak ist wegen schnellen Farbwechsel umständlich. Die Verfasser haben es durch 6%-ige Lösung ersetzt. Unter Zugrundelegung der obenerwähnten Umstände haben die Verfasser vorgeschlagen, die Extraktionsmethode für die Routineanalysen in der Kontrollarbeit einzuführen und die Verbrennungsmethode für die Schiedsanalysen vorzusehen, wobei natürlich das Phosphor aus dem Gewebe abgezogen werden muss.

Z u s a m m e n f a s s u n g:

In den durchgeführten Untersuchungen haben die Verfasser - anhand der statistischen Analyse - zwei analytische Methoden (Extraktions- und Verbrennungsmethode) der Phosphorbestimmung in den Fleischwaren verglichen. Als Prüfmaterial dienten die Konserven Pork Loin - Pullman 6 lbs mit zugesetzten Polyphosphaten.

Auf die am Anfang gestellten Fragen hat man folgende Antworten erhalten:

1. Die Präzision der durch den Institut für Fleischforschung in Polen ausgearbeiteten Extraktionsmethode der Phosphorbestimmung ist genügend.
2. Der statistische Vergleich beider Methoden weist auf höhere Präzision der Verbrennungsmethode hin. Diese Methode schlägt man daher für die Schiedsanalysen vor.
3. Geringe (ca 10%) Differenzen der absoluten Mittelwerte beider Methoden (die Verbrennungsmethode gibt stets höhere Werte) sind auf das Vorkommen des biologischen Phosphors zurückzuführen, welches bei der Verbrennung zusammen mit dem zugesetzten bestimmt wird. Das bestätigt die zunächst theoretische Überlegungen.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s :

1. Vorwärts - Sozialdemokratische Wochenzeitung (Politik, Wirtschaft, Kultur) - Nr 32, VIII - 1960.
2. Kutscher W. - Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 57, 140 (1961).
3. Schott - École Nationale Vétérinaire d'Alfort (Vat. Diss. Alfort - 1961).
4. F. Schönberg, E. Walz - Fleischwirtschaft - 11, 904 (1959).
5. Bowen W.J., Laki K. - Arch. of Biochemistry and Biophysics - 91, 173 (1960).
6. Gergely J., Mazuyawa K. (J. Biol. Chem. - 235, 3174 (1960)).
7. Tonomura Y., Morita F. - J. Res. Inst. Catalysis - Hokkaido Univ. 7, 126 (1959).
8. Fukazawa T., Hashimoto Y., Yasui T. - J. Food Sci. - 26, 550 (1961).
9. Mesle L., Bernhard C., Barraud C., Nowosielska K. - Materialien des VIII Kongresses der Fleischforscher - Moskau, 1962.
10. Swift C.F., Ellis R. - Food Technology, XI, 450 (1957).
11. B.R. Suri - Sao Paulo - Brasilien - Fleischwirtschaft 5, 403, (1961).
12. Pohja M.S., Aalto E., Niinivaara F.P. - Zeitschr. Leb. Unt. Forsch. 106, 441 (1957).
13. Willecke H., Nigmann G. - Mitteilungsblatt der G.D.Ch., Fachgruppe Lebensmittelchemie, 173 (1953), 74 (1954).
14. Potzsch H. - Mitteilungsblatt der G.D.Ch., Fachgruppe Lebensmittelchemie 107 (1954).
15. Wenker K., Deutsche Lebensmittel Rundschau 52, 134 (1956).
16. Cselkő M., Kermöndy L. - Fleischwirtschaft 5, 409 (1961).

17. Official Methods of AOAC - 1960.
18. H. Siedlecki - Gospodarka Mięsna 1, 7 (1964).
19. R. Frączak - Gospodarka Mięsna 2, 14 (1967).
20. W. Gettlich, M. Klepačka, St. Wasilewski - Roczniki Instytutu Przemysłu Mięsnego D. 1, 5 (1964).

A N L A G E 1

Analytische Data der Probe nr 1.

Extraktionsmethode			Verbrennungsmethode		
Bestimmung Ekstinktion Phosphor %			Bestimmung Ekstinktion Phosphor %		
(in P_2O_5)			(in P_2O_5)		
x_1	0,195	0,526	x_1	0,558	0,565
x_2	0,183	0,493	x_2	0,523	0,530
x_3	0,193	0,523	x_3	0,528	0,535
x_4	0,180	0,487	x_4	0,531	0,535
x_5	0,186	0,503	x_5	0,519	0,525
x_6	0,189	0,510	x_6	0,519	0,525
x_7	0,170	0,458	x_7	0,532	0,535
x_8	0,197	0,531	x_8	0,515	0,520
x_9	0,191	0,520	x_9	0,519	0,525
x_{10}	0,197	0,529	x_{10}	0,522	0,530

Der aritmetische Mittelwert $x_E = 0,509$

Varianz $s_E^2 = 0,000576$

Standardabweichung $s_E = 0,024$

Präzision der Methode 3 $s_E = 0,072$

Zweifelhafter Wert (Dixon Test): x_7

Ohne zweifelhafte Werte:

Standardabweichung $s'_E = 0,018$

Präzision der Methode 3 $s'_E = 0,054$

95% Erfolge liegt in den Grenzen:

$x_E \pm 3 s_E = 0,509 \pm 0,072$

Der aritmetische Mittelwert $x_V = 0,5325$

Varianz $s_V^2 = 0,000157$

Standardabweichung $s_V = 0,0126$

Präzision der Methode 3 $s_V = 0,0378$

Zweifelhafter Wert (Dixon Test): x_1

Ohne zweifelhafte Werte:

Standardabweichung $s'_V = 0,0047$

Präzision der Methode 3 $s'_V = 0,0141$

95% Erfolge liegt in den Grenzen:

$x_V \pm 3 s_V = 0,5325 \pm 0,0378$

ANLAGE 2

Analytische Data der Probe nr 2

Extraktionsmethode			Verbrennungsmethode		
Bestimmung Extinktion Phosphor %			Bestimmung Extinktion Phosphor %		
(in P_2O_5)			(in P_2O_5)		
x_1	0,189	0,510	x_1	0,519	0,525
x_2	0,167	0,453	x_2	0,519	0,525
x_3	0,160	0,433	x_3	0,543	0,550
x_4	0,183	0,493	x_4	0,500	0,505
x_5	0,169	0,460	x_5	0,508	0,515
x_6	0,153	0,410	x_6	0,507	0,515
x_7	0,148	0,400	x_7	0,499	0,505
x_8	0,158	0,427	x_8	0,517	0,520
x_9	0,151	0,409	x_9	0,500	0,505
x_{10}	0,150	0,408	x_{10}	0,508	0,515

Der arithmetische Mittelwert $\bar{x}_E = 0,4407$

Varianz $s_E^2 = 0,0001443$

Standardabweichung $s_E = 0,038$

Präzision der Methode 3 $s_E = 0,114$

Zweifelhafte Werte (Dixon Test): x_1, x_4

Ohne zweifelhafte Werte:

Standardabweichung $s'_E = 0,028$

Präzision der Methode 3 $s'_E = 0,084$

95% der Erfolge liegt in den Grenzen:

$\bar{x}_E \pm 3 s_E = 0,4407 \pm 0,114$

Der arithmetische Mittelwert $\bar{x}_V = 0,518$

Varianz $s_V^2 = 0,000184$

Standardabweichung $s_V = 0,0135$

Präzision der Methode 3 $s_V = 0,0135$

Zweifelhafte Werte (Dixon Test): x_3

Ohne zweifelhafte Werte:

Standardabweichung $s'_V = 0,009$

Präzision der Methode 3 $s'_V = 0,027$

95% der Erfolge liegt in den Grenzen:

$\bar{x}_V \pm 3 s_V = 0,518 \pm 0,0405$

Analytische Data der Probe nr 3

Extraktionsmethode			Verbrennungsmethode		
Bestimmung Ekstinktion Phosphor % (in P_2O_5)			Bestimmung Ekstinktion Phosphor % (in P_2O_5)		

x_1	0,160	0,433	x_1	0,557	0,565
x_2	0,180	0,487	x_2	0,572	0,590
x_3	0,185	0,500	x_3	0,543	0,550
x_4	0,178	0,485	x_4	0,578	0,595
<u>Bemerkung:</u> aus technischen Gründen musste man sich auf die 4 Proben begrenzen (weitere sind vernichtet worden). Die statistische Umrech- nung wird daher auf der Differenz der maximalen und minimalen Werte und entsprechenden Koeffizienten basiert.			x_5	0,545	0,555
			x_6	0,550	0,560
			x_7	0,547	0,555
			x_8	0,548	0,560
			x_9	0,540	0,560
			x_{10}	0,546	0,555

Der aritmetische Mittelwert

$$x_E = 0,476$$

Differenz zwischen max. und min.

$$\text{Wert } D_E = 0,067$$

Anzahl der Proben $n = 4$

Koeffizient K_r für $n = 4$: 0,49

$$\text{Standardabweichung } s_E = D_E \cdot K_r = 0,03283$$

$$\text{Varianz } s_E^2 = 0,001078$$

95% der Erfolge liegt in den Grenzen:

$$x_E \pm 3 s_E' = 0,476 \pm 0,09849$$

Der aritmetische Mittelwert

$$x_V = 0,5645$$

$$\text{Varianz } s_V^2 = 0,00022472$$

Zweifelhafte Werte: x_2, x_4

$$\text{Standardabweichung } s_V = 0,015$$

Präzision der Methode 3 $s_V = 0,045$

Ohne zweifelhafte Werte

$$\text{Standardabweichung } s_V' = 0,009$$

Präzision der Methode 3 $s_V' = 0,027$

95% der Erfolge liegt in den Grenzen:

$$x_V \pm 3 s_V = 0,5645 \pm 0,045$$

Analytische Data der Probe nr 4

Extraktionsmethode			Verbrennungsmethode		
Bestimmung Ekstinktion Phosphor %			Bestimmung Ekstinktion Phosphor %		
(in P_2O_5)			(in P_2O_5)		
x_1	0,170	0,460	x_1	0,475	0,477
x_2	0,165	0,447	x_2	0,469	0,473
x_3	0,159	0,430	x_3	0,478	0,480
x_4	0,265	0,447	x_4	0,490	0,494
x_5	0,159	0,430	x_5	0,489	0,481
x_6	0,153	0,415	x_6	0,478	0,480
			x_7	0,469	0,473
			x_8	0,478	0,480
			x_9	0,473	0,475
			x_{10}	0,476	0,477

Der arithmetische Mittelwert

$$\bar{x}_E = 0,438$$

Differenz zwischen max. und min.

$$\text{Wert: } D_E = 0,045$$

Anzahl der Proben $n = 6$

Koeffizient K_r für $n = 6$: 0,40

$$\text{Standardabweichung } s_E = D_E \cdot K_r = 0,018$$

95% der Erfolge liegt in den Grenzen:

$$\bar{x}_E \pm 3 s_E = 0,438 \pm 0,054$$

$$\text{Varianz } s_E^2 = 0,000324$$

Der arithmetische Mittelwert

$$\bar{x}_V = 0,479$$

$$\text{Varianz } s_V^2 = 0,000036$$

$$\text{Standardabweichung } s_V = 0,006$$

$$\text{Präzision der Methode } 3 s_V = 0,018$$

95% der Erfolge liegt in den Grenzen:

$$\bar{x}_V \pm 3 s_V = 0,479 \pm 0,018$$

Analytische Data der Probe nr 5

Ekstraktionsmethode			Verbrennungsmethode		
Bestimmung Ekstinktion Phosphor % (in P_2O_5)			Bestimmung Ekstinktion Phosphor % (in P_2O_5)		
x_1	0,170	0,460	x_1	0,517	0,522
x_2	0,171	0,463	x_2	0,501	0,506
x_3	0,168	0,455	x_3	0,490	0,494
x_4	0,165	0,447	x_4	0,492	0,496
x_5	0,170	0,460	x_5	0,495	0,500
x_6	0,159	0,430	x_6	0,507	0,510
			x_7	0,498	0,501

Der aritmetische Mittelwert

$$\bar{x}_E = 0,4525$$

Differenz zwischen max. und min.

Wert: $D_E = 0,033$

Anzahl der Proben $n = 6$ Koeffizient K_r für $n = 6$: 0,40Standardabweichung $s_E = D_E \cdot K_r = 0,0132$ Präzision der Methode 3 $s_E = 0,0396$

Varianz $s_E^2 = 0,0017424$

95% der Erfolge liegt in den Grenzen:

$$x_E \pm 3 s_E = 0,4525 \pm 0,0396$$

Der aritmetische Mittelwert

$$\bar{x}_V = 0,504$$

Varianz $s_V^2 = 0,000092$

Standardabweichung $s_V = 0,0096$ Präzision der Methode 3 $s_V = 0,0288$

95% der Erfolge liegt in den Grenzen:

$$\bar{x}_V \pm 3 s_V = 0,504 \pm 0,0288$$