Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 65 (1974)

Heft: 4

Artikel: Comparaison entre laboratoires de la méthode de Kjeldahl appliquée au dosage de l'azote total dans le lait

Autor: Bosset, J. / Steiger, G.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983702

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: 16.07.2025

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

Trav. chim. aliment. hyg. **65**, 470—475 (1974)

Comparaison entre laboratoires de la méthode de Kjeldahl appliquée au dosage de l'azote total dans le lait

J. Bosset et *G. Steiger*
Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld-Berne

Introduction

La méthode de Kjeldahl étant toujours employée comme référence pour déterminer la teneur totale en protéines du lait*, notamment lors de la calibration d'analyseurs automatiques, un essai comparatif de cette méthode a été organisé entre 9 laboratoires** de contrôle. Cet essai, effectué par les divers participants de façon volontaire, anonyme et gracieuse, sans caractère officiel, avait pour buts:

a) de permettre à chaque laboratoire de contrôler ses propres valeurs par rapport à celles des autres laboratoires,
b) de mettre en évidence une éventuelle influence des conditions de travail — qui peuvent être très différentes d'un laboratoire à l'autre comme le montre le tableau 1 — sur les résultats des analyses,
c) d'étudier la dispersion des résultats pour un même laboratoire d'une part, pour les divers laboratoires d'autre part, définissant ainsi le degré de fiabilité de la méthode,
d) d'évaluer le degré de subjectivité de l'analyste lors de l'interprétation des résultats, en fonction de ce qu'il croit savoir des échantillons.

Organisation et déroulement de l'essai

Trois litres de lait entier frais ont été soigneusement mélangés et répartis dans 30 flacons de polyéthylène. Bien que tous les échantillons fussent rigoureusement identiques, il furent envoyés à chaque participants sous trois désignations différentes (A, B et C), évitant ainsi tout conditionnement de l'analyste. Aux laits qui ne pouvaient être délivrés sur l'heure a été ajouté 0,1 % de $HgCl_2$ comme agent de conservation. Un formulaire standardisé était joint à chaque envoi pour y consigner les conditions opératoires exactes ainsi que les résultats des analyses.

* g % N · 6,38.

** un dixième laboratoire a participé à cet essai, mais en recourant à un analyseur automatique en flux continu — du type Kjeldahl également — dans lequel le dosage final est effectué par colorimétrie et non par titrage.

Résultats du test comparatif

Les principales conditions expérimentales et les résultats reçus sont regroupés en un tableau synoptique, dans lequel chaque ligne correspond à un laboratoire (cf. Tableau 1). Les résultats sont ordonnés arbitrairement de haut en bas, par valeurs moyennes croissantes. Par contre, ceux donnés par chaque laboratoire pour les prétendus «divers» échantillons A, B et C, à double ou à triple selon l'appréciation de chaque participant, sont reproduits tels quels, sans réarrangement aucun.

Ces résultats sont encore reportés graphiquement sous la forme d'un histogramme (cf. fig. 1). La partie supérieure (a) de cette figure indique pour chaque laboratoire la répartition des valeurs d'analyse de chaque «échantillon» (A, B et C) séparément. La partie inférieure (b) indique pour l'ensemble des laboratoires la répartition de toutes les mesures (A, B et C ne sont plus distincts). Tous les résultats d'un même laboratoire sont alors représentés par le même symbole (triangle, losange, etc.).

Discussion des résultats et conclusions

Le tableau 1 donne les paramètres statistiques classiques (valeur moyenne, déviation standard et domaine de confiance) dont la signification est néanmoins

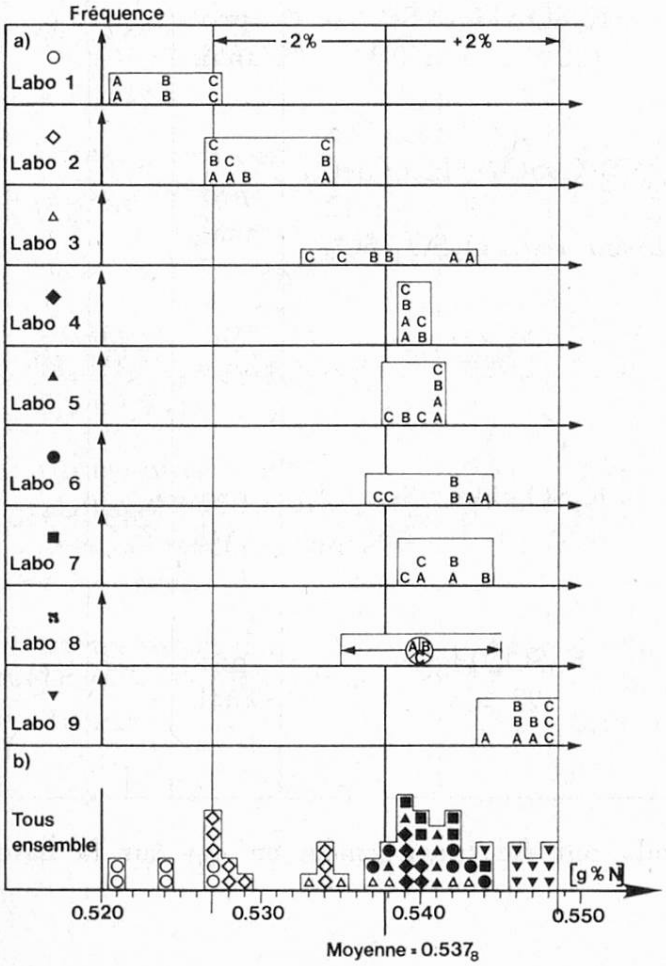

Figure 1. Répartition des valeurs obtenues pour A, B, C:
a) par laboratoire
b) pour l'ensemble des laboratoires

Tableau 1. Conditions de travail et

laboratoire	pesée (g)*	H_2SO_4			catalyseur			minéralisation	
		ml	concentration	pureté	g	composition	pureté	durée (min.)	temp. (°C)
1	?	10	98 %	pro anal.	2	$Na_2SO_4/CuSO_4 \cdot 5H_2O/Se$ 500 : 8 : 8	pro anal.	200	~360
2	5	10	95—97 %	pro anal.	2	$K_2SO_4/HgO/Se$ 100 : 3 : 0,3	pro anal.	180	éb.
3	10	20	98 %	pro anal.	11	$K_2SO_4/CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 10 : 1	Ph. H. VI	180	éb.
4	5	10	95 % d = 1,84	Ph. H. VI	2	$Na_2SO_4/CuSO_4 \cdot 5H_2O/Se$ 500 : 8 : 8	puriss.	120	325
5	5	10	98—99 %	pro anal.	2	$K_2SO_4/HgO/Se$ 100 : 3 : 0,3	pro anal.	480	éb.
6	0,2	1	7 % SO_3	purum	0,08	$K_2SO_4/CuSO_4 \cdot 5H_2O/SeO_2$ 5 : 15 : 12 dissous dans H_2SO_4/SO_3	pro anal.	75	~360
7	20	30	95—97 %	pro anal.	0,1	Se	⩾ 99,5 %	720	éb.
8	2	10	95 %	Ph. H. VI	1	$K_2SO_4/HgO/Se$ 100 : 3 : 0,3	pro anal.	240	~330
9	1	5	95—97 %	pro anal.	3	K_2SO_4/HgO 97 : 3	pro anal.	90	~340

* Pour le calcul, les prises mesurées en «ml» ont été transformées en «g» sur la base d'une densité mesurée $d \frac{22\,°C}{4\,°C} = 1{,}032$.

résultats des différents laboratoires

dosage de NH_4^+	échantillon A	échantillon B	échantillon C	moyenne	déviation standard	limite de confiance : P = 95 %	
						absolu	relatif
par HCl 0,1-n/Tashiro	0,521 0,521	0,524 0,524	0,527 0,527	$0{,}524_0$	$0{,}002_6$	$0{,}006_7$	1,27 %
titrage en retour de HCl 0,1-n par NaOH 0,1-n/Tashiro	0,527 0,528 0,534	0,527 0,529 0,534	0,527 0,528 0,534	$0{,}529_7$	$0{,}003_4$	$0{,}007_8$	1,48 %
titrage en retour de HCl 0,1-n par NaOH 0,1-n/Rouge Congo	0,542 0,543	0,537 0,538	0,533 0,535	$0{,}538_0$	$0{,}003_8$	$0{,}009_8$	1,82 %
titrage direct dans H_3BO_3 par HCl 0,1-n/ Tashiro	0,539 0,539	0,539 0,540	0,539 0,540	$0{,}539_3$	$0{,}000_5$	$0{,}001_3$	0,24 %
titrage direct dans H_3BO_3 par H_2SO_4 0,1-n/ indicateur mélangé à 2 virages	0,541 0,541	0,539 0,541	0,538 0,540 0,541	$0{,}540_1$	$0{,}001_7$	$0{,}004_2$	0,77 %
titrage direct dans H_3BO_3 2 % par HCl 0,01-n / indicateur mélangé à 2 virages	0,543 0,544	0,542 0,542	0,537 0,538	$0{,}541_0$	$0{,}002_8$	$0{,}007_2$	1,33 %
titrage en retour de H_2SO_4 0,1-n par NaOH 0,1-n / Tashiro	0,540 0,542	0,542 0,544	0,539 0,540	$0{,}541_1$	$0{,}002_2$	$0{,}005_6$	1,04 %
titrage direct dans H_3BO_3 2 % par HCl 0,1-n avec indicateur mélangé à 2 virages	0,54 0,54	0,54 0,54	0,54 0,55	$0{,}541_6$	$0{,}004_1$	$0{,}010_5$	1,95 %
titrage direct dans H_3BO_3 par HCl 0,05-n/ Zuazaga	0,544 0,546 0,547	0,546 0,546 0,547	0,548 0,548 0,548	$0{,}546_6$	$0{,}001_7$	$0{,}003_9$	0,72 %

assez restreinte vu le nombre N limité des analyses ($6 \leqslant N \leqslant 9$). La représentation graphique adoptée permet par contre d'apprécier rapidement la qualité des résultats d'analyse en fonction des 3 critères suivants:

a) *la précision:* les résultats doivent être suffisamment reproductibles ($\leqslant \pm 1$ % de leur moyenne propre). Le laboratoire 3 accuse, par exemple, une forte dispersion.
b) *l'exactitude:* la moyenne arithmétique de chaque laboratoire doit coïncider avec la moyenne générale. Les deux premiers laboratoires présentent par exemple une nette erreur systématique.
c) *l'objectivité:* la concordance des analyses à double ou à triple ne devrait pas être meilleure que la concordance entre A, B et C. Les valeurs des laboratoires 1 et 3, éventuellement 6, sont assez subjectives.

L'examen général de l'ensemble des résultats (cf. fig. 1-b) montre que la «courbe» des fréquences n'est pas gaussienne. Elle présente bien un maximum au voisinage de la teneur moyenne générale en N (0,538 g %), mais son allure est nettement asymétrique, ce qui semblerait indiquer — même en omettant les deux premiers laboratoires — que des opérateurs et/ou des conditions de travail très différents (concentration des réactifs, catalyseur, temps et température de digestion, etc.), ont une certaine influence sur les résultats. Les différences qui en résultent sont néanmoins suffisamment faibles pour qu'on puisse les négliger en pratique. On peut donc en conclure que la méthode dite de Kjeldahl est suffisamment fiable, puisque tous les résultats obtenus, à l'exception de ceux du premier laboratoire, se situent à ± 1 % de la moyenne de chaque laboratoire et à ± 2 % de la moyenne générale (voir fig. 1).

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer ici leur gratitude aux divers laboratoires qui ont participé à cet essai, à savoir ceux du Service de transfusion de la Croix Rouge Suisse (Berne, Dr *Kistler*), des maisons Wander AG (Berne, *M. Egli*) et Nestlé (Vevey, Dr. *Bohren),* de la Verbandsmolkerei Bern *(M. Stettler),* du Service fédéral d'hygiène publique (Berne, *Dr Miserez*) et aux laboratoires cantonaux de Lausanne (Dr *Ramuz* et Dr *Rochat*), de Brunnen (Dr *Siegwart*), de Berne (Dr *Müller*) et de Zurich (Dr *Romann*).

Résumé

Utilisé très souvent comme méthode de référence pour le dosage des protéines du lait, la méthode de dosage de l'azote selon Kjeldahl a fait l'objet d'une étude comparative entre divers laboratoires de contrôle. Un examen de la répartition des résultats permet d'estimer la fiabilité de la méthode (reproductibilité, précision, objectivité) ainsi que l'importance des conditions de travail particulières à chaque laboratoire.

Zusammenfassung

Die Anwendung der Stickstoffbestimmungsmethode nach Kjeldahl, welche sehr oft als Referenzmethode für die Proteinbestimmung in Milch gebraucht wird, wurde in einem Ringversuch in verschiedenen Laboratorien getestet.

Die Ueberprüfung der Verteilung der Resultate gibt Aufschluß über die Sicherheit der Methode (Reproduzierbarkeit und Präzision), die Bedeutung der Arbeitsbedingungen in den einzelnen Laboratorien und die subjektive Beeinflussung der Ergebnisse.

Summary

The Kjeldahl method of nitrogen determination, which is often used as a reference for the measurement of protein in milk, was the object of a comparative study between different laboratories. An examination of the repartition of the results allowed an estimation of the trustworthiness of the method (reproductibility, precision, objectivity) as well as of the importance of the particular working conditions in each laboratory.

J. Bosset
G. Steiger
Station féderale de
recherches laitières
CH-3097 Liebefeld-Berne