

Bureau Technometrie 1982-08-13
VERSLAG 82.70 Pr.nr. 505.6090
Onderwerp: Vergelijkend onderzoek van
een laag gehalte aan chloride in dieet-
kaas volgens de potentiometrische
titratiemethode NEN 3762 en de gravi-
metrische methode NEN 3773.

Verzendlijst: directeur, direktie VKA, direktie VZ, sektorhoofd (3x),
afdeling Normalisatie (Humme), Projektbeheer, Boelsma,
Labrijn, Bureau Technometrie, KCS Friesland, Zuivel-
controlestation Leusden, leden Werkgroep Kaas van de
Wetenschappelijke Commissie.

Project: Normalisatie/harmonisatie onderzoekmethoden voor melk en zuivelprodukten

Onderwerp: Vergelijkend onderzoek van een laag gehalte aan chloride in dieetkaas volgens de potentiometrische titratiemethode NEN 3762 en de gravimetrische methode NEN 3773

Ten behoeve van: Wetenschappelijke Commissie Werkgroep Kaas.

Voorgaand verslag: Rijkszuivelstation 77L 3 dd. 1977-12-13

Doel:

Het gebruik van de potentiometrische titratiemethode bij de chloridebepaling in dieetkaas te toetsen door deze te vergelijken met de gravimetrische methode zoals voorgeschreven in NEN 3773.

Samenvatting:

In 1981 hebben 3 laboratoria in 10 verschillende maanden van 10 monsters dieetkaas (elke maand één) het chloridegehalte in duplo volgens beide onderzoekmethoden bepaald.

Het niveau en de analysespreiding van beide onderzoekmethoden zijn met elkaar vergeleken.

Conclusies:

1. Met de potentiometrische titratiemethode wordt in dieetkaas een iets hoger chloridegehalte gevonden dan met de gravimetrische methode volgens NEN 3773. Dit verschil ligt tussen 0,024 en 0,049%.
2. De herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid van de potentiometrische titratiemethode zijn eerder beter en zeker niet slechter dan die van de gravimetrische methode volgens NEN 3773.

Verantwoordelijk: ir H. Oortwijn

Medewerker : J. Labrijn

Samensteller : mw G.A. Werdmuller

Projectleider : ir H. Oortwijn

1.1 Laboratoria en methoden van onderzoek

De monsters dieetkaas zijn in het kader van de niveaucontrole door het RIKILT gestuurd naar het Kaascontrolestation "Friesland" in Leeuwarden en het Zuivelcontrole-instituut in Leusden.

Van de monsters is 2 dagen na de verzenddatum door het RIKILT en bovengenoemde laboratoria het chloridegehalte in duplo volgens 2 onderzoeksmethoden bepaald.

- a. NEN 3773 Gravimetrische bepaling van een laag gehalte aan chloride
- b. NEN 3762 Potentiometrische titratiemethode.

1.2 Verzenddata van de monsters

Monster	RIKILT-nr.	Verzenddatum
1	70038	1981-01-27
2	70069	1981-03-03
3	70109	1981-04-14
4	70134	1981-05-12
5	70159	1981-06-16
6	70184	1981-08-04
7	70202	1981-09-08
8	70226	1981-10-13
9	70250	1981-11-17
10	70279	1981-12-15

De analyseresultaten zijn vermeld in de tabellen 1 en 2.

2. Niveau

In tabel 1 staan tevens de gemiddelde chloridegehalten die per monster met beide methoden verkregen zijn en de verschillen tussen beide methoden.

Het gemiddelde verschil tussen beide methoden is 0,037% absoluut of wel circa 10% relatief. Dit verschil is significant van nul afwijkend.

In tabel 3 zijn per laboratorium en per monster de verschillen tussen beide methoden vermeld. Elk laboratorium vindt tussen beide methoden een systematisch verschil.

Van elk gemiddeld verschil is het 95% betrouwbaarheidsinterval berekend.

Gemiddeld verschil tussen beide methoden (potentiometrisch-gravimetrisch) in %

	n	$\bar{v}$	95% betrouwbaarheids- interval
lab. A tabel 3	10	+ 0,044	+ 0,024 tot + 0,064
lab. B tabel 3	10	+ 0,027	+ 0,020 tot + 0,034
lab. C tabel 3	9	+ 0,034	+ 0,005 tot + 0,062
gem. per monster tabel 1	10	+ 0,037	+ 0,024 tot + 0,049

Conclusie

Aannemende dat het gemiddelde van 3 laboratoria het juiste chloride-gehalte van een monster aangeeft wordt met een potentiometrische titratiemethode 0,024 tot 0,049% meer chloride in dieetkaas gevonden dan met de gravimetrische methode.

Opmerking

In 1977 werd door 7 laboratoria in kaas met de potentiometrische titratiemethode ook meer chloride gevonden dan met de zilvernitraat-titratiemethode volgens NEN 3761 (circa 0,03%).

3. Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid

Hoewel het aantal laboratoria te gering is om de reproduceerbaarheid te bepalen is deze wel berekend. Dit is om de volgende redenen gedaan.

- De monsters zijn met tussenpozen van circa een maand geanalyseerd, zodat de omstandigheden waaronder een laboratorium de analyses verrichtte verschillend zijn.
- Het is van belang om te weten of de potentiometrische titratiemethode een grotere analysespreiding heeft dan de gravimetrische methode.

Per methode en per monster zijn s(herhaalbaarheid) en s(reproduceerbaarheid) vermeld in tabel 4. Uit tabel 4 volgt.

	Herhaalbaarheid	Reproduceerbaarheid
Potentiometrische (NEN 3762)	0,014%	0,067%
Gravimetrische methode (NEN 3773)	0,020%	0,086%

Uit de variatie-analyses van de tabellen 1 en 2 die vermeld staan in tabel 5 blijkt dat er niveauverschillen tussen de laboratoria zijn. Zonder niveauverschillen heeft men de spreiding in een laboratorium van maand tot maand, deze is te berekenen uit $s(\text{herhaling} + \text{lab} \times \text{dag} \times \text{monster})$.

	Reproduceerbaarheid in laboratorium
Potentiometrische methode	$2,83 \times 0,0106 = 0,030\%$
Gravimetrische methode	$2,83 \times 0,0226 = 0,064\%$

Conclusie:

De analysespreiding van de potentiometrische titratiemethode is eerder beter en zeker niet slechter dan van de gravimetrische methode.

Opmerking:

In 1977 werden voor kaas de volgende spreidingen berekend.

	herhaalbaarheid	reproduceerbaarheid
Potentiometrische methode	0,014%	0,058%
Zilvernitraat methode	0,024%	0,090%
Zilvernitraat methode + filtratie	0,017%	0,066%

Tabel 1 Potentiometrische titratiemethode NEN 3762

Chloride in dieetkaas in %

Lab. Monster	Routinemethode		NEN 3762		NEN 3773	3762 - 3773
	A	B	C	gem.	referentie	rout. - refer.
1	0.445 0.444	0.445 0.446	*	0.445	0.400	+ 0.045
2	0.075 0.076	0.071 0.078	0.049 0.049	0.066	0.048	+ 0.018
3	0.476 0.483	0.470 0.470	0.432 0.433	0.461	0.407	+ 0.054
4	0.490 0.489	0.470 0.470	0.431 0.435	0.464	0.411	+ 0.053
5	0.490 0.490	0.470 0.460	0.440 0.440	0.465	0.411	+ 0.054
6	0.430 0.433	0.409 0.415	0.404 0.404	0.416	0.396	+ 0.020
7	0.416 0.422	0.413 0.425	0.356 0.362	0.399	0.388	+ 0.011
8	0.388 0.388	0.382 0.382	0.340 0.350	0.372	0.325	+ 0.047
9	0.353 0.350	0.358 0.382	0.323 0.326	0.349	0.333	+ 0.016
10	0.438 0.442	0.436 0.422	0.408 0.413	0.427	0.379	+ 0.048

Gem.	0.401	0.394	*	0.386	0.350	+ 0.0366 **
<u>Afwijkingen van het monstergemiddelde</u>					s(verschil)	0.0179
					s(gem.)	0.0057
					t	6.47

Lab. Monster	A	B	C
1	-0.001	0.001	*
2	0.009	0.008	-0.017
3	0.019	0.009	-0.028
4	0.025	0.006	-0.031
5	0.025	0.000	-0.025
6	0.016	-0.004	-0.012
7	0.020	0.020	-0.040
8	0.016	0.010	-0.027
9	0.003	0.021	-0.024
10	0.014	0.003	-0.016
Gem.	0.015	0.007	-0.024
s(v)	0.0086	0.0083	0.0086

* Lab.C heeft monster 1 niet geanalyseerd.

** significant van nul afwijkend $\alpha < 0.01$

Tabel 2 Gravimetrische methode NEN 3773

Chloride in dieetkaas in %

Referentiemethode

Lab. Monster	A	B	C	gem.
1	0.447 0.419	0.403 0.412	0.359 0.359	0.400
2	0.052 0.057	0.059 0.063	0.025 0.031	0.048
3	0.432 0.437	0.440 0.446	0.340 0.349	0.407
4	0.393 0.397	0.440 0.447	0.393 0.396	0.411
5	0.437 0.441	0.450 0.440	0.343 0.352	0.411
6	0.394 0.399	0.400 0.400	0.390 0.393	0.396
7	0.388 0.393	0.389 0.390	0.374 0.392	0.388
8	0.309 0.321	0.344 0.345	0.310 0.320	0.325
9	0.333 0.343	0.347 0.347	0.315	0.333
10	0.373	0.377 0.401	0.374 0.374	0.379
Gem.	0.357	0.367	0.325	0.350

Afwijkingen van het monstergemiddelde

Lab. Monster	A	B	C
1	0.033	0.008	-0.041
2	0.007	0.013	-0.020
3	0.027	0.036	-0.063
4	-0.016	0.033	-0.017
5	0.029	0.035	-0.063
6	0.001	0.004	-0.005
7	0.003	0.002	-0.005
8	-0.010	0.020	-0.010
9	0.005	0.014	-0.018
10	-0.006	0.010	-0.005
Gem.	0.007	0.017	-0.025
s(v)	0.0170	0.0127	0.0230

Tabel 3 Chloridegehalteverschillen tussen de potentiometrische en de gravimetrische methode per laboratorium en per monster (NEN 3762 - NEN 3773) in %

Monster	Lab. A	Lab. B	Lab. C
1	+ 0,012	+ 0,038	-
2	+ 0,021	+ 0,014	+ 0,021
3	+ 0,045	+ 0,027	+ 0,088
4	+ 0,094	+ 0,026	+ 0,038
5	+ 0,051	+ 0,020	+ 0,092
6	+ 0,035	+ 0,012	+ 0,012
7	+ 0,028	+ 0,030	- 0,024
8	+ 0,073	+ 0,038	+ 0,030
9	+ 0,014	+ 0,023	+ 0,010
10	+ 0,067	+ 0,040	+ 0,036
gem.	+ 0,044**	+ 0,027**	+ 0,034*
s(verschil)	0,027	0,010	0,037
s(gem.verschil)	0,0086	0,0031	0,0123
t	5,10	8,57	2,74

* significant van nul afwijkend $\alpha < 0,05$

** significant van nul afwijkend $\alpha < 0,01$

Tabel 4 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van de chloridebepaling in dieetkaas in %.

Monster	Potentiometrisch				Gravimetrisch			
	s(herh.)		s(repr.)		s(herh.)		s(repr.)	
1	*		*		0,0120	3	0,0385	2
2	0,0029	3	0,0152	2	0,0036	3	0,0177	2
3	0,0029	3	0,0249	2	0,0049	3	0,0547	2
4	0,0017	3	0,0287	2	0,0035	3	0,0283	2
5	0,0041	3	0,0252	2	0,0057	3	0,0548	2
6	0,0027	3	0,0143	2	0,0024	3	0,0046	2
7	0,0060	3	0,0349	2	0,0069	3	0,0069	2
8	0,0041	3	0,0235	2	0,0064	3	0,0176	2
9	0,0099	3	0,0239	2	0,0050	2	0,0150	2
10	0,0063	3	0,0156	2	0,0120	2	0,0120	2
Gemiddeld	0,0045		0,0207		0,0062		0,0250	
Gepoold	0,0051	27	0,0238	18	0,0069	28	0,0303	20
herhaalbaarheid				reproduceerbaarheid				
Potentiometrisch	$2,83 \times 0,0051 = 0,014\%$				$2,83 \times 0,0238 = 0,067\%$			
Gravimetrisch	$2,83 \times 0,0069 = 0,020\%$				$2,83 \times 0,0303 = 0,086\%$			

* slechts 2 laboratoria.

Tabel 5 Chloride in dieetkaas in %

Routinemethode NEN 3762 Potentiometrische titratie
zonder monster 1 (geen analyseresultaten van lab.C)

VARIANTIE-ANALYSE

Variatiebron	Kwadratensom	Q	Gem. kwadraten	F
monsters	0.74436537	8	0.09304567	
laboratoria	0.01677437	2	0.00838719	42.66**
lab x dag x monster	0.00314563	16	0.00019660	7.53**
residu	0.00070450	27	0.00002609	
totaal	0.76498987	53		

s(herhaling)	=	0.0051	V =	1.35 %
s(labxdagxmonster)	=	0.0092	V =	2.43 %
s(laboratoria)	=	0.0213	V =	5.62 %
s(herh.+labxdagxmonster)	=	0.0106	V =	2.78 %
s(herh/2+labxdagxmonster)	=	0.0099	V =	2.61 %
s(herh+labxdagxmon+lab)	=	0.0238	V =	6.27 %

afwijking lab 1	=	0.0163
afwijking lab 2	=	0.0082
afwijking lab 3	=	-0.0245

totaalgemiddelde	=	0.3798
s(toetsing)	=	0.0033

Referentiemethode NEN 3773 Gravimetrische methode

VARIANTIE-ANALYSE

Variatiebron	Kwadratensom	Q	Gem. kwadraten	F
monsters	0.65833927	9	0.07314881	
laboratoria	0.01902760	2	0.00951380	9.74**
lab x dag x monster	0.01758573	18	0.00097699	22.04**
residu	0.00133000	30*	0.00004433	
totaal	0.69628260	59		

s(herhaling)	=	0.0067	V =	1.90 %
s(labxdagxmonster)	=	0.0216	V =	6.18 %
s(laboratoria)	=	0.0207	V =	5.91 %
s(herh.+labxdagxmonster)	=	0.0226	V =	6.46 %
s(herh/2+labxdagxmonster)	=	0.0221	V =	6.32 %
s(herh+labxdagxmon+lab)	=	0.0306	V =	8.76 %

In 1980 0.020

afwijking lab 1	=	0.0072
afwijking lab 2	=	0.0173
afwijking lab 3	=	-0.0245

totaalgemiddelde	=	0.3497
s(toetsing)	=	0.0070

** variantie bestaat < 0.01

* dit hoort 28 te zijn, lab A en C hebben elk een monster in enkelvoud geanalyseerd, voor de berekeningen is tweemaal dezelfde waarde genomen.