

# Ringversuche zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach Karl Fischer

Autor(en): **Hadorn, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **71 (1980)**

Heft 2

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983515>

## **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.

## Ringversuche zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach Karl Fischer

*H. Hadorn\**

Zentrallaboratorium Coop Schweiz, Basel

### Einleitung

Die Wasserbestimmung in Lebensmitteln ist eine wichtige, bei vielen Produkten immer noch recht problematische Untersuchung. Den verschiedenen Trocknungsmethoden bei Atmosphärendruck oder unter Vakuum haften systematische Fehler an. Eine geringe Restwassermenge bleibt fast immer im getrockneten Material zurück. Außer Wasser können sich beim Erwärmen auch andere Stoffe, wie ätherisches Öl, Coffein, flüchtige Säuren usw., verflüchtigen. In vielen zuckerhaltigen Lebensmitteln spielen sich beim Erwärmen Umsetzungs- oder Zersetzungsreaktionen ab, bei denen chemisch Wasser abgespalten wird (Maillard-Reaktion, Hydroxymethylfurfurolbildung).

Die Karl-Fischer-Methode, welche auf einer chemischen Umsetzung des Wassers mit der Titrierlösung (1) beruht, erfaßt nur das Wasser, die obengenannten systematischen Fehler sollten wegfallen (2). Trotzdem wurden bei der Karl-Fischer-Titration in Lebensmitteln oft völlig falsche Werte erhalten, was meistens auf eine unzureichende Methode zurückzuführen war. Die Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach Karl Fischer wurde von *Zürcher* und *Hadorn* (3) systematisch überprüft. Von den zahlreichen Varianten blieben schließlich deren 3, von welchen je nach Natur des Lebensmittels die eine oder andere empfohlen wird. In einer früheren Arbeit (4) sind diese Methoden in allen Details beschrieben worden. Durch Ringversuche wurden sie in 5 Laboratorien an 3 verschiedenen Lebensmitteln getestet.

### Experimentelles

An den Ringversuchen beteiligt waren:

Kantonales Laboratorium, Bern

Laboratoire de contrôle Nestec, La Tour-de-Peilz

Wander AG, Forschung und Entwicklung, Zentralanalytik, Neuenegg

\* Berichterstatter und Präsident der 5. Subkommission der Eidg. Lebensmittelbuch-Kommission.

Zentrallaboratorium Coop Schweiz, Basel

Zentrallaboratorium des Migros-Genossenschaftsbundes, Zürich

Die Ergebnisse dieser Ringversuche sollen hier mitgeteilt und diskutiert werden.

### *Vorbereitung des Untersuchungsmaterials*

Für die Ringversuche mit den 3 empfohlenen Varianten wählten wir die nachstehenden Lebensmittel:

- Für direkte Titration in der Kälte: Maisstärke
- Für direkte Titration in der Wärme: Maisstärke und Weißmehl
- Für Titration nach Hochfrequenz-Zerkleinerung: Sultaninen.

Das Untersuchungsmaterial muß homogen sein, d. h. die Feuchtigkeit muß gleichmäßig im ganzen Probenmaterial verteilt sein. Um dies zu erreichen, wurde wie folgt vorgegangen:

Von der Maisstärke und vom Weißmehl wurden zum Ausgleich der Feuchtigkeit je ca. 1—2 kg in Blechdosen hermetisch verschlossen während 2—3 Wochen gelagert und die Proben täglich durch Schütteln und Rollen der Blechdosen gut durchmischt. Anschließend sind verschiedene 200-ml-Flaschen möglichst rasch mit dem Untersuchungsmaterial gefüllt, luftdicht verschlossen und verschickt worden. Die Sultaninen haben wir zum Feuchtigkeitsausgleich in einer verschlossenen Blechdose 3 Wochen unter öfterem Mischen gelagert. Anschließend wurden sie durch einen Fleischwolf getrieben und die homogenisierte Paste in einem verschlossenen Gefäß nochmals 1 Woche zwischengelagert. Anschließend wurde die Paste rasch in mehrere 200-ml-Flaschen abgefüllt, diese gut verschlossen und verschickt.

### *Gewinnung der Daten (Analysenresultate)*

Gleichzeitig mit dem Untersuchungsmaterial erhielten die verschiedenen Laboratorien die Methodentexte, wie sie in der veröffentlichten Arbeit (4) beschrieben sind. In den meisten Laboratorien wurden die Analysen von Personal durchgeführt, das vorher mit der KF-Methode nicht vertraut war und zum ersten Mal nach den vorliegenden Vorschriften arbeitete. Es wurde angeordnet, daß die Methode zunächst eingeübt wurde, um sich mit der manuellen Technik vertraut zu machen. Anschließend sollten die zur Titerbestimmung benützten Kolbenhubpipetten geeicht, dann der Titer der KF-Lösung bestimmt und schließlich 6 Wasserbestimmungen unmittelbar hintereinander am Lebensmittel durchgeführt werden. Sämtliche Resultate sollten abgegeben werden. Die Prüfung auf eventuelle Ausreißer und die statistische Auswertung erfolgten später zentral.

### *Statistische Auswertung*

Die Symbole für die einzelnen statistischen Größen wurden weitgehend nach den Vorschlägen von *Gottschalk* und *Kaiser* (6, 7) übernommen. In der Tabelle 1 ist die Bedeutung der einzelnen Symbole erklärt.

Tabelle 1. Bedeutung der Symbole für die Statistik

$N$	= Gesamtzahl der Daten
$K$	= Anzahl der Gruppen
$L_j$	= Umfang der j-ten Gruppe; $j = 1, 2, \dots, K$
$x_{ij}$	= Einzelwert; i-ter Wert der j-ten Gruppe
$\bar{x}_j$	= Gruppenmittelwerte ( $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_K$ )
$s_j$	= Gruppenstandardabweichungen ( $s_1, s_2, \dots, s_K$ )
$f_j$	= $L_j - 1$ = Freiheitsgrade der $s_j$
$\bar{\bar{x}}$	= Gesamtmittelwert
$s$	= Gesamtstandardabweichung
$f$	= $N - 1$ = Freiheitsgrad von $s$
$s_I$	= mittlere Abweichung <i>innerhalb</i> der Gruppen
$VK_I$	= $s_I \cdot 100/\bar{\bar{x}}$ = mittlerer Variationskoeffizient innerhalb der Gruppen
$f_I$	= $N - K$ = Freiheitsgrad von $s_I$ und $VK_I$
$s_Z$	= mittlere Abweichung <i>zwischen</i> den Gruppen
$f_Z$	= $K - 1$ = Freiheitsgrad von $s_Z$
$PF$	= $s_Z^2 / s_I^2$ = Prüfgröße für den F-Test mit $f_1 = f_Z; f_2 = f_I$
$s^*$	= mittlerer Fehler zwischen den Gruppen; Annahme: Hypothese $s_Z = s_I$ mußte abgelehnt werden
$s_r$	= allgemeine Wiederholstandardabweichung (absolut)
$VK_r$	= allgemeine, <i>relative</i> Wiederholstandardabweichung
$f_r$	= Freiheitsgrad von $s_r$ und $VK_r$
$r$	= $s_r \cdot t(95; f_r) \cdot \sqrt{2}$ = Wiederholbarkeit
$s_R$	= allgemeine Vergleichsstandardabweichung
$f_R$	= Freiheitsgrad von $s_R$
$R$	= $s_R \cdot t(95; f_R) \cdot \sqrt{2}$ = Vergleichbarkeit
$T$	= $s \cdot t(P = 95\%)$ = Streubereich bei 95% Vertrauensgrad oder statistischer Sicherheit
$t$	= Student-Faktor (Tabellenwert) abhängig von der Anzahl Freiheitsgrade $f$ und der statistischen Sicherheit $P$ .
$\Delta \bar{x}$	= $\frac{s \cdot t(95\%)}{\sqrt{L_j}}$ = Vertrauensbereich des Mittelwertes

Die Meßwerte werden serienweise auf Ausreißer geprüft (*Grubbs-Test*); verdächtige Werte wurden bei einem Signifikanzniveau von 5% eliminiert (5).

Die nach allfälligen Eliminationen berechneten Gruppenstandardabweichungen  $s_j$  einer Methode wurden mit dem Bartlett-Test auf Homogenität geprüft (6). Falls auf dem Signifikanzniveau von 5% Inhomogenitäten auftraten, wurden diejenigen Gruppen eliminiert, deren Standardabweichungen  $s_j$  vom seriengebundenen  $s_I$  am meisten abwichen (7).

Die Werte der verbleibenden Gruppen wurden der Varianzanalyse unterworfen. Wenn die Abweichungen zwischen den Gruppen ( $s_Z$ ) auf dem Entscheidungsniveau 0,1% größer waren als diejenigen innerhalb der Gruppen ( $s_I$ ), wurden die Daten nicht zusammengefaßt (6). In diesem Fall liegen systematische Fehler vor, welche größer sind als der zufällige Fehler der Einzelmessungen. Die zwischen den Gruppen wirksame Fehlerursache  $s^*$  wurde mit der Formel

$$s^* = \sqrt{\frac{s_Z^2 - s_I^2}{L_j}}$$

abgeschätzt und mit denjenigen der übrigen Serien verglichen (8). Die Gruppen mit extrem liegenden Mittelwerten wurden eliminiert, bis auf dem Entscheidungsniveau 0,1% ein Unterschied zwischen  $s_Z$  und  $s_I$  nicht feststellbar war. Auf dem Niveau 1% wurde nach Anweisung auf Seite 18 von *Gottschalk* und *Kaiser* (6) ein Unterschied toleriert. Die Daten wurden aber nur zusammengefaßt, wenn die verbleibende Anzahl Laboratorien noch als repräsentativ betrachtet werden konnte.

Die seriengebundenen mittleren Wiederholstandardabweichungen  $s_I$  wurden wiederum nach Bartlett auf Homogenität geprüft und zusammengefaßt für die Berechnung der allgemeinen Wiederholstandardabweichung  $s_r$  und der Wiederholbarkeit  $r$ .

Aus den beiden Serien, deren Daten zusammengefaßt werden durften, wurde eine allgemeine Vergleichsstandardabweichung  $s_R$  berechnet. Diese ist jedoch als provisorische Größe zu betrachten, da sie für Maisstärke nicht erreicht werden konnte.

### *Eichung der Kolbenhubpipette*

Die Titerbestimmung der KF-Lösung wird mit Wasser durchgeführt. Mittels Kolbenhubpipette spritzt man 50  $\mu$ l Wasser ins Reaktionsgefäß in die austitrierte Lösung (Methanol) und titriert bis zum Endpunkt. Eine möglichst genaue Bestimmung des Titers ist wichtig, weil sich systematische Fehler im Titer auf alle Resultate übertragen.

Die Kolbenhubpipette wird durch wiederholte Wägung (Analysenwaage) der dosierten Wassermenge geeicht und für die Berechnung ein aus 5–6 Wägungen berechneter Mittelwert benutzt.

Beim ersten Ringversuch wurden in allen 5 Laboratorien die Kolbenhubpipetten geeicht und anschließend der Titer der KF-Lösung bestimmt.

In der Tabelle 2 sind die Resultate der Pipetteneichung zusammengestellt.

*Tabelle 2.* Eichung der Kolbenhubpipetten  
Dosierung von 50  $\mu$ l Wasser wägen

Labor Nr.	$\bar{x}_j$ (mg)	$s_j$ (mg)	VK (%)	$T$ ( $P = 95\%$ ) (mg)	$\Delta \bar{x}$		$L_j$
					abs. (mg)	relat. (%)	
1 A	50,696	$\pm 0,101$	0,199	$\pm 0,247$	0,093	0,18	7
B	49,265	$\pm 0,043$	0,087	$\pm 0,111$	0,045	0,09	6
C	50,636	$\pm 0,274$	0,541	$\pm 0,762$	0,34	0,67	5
2	48,619	$\pm 0,156$	0,321	$\pm 0,433$	0,19	0,40	5
3	49,30	$\pm 0,100$	0,203	$\pm 0,278$	0,12	0,25	5
4	49,52	$\pm 0,228$	0,460	$\pm 0,634$	0,28	0,57	5
5	49,78	$\pm 0,239$	0,480	$\pm 0,664$	0,30	0,60	5

Bei der statistischen Auswertung sind die 3 Serien von Labor 1 als separate Gruppe zu behandeln, da zwischen den  $s$ -Werten signifikante Unterschiede bestehen.

Nach Elimination der 2. Serie von Labor 1 (überzufällig kleine Standardabweichung) sind zwischen den Schätzwerten  $s_j$  keine Unterschiede feststellbar. Die gemeinsame Wiederholstandardabweichung aus den 5 Laboratorien beträgt

$$s_r = \pm 0,190 \text{ mg}$$

$$VK_r = \pm 0,38\%$$

$$f_r = 26$$

Die Mittelwerte von Labor 1 und 2 weichen signifikant von den 3 übrigen ab. Dies ist im vorliegenden Zusammenhang jedoch unwichtig, weil jedes Laboratorium bei der Titerbestimmung der KF-Lösung mit der von ihm geeichten Pipette arbeitete.

#### *Titerbestimmung der KF-Lösung*

In jedem Laboratorium wurden vorschriftsgemäß 5 Titerbestimmungen durchgeführt. Die Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die Auswertung ergab, daß bei der Titerbestimmung der beteiligten Laboratorien die Variationskoeffizienten (VK) zwischen 0,25 und 1,4% schwanken. Der Vertrauensbereich des Mittelwertes schwankt zwischen 0,31 und 1,75% relativ.

#### **Wasserbestimmung in Lebensmitteln**

In 5 Laboratorien wurden Wasserbestimmungen an Maisstärke (Titration kalt und heiß), Weißmehl (Heißtitration) und Sultaninen (nach Hochfrequenzzerkleinerung) durchgeführt. In den einzelnen Laboratorien wurden in der Regel recht gut reproduzierbare Resultate erhalten. Sie sind in den Tabellen 4—7 aufgeführt.

Tabelle 3. Titerbestimmung der KF-Lösung  
1 ml KF-Lösung entspricht x mg Wasser

Labor Nr.	$\bar{x}_j$ (mg)	$s_j$ (mg)	VK (%)	$\Delta\bar{x}$		$L_j$
				abs. (mg)	relat. (%)	
1 A	5,612	$\pm 0,0349$	$\pm 0,622$	0,043	0,77	5
B	5,635	$\pm 0,0433$	$\pm 0,768$	0,054	0,95	5
2	4,230	$\pm 0,0308$	$\pm 0,728$	0,038	0,90	5
3	5,564	$\pm 0,0365$	$\pm 0,656$	0,045	0,81	5
4	5,474	$\pm 0,0134$	$\pm 0,245$	0,017	0,31	5
5	5,046	$\pm 0,0710$	$\pm 1,407$	0,088	1,75	5

Wir haben alle Einzelwerte in die Tabellen aufgenommen, was nach der statistischen Auswertung nicht unbedingt erforderlich wäre. Die Zahlen geben aber dem in statistischen Berechnungen Ungeübten sofort einen deutlichen Ueberblick über die Streuung der Resultate. Ausreißer sind in Klammern gesetzt. Anschaulicher als in den Tabellen werden die Resultate, wenn sie graphisch dargestellt werden, wie dies in den Abbildungen 1—5 geschehen ist.

Im folgenden soll jede Versuchsserie kurz besprochen werden. Am Schluß folgt eine Diskussion der statistischen Auswertung sämtlicher Versuche.

#### *Maisstärke: Titration kalt*

Die Resultate dieses Ringversuchs sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. In 2 Laboratorien sind an verschiedenen Tagen, zum Teil von verschiedenen Personen Versuche durchgeführt worden (A und B). Ein anschaulicheres Bild vermittelt die Abbildung 1. Man erkennt, daß im Labor 1A die Versuchsstreuung extrem klein, im Labor 5 auffallend groß ist. Die Mittelwerte der einzelnen Laboratorien unterscheiden sich zum Teil deutlich voneinander.

Die statistische Auswertung ergab keine Ausreißer. Nach dem Bartlett-Test erwies sich das Material als inhomogen. Die Standardabweichung der Gruppe «Labor 1 A» ist zu klein (hochsignifikant), diejenige von Labor 5 zu groß (wahrscheinlich). Für die verbleibenden 5 Laboratorien kann die Hypothese, daß die einzelnen Schätzwerte  $s_j$  auf die gleiche Standardabweichung zurückzuführen sind, akzeptiert werden (Bartlett-Test).

Die Varianzanalyse zeigt einen hochsignifikanten Unterschied der mittleren Abweichungen zwischen den Gruppen  $s_Z$  und der mittleren Abweichung innerhalb der Gruppen  $s_I$ . Der damit nachgewiesene systematische Fehler  $s^*$  beträgt 0,13 g/100 g oder 1,0% relativ.

Durch Elimination der Werte von Labor 2 und 3 kann die Hypothese  $s_Z = s_I$  mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 1% akzeptiert werden. Da so aber nur die Werte von 2 Laboratorien zusammenfaßbar sind, wäre das Resultat nicht repräsentativ.

Die zum Teil signifikanten Unterschiede zwischen den Mittelwerten der einzelnen Laboratorien deuten auf systematische Fehler. Es wurde vermutet, daß das Untersuchungsmaterial in den verschiedenen Probeflaschen nicht einheitlich sei. Nach Abschluß des Ringversuches wurde daher im Labor 1 einer andern Mit-

Tabelle 4. Wasserbestimmung nach KF. Maisstärke: Titration kalt (g H<sub>2</sub>O/100 g)

	Labor 1		Labor 2	Labor 3	Labor 4		Labor 5
	A	B			A	B	
	12,74	12,68	12,47	12,50	12,64	12,84	12,39
	12,74	12,62	12,47	12,47	12,65	12,82	12,68
	12,73	12,67	12,44	12,54	12,61	12,77	12,56
	12,74	12,72	12,43	12,48	12,70	12,69	12,49
	12,74	12,76	12,55	12,51	12,75	12,70	12,32
		12,79	12,52	12,50		12,80	12,44
Mittelwert $\bar{x}_j$	12,738	12,707	12,480	12,50	12,67	12,77	12,480
Standardabweichung $s_j \pm$	0,0044	0,063	0,0465	0,0245	0,0552	0,0626	0,128
Streubereich $T$ ( $P = 95\%$ ) $\pm$	0,012	0,16	0,12	0,06	0,15	0,16	0,33
Vertrauensbereich des Mittelwertes $\pm$ abs.	0,005	0,066	0,049	0,026	0,069	0,066	0,13
Vertrauensbereich des Mittelwertes $\pm$ relat. %	0,04	0,52	0,39	0,21	0,54	0,51	1,08
Anzahl Bestimmungen $L_j$	5	6	6	6	5	6	6

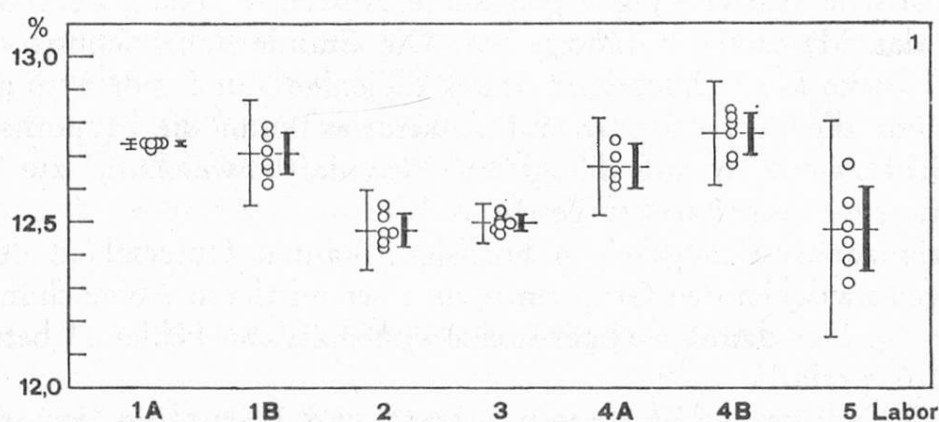


Abb. 1. Wasserbestimmung nach KF. Maisstärke: Titration kalt  
 Zeichenerklärung.  $\circ$  = Einzelwerte; waagrechte Linien = Mittelwerte; dünne senkrechte  
 Linien = Streubereich; fette, senkrechte Linien = Vertrauensbereich des Mittelwertes



arbeiterin B eine noch ungeöffnete Flasche mit der gleichen Maisstärke übergeben mit dem Auftrag, 6 Wasserbestimmungen durchzuführen. Sie hat mit der Pipetten-Eichung und der Titerbestimmung begonnen und anschließend die Wasserbestimmungen durchgeführt. Die Resultate stimmen gut mit denjenigen des Mitarbeiters A überein. Diese Versuche widerlegen die Vermutung, daß das Untersuchungsmaterial in den verschiedenen Probeflaschen unterschiedliche Wassergehalte aufwies.

### Maisstärke: Titration heiß

Nach dieser Variante liegen nur die Werte aus 4 Laboratorien vor. Labor 5 war für die Heißtitration nicht eingerichtet. Die Resultate, es handelt sich um die gleiche Maisstärke wie in Tabelle 4, sind in der Tabelle 5 und in der Abbildung 2 wiedergegeben.

Tabelle 5. Wasserbestimmung nach KF. Maisstärke: Titration heiß (g H<sub>2</sub>O/100 g)

	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4
	12,65	12,45	12,59	12,66
	12,90	12,51	12,57	12,68
	12,83	12,53	12,61	12,73
	12,88	12,49	12,57	12,82
	12,80	12,45	12,53	12,72
	12,71	12,44	12,59	
Mittelwert $\bar{x}_j$	12,797	12,4780	12,577	12,722
Standardabweichung $s_j \pm$	0,0630	0,0371	0,0273	0,0618
Streubereich $T$ ( $P = 95\%$ )	0,162	0,095	0,070	0,17
Vertrauensbereich des Mittelwertes $\pm$ abs.	0,072	0,039	0,029	0,077
Vertrauensbereich d. Mittelwertes rel. $\%$ $\pm$	0,57	0,31	0,23	0,60
Anzahl Bestimmungen $L_j$	6	6	6	5

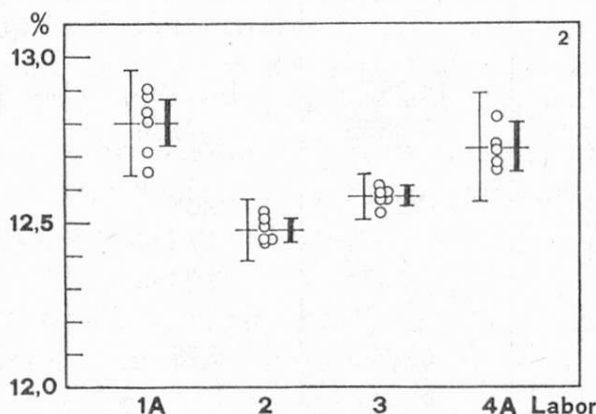


Abb. 2. Wasserbestimmung nach KF. Maisstärke: Titration heiß  
Zeichenerklärung siehe Abb. 1

Die statistische Auswertung ergab keine Ausreißer. Die Hypothese, daß die 4 Schätzwerte  $s_j$  auf die gleiche Standardabweichung zurückzuführen sind, kann nicht widerlegt werden (Bartlett-Test).

Die Varianzanalyse zeigt einen hochsignifikanten Unterschied zwischen  $s_2$  und  $s_1$ . Der damit nachgewiesene systematische Fehler  $s^*$  beträgt 0,14 (g/100 g) oder 1,1% relativ.

Für die Zusammenfassung der Werte müßten die Daten von 2 Laboratorien eliminiert werden. Die verbleibenden sind nicht mehr repräsentativ.

Auffallend ist, daß in den einzelnen Laboratorien zwischen kalter Titration und heißer Titration nur wenig voneinander abweichende Mittelwerte gefunden wurden. Die Heißtitration gibt in der Regel minim höhere Werte. Die Unterschiede der Mittelwerte der verschiedenen Laboratorien sind auf systematische Fehler zurückzuführen, worauf wir später zurückkommen werden.

### Mehl: Titration heiß

In einer Probe Weißmehl wurde in 4 Laboratorien der Wassergehalt durch Heißtitration bestimmt. (Die Titration kalt liefert bei Mehl unrichtige, viel zu niedrige Werte.) Die Resultate sind in der Tabelle 6 und in Abbildung 3 wiedergegeben.

Bei der statistischen Auswertung ergab sich im Labor 2 ein Ausreißer, welcher entfernt werden mußte.

Nach dem Bartlett-Test konnte die Hypothese, daß die 4 Schätzwerte  $s_j$  auf die gleiche Standardabweichung zurückzuführen sind, nicht widerlegt werden.

Tabelle 6. Wasserbestimmung nach KF. Mehl: Titration heiß (g H<sub>2</sub>O/100 g)

	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4
	14,43 14,25	14,10 14,12	13,91 13,85	14,11 13,89
	14,22 14,26	14,17 14,10	13,80 14,01	14,16 14,00
	14,37 14,25	14,12 (13,79*)	13,96 13,94	14,07
			14,01 14,00	
Mittelwert $\bar{x}_j$	14,297	14,122	13,935	14,046
Standardabweichung $s_j \pm$	0,0833	0,0286	0,0776	0,105
Streubereich $T$ ( $P = 95\%$ ) $\pm$	0,21	0,080	0,18	0,29
Vertrauensbereich des Mittelwertes $\pm$ abs.	0,0874	0,0356	0,064	0,13
Vertrauensbereich des Mittelwertes rel. %	0,61	0,25	0,46	0,93
Anzahl Bestimmungen $L_j$	6	5	8	5

\* Werte in ( ) sind Ausreißer und wurden entfernt.

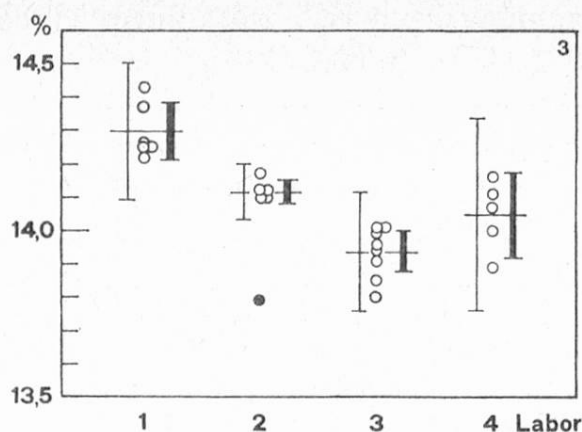


Abb. 3. Wasserbestimmung nach KF. Weißmehl: Titration heiß  
 Zeichenerklärung siehe Abb. 1; ● = Ausreißer

Die Varianzanalyse zeigt einen hochsignifikanten Unterschied zwischen  $s_Z$  und  $s_I$ . Der damit nachgewiesene systematische Fehler  $s^*$  beträgt nur 0,2 g/100 g oder 1,1% relativ.

Nach Elimination der Werte von Labor 1 (größte Abweichung vom Gesamtmittelwert) können bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,1% keine Unterschiede zwischen den Mittelwerten festgestellt werden. Die Daten der 3 verbliebenen Laboratorien sind daher zusammenfaßbar. Resultat:  $\bar{x} = 14,018$  (g/100 g);  $s = 0,1092$  (g/100 g);  $f = 17$  (3 Labors).

#### *Sultaninen: Wasserbestimmung nach Hochfrequenz-Zerkleinerung*

Sultaninen stellen ein für die Wasserbestimmung recht schwieriges Untersuchungsmaterial dar. Die Hochfrequenz-Zerkleinerungsmethode ist die umständlichste der 3 überprüften Varianten. Trotzdem ergaben sich in den 5 Laboratorien recht zufriedenstellende Resultate. Sie sind in der Tabelle 7 und in Abbildung 4 dargestellt. Aus der graphischen Darstellung erkennt man, daß im Labor 1 eine auffallend große Versuchsstreuung auftritt.

Bei der statistischen Auswertung ergab sich im Labor 4 ein Ausreißer, welcher entfernt werden mußte.

Die Hypothese, daß die 5 Schätzwerte  $s_j$  auf die gleiche Standardabweichung zurückzuführen sind, muß nach dem Bartlett-Test zurückgewiesen werden (Irrtumswahrscheinlichkeit 5%). Die Varianz des Laboratoriums 1 ist zu groß. Für die verbleibenden 4 Laboratorien kann die Hypothese akzeptiert werden.

Die Varianzanalyse zeigt lediglich einen «signifikanten» Unterschied zwischen  $s_Z$  und  $s_I$ . Der damit angedeutete Fehler beträgt  $s^* = 0,09$  g/100 g oder 0,6% relativ.

Wird die Irrtumswahrscheinlichkeit von 1% auf 0,1% herabgesetzt, so können die Daten der 4 Laboratorien zusammengefaßt werden. Resultat:  $\bar{x} = 15,448$  (g/100 g);  $s = \pm 0,105$  (g/100 g);  $f = 21$  (4 Labors).

Tabelle 7. Wasserbestimmung nach KF. Sultaninen: Hochfrequenzzerkleinerung (g H<sub>2</sub>O/100 g)

	Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5
	16,06 15,95	15,31 15,43	15,48 15,34	(14,93)* 15,69	15,52 15,30
	15,66 15,59	15,36 15,35	15,36 15,36	15,49 15,63	15,44 15,44
	15,68 15,68	15,39 15,44	15,44 15,39	15,57	15,54 15,58
Mittelwert $\bar{x}_j$	15,770	15,380	15,395	15,595	15,470
Standardabweichung $s_j \pm$	0,18825	0,0498	0,0543	0,0854	0,1002
Streuereich $T$ ( $P = 95\%$ ) $\pm$	0,48	0,13	0,14	0,27	0,26
Vertrauensbereich des Mittelwertes $\pm$ abs.	0,198	0,0522	0,057	0,136	0,105
Vertrauensbereich des Mittelwertes rel. $\%$ $\pm$	1,25	0,34	0,37	0,87	0,68
Anzahl Bestimmungen $L_j$	6	6	6	4	6

\* Werte in ( ) sind Ausreißer und wurden entfernt.

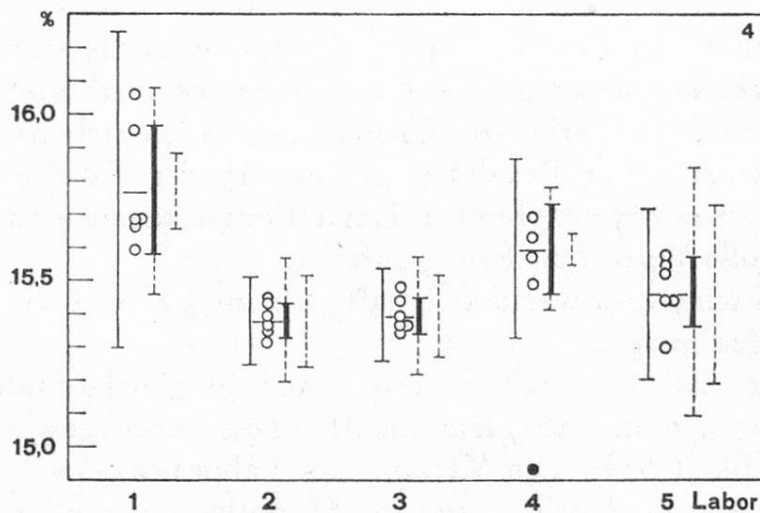


Abb. 4. Wasserbestimmung nach KF. Sultaninen: Hochfrequenz-Zerkleinerung, Titration kalt  
Zeichenerklärung siehe Abb. 1; ● = Ausreißer

### Diskussion der Resultate

Bei den Einzelwerten waren nur zwei als Ausreißer zu streichen. Da insgesamt 115 einzelne Messungen ausgewertet worden sind, darf die Methode als wenig anfällig für «Unfallwerte» bezeichnet werden.

Von den Gruppenstandardabweichungen mußten 3 von insgesamt 20 Werten eliminiert werden (siehe Tabellen). Eine Person hat im gleichen Laboratorium (1) sowohl eine zu kleine (Stärke kalt) als auch eine zu große (Sultaninen) Wiederholstandardabweichung produziert, so daß hier füglich von zufälligen Störungen gesprochen werden darf, obwohl die statistische Auswertung hierfür nur eine kleine Wahrscheinlichkeit angibt. Der dritte Fall (Stärke kalt, Labor 5) scheint eher auf gewisse arbeitstechnische Mängel hinzuweisen, da das entsprechende Labor generell hohe Werte  $s_j$  produziert hat.

Die Varianzanalyse deckte in allen 4 Serien Unterschiede zwischen  $s_Z$  und  $s_I$  auf. Der zwischen den Gruppen wirksame systematische Fehler ist bei allen vier Serien etwa von der gleichen Größe. Es dürfte sich daher kaum um einen Fehler bei der Probenahme bzw. mangelnde Homogenität oder Stabilität der drei Proben handeln. Die mögliche Ursache dürfte auf die zu wenig genaue Titerbestimmung zurückzuführen sein, sie wird später noch diskutiert.

Der Bartlett-Test bei den seriengebundenen Wiederholstandardabweichungen zeigte sowohl bei den absoluten ( $s_I$ ) als auch bei den relativen ( $VK_I$ ) Größen Homogenität. Sie konnten daher zu probenunabhängigen Ringversuchstandardabweichungen zusammengefaßt werden. Dies bedeutet, daß die drei Methoden «kalt», «heiß» und «Hochfrequenz-Zerkleinerung» keine unterschiedliche Präzision haben. Da in den drei Proben der absolute Wassergehalt in einem sehr engen Bereich lag, kann zur Zeit nicht ohne weiteres entschieden werden, ob die absolute oder die relative Standardabweichung allgemein gültig ist. Daher werden beide angegeben.

Resultat:

$$s_r = 0,0643 \text{ g/100 g}$$

$$VK_r = 0,463\%$$

$$f_r = 81$$

$$r = s_r \cdot t(95;81) \cdot \sqrt{2} = 0,18 \text{ g/100 g}$$

Mit den bereits begründeten Vorbehalten wurde eine Vergleichsstandardabweichung berechnet:

$$s_R = 0,107 \text{ g/100 g}$$

$$f_R = 38$$

$$R = s_R \cdot t(95;38) \cdot \sqrt{2} = 0,31 \text{ g/100 g}$$

In der Tabelle 8 sind die Resultate der Varianzanalysen zusammengefaßt.

### *Systematische Fehler*

Signifikante Unterschiede zwischen den Mittelwerten der verschiedenen Laboratorien deuten auf systematische Fehler. Welche Resultate «richtig» sind, läßt sich nicht entscheiden, weil der «wahre» Wassergehalt der untersuchten Lebensmittel nicht bekannt ist und keine andere Methode existiert, um ihn exakt zu bestimmen.

Das Ausmaß des systematischen Fehlers zwischen den beteiligten Laboratorien,  $s^*$ , beträgt rund 0,1 g Wasser pro 100 g Substanz oder ca. 1% relativ. Ob-

Tabelle 8. Zusammenfassung der Varianzanalyse

Serie	$\bar{x}$ (g/100 g)	$s_I$ (g/100 g)	$VK_I$ (%)	$f_I$	$s_Z$ (g/100 g)	$f_Z$	$s^*$ (g/100 g) (%)	$s$	$f$	Anzahl Labors
Stärke kalt	(12,7)	0,0522	0,41	24	0,3148	4	0,13 1,0			nicht zusammenfaßbar
Stärke heiß	(12,7)	0,0491	0,39	19	0,3477	3	0,14 1,1			nicht zusammenfaßbar
Mehl heiß	14,018	0,0788	0,56	20	0,3933	3	0,16 1,1	0,1092	17	3
Sultaninen (HFZ)	15,448	0,0742	0,48	18	0,2113	3	0,09 0,6	0,1054	21	4

wohl dieser Fehler aus der Sicht der Praxis für Lebensmittelanalysen sehr klein ist, konnte er — wegen der hohen Präzision ( $VK_r = 0,46\%$ ) der Methode — statistisch einwandfrei nachgewiesen werden. Bei den folgenden Ausführungen über die möglichen Fehlerursachen von Laboratorium zu Laboratorium muß aber die Größenordnung des systematischen Fehlers im Auge behalten werden.

#### Karl-Fischer-Titrierautomat

Es wäre zu prüfen, ob die in den verschiedenen Laboratorien benutzten Titrerautomaten genau gleich arbeiten. Größere Fehler sind jedoch unwahrscheinlich, weil der Blindwert des Lösungsmittels und der Titer der KF-Lösung unter genau gleichen Bedingungen wie die Analyse durchgeführt werden. Eventuelle Fehler sollten sich aufheben.

#### Ungenaues Einhalten der Arbeitsvorschrift

Erfahrungsgemäß führen individuelle Arbeitstechnik oder kleine Abweichungen von der Arbeitsvorschrift zu systematischen Fehlern zwischen den Resultaten verschiedener Analytiker. Innerhalb eines Laboratoriums können die verschiedenen Mitarbeiter genau instruiert und hierauf die Methode gemeinsam eingeübt werden. Eventuell sind noch Präzisierungen oder Ergänzungen an der Arbeitsvorschrift vorzunehmen. Anschließend stimmen die Resultate mehrerer Analytiker miteinander überein. Bei Mitarbeitern aus verschiedenen Laboratorien wird dieses Verfahren etwas umständlich, es würde für eine kürzere Zeitspanne vermutlich auch zum Ziel führen.

#### Titerbestimmung

Systematische Fehler entstehen bereits bei der Titerbestimmung der KF-Lösung und beim Eichen der Kolbenhubpipette, welche für die Titerbestimmung benutzt wird. Durch diesen systematischen Fehler, welcher zwischen 0,3 und 1,7% relativ variiert (Tabelle 3), wird der Vertrauensbereich der Resultate verbreitert. In der Abbildung 4 sind diese Verhältnisse am Beispiel der Sultaninen für die 5 Laboratorien graphisch dargestellt. Neben dem Vertrauensbereich des Mittelwertes (senk-

rechte fette Linie) ist als fein gestrichelte Linie der Vertrauensbereich ( $P = 95\%$ ) des Titers eingezeichnet. (Die Werte von Tabelle 3 wurden in % Wasser umgerechnet.) Der Mittelwert der Wasserbestimmung könnte sich innerhalb dieser Schranke bewegen. In einzelnen Laboratorien ist die Streuung der Titerbestimmung wesentlich größer als die Streuung bei der Wasserbestimmung.

Da bei jeder Analyse die Richtigkeit wichtiger ist als die Präzision, ist der Vermeidung des durch die Titerbestimmung eingeschleppten systematischen Fehlers gebührende Beachtung zu schenken. Es wurde daher nach Abschluß des Ringversuches auf breiter Basis geprüft, wie präzise der Titer mit der verwendeten Methode (Vorgabe von 50  $\mu\text{l}$  Wasser mit Kolbenhubpipette) ermittelt werden kann. In einem Laboratorium erreichte man an 6 aufeinanderfolgenden Arbeitstagen mit je mindestens 4 Parallelbestimmungen eine Wiederholstandardabweichung von  $s$  von 0,031 mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$  Reagenz bzw. 0,57% relativ (Mittelwert = 5,47 mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$ ) mit einem Freiheitsgrad von 19.

Im zweiten Laboratorium, wo die Resultate der Titerbestimmungen über 5 Monate verfolgt und ausgewertet wurden, ergab sich mit  $s$  von 0,023 mg  $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$  und 0,43% relativ (Freiheitsgrad 109) ein Wert, welcher immer noch gleich groß ist wie der zufällige Fehler bei der Wasserbestimmung in den untersuchten Proben (die relative Ringversuchs-Wiederholstandardabweichung beträgt  $VK_r = 0,46\%$ ). Die weitere Analyse ergab, daß der relative Fehler bei der Wasserdosierung mit der Kolbenhubpipette im betreffenden Laboratorium mindestens 0,4% beträgt. Dieser Wert entspricht genau dem Resultat, welches bei der statistischen Auswertung des Ringversuches bei den Kolbenhubpipetten ermittelt wurde. Nachträgliche Versuche ergaben, daß man mittels Hamilton-Spritzen und Differenzwägungen das Wasser wesentlich genauer dosieren kann. Auf diese Weise sollte sich der systematische Fehler verringern lassen.

#### *Fehler durch Temperaturschwankungen*

Das KF-Reagenz dehnt sich bei Temperaturerhöhung ziemlich stark aus, was bei der Titration zu fehlerhaften Resultaten führen kann.

Zur Bestimmung des Temperatur-Quotienten haben wir bei 20 °C einen 100-ml-Meßkolben mit KF-Lösung bis zur Marke gefüllt. Anschließend wurde in einem Thermostatenbad auf 15 °, 20 °, 25 ° und 30 °C thermostatisiert und jeweils das Volumen der Flüssigkeit bestimmt. Die Resultate sind in Abbildung 5 dargestellt.

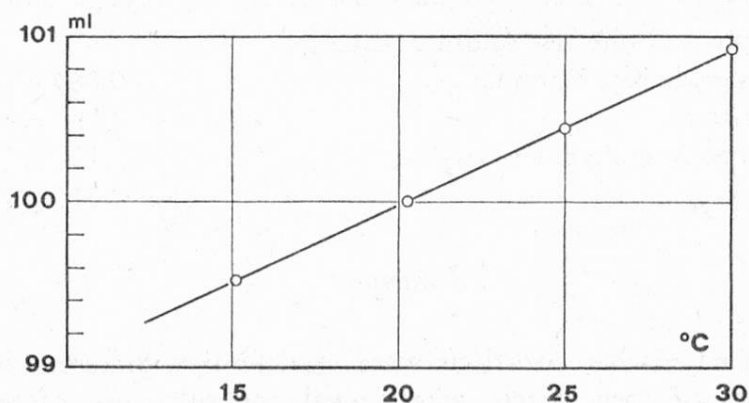


Abb. 5. Einfluß der Temperatur auf die Volumenveränderung der KF-Titrierlösung

stellt. Bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C nimmt das Volumen der Flüssigkeit um 0,93% zu. Der Titer der Lösung ist folglich um ca. 1% schwächer als bei einer 10 °C niedrigeren Temperatur. Im nicht klimatisierten Laboratorium kommen Temperaturschwankungen bis zu 10 °C vor. Diese Fehlerquelle ist zu berücksichtigen. Die Titerbestimmung der KF-Lösung muß stets bei der gleichen Temperatur vorgenommen werden wie die anschließenden Titrationsen.

### Dank

Herr Dr. E. Walter, kantonales Laboratorium Bern, hat die statistische Auswertung des gesamten Zahlenmaterials besorgt. Für diese sorgfältig durchgeführte große Arbeit sei ihm an dieser Stelle bestens gedankt.

### Zusammenfassung

3 Varianten der KF-Titration zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln wurden durch Ringversuche in 5 Laboratorien an Maisstärke, Weißmehl und Sultaninen geprüft. Die Wassergehalte der Lebensmittelproben betragen im Mittel: Maisstärke 12,7, Mehl 14,0, Sultaninen 15,4 g/100 g. Die Methoden (direkte Titration kalt und heiß sowie nach Hochfrequenz-Zerkleinerung) lieferten in den einzelnen Laboratorien gut reproduzierbare Resultate.

Die statistische Auswertung ergab folgende Werte:

Wiederholstandardabweichung $s_r$	= 0,064 g/100 g
Wiederholbarkeit $r$	= 0,18 g/100 g
Vergleichsstandardabweichung $s_R$	= 0,107 g/100 g
Vergleichbarkeit $R$	= 0,31 g/100 g.

### Résumé

On a vérifié dans 5 laboratoires 3 variantes du dosage de l'eau dans les denrées alimentaires selon la méthode Karl Fischer. De l'amidon de maïs, de la farine blanche et des sultanines ont servi d'échantillons. Les teneurs en eau de denrées ont été en moyenne, pour l'amidon de maïs: 12,7, pour la farine: 14,0 et pour les sultanines: 15,0%.

On a obtenu dans chaque laboratoire des résultats bien reproductibles avec les 3 variantes (dosage direct à froid et à chaud ainsi qu'après broyage haute fréquence).

Le calcul statistique a donné les résultats suivants:

écart type de répétition $s_r$	= 0,064 g/100 g
régularité $r$	= 0,18 g/100 g
écart type de comparaison $s_R$	= 0,107 g/100 g
précision $R$	= 0,31 g/100 g.

### Summary

Three kinds of Karl Fischer titrations were used in five different laboratories to determine water content of corn starch, wheat meal and sultanins. Mean values of water contents were in g/100 g: Corn starch 12.7; wheat meal 14.0; sultanin 15.4. The three



methods included direct titration at two temperature levels, and a high frequency milling of samples before analysis. In the five laboratories, satisfactory reproducible results were obtained.

Statistical evaluations showed:

Deviations on repetitive analysis $s_r$	= 0.064 g/100 g
Repetitivity $r$	= 0.18 g/100 g
Standard deviation on reproducibility $s_R$	= 0.107 g/100 g
Reproducibility $R$	= 0.31 g/100 g.

### Literatur

1. *Fischer, K.*: Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angew. Chem.* **48**, 394 (1935).
2. *Eberins, E.*: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. Verlag Chemie, Weinheim 1958.
3. *Zürcher, K.* und *Hadorn, H.*: Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach der Methode von Karl Fischer. *Deut. Lebensmittel-Rundschau* **74**, 249—259 und 287—296 (1978).
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. *Goetsch, P. H.*, *Krönert, W.*, *Olschimke, D.*, *Otto, U.* und *Vierkötter, S.*: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen. Max von Pettenkofer-Institut des Bundesgesundheitsamtes, Berlin 1978.
6. *Gottschalk, G.* und *Kaiser, R. E.*: Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten mit allgemeinem Arbeitsplan für Ringversuche. Schweiz Lebensmittelbuch. Kapitel 60. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1977; sowie auch:  
*Kaiser R.* und *Gottschalk, G.*: Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten. Hochschultaschenbuch Nr. 774. Bibliographisches Institut, Mannheim 1972.
7. *Gottschalk, G.* und *Kaiser, R. E.*: Einführung in die Varianzanalyse und Ringversuche. Hochschultaschenbuch Nr. 775. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1976.
8. *Doerffel, K.*: Die statistische Auswertung von Analyseergebnissen. In: *Handbuch der Lebensmittelchemie*, Band II, 2. Teil, S. 1194—1246. Springer-Verlag, Berlin 1967.

Dr. H. Hadorn  
Zentrallaboratorium der Coop Schweiz  
Thiersteinerallee 12  
CH-4002 Basel