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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 72 (1981)

Heft: 2

Artikel: Störungen bei der Wasserbestimmung nach Karl Fischer = Artefacts encountered in determining water content by means of the Karl Fischer method

Autor: Zürcher, K. / Hadorn, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984612

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: 15.07.2025

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

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 72, 177–182 (1981)
Eingegangen 10. Dezember 1980. Angenommen 15. Januar 1981

Störungen bei der Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Artefacts Encountered in Determining Water Content by means of the Karl Fischer Method

K. Zürcher und *H. Hadorn*
Zentrallaboratorium Coop Schweiz, Basel

Einleitung

Vor zwei Jahren haben wir über systematische Versuche nach den verschiedenen in der Literatur vorgeschlagenen Varianten der Karl-Fischer-Methode (KF) zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln berichtet (1, 2).

Inzwischen haben wir die KF-Methode an zahlreichen Lebensmitteln ausprobiert. Bei einigen Produkten ergaben sich Störungen.

Fettreiche Lebensmittel

Bei fettreichen Lebensmitteln wie Butter, Käse und Mayonnaise verläuft die Titration nach KF in Methanol als Lösungsmittel nur langsam und unvollständig, weil das Wasser zum Teil mit Fett umhüllt oder emulgiert ist. Gut bewährt hat sich eine Mischung von Methanol und Chloroform im Verhältnis 1+1, in welcher das Fett löslich ist. Die Titration erfolgt rasch und vollständig, die Resultate sind gut reproduzierbar. Auf die Wiedergabe der Versuche kann verzichtet werden.

Auch bei Gewürzen, beispielsweise bei Gewürznelken, muß statt Methanol eine Mischung von Methanol und Chloroform benützt werden, weil sonst die Elektroden verkleben und die Endpunktanzeige gestört wird.

Zuckerreiche Lebensmittel

Hier treten gelegentlich Störungen auf, weil sich während der Analyse verschiedene Zuckerarten unter Wasserabspaltung zersetzen können. Diese Zersetzung wird durch Wasserstoffionen (Fruchtsäuren) katalysiert. Um bei zuckerreichen Lebensmitteln wie Trockenfrüchten die Säure zu binden, haben wir Diäthylamin zugesetzt.

Verhalten verschiedener Lösungsmittel im Titriergefäß

Es zeigte sich, daß einzelne Lösungsmittelgemische, besonders bei Zusatz von größeren Mengen Diäthylamin, nicht ganz problemlos sind, weil bereits im Blindversuch merkliche Mengen Wasser vorgetäuscht werden.

Bei unseren Modellversuchen sind wir wie folgt vorgegangen:

Je 30 ml des Lösungsmittels wurden in das Titriergefäß gebracht und zunächst während 15 Minuten kalt titriert. Der Bürettenstand blieb konstant, der Verbrauch an KF-Reagenz entsprach dem im Lösungsmittel enthaltenen Wasser. Nach 15 Minuten wurde der Warmwasserkreislauf eingeschaltet und das doppelwandige Titriergefäß aufgeheizt, bis das Lösungsmittel zu sieden begann (Chloroform-Methanol 57 °C; Methanol 65 °C). Die Titration in der Wärme wurde während längerer Zeit verfolgt. Die Resultate sind in der Abbildung 1 dargestellt und können wie folgt zusammengefaßt werden:

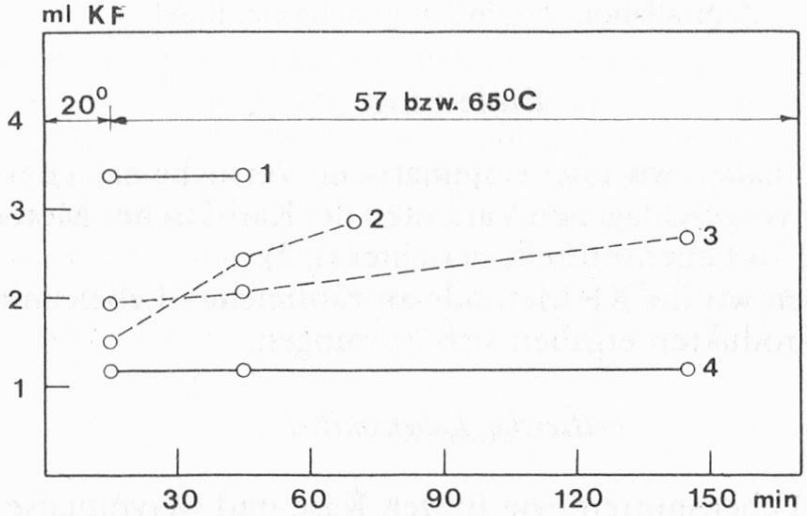

Abb. 1. Blindversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln
1 = 30 ml Methanol + Chloroform 1+1
2 = 30 ml Methanol + 1 ml Diäthylamin
3 = 30 ml Methanol + Chloroform + 1 ml Diäthylamin
4 = 30 ml Methanol

Keine Nebenreaktion (kein Verbrauch an KF-Reagenz) bei Zimmertemperatur und beim Siedpunkt: Methanol + Chloroform (Kurve 1) und Methanol (Kurve 4).

Ein stetig geringer Verbrauch in der Wärme feststellbar: 30 ml Methanol-Chloroform-Mischung mit 1 ml Diäthylamin (Kurve 3). Verbrauch ca. 0,006 ml KF/min entspricht ca. 0,03 mg H_2O/min.

Ein erheblicher Verbrauch in der Wärme ist zu beobachten mit 30 ml Methanol + 1 ml Diäthylamin (Kurve 2). Verbrauch ca. 0,03 ml KF/min entspricht ca. 1,4 mg H_2O/min.

Der Zusatz von größeren Mengen Diäthylamin ins Titriergefäß erwies sich somit als schädlich. Diäthylamin reagiert anscheinend in der Wärme mit dem KF-Reagenz.

Blindversuch zur Hochfrequenz-Zerkleinerung

Bei der Hochfrequenz-Zerkleinerung von Trockenfrüchten kann unter dem Einfluß der hohen Energie des Mixers und der Fruchtsäuren aus Fructose Wasser

abgespalten werden. Ein Zusatz von Diäthylamin vor dem Homogenisieren (3 ml auf 150 ml Lösungsmittel) erwies sich als günstig, weil dadurch Wasserstoffionen gebunden werden (siehe Tabelle 1, Versuche 1—3).

Tabelle 1. Versuche an Dampfäpfeln. KF-Wasserbestimmung nach Hochfrequenz-Zerkleinerung unter verschiedenen Bedingungen

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen der Hochfrequenzzerkleinerung	End-Temp. °C	% Wasser	
1	150 ml Methanol ohne Kühlung	46	30,75	30,79
2	150 ml Methanol + 3 ml Diäthylamin ohne Kühlung	45	28,46	28,51
3	wie Versuch 2	44	28,49	28,52
4	150 ml Methanol + 3 ml Diäthylamin Kühlung mit Wasser	33	27,52	27,45
5	150 ml Methanol + 3 ml Diäthylamin Kühlung mit Eiswasser	25	27,19	27,21

In einem Modellversuch mit reinen Lösungsmitteln mußte geprüft werden, ob diese geringe Menge Diäthylamin bei der anschließenden Karl-Fischer-Titration kein Wasser vortäuscht. Analog den Bedingungen bei der Hochfrequenz-Zerkleinerung, aber ohne Substanzeinwaage wurde folgender Blindversuch angesetzt: 150 ml Methanol + 3 ml Diäthylamin wurden in einen Erlenmeyer mit Schliffstopfen gegeben und gut umgeschwenkt. Von dieser Mischung wurden mittels Pipette 10 ml entnommen und ins KF-Titriergefäß in austitrierte Methanol-Chloroform-Mischung gegeben. Anschließend wurde zunächst in der Kälte titriert. Nach 6 Minuten war der Endpunkt erreicht (Blindwert, entspricht dem Wassergehalt des Lösungsmittels). Der Bürettenstand blieb während 60 Minuten konstant. Anschließend wurde der Umlaufthermostat eingeschaltet und in der Wärme weiter titriert. Der Bürettenstand blieb während einer weiteren Stunde unverändert. Geringe Mengen Diäthylamin, wie sie bei der Hochfrequenz-Zerkleinerung zum Binden der Wasserstoffionen zugesetzt werden, stören bei der KF-Titration weder in der Kälte noch in der Wärme.

Verhalten verschiedener Zuckerarten bei kalter und warmer Titration

Um den Wasseraustritt aus pulverförmigen Lebensmitteln zu beschleunigen, haben wir vorgeschlagen, die Titration in der Wärme beim Siedepunkt des Methanols oder der Methanol-Chloroform-Mischung durchzuführen. Bei Stärke sowie bei Mehlen erhielten wir auf diese Weise richtige Resultate. Bei zuckerhaltigen Lebensmitteln, welche noch Fruchtsäure enthalten, wie Konfitüre, Trockenfrüchte und Honig, ergaben sich Störungen. Der Zucker zersetzt sich unter Wasserabspal-

tung, die Wassergehalte fallen viel zu hoch aus und der Titrationsendpunkt läßt sich nicht sauber feststellen. Wir versuchten, durch einen Zusatz von Diäthylamin die Wasserstoffionen zu binden und die Zersetzung des Zuckers zu verhindern. Bei der Titration in der Wärme erfolgt trotzdem Zersetzung von Fructose und Glucose, wie die nachstehenden Modellversuche zeigen.

Modellversuche mit reinen Zuckern

Um das Verhalten von Glucose, Fructose und Saccharose bei der KF-Titration zu untersuchen, haben wir in 40 ml austitriertes Methanol oder in 40 ml Methanol + 1 ml Diäthylamin jeweils 0,5—1 g der reinen Zuckerart zugegeben. Während einer Stunde wurde bei Zimmertemperatur titriert. Dabei wurden nur Spuren von Feuchtigkeit erfaßt, der Bürettenstand blieb während einer Stunde konstant. Anschließend wurde mittels eines Umwälzthermostaten das doppelwandige Titriergefäß auf 65—70 °C aufgeheizt. Nun erfolgte die Zersetzung des Zuckers. Die Resultate sind in der Abbildung 2 — in Prozent Wasser bezogen auf die Zuckerart berechnet — wiedergegeben. Fructose wird in der Wärme zersetzt und spaltet beträchtliche Mengen Wasser ab. 1 Stunde nach dem Einschalten der Heizung waren bereits 2,5% Wasser abgespalten. Glucose zersetzt sich viel langsamer, Saccharose ist praktisch beständig.

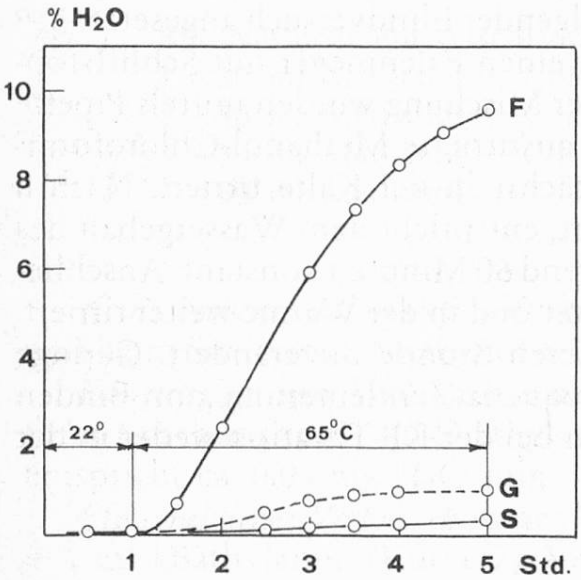

Abb. 2. Verhalten verschiedener Zukkerarten bei der KF-Titration in Methanol 1 Stunde bei 22 °C titriert, anschließend bei 65 °C
F = Fructose
G = Glucose
S = Saccharose

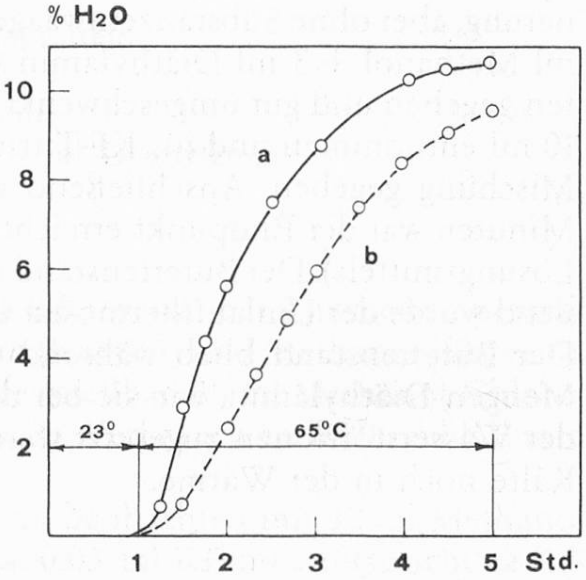

Abb. 3. Verhalten von Fructose bei der KF-Titration in Methanol mit und ohne Zusatz von Diäthylamin
a = 1 g Fructose in 50 ml Methanol
b = 1 g Fructose in 50 ml Methanol + 1 ml Diäthylamin

Die Abbildung 3 zeigt die Titrationskurven von Fructose mit und ohne Zusatz von Diäthylamin. Bei Zimmertemperatur erfolgte während der ersten Stunde keine Reaktion, der Bürettenstand blieb wiederum konstant. In der Wärme erfolgt auch ohne Anwesenheit von Säuren Wasserabspaltung. Durch den Zusatz von Diäthylamin wird die Zersetzung der Fructose nur wenig gehemmt. Aus diesen Versuchen folgt, daß zuckerhaltige Lebensmittel nicht in der Wärme titriert werden dürfen, weil durch Zersetzung von Fructose und Glucose viel zu hohe Wassergehalte vorgetäuscht werden.

Probleme bei der Hochfrequenz-Zerkleinerung

Die Hochfrequenz-Zerkleinerung wurde von uns vor allem für Trockenfrüchte wie Pflaumen, Dampfäpfel, Pfirsiche und Sultaninen empfohlen. Alle diese Produkte enthalten beträchtliche Mengen Fructose und Fruchtsäuren.

Bei der Hochfrequenz-Zerkleinerung mit Polytron-Mixer erwärmt sich das Lösungsmittel-Substanz-Gemisch, da die gesamte mechanische Energie des Mixers im geschlossenen Erlenmeyer in Wärme umgewandelt wird. Dabei wird bereits Zucker ersetzt.

Wir haben einige systematische Versuche mit Dampfäpfeln durchgeführt. Um ein gutes Durchschnittsmuster zu erhalten, wurde die Probe durch einen Fleischwolf getrieben und die zerkleinerte Paste gut verschlossen aufbewahrt.

Das Untersuchungsmaterial reagierte sauer (pH = 3,6). Der Gehalt an titrierbarer Säure betrug 33,3 mval/100 g oder 2,2% Säure, berechnet als Apfelsäure.

Von der homogenisierten Durchschnittsprobe wurden je ca. 3 g pro Bestimmung genau abgewogen, in Methanol mit oder ohne Zusatz von Diäthylamin mittels Polytron-Mixer unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit während 2 Minuten intensiv zerkleinert. Von der erhaltenen Suspension wurden 5—6 g im KF-Titrierautomaten titriert. In der Tabelle 1 sind die Versuchsbedingungen und die gefundenen Wassergehalte aufgeführt. Ohne Kühlung steigt während der Hochfrequenz-Zerkleinerung die Temperatur innert 2 min auf 45—46 °C, die Wassergehalte fallen zu hoch aus, weil sich Zucker zersetzt. Durch Zusatz von Diäthylamin wird die Zersetzung etwas vermindert (Versuche 2 und 3) analog wie in den Modellversuchen mit reiner Fructose. Durch Kühlung mit Wasser wird die Zersetzung weiter vermindert. Noch etwas niedrigere und vermutlich richtige Resultate erhält man, wenn der Erlenmeyer mit Eiswasser gekühlt wird, so daß die Temperatur der Suspension nicht wesentlich über die Raumtemperatur ansteigt (Versuch 5).

Aus den Versuchen folgt, daß bei sauren Produkten die Wasserstoffionen mit Diäthylamin abzufangen sind und die Hochfrequenz-Zerkleinerung möglichst ohne Temperaturerhöhung unter Kühlung des Erlenmeyers mit Wasser oder Eiswasser zu erfolgen hat. Zuerst ist nur mit niedriger Tourenzahl zu mixen, damit unnötige Erwärmung vermieden wird. Die Titration des Wassers im KF-Titrierautomaten darf bei zuckerreichen Produkten nur bei Zimmertemperatur durchgeführt werden.

Zusammenfassung

Es wird über die Fehlermöglichkeiten bei der Wasserbestimmung nach Karl Fischer berichtet. Bei fettreichen Lebensmitteln muß als Lösungsmittel eine Mischung von Methanol und Chloroform 1+1, in welcher das Fett gut löslich ist, verwendet werden.

In zuckerhaltigen Lebensmitteln können bei der KF-Bestimmung zu hohe Wassergehalte vorgetäuscht werden, weil sich in der Wärme Zuckerarten unter Wasserabspaltung zersetzen.

In Modellversuchen wurde das Verhalten verschiedener Lösungsmittel und Zuckerarten bei der KF-Titration studiert. Bei zuckerreichen Lebensmitteln werden richtige Werte erhalten, wenn die Temperatur bei der Hochfrequenz-Zerkleinerung und bei der Titration nicht über 25 °C ansteigt.

Résumé

La possibilité d'erreurs dans le dosage de l'eau selon Karl Fischer est discutée. Pour les aliments riches en graisses, on doit utiliser comme solvant un mélange à parts égales de méthanol et chloroforme qui dissout facilement les graisses.

Pour les aliments riches en sucres on obtient des teneurs en eau trop élevées par la méthode selon Karl Fischer, car par la chaleur, certaines sortes de sucres se décomposent avec formation d'eau.

Avec des solutions modèles, on a étudié le comportement de divers solvants et variétés de sucres dans le dosage selon Karl Fischer. On obtient des résultats exacts pour les aliments riches en sucres, si la température pendant le broyage haute-fréquence et le dosage n'excède pas 25 °C.

Summary

Artefacts encountered in determining the water content by means of the Karl Fischer method are discussed. For fat-containing samples, the solvent methanol-chloroform (1:1) must be used. For sugar-containing materials, the temperature of the Karl Fischer titration may provoke higher water contents due to the partial decomposition of sugars, which is itself generating water molecules.

Model assays are described for determining the role played by various solvents and various sugars in this artefact. For sugar-containing foodstuffs, satisfactory results are obtained if the temperature during the analytical process (particularly during the high-frequency comminution and during the titration) never goes beyond the limit of 25 °C.

Literatur

1. *Zürcher, K.* und *Hadorn H.:* Wasserebestimmung in Lebensmitteln nach der Methode von Karl Fischer. Deut. Lebensm. Rundschau **74**, 249–259; 287–296 (1978).
2. *Zürcher, K.* und *Hadorn, H.:* Arbeitsvorschriften zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach der Methode von Karl Fischer. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **70**, 485–496 (1979).

K. Zürcher
Dr. H. Hadorn
Zentrallaboratorium der Coop Schweiz
Thiersteineralleee 12
CH-4002 Basel