

DIN ISO 21422



ICS 67.100.10

Einsprüche bis 2021-11-24
Ersatz für
E DIN ISO 21422:2020-06

Entwurf

**Milch, Milcherzeugnisse, Säuglingsnahrung und
Nahrungsergänzungsmittel für Erwachsene –
Bestimmung des Chloridgehaltes –
Potentiometrisches Titrationsverfahren (ISO 21422:2018);
Text Deutsch und Englisch**

Milk, milk products, infant formula and adult nutritionals –
Determination of chloride –
Potentiometric titration method (ISO 21422:2018);
Text in German and English

Lait, produits laitiers, formules infantiles et produits nutritionnels pour adultes –
Détermination de la teneur en chlorures –
Méthode par titrage potentiométrique (ISO 21422:2018);
Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-09-24 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nal@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 46 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort	4
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	5
Vorwort	6
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Kurzbeschreibung	8
5 Reagenzien	8
6 Herstellung von Lösungen	9
7 Geräte	10
8 Probenvorbereitung	11
8.1 Pulver, bei Milch, Milcherzeugnissen und Säuglingsnahrung	11
8.2 Käse, bei Hart- und Rindenkäse	11
8.3 Butter	11
9 Extraktion	11
9.1 Käse	11
9.2 Butter	11
9.3 Milch, Milcherzeugnisse, Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmittel für Erwachsene	12
9.4 Durchführung	12
10 Betriebsbedingungen der Instrumente	12
10.1 Überprüfung und Instandhaltung der kombinierten Silberelektrode	12
10.2 Titration	12
10.3 Bestimmung sehr geringer Chloridmengen	13
10.4 Blindversuch	13
11 Systemeignungstest	13
12 Berechnung	13
13 Präzision	14
13.1 Allgemeines	14
13.2 Wiederholpräzision	15
13.3 Vergleichpräzision	16
14 Untersuchungsbericht	17
Anhang A (informativ) Beispiele für die Bestimmung des Titrationsendpunkts	18
Anhang B (informativ) Präzisionsdaten	20
Anhang C (informativ) Vergleich der Ergebnisse zwischen Probenextraktion mit und ohne zusätzliche Proteinfällung	23
Literaturhinweise	25

Bilder

Bild A.1 — Automatische Erkennung des Titrationsendpunkts unter Anwendung des dynamischen Titrationsmodus (DET U) von Methohm Titrand 905	18
Bild A.2 — Beispiel einer Titrationskurve des automatischen Titriergeräts von Mettler	19
Bild C.1 — Vergleichswerte bei Chlorid mit und ohne zusätzliche Fällung	23

Tabellen

Tabelle 1 — Wiederholgrenzen für Chlorid	15
Tabelle 2 — Vergleichgrenzen für Chlorid	16
Tabelle B.1 — Präzisionsdaten für Chlorid	21
Tabelle C.1 — z-Wert-Daten für Chlorid	24

Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 21422:2018, die vom Technischen Komitee ISO/TC 34 „Food products“ erarbeitet wurde, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-05-13 AA „Milch und Milchzeugnisse — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Bei diesem Dokument handelt es sich um einen 2. Entwurf.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 1042:1998	siehe	DIN EN ISO 1042:1999-08
ISO 5725-2:1994	siehe	DIN ISO 5725-2:2002-12
ISO 5943 IDF 88	siehe	DIN EN ISO 5943

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Bitte im Titel von „Bild A.1 — Automatische Erkennung des Titrationsendpunkts unter Anwendung des dynamischen Titrationsmodus (DET U) von Methohm Titrand 905“ Folgendes beachten: Die korrekte Bezeichnung des Titriergerätes ist „Metrohm Titrand 905“.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 1042:1999-08, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042:1998); Deutsche Fassung EN ISO 1042:1999*

DIN EN ISO 5943, *Käse und Schmelzkäse — Bestimmung des Chloridgehaltes — Potentiometrisches Titrationsverfahren*

DIN ISO 5725-2:2002-12, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)*

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Einzelheiten zu Patentrechten, die während der Erarbeitung des Dokumentes identifiziert werden, werden in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patentdeklarationen (siehe www.iso.org/patents) angegeben.

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 34, *Food products*, Unterkomitee SC 5, *Milk and milk products*, und von der International Dairy Federation (IDF) erarbeitet. Es wird gemeinsam von ISO und der IDF und separat von AOAC INTERNATIONAL veröffentlicht. Das in dieser Internationalen Norm beschriebene Verfahren entspricht der AOAC Official Method 2016.03: Chloride in Milk, Milk Products, Whey Powder, Infant Formula and Adult Nutritionals Potentiometric titration.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Diese korrigierte Fassung von ISO 21422|FIL 242:2018 enthält die folgenden Korrekturen:

- in 5.1 wurde der Satz zu „[...] weniger als 0,056 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (mehr als 18 $\text{M}\Omega$) [...]“ geändert;
- in Abschnitt 12 wurde die Beschreibung von „ V_1 “ in Gleichung (1) und Gleichung (2) zu „ V_1 [...] Volumen von 0,1 mol/l oder 0,025 mol/l AgNO_3 -Lösung [...]“ geändert.

IDF (International Dairy Federation) ist eine private, gemeinnützige Organisation, welche auf globaler Ebene die Interessen verschiedener interessierter Parteien der Milchwirtschaft vertritt. Die Mitglieder der IDF sind in nationalen Komitees organisiert, bei denen es sich um nationale Vereinigungen von Vertretern der in der Milchwirtschaft tätigen nationalen Interessensgruppen, einschließlich Milchbauern, die milchverarbeitende Industrie, Lieferanten von Molkereierzeugnissen, Wissenschaftler und Regierungsstellen sowie Lebensmittelüberwachungsbehörden, handelt.

ISO und IDF arbeiten in allen Belangen der Normung von Probenahme- und Analyseverfahren bei Milch und Milcherzeugnissen eng zusammen. Seit 2001 veröffentlichen ISO und IDF gemeinsam ihre Internationalen Normen. Dabei verwenden sie die Logos und Verweisnummern beider Organisationen.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. IDF ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten, finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patentdeklarationen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Dieses Dokument wurde von dem IDF *Standing Committee on Analytical Methods for Composition* und dem Technischen Komitee ISO/TC 34, *Food products*, Unterkomitee SC 5, *Milk and milk products*, erarbeitet. Es wird von ISO und IDF gemeinsam veröffentlicht.

Die Arbeiten wurden von der ISO/IDF Project Group C39 des *Standing Committee on Analytical Methods for Composition* unter Federführung seines Projektleiters, Herrn E. Konings (CH), durchgeführt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung des Chloridgehaltes in Milch, Milcherzeugnissen, Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmitteln für Erwachsene durch Potentiometrie [1] [2] [3] [4] mit einem analytischen Bereich von 0,35 mg Chlorid/100 g bis 711,6 mg Chlorid/100 g Erzeugnis, oder in Fertignahrung, fest.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

4 Kurzbeschreibung

Chlorid wird aus Proben durch Mischen mit warmem Wasser oder direkt aus Fertignahrung extrahiert. Nach dem (optionalen) Ausfällen der Proteine werden Chlorid-Ionen mit einer standardisierten AgNO_3 -Lösung potentiometrisch titriert. Für die Bestimmung des Endpunktes wird eine Silberelektrode angewendet.

5 Reagenzien

5.1 Wasser, gereinigt, weniger als $0,056 \mu\text{S}/\text{cm}$ (mehr als $18 \text{ M}\Omega$) (EMD Millipore¹ Corp., Billerica, MA, USA, oder gleichwertig).

5.2 Natriumchlorid (NaCl), Reinheit $\geq 99,5 \%$, zertifiziertes Referenzmaterial für die Titrimetrie, Sigma Aldrich # 71387¹ oder gleichwertig.

5.3 Silbernitrat (AgNO_3), das den analytischen Spezifikationen des Europäischen Arzneibuchs (Ph. Eur, en: European Pharmacopoeia), Britischen Arzneibuchs (BP, en: British Pharmacopoeia), Amerikanischen Arzneibuchs (USP, en: United States Pharmacopeia) entspricht, Prüfung $99,8 \%$ bis $100,5 \%$, Sigma Aldrich 10220¹ oder gleichwertig.

5.4 Kaliumhexacyanoferrat(II)-trihydrat ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), reinst, p.a., American Chemical Society (ACS) Reagenz, reag. ISO, reag. Ph. Eur., $\geq 99 \%$, Sigma Aldrich # 31524¹, oder gleichwertig.

5.5 Zinkacetat-Dihydrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ACS Reagenz, reinst, p.a., $\geq 99,0 \%$, Sigma Aldrich # 96459¹ oder gleichwertig.

5.6 Salpetersäure (HNO_3), mindestens 65% p.a., MERCK # 100452¹ oder gleichwertig.

1 Dies ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch ISO oder IDF. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

5.7 Standardisierte AgNO_3 -Lösung, Stoffmengenkonzentration $c = 0,1 \text{ mol/l}$, Titripur® Reag. Ph. Eur. Reag. USP. # 1,09081,1000 oder EM3214-1, oder nach GB/T 601 [5]¹ hergestelltes gebrauchsfertiges Standard-Titriermittel, oder gleichwertig.

5.8 NaCl-Standardlösung, $c = 0,1000 \text{ mol/l}$, Alfa Aesar¹, # 35616, (Ward Hill, MA, USA), oder gleichwertig.

5.9 Eisessig, 100 %, p.a., MERCK, # 100063¹, oder gleichwertig.

5.10 Kaliumnitrat (KNO_3), p.a., MERCK, # 105063¹ oder gleichwertig.

5.11 Aceton.

5.12 Dimethylpolysiloxan, Entschäumungsmittel, Sigma-Aldrich, #DMPS2C¹, oder gleichwertig.

6 Herstellung von Lösungen

6.1 Standardisierte AgNO_3 -Lösung, $c = 0,1 \text{ mol/l}$.

Wenn keine AgNO_3 -Standardlösung (5.7) verfügbar ist, werden $16,989 \text{ g} \pm 0,000 \text{ g}$ AgNO_3 (5.3), das vorher 2 h bei $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ getrocknet wurde, eingewogen. Es wird in Wasser (5.1) gelöst und in einem 1 000-ml-Messkolben bis zur Marke aufgefüllt. Es wird in einer braunen Reagenzflasche aufbewahrt.

Nach der Herstellung wird der Titer durch Titration von 5,0 ml mit einer genau $0,1 \text{ mol/l}$ NaCl-Lösung überprüft. Bei handelsüblichen oder selbst hergestellten Lösungen wird der Titer regelmäßig verifiziert. Die standardisierte AgNO_3 -Lösung wird bis zu zwei Monate so gelagert, dass sie lichtgeschützt ist.

6.2 NaCl-Lösung, $c = 0,1 \text{ mol/l}$.

Wenn keine NaCl (5.8)-Standardlösung verfügbar ist, werden $5,844 \text{ g} \pm 0,000 \text{ g}$ NaCl (5.2), das vorher 2 h bei $110^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ getrocknet wurde, eingewogen. Es wird in Wasser (5.1) gelöst und in einem 1 000-ml-Messkolben bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung ist bis zu einem Monat stabil.

6.3 Fällungslösung (Carrez) I.

106 g Kaliumhexacyanoferrat(II)-trihydrat (5.4) werden eingewogen und in einen 1 000-ml-Messkolben überführt. Es wird mit einer geeigneten Menge Wasser (5.1) gelöst. Mit Wasser (5.1) wird bis zur Marke aufgefüllt und gut durchmischt.

6.4 Fällungslösung (Carrez) II.

220 g Zinkacetat-Dihydrat (5.5) werden eingewogen und in einen 1 000-ml-Messkolben überführt. Es wird in einer geeigneten Menge Wasser (5.1) gelöst und 30 ml Eisessig (5.9) werden hinzugefügt. Mit Wasser (5.1) wird bis zur Marke aufgefüllt und gut durchmischt.

6.5 HNO_3 -Lösung, $c = 4 \text{ mol/l}$.

100 ml konzentrierte HNO_3 (5.6) werden vorsichtig zu 300 ml Wasser (5.1) hinzugefügt. Es wird gut gemischt.

In Übereinstimmung mit den Anweisungen des Herstellers des automatischen Probengebers/Titriergeräts darf dies als Waschlösung verwendet werden (z. B. Aceton, Salpetersäurelösung oder andere).

6.6 AgNO_3 -Lösung, $c = 0,025 \text{ mol/l}$ (optional).

25 ml AgNO_3 -Lösung, $0,1 \text{ mol/l}$ (5.7 oder 6.1) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Wasser (5.1) wird bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird vor dem Gebrauch frisch hergestellt. Danach wird der Titer durch Titration von 25 ml gegen $0,025 \text{ mol/l}$ NaCl-Lösung überprüft.

6.7 NaCl-Lösung, $c = 0,025 \text{ mol/l}$ (optional).

25 ml NaCl-Lösung, $0,1 \text{ mol/l}$ (5.8 oder 6.2) werden in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Mit Wasser (5.1) wird bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird vor dem Gebrauch frisch hergestellt.

6.8 KNO₃-Lösung, $c = 1 \text{ mol/l}$.

10,11 g KNO₃ (5.10) werden in einen 100-ml-Messkolben eingewogen. Etwa 80 ml Wasser (5.1) werden hinzugefügt und die Mischung wird in einen Ultraschallreiniger (7.13) eingestellt, bis sie vollständig aufgelöst ist. Sie wird auf Raumtemperatur heruntergekühlt und bis zur Marke mit Wasser (5.1) aufgefüllt. Vor Gebrauch wird mit einer Einwegspritze mit einem $0,45\text{-}\mu\text{m}$ -Membranfilter (7.14) filtriert.

7 Geräte

Übliche Laborgeräte und insbesondere die folgenden:

7.1 Analysenwaagen, Fehlergrenze 0,01 mg und 0,1 mg.

7.2 Tischzentrifuge mit Rotor für konische 50-ml-Röhrchen, die bei einer Temperatur von $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ und mit $\geq 12\,000\text{ g}$ betrieben werden kann.

7.3 Zentrifugenröhrchen, 50 ml, konisch, Polypropylen.

7.4 Mess- oder Automatik-Pipetten, 1 ml, 10 ml, 20 ml, 50 ml und 100 ml, Klasse A nach ISO 1042 [6].

7.5 Messkolben mit einer Marke, 50 ml, 100 ml, 500 ml und 1 000 ml, Klasse A nach ISO 1042 [6].

7.6 Messzylinder, 25 ml, 100 ml und 500 ml, Glas.

7.7 Becherglas für automatischen Probengeber, z. B. 120 ml, in Abhängigkeit vom angewendeten Titriergerät.

7.8 pH-Messgerät oder mV-Messgerät, mit einer Skala über einen Bereich von $\pm 700 \text{ mV}$.

7.9 Automatisches Titriergerät, automatischer Probengeber, Motorkolbenbürette, mit ferngesteuertem Dosieren und Befüllen, oder Glasbürette, 20 ml oder 25 ml.

Mettler T50, Roundo Tower Autosampler, MettlerLabX 3.1 Software oder Metrohm 862 Compact Titrosampler, 800 Dosino, Wechseleinheit 10 ml, oder gleichwertig. Alternativ darf ein halbautomatisches Titriergerät (z. B. Metrohm Titrand 905/907, mit Metrohm TiamoTM Software² oder gleichwertig oder ein manuelles Titriergerät (mit einer Bürette mit einer Ablesbarkeit von 0,01 ml) verwendet werden.

7.10 Kombinierte Silberring-Elektrode, z. B. Mettler DM 141 oder DMi145-SC, Metrohm Ag Titrode 6.0430.100² oder gleichwertig. Alternativ darf eine Silberelektrode mit einer Bezugslektrode angewendet werden.

7.11 Magnetrührer.

7.12 Wasserbad.

7.13 Ultraschallreiniger.

2 Dies sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung der genannten Produkte durch ISO oder IDF. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

7.14 Einwegspritze, 3 ml, mit Verdrängerkolben und 0,45-µm-Einwegspritzenfilter.

7.15 Mischgerät, das ein Volumen von 100 ml aufnehmen und mischen kann.

8 Probenvorbereitung

8.1 Pulver, bei Milch, Milcherzeugnissen und Säuglingsnahrung

Es wird gut gemischt, um sicherzustellen, dass die Probe homogen ist; Pulverproben werden durch Auflösen von 25 g Probe in 200 ml warmem Wasser von 40 °C rekonstituiert.

8.2 Käse, bei Hart- und Rindenkäse

Vor der Untersuchung werden Rinde, Schmiere oder die schimmelige Oberfläche des Käses auf eine Weise entfernt, dass eine dem üblichen Verzehr entsprechende repräsentative Probe des Käses erhalten wird. Die Probe wird mit einem geeigneten Gerät gemahlen oder gerieben. Die gemahlene oder geriebene Masse wird schnell vermischt und, sofern möglich, ein zweites Mal gemahlen oder gerieben und nochmals gründlich vermischt. Falls die Probe nicht gemahlen oder gerieben werden kann, wird diese durch intensives Rühren und Kneten gründlich vermischt.

Die Probe wird in einen luftdichten Behälter überführt und für die Untersuchung bereitgestellt; diese sollte möglichst schnell nach dem Mahlen durchgeführt werden. Falls eine Verzögerung unvermeidlich ist, sind alle Maßnahmen zum richtigen Haltbarmachen der Probe und zum Schutz gegen Kondensation von Feuchte an der inneren Oberfläche des Behälters zu ergreifen. Die Lagertemperatur sollte 10 °C bis 12 °C betragen.

8.3 Butter

Wenn die Probe sichtbar inhomogen ist oder wenn die Vorgeschichte der Probe (Alter, Lagerbedingungen) eine Inhomogenität erwarten lässt, wird die Probe wie folgt homogenisiert:

Die Probe wird im ungeöffneten Originalbehälter, der zu einem halben bis zu zwei Dritteln gefüllt sein sollte, auf eine Temperatur erwärmt, bei der die Probe weich genug ist, um ein gründliches Mischen zu einem homogenen Zustand zu ermöglichen (entweder mit einem mechanischen Schüttler oder von Hand). Es wird darauf geachtet, dass die Mischtemperatur 30 °C nicht überschreitet.

Die Probe wird unter ständigem Mischen auf Umgebungstemperatur abgekühlt, bis das Abkühlen abgeschlossen ist. Danach wird so bald wie möglich der Probenbehälter geöffnet und vor dem Wiegen mit einem geeigneten Gerät, z. B. einem Löffel oder Spatel, kurz (nicht länger als 10 s) umgerührt.

9 Extraktion

9.1 Käse

2 g bis 5 g der hergestellten Probe (8.2) werden in den Titrationsbehälter eingewogen. Bei Schmelzkäse werden 2,5 g eingewogen. 30 ml Wasser (5.1) werden bei etwa 55 °C hinzugefügt. Mit einem Mischgerät (7.15) wird die Probe suspendiert. Das Mischgerät wird mit etwa 10 ml Wasser gespült und die Spülflüssigkeit im Titriergefäß aufgefangen. 2 ml bis 3 ml der HNO₃-Lösung (6.5), $c = 4 \text{ mol/l}$, werden hinzugefügt. Es wird mit 9.4.4 fortgefahren.

9.2 Butter

2 g bis 4 g der hergestellten Probe (8.3) werden in den Titrationsbehälter eingewogen. Bei gesalzener Butter werden 2,5 g eingewogen. 100 ml kochendes Wasser werden vorsichtig hinzugefügt und es wird bis zum Siedepunkt erwärmt, um die Untersuchungsmenge zu suspendieren. Die erhaltene Suspension wird auf unter 55 °C abgekühlt. Es wird mit 9.4.4 fortgefahren.

9.3 Milch, Milcherzeugnisse, Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmittel für Erwachsene

Es wird mit 9.4.3 fortgefahren, sofern nicht festgestellt wird, dass eine zusätzliche Proteinfällung erforderlich ist, um eine akzeptable Wirksamkeit zu erreichen. Die Proteinfällung wird durch Befolgen von 9.4.1 bis 9.4.2 erreicht.

ANMERKUNG Validierungsdaten aus dem Ringversuch für Säuglingsnahrung und Nahrungsergänzungsmittel für Erwachsene (Anhang B) zeigten keinen Unterschied zu den Ergebnissen für Proben, die mit und ohne zusätzliche Proteinfällung behandelt wurden. Siehe Anhang C.

9.4 Durchführung

9.4.1 Ein geeigneter, gut gemischter aliquoter Anteil von Fertignahrung oder rekonstituiertem Pulver (8.1) (z. B. 25 g auf 1 mg) wird in ein 50-ml-Zentrifugenröhrchen eingewogen. Bei Proben mit hohem Chloridgehalt wird eine kleinere Untersuchungsmenge eingewogen (z. B. 5 g Fertignahrung oder rekonstituiertes Pulver).

2,5 ml Fällungslösung I (6.3) und 2,5 ml Fällungslösung II (6.4) werden in das Röhrchen überführt. Es wird mit Wasser auf 50 ml verdünnt. Es wird gut gemischt. Wenn der Schaum die Volumenkonstanz beeinflusst, werden ein oder zwei Tropfen Entschäumungsmittel (5.12) hinzugefügt.

9.4.2 Es wird 5 min bei 12 000 g und 4 °C zentrifugiert. Dann wird auf Raumtemperatur äquilibriert.

9.4.3 Entweder werden 10 ml Überstand aus den Schritten 9.4.1 bis 9.4.2 oder ein aliquoter Anteil von Fertignahrung oder rekonstituiertem Pulver (8.1) (z. B. 25 g $\pm$ 1 g auf 1 mg eingewogen) genau übertragen. Bei Proben mit einem hohen Chloridgehalt wird eine kleinere Untersuchungsmenge (z. B. 5 g $\pm$ 1 g Fertignahrung, rekonstituiert oder Pulver) in ein 120-ml-Probenbecherglas oder einen Becher für einen automatischen Probengeber eingewogen.

5 ml HNO₃-Lösung (6.5) und 50 ml Wasser werden vor der Titration hinzugegeben. Es wird ein Magnetrührstäbchen hinzugefügt (falls das Titriergerät keine eingebaute Rührvorrichtung hat). Der Becher für einen automatischen Probengeber oder das Becherglas werden auf einen Magnetrührer gestellt und es wird gerührt, bis alles aufgelöst oder fein suspendiert ist.

9.4.4 Der pH-Wert der Untersuchungslösung muss kleiner als 1,5 sein. Im Zweifelsfall wird mit einem pH-Messgerät überprüft und etwas mehr HNO₃-Lösung (6.5) zugegeben, wenn erforderlich.

10 Betriebsbedingungen der Instrumente

10.1 Überprüfung und Instandhaltung der kombinierten Silberelektrode

Die Elektrode wird vor dem Gebrauch mit entionisiertem Wasser abgespült und abgewischt. Der Elektrolyt, KNO₃ (6.8), $c = 1$ mol/l, wird entsprechend den Empfehlungen des Herstellers regelmäßig erneuert. Wenn sich während einer Analysenreihe Fett an den Elektroden festsetzt, wird es entfernt, indem die Elektrode kurz in Aceton (5.11) eingetaucht wird. Die Silberelektrode wird nach entsprechender Reinigung in KNO₃-Lösung (6.8) gelagert.

ANMERKUNG Statt der kombinierten Silberelektrode können einzelne Silber- und Bezugselektroden verwendet werden.

10.2 Titration

Die kombinierte Silberelektrode wird entsprechend den Anweisungen des Herstellers an das Titrationsgerät angeschlossen. Es wird sichergestellt, dass die Titrationsgefäße ordnungsgemäß auf dem automatischen Probengeber angeordnet sind und dass genügend Reagenzien vorhanden sind, und zwar sowohl die HNO₃-Lösung (6.5), falls diese automatisch hinzugefügt wird, als auch die standardisierte

AgNO₃-Lösung (6.1). Wenn kein automatischer Probengeber verfügbar ist, werden die Probelösungen manuell unter der Titriervorrichtung angeordnet.

Die Waschlösung (6.5) wird in die Waschposition gebracht, wenn ein automatischer Probengeber verwendet wird. Es wird sichergestellt, dass das Volumen der Waschlösung ausreichend ist.

Unter ständigem Rühren und ohne die Elektrode zu berühren, wird die Probenlösung automatisch mit standardisierter AgNO₃-Lösung (6.1) bis zum Endpotential titriert. Siehe Anhang A für ein Beispiel. Der Verbrauch an standardisierter AgNO₃-Lösung (6.1) sollte automatisch aufgezeichnet werden und kann aus der Software des Titriergerätes ausgelesen oder in den Betriebsprotokollen des Titriergerätes dokumentiert werden.

Für die manuelle Titration wird mit einer Bürette (7.9) standardisierte AgNO₃-Lösung (6.1) zugegeben, bis das Endpotential fast erreicht ist. Es wird langsam weiter titriert, mit zwei kleinen (etwa 0,05 ml) Zugaben von standardisierter AgNO₃-Lösung (6.1), bis der Endpunkt erreicht ist, der am Messgerät festgestellt wird.

10.3 Bestimmung sehr geringer Chloridmengen

Bei der Bestimmung von niedrigen Chloridkonzentrationen (z. B. < (10 bis 20) mg/100 g), z. B. in entsalztem Molkenpulver, sollte für eine höhere Präzision eine standardisierte 0,025 mol/l-AgNO₃-Lösung (6.6) für die Titration verwendet werden.

10.4 Blindversuch

Es wird ein Blindversuch mit Reagenzien und Wasser (5.1) als Ersatz für den Probenanteil durchgeführt, um den Reagenzienblindwert von Chlorid zu bestimmen. Der Titriermittelverbrauch des Blindversuchs am Endpunkt muss bei Verwendung der standardisierten AgNO₃-Lösung (5.7 oder 6.1) unter 0,05 ml und bei Verwendung der standardisierten 0,025 mol/l-AgNO₃-Lösung (6.6) unter 0,2 ml liegen. Ansonsten werden die an den Verfahren beteiligten Reagenzien und das Wasser überprüft und der Blindversuch durchgeführt, bis die Kriterien erfüllt sind.

11 Systemeignungstest

Vor der Anwendung werden 5 ml NaCl-Lösung (5.8 oder 6.2) in ein 120-ml-Probenbecherglas übertragen. Wenn 0,025 mol/l AgNO₃-Titriermittel erforderlich sind, wird 1 ml NaCl-Lösung verwendet. 5 ml HNO₃-Lösung (6.5) und 50 ml Wasser werden hinzugegeben. Die Waschlösung (6.5) wird in die Waschposition des automatischen Probengebers gebracht. Es wird mit einem automatischen, halbautomatischen oder manuellen Titriergerät titriert. Es wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Die Konzentration der AgNO₃-Lösung wird nach Abschnitt 12 berechnet. Die Differenz zwischen der berechneten Konzentration und dem zertifizierten Wert sollte innerhalb von 0,5 % liegen. Wenn die Differenz außerhalb des Akzeptanzwertes liegt, werden die experimentellen Verfahren und das Titrationssystem überprüft. Wenn das Problem nicht behoben ist, wird frisches standardisiertes AgNO₃ verwendet. Wenn frisches standardisiertes AgNO₃ kein akzeptables Ergebnis liefert, wird der Elektrolyt der Elektrode ersetzt und der Betriebszustand der Dosiereinheit überprüft.

12 Berechnung

Die Konzentration von AgNO₃, c_{snc} , in mol/l, wird für die Überprüfung der Systemeignung angegeben; sie wird auf vier Dezimalstellen angegeben.

Wenn die hergestellte NaCl-Lösung (6.2) verwendet wird, wird Gleichung (1) angewendet:

$$c_{\text{snc}} = \frac{m_1}{5,844 \times V_1 \times 10} \quad (1)$$

Dabei ist

- m_1 die Masse von NaCl in 5 ml oder 1 ml NaCl-Lösung (6.2), in mg;
- V_1 das am Titrationsendpunkt verbrauchte Volumen von 0,1 mol/l oder 0,025 mol/l AgNO₃-Lösung, in ml;
- 5,844 die Masse von NaCl, in mg, entspricht 1 ml von 0,1 mol/l AgNO₃;
- 10 der Umrechnungsfaktor vom Titer auf die Konzentration des Titriermittels.

Wird eine 0,10 mol/l NaCl-Lösung (5.8) mit einer handelsüblichen Standardqualität verwendet, wird Gleichung (2) angewendet.

$$c_{\text{snc}} = \frac{0,1 \times V_3}{V_1} \quad (2)$$

Dabei ist

- V_3 das Volumen der hinzugefügten 0,10 mol/l NaCl-Lösung mit der erworbenen Standardqualität, in ml;
- V_1 das am Titrationsendpunkt verbrauchte Volumen von 0,1 mol/l oder 0,025 mol/l AgNO₃-Lösung, in ml.

Der Chlorid-Massenanteil, w_{Cl} , in mg/100 g, in der Probe wird unter Anwendung von Gleichung (3) berechnet und auf drei signifikante Stellen angegeben.

$$w_{\text{Cl}} = \frac{35,45 \times c \times (V_2 - V_0) \times f \times 100}{m} \quad (3)$$

Dabei ist

- m die Masse der Probe, in g;
- c die zertifizierte Konzentration von AgNO₃-Titriermittel [0,100 0 mol/l oder standardisierte Konzentration, Gleichung (1)];
- V_2 das am Titrationsendpunkt verbrauchte Volumen der AgNO₃-Lösung, in ml;
- V_0 das am Titrationsendpunkt verbrauchte Volumen der AgNO₃-Lösung für den Blindversuch (10.4), in ml;
- f der Verdünnungsfaktor für die Herstellung von rekonstituiertem Pulver, Fertignahrung oder Konzentrat; für Proben, die den Proteinfällungsschritt (9.4.1 bis 9.4.2) erfordern, wird ein zusätzlicher Faktor (z. B. für 25 g Probe $f = 2$) benötigt;
- 35,45 die Masse von Chlorid, in mg, entspricht 1 ml von 1 mol/l AgNO₃;
- 100 die Umrechnung der Masse in mg/100 g.

13 Präzision

13.1 Allgemeines

Einzelheiten zum Ringversuch zur Präzision des Verfahrens sind in Anhang B zusammengefasst. Die aus dem Ringversuch abgeleiteten Werte sind möglicherweise nicht für andere als die in Anhang B angegebenen Konzentrationsbereiche der Analyten und/oder Matrices anwendbar.