

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

Autor(en): **Bosset, J. / Steiger, G.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **65 (1974)**

Heft 4

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983702>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

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 HgCl₂ 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

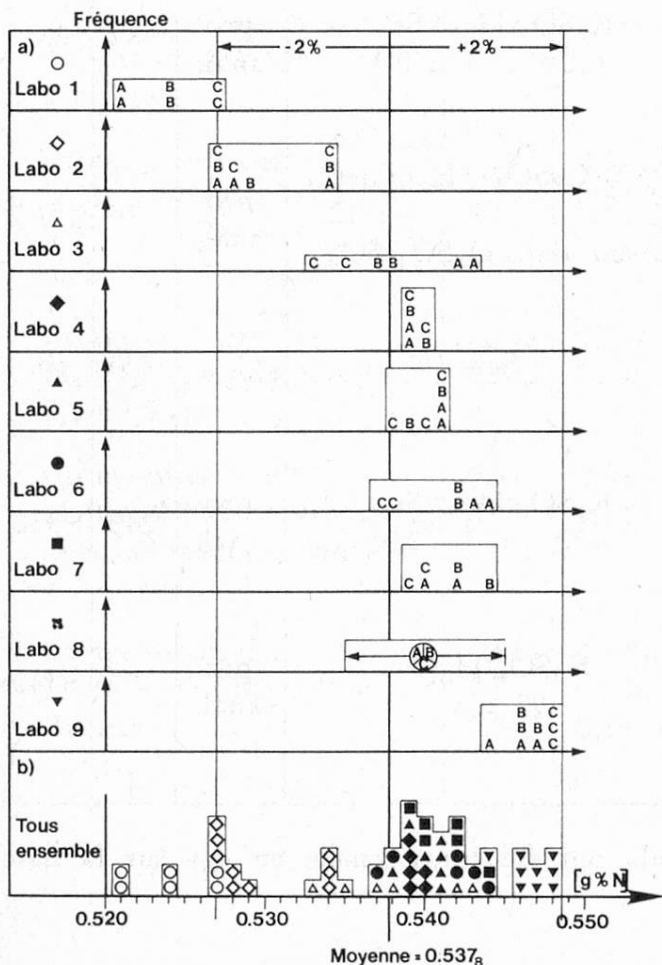


Figure 1. Répartition des valeurs obtenues pour A, B, C:
a) par laboratoire
b) pour l'ensemble des laboratoires

Tableau 1. Conditions de travail et

laboratoire	pesée (g) *	H ₂ SO ₄			catalyseur			minéralisation	
		ml	concentration	pureté	g	composition	pureté	durée (min.)	temp. (°C)
1	?	10	98 %	pro anal.	2	Na ₂ SO ₄ /CuSO ₄ · 5H ₂ O/Se 500 : 8 : 8	pro anal.	200	~360
2	5	10	95— 97 %	pro anal.	2	K ₂ SO ₄ /HgO/Se 100 : 3 : 0,3	pro anal.	180	éb.
3	10	20	98 %	pro anal.	11	K ₂ SO ₄ /CuSO ₄ · 5H ₂ O 10 : 1	Ph. H. VI	180	éb.
4	5	10	95 % d = 1,84	Ph. H. VI	2	Na ₂ SO ₄ /CuSO ₄ · 5H ₂ O/Se 500 : 8 : 8	puriss.	120	325
5	5	10	98— 99 %	pro anal.	2	K ₂ SO ₄ /HgO/Se 100 : 3 : 0,3	pro anal.	480	éb.
6	0,2	1	7 % SO ₃	purum	0,08	K ₂ SO ₄ /CuSO ₄ · 5H ₂ O/SeO ₂ 5 : 15 : 12 dissous dans H ₂ SO 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 ₂ SO ₄ /HgO/Se 100 : 3 : 0,3	pro anal.	240	~330
9	1	5	95— 97 %	pro anal.	3	K ₂ SO 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 $\frac{22^{\circ}\text{C}}{4^{\circ}\text{C}} = 1,032$.

résultats des différents laboratoires

dosage de NH ₄ ⁺	échantillon A	échantillon B	échantillon C	moyenne	déviati on 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 ₃ BO 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 ₃ BO ₃ par H ₂ SO 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 ₃ BO 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 ₂ SO 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 ₃ BO 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 ₃ BO 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 ($6 \leq N \leq 9$). 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 ($\leq \pm 1\%$ 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 $\pm 1\%$ de la moyenne de chaque laboratoire et à $\pm 2\%$ 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 fédérale de
recherches laitières
CH-3097 Liebefeld-Berne