

Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode. Teil I, Vergleich von 4 käuflichen Titrationslösungen = Determination of the water content in milk and milk products by Karl Fischer titration. Part I, Compariso...

Autor(en): **Rüegg, M. / Moor, Ursula**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **77 (1986)**

Heft 1

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983377>

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.

Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode

I. Vergleich von 4 käuflichen Titrationslösungen

Determination of the Water Content in Milk and Milk Products by Karl Fischer Titration

I. Comparison of 4 Commercially Available Reagents

M. Rüegg und Ursula Moor

Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld

Einleitung

Der Wassergehalt von Milchprodukten ist eine wichtige Produktspezifikation und muss deshalb reproduzierbar, genau und unter Umständen auch rasch bestimmt werden können. In milchwirtschaftlichen Laboratorien wird der Wassergehalt noch weitgehend durch eine gravimetrische Bestimmung der Trockenmasse nach Erhitzung des Produktes auf eine Temperatur von meist 102 ± 2 °C ermittelt. Diese Trockenschrankmethode ist zum Teil problematisch, zeitraubend und kann kaum automatisiert werden. Als Alternative bietet sich unter anderem die Karl-Fischer-Titration an, die für die verschiedensten Lebensmittel eingesetzt werden kann (1,2). Im milchwirtschaftlichen Bereich hat die Karl-Fischer-Methode bisher nur für die Wasserbestimmung in Butterfett Eingang in internationale Standards gefunden (3). Mit der in den letzten Jahren erfolgten Entwicklung sowohl auf dem Gerätesektor als auch bei den Reagenzien wird die Frage wieder aktueller, ob die Karl-Fischer-Titration vermehrt im milchwirtschaftlichen Laboratorium eingesetzt werden sollte. Es wurden deshalb vergleichende Untersuchungen durchgeführt und verschiedene neuere Lösungs- und Titriermittel geprüft. Im vorliegenden Bericht werden die Resultate eines Vergleichs von vier verschiedenartigen, handelsüblichen Karl-Fischer-Reagenzien für die Wasserbestimmung in Milchpulver, Rahm und eingesottener Butter mitgeteilt. Dabei stand die Frage im Vordergrund, ob mit pyridinhaltigen und pyridinfreien Reagenzien sowie mit Ein- und Zweikomponenten-Reagenzien gleiche Resultate erhalten werden. In den nachfolgenden Arbeiten werden konventionelle Trockenschrankmethoden mit der Wasserbestimmung nach Karl Fischer für verschiedene Milchprodukte verglichen.

Methodisches

Apparatur

Sämtliche Titrationsen wurden mit dem Karl-Fischer-Titrator Mettler DL18 durchgeführt (Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee). Die Probengewichte wurden mit der direkt angeschlossenen Waage vom Typ Mettler AE 163 erfasst. Es standen vier 10-ml-Wechselbüretten (DV 410) zur Verfügung, die während der gesamten Versuchsdauer über die Schlauchverbindungen und die speziellen Anschlussstücke mit den Originalvorratsflaschen der Titriermittel verbunden blieben.

Die Kalibrierung erfolgte mit bidestilliertem Wasser, das in Portionen von 20–30 mg mit Hilfe einer 1-ml-Glasspritze zugegeben wurde (Gastight Nr. 1001, Hamilton, CH-7402 Bonaduz). Die Kalibrierfaktoren wurden aus mindestens fünf Bestimmungen berechnet.

Die Drift-Korrektur für den Titriermittelverbrauch im geschlossenen System betrug $6 \mu\text{l H}_2\text{O}/\text{min}$. Für die pyridinfreien Reagenzien betrug die Abschaltverzögerung 15 s und die Titrationszeiten ca. 1 min. Für das pyridinhaltige Reagenz betragen die entsprechenden Zeiten 30 s und ca. 5 min. Der Regler des Magnetrührers wurde auf die Position 4 gestellt.

Karl-Fischer-Lösungen

Es wurden zwei Ein- und zwei Zweikomponenten-Reagenzien verwendet:

1. Karl-Fischer-Lösung mit Pyridin, Merck Nr. 9248
2. Hydranal-Composite 5, Riedel de Haen Nr. 34 805
3. Karl-Fischer-Lösung, Merck Nr. 9241 (Lösungsmittel)
Karl-Fischer-Lösung, Merck Nr. 9243 (Titriermittel)
4. Hydranal-Solvent, Riedel de Haen Nr. 34 800
Hydranal-Titrant 5, Riedel de Haen Nr. 34 801

Die Reagenzien 2 bis 4 enthalten kein Pyridin. Im folgenden werden die Lösungen entsprechend der Liste mit Reagenz 1 bis Reagenz 4 bezeichnet.

Probenvorbereitung

Magermilchpulver (High-heat Qualität mit 1,35 mg/g undenaturiertem Molkenprotein)

Die Aufbereitung erfolgte weitgehend nach der von *Zürcher* und *Hadorn* (1,4) beschriebenen Hochfrequenz-Zerkleinerungsmethode. 50 g Pulver wurden in 500 ml Methanol mit Hilfe eines Laborhomogenisators fein dispergiert (Ultra Turrax,

Typ TP 18/10, Janke und Kunkel KG, D-7813 Staufen). Die Suspension wurde während der Versuchsdauer auf einem Magnetrührer gerührt. Über eine Vorrichtung zur Probeentnahme wurden mit Hilfe einer Plastikspritze nach Bedarf Portionen von ca. 2 ml entnommen und in das Titriergefäß eingespritzt (Once Plastik Spritzen, Asik, Dänemark, mit 7 cm langen Kanülen, Neolus 0,9 x 70 mm, Termo Europe N.V., B-3030 Leuven). Die genaue Menge wurde durch Rückwägung der Spritze ermittelt und die Titration nach einer Rührzeit von 120 s eingeleitet.

Rahm

UHT-Rahm mit einem Fettgehalt von 35% wurde auf 40 °C erwärmt. Davon wurden 5 ml in 1 l Methanol/Chloroform (1:1) gegeben. Von der Verdünnung wurden mit Hilfe einer Plastikspritze ca. 5 ml in das Titriergefäß eingespritzt. Die exakte Menge wurde wiederum gravimetrisch ermittelt. Die Titration erfolgte unmittelbar nach dem Einspritzen der Probe.

Eingesottene Butter

Handelsübliche eingesottene Butter wurde bei 40 °C verflüssigt und mittels einer Plastikspritze ca. 4 ml davon eingespritzt. Wie beim Rahm wurde keine Rührzeit vor der Titration eingeschaltet und die exakte Probenmenge durch Rückwägen der Spritzen ermittelt.

Versuchsplan

Da die Frage interessierte, ob systematische Unterschiede auftreten, wenn verschiedene Reagenzien verwendet werden, wurde aus der gleichen Stammlösung einer Probe oder, im Falle der eingesottenen Butter, aus dem gleichen geschmolzenen Anteil in möglichst kurzer Zeit der Wassergehalt mit den 4 Reagenzien mindestens fünffach bestimmt. Der ganze Versuch mit den drei Produkten wurde mehrfach wiederholt. Die Reihenfolge der Reagenzien innerhalb einer Messreihe wurde bei den Wiederholungen zufällig vertauscht. Ein Vergleich zwischen den vier Versuchsserien ist nicht aufschlussreich, da nicht in jedem Fall das gleiche Probenmaterial verwendet wurde und die zeitlichen Abstände zwischen den Serien zu gross waren. Über Untersuchungen der Reproduzierbarkeit der Methode wird später berichtet.

Resultate und Diskussion

Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Messreihen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie schon im vorangehenden Abschnitt erwähnt, ist aufgrund der Versuchsanlage ein direkter Vergleich der Wassergehaltswerte nur innerhalb einer Messreihe sinnvoll.

Tabelle 1. Bestimmung des Wassergehaltes in Milchpulver, Rahm und eingesottener Butter nach der Methode von Karl Fischer mit vier verschiedenen Reagenzien¹

Produkt	Messreihe	Wassergehalt (g/100 g)													
		Reagenz 1			Reagenz 2			Reagenz 3			Reagenz 4			Stat. ² Vergleiche	
		\bar{x}	s_x	n	\bar{x}	s_x	n	\bar{x}	s_x	n	\bar{x}	s_x	n	x^2	F
Magermilchpulver	1	3,27	0,064	10	3,23	0,059	10	3,28	0,024	10	3,32	0,036	10	8,88	6,70
	2	3,46	0,046	10	3,53	0,074	10	3,44	0,080	10	3,45	0,041	10	5,62	10,02
	3	3,44	0,011	5	3,47	0,020	5	3,48	0,013	5	3,45	0,031	5	7,26	0,79
	4	2,74	0,254	5	3,07	0,200	5	3,59	0,197	5	3,82	0,089	5	3,40	31,64
	5	3,46	0,186	5	3,11	0,165	7	3,43	0,071	6	3,14	0,073	5	5,95	10,97
Rahm	1	59,00	0,233	10	59,17	0,232	10	59,09	0,288	10	59,79	0,305	10	1,02	18,27
	2	57,95	0,177	10	58,46	0,261	10	58,24	0,335	10	57,90	0,180	10	4,91	11,14
	3	58,36	0,148	10	58,25	0,254	10	58,52	0,231	10	58,62	0,164	10	3,38	6,33
	4	59,54	0,176	5	58,89	0,128	5	58,53	0,208	5	58,50	0,180	5	0,74	38,37
Eingesottene Butter	1	0,038	0,0029	10	0,041	0,0037	11	0,043	0,0026	11	0,040	0,0028	10	1,37	6,08
	2	0,043	0,0011	5	0,043	0,0004	5	0,044	0,0006	5	0,045	0,0008	5	3,40	6,10
	3	0,047	0,0004	5	0,046	0,0007	5	0,046	0,0008	5	0,046	0,0005	5	1,69	2,65
	4	0,039	0,0008	5	0,044	0,0015	5	0,039	0,0017	6	0,044	0,0005	5	5,83	26,03

¹ Reagenzienbeschreibung im Methodenabschnitt.

² Bartlett'scher χ^2 -Test ($\chi^2_{0,95(3)} = 7,81$) und F-Wert aus Varianzanalyse $F_{0,95(3,36)} = 2,87$, $F_{0,95(3,16)} = 3,24$.

In einem ersten Schritt wurde geprüft, ob mit den vier Reagenzien vergleichbare Messstreuungen erhalten wurden. Hierzu diente der χ^2 -Test nach Bartlett (5). Die berechnete Testgrösse, die annähernd einer χ^2 -Verteilung folgt, ist in der zweitletzten Kolonne in Tabelle 1 aufgeführt. Die Testgrösse war nur in einem Fall (8,88) grösser als der kritische Wert von $\chi^2_{0,95(3)} = 7,81$. Der Grund dürfte bei einem Extremwert in der Messung mit dem Reagenz 1 liegen. Eliminiert man den Wert (3,42), so sinkt die berechnete Testgrösse auf 6,60, also unter die kritische Grenze. Aus dem χ^2 -Test geht hervor, dass mit den vier Reagenzien vergleichbare Messstreuungen erhalten werden.

In einem zweiten Schritt wurde eine Varianzanalyse durchgeführt. Die erhaltenen F-Werte befinden sich in der letzten Kolonne der Tabelle 1. Mit zwei Ausnahmen waren die F-Werte grösser als der kritische Wert für die Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% (0,79 und 2,65). Dies lässt den Schluss zu, dass die Mittelwerte mehrheitlich signifikant voneinander verschieden waren. Wenn diese Unterschiede durch die Zusammensetzung der Reagenzien bedingt wären, so würde man eine systematische Rangfolge der Mittelwerte erwarten. Mindestens innerhalb eines Produktes sollte ein Reagenz in den Messreihen dann gegenüber den anderen systematisch tiefere oder höhere Wassergehalte ergeben. Andernfalls müssen die Unterschiede andere Ursachen haben.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Rangfolge der Mittelwerte in den Messreihen zufällig oder systematisch war, wurde in einem dritten Schritt der Auswertung die Reihenfolge der Mittelwerte tabellarisch dargestellt und die Rangfolgen mit einem Friedman-Test (6) geprüft (Tabelle 2). Die Testgrösse war in jedem Fall wesentlich kleiner als der kritische Wert von $\chi^2_{0,95(3)} = 7,81$. Dies besagt, dass weder innerhalb eines Produktes noch über alle Produkte hinweg eine statistisch gesicherte systematische Rangfolge bestand. Tendenzweise lagen die mit den Einkomponenten-Reagenzien erhaltenen Werte tiefer. Mit Reagenz 1 wird der Titrationsendpunkt aus Erfahrung am langsamsten erreicht. Wahrscheinlich würde der ohnehin statistisch nicht signifikante Unterschied noch geringer, wenn die Titrationszeit verlängert würde. Aufgrund des Friedman-Tests darf gefolgert werden, dass die beobachteten Unterschiede nicht mit der Zusammensetzung der Reagenzien erklärt werden können.

Zu den statistisch signifikanten aber unsystematischen Unterschieden zwischen den Mittelwerten einer Messreihe könnten die während den Versuchen notwendigen Manipulationen beigetragen haben. Beim Reagenzwechsel musste die Apparatur kurzfristig geöffnet und die Burette vertauscht werden. Obschon die Vorlage bis zu einem stabilen Potentialwert austitriert wurde, könnten die innerhalb eines Tages wiederholt notwendigen Reagenzwechsel die Genauigkeit der Wasserbestimmungen beeinflussen. Bei den methanolischen Suspensionen ist nicht vollständig auszuschliessen, dass sich der Wassergehalt im Verlauf der ausgedehnten Messreihe, trotz Trocknungsrohr auf den Vorratsgefässen (1,4), geringfügig veränderte. Es ist zu bedenken, dass innerhalb eines Tages bis zu 40 Proben entnommen werden mussten. Da die Reihenfolge der Reagenzien innerhalb einer Messreihe zufällig war, konnte eine solche Veränderung keinen Reagenzienunterschied vortäuschen.

Tabelle 2. Rangfolge der Wassergehaltswerte, die mit den vier Reagenzien bei ein und derselben Probe erhalten wurden

Produkt	Messreihe	Rangfolge der Mittelwerte ¹				Friedmann-Test χ^2
		Reagenz 1	Reagenz 2	Reagenz 3	Reagenz 4	
Magermilchpulver	1	2	1	3	4	
	2	3	4	1	2	
	3	1	3	4	2	
	4	1	2	3	4	
	5	4	1	3	2	
Zwischensumme		11	11	14	14	1,08
Rahm	1	1	3	2	4	
	2	4	2	1	3	
	3	2	1	3	4	
	4	3	4	2	1	
Zwischensumme		10	10	8	12	1,20
Eingesottene Butter	1	1	3	4	2	
	2	2	1	3	4	
	3	4	2	3	1	
	4	1	3	2	4	
Zwischensumme		8	9	12	11	1,50
Rangsumme total		29	30	34	37	1,89

¹ 1 = tiefster Wert, 4 = höchster Wert

² Friedmann Rangordnungstest (5), $\chi^2_{0,95(3)} = 7,81$.

Schlussfolgerungen

Aufgrund der statistischen Analyse der Messresultate darf angenommen werden, dass die vier Reagenzien bei der Wasserbestimmung nach der Karl-Fischer-Methode in Rahm, Butterfett, Magermilchpulver und ähnlichen Milchprodukten gleiche Resultate ergeben, vorausgesetzt, dass die Titrationszeiten den jeweiligen Reagenzien und Produkten angepasst werden.

Um die Sicherheit der Methode zu erhöhen, sollten die nach der sogenannten Hochfrequenz-Zerkleinerungsmethode (1,4) hergestellten Probenlösungen innerhalb von 1–2 Stunden analysiert werden. Die Versuche zeigten im weiteren, dass ein Karl-Fischer-Titrator nach einem Wechsel der Bürette oder der Vorratsflaschen genügend lange stabilisiert werden und der Dichtigkeit der Apparatur besondere Beachtung geschenkt werden muss.

Dank

Die für diese Untersuchung verwendete Karl-Fischer-Analysenstation wurde uns freundlicherweise von der Firma Mettler Instrumente AG zur Verfügung gestellt. Wir danken Herrn K. Zürcher (Zentrallaboratorium der Coop Schweiz, Basel) für die interessanten Diskussionen und die Durchsicht des Manuskriptes.

Zusammenfassung

Der Wassergehalt von Magermilchpulver, Rahm und eingesottener Butter wurde nach der Methode von Karl Fischer bestimmt. Es wurde dabei geprüft, ob die Verwendung verschiedener Reagenzien zu unterschiedlichen Resultaten führt. Die zwei Einkomponenten und zwei pyridinfreien Zweikomponenten-Reagenzien ergaben vergleichbare Messstreuungen. Aus der statistischen Analyse der Messwerte ging weiter hervor, dass die geringen Wassergehaltsunterschiede nicht auf die Reagenzien zurückzuführen waren. Die Unterschiede waren höchstwahrscheinlich durch geringfügige Veränderung des Wassergehaltes der Proben im Verlauf der ausgedehnten Messreihen und durch die relativ langsame Gleichgewichtseinstellung nach dem Reagenzienwechsel bedingt. Der Vergleich ergab, dass die vier Reagenzien bei entsprechend angepassten Titrationszeiten gleich gut für die Bestimmung des Wassergehaltes in den gewählten Milchprodukten geeignet sind.

Résumé

La teneur en eau d'une poudre de lait, de crèmes (à 35% MG) et d'huile de beurre a été déterminée par titrage selon Karl Fischer. Les résultats obtenus avec différents réactifs du commerce, soit 2 de type «1 composant» et 2 de type «2 composants» ont fait l'objet d'une étude statistique. L'écart-type est le même pour les quatre réactifs. Les petites différences obtenues entre les valeurs moyennes ne peuvent être expliquées par les types de réactifs utilisés mais pourraient provenir d'une lente modification de la teneur en eau des échantillons au cours des essais ainsi que d'une mise en équilibre relativement lente après chaque changement de réactifs. On en déduit en définitive que les 4 types de réactifs donnant en fait des résultats identiques si les temps de titrage sont adoptés à chaque type de réactif.

Summary

The water content of skim milk powder, cream and butter oil was determined by Karl Fischer titration. The results obtained using 2 commercially available one-component and 2 two-component reagents were compared. Similar standard deviations were found for all reagents. The statistical analysis of the data also revealed that the small differences between the mean values could not be explained by the type of reagent used but were most probably due to gradual changes of the water content of the samples in the course of the study and to the slow equilibration of the system after the changes of the reagents. It was concluded that the four reagents give identical results, provided the time of titration is adapted to the particular type of reagent.

Literatur

1. *Zürcher, K. und Hadorn, H.*: Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach der Methode von Karl Fischer. Deut. Lebensm. Rundschau **74**, 249–259; 287–296 (1978).
2. *Scholz, E.*: Karl Fischer Titration. Springer Verlag, Berlin 1984.
3. International Standard FIL-IDF 23: Determination of the water content of butter oil by the Karl Fischer method. International Dairy Federation, General Secretariat, 41, Square Vergote, 1040 Brussels, Belgium 1964.
4. *Zürcher, K. und Hadorn, H.*: Arbeitsvorschriften zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach der Methode von Karl Fischer. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **70**, 485–496 (1979).
5. *Hald, A.*: Statistical theory with engineering applications. John Wiley & Sons 1960.
6. *Noether, G. E.*: Introduction to statistics, p. 148–150. Houghten Mifflin Company, Boston 1971.

Dr. M. Rüegg
Ursula Moor
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
CH-3097 Liebefeld