

Risk Phrases

Indication of Particular Risks

- | | |
|--|--|
| R1: Explosive when dry | 35: Causes severe burns |
| 2: Risk of explosion by shock, friction, fire or other sources of ignition | 36: Irritating to the eyes |
| 3: Extreme risk of explosion by shock, friction, fire or other sources of ignition | 37: Irritating to the respiratory system |
| 4: Forms very sensitive explosive metallic compounds | 38: Irritating to the skin |
| 5: Heating may cause an explosion | 39: Danger of very serious irreversible effects |
| 6: Explosive with or without contact with air | 40: Limited evidence of a carcinogenic effect |
| 7: May cause fire | 41: Risk of serious damage to eyes |
| 8: Contact with combustible material may cause fire | 42: May cause sensitization by inhalation |
| 9: Explosive when mixed with combustible material | 43: May cause sensitization by skin contact |
| 10: Flammable | 44: Risk of explosion if heated under confinement |
| 11: Highly Flammable | 45: May cause cancer |
| 12: Extremely Flammable | 46: May cause heritable genetic damage |
| 14: Reacts violently with water | 48: Danger of serious damage to health by prolonged exposure |
| 15: Contact with water liberates extremely flammable gases | 49: May cause cancer by inhalation |
| 16: Explosive when mixed with oxidizing substances | 50: Very Toxic to aquatic organisms |
| 17: Spontaneously flammable in air | 51: Toxic to aquatic organisms |
| 18: In use may form flammable/explosive vapor-air mixture | 52: Harmful to aquatic organisms |
| 19: May form explosive peroxides | 53: May cause long-term adverse effects in the aquatic environment |
| 20: Harmful by inhalation | 54: Toxic to flora |
| 21: Harmful in contact with skin | 55: Toxic to fauna |
| 22: Harmful if swallowed | 56: Toxic to soil organisms |
| 23: Toxic by inhalation | 57: Toxic to bees |
| 24: Toxic in contact with skin | 58: May cause long-term adverse effects in the environment |
| 25: Toxic if swallowed | 59: Dangerous for the ozone layer |
| 26: Very Toxic by inhalation | 60: May impair fertility |
| 27: Very Toxic in contact with skin | 61: May cause harm to the unborn child |
| 28: Very Toxic if swallowed | 62: Possible risk of impaired fertility |
| 29: Contact with water liberates toxic gas | 63: Possible risk of harm to the unborn child |
| 30: Can become highly flammable in use | 64: May cause harm to breast-fed babies |
| 31: Contact with acids liberates toxic gas | 65: Harmful: May cause lung damage if swallowed |
| 32: Contact with acids liberates very toxic gas | 66: Repeated exposure may cause skin dryness or cracking |
| 33: Danger of cumulative effects | 67: Vapors may cause drowsiness and dizziness |
| 34: Causes burns | 68: Possible risk of irreversible effects |

Risk Phrases

Combination of Particular Risks

- | | |
|---|--|
| 14/15: Reacts violently with water, liberating extremely flammable gases | 48/20: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation |
| 15/29: Contact with water liberates toxic, extremely flammable gas | 48/20/21: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and in contact with skin |
| 20/21: Harmful by inhalation and in contact with skin | 48/20/21/22: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation, and in contact with skin and if swallowed |
| 20/21/22: Harmful by inhalation, in contact with skin and if swallowed | 48/20/22: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and if swallowed |
| 20/22: Harmful by inhalation and if swallowed | 48/21: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin |
| 21/22: Harmful in contact with skin and if swallowed | 48/21/22: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin and if swallowed |
| 23/24: Toxic by inhalation and in contact with skin | 48/22: Harmful: danger of serious damage to health by prolonged exposure if swallowed |
| 23/24/25: Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed | 48/23: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation |
| 23/25: Toxic by inhalation and if swallowed | 48/23/24: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and in contact with skin |
| 24/25: Toxic in contact with skin and if swallowed | 48/23/24/25: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation, in contact with skin and if swallowed |
| 26/27: Very Toxic by inhalation and in contact with skin | |
| 26/27/28: Very Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed | |
| 26/28: Very Toxic by inhalation and if swallowed | |
| 27/28: Very Toxic in contact with skin and if swallowed | |
| 36/37: Irritating to eyes and respiratory system | |
| 36/37/38: Irritating to eyes, respiratory system and skin | |
| 36/38: Irritating to eyes and skin | |
| 37/38: Irritating to respiratory system and skin | |
| 39/23: Toxic: danger of very serious irreversible effects | |

- through inhalation
- 39/23/24: Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation in contact with skin
- 39/23/24/25: Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation, in contact with skin and if swallowed
- 39/23/25: Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation and if swallowed
- 39/24: Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin
- 39/24/25: Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin and if swallowed
- 39/25: Toxic: danger of very serious irreversible effects if swallowed
- 39/26: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation
- 39/26/27: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation and in contact with skin
- 39/26/27/28: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation, in contact with skin and if swallowed
- 39/26/28: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects through inhalation and if swallowed
- 39/27: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin
- 39/27/28: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects in contact with skin and if swallowed
- 39/28: Very Toxic: danger of very serious irreversible effects if swallowed
- 42/43: May cause sensitization by inhalation and skin contact
- 48/23/25: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and if swallowed
- 48/24: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin
- 48/24/25: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure in contact with skin and if swallowed
- 48/25: Toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure if swallowed
- 50/53: Very Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
- 51/53: Toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
- 52/53: Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
- 68/20: Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation
- 68/20/21: Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation and in contact with skin
- 68/20/21/22: Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation, in contact with skin and if swallowed
- 68/20/22: Harmful: possible risk of irreversible effects through inhalation and if swallowed
- 68/22: Harmful: possible risk of irreversible effects if swallowed
- 68/21: Harmful: possible risk of irreversible effects in contact with skin
- 68/21/22: Harmful: possible risk of irreversible effects in contact with skin and if swallowed
- 68/22: Harmful: possible risk of irreversible effects if swallowed

[Back to Top](#)

Safety Phrases

Indication of Safety Precautions

- S1: Keep locked up
- 2: Keep out of the reach of children
- 3: Keep in a cool place
- 4: Keep away from living quarters
- 5: Keep contents under ... (appropriate liquid to be specified by the manufacturer)
- 6: Keep under ... (inert gas to be specified by the manufacturer)
- 7: Keep container tightly closed
- 8: Keep container dry
- 9: Keep container in a well-ventilated place
- 12: Do not keep the container sealed
- 13: Keep away from food, drink and animal feeding stuffs
- 14: Keep away from ... (incompatible materials to be indicated by the manufacturer)
- 15: Keep away from heat
- 16: Keep away from sources of ignition - No smoking
- 17: Keep away from combustible material
- 18: Handle and open container with care
- 20: When using, do not eat or drink
- 21: When using, do not smoke
- 22: Do not breathe dust
- 23: Do not breathe gas/fumes/vapor/spray (appropriate wording to be specified by the manufacturer)
- 37: Wear suitable gloves
- 38: In case of insufficient ventilation, wear suitable respiratory equipment
- 39: Wear eye/face protection
- 40: To clean the floor and all objects contaminated by this material use ... (to be specified by the manufacturer)
- 41: In case of fire and/or explosion do not breathe fumes
- 42: During fumigation/spraying wear suitable respiratory equipment (appropriate wording to be specified)
- 43: In case of fire, use ... (indicate in the space the precise type of fire-fighting equipment. If water increases the risk add - Never use water)
- 45: In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show label where possible)
- 46: If swallowed, seek medical advice immediately and show this container or label
- 47: Keep at temperature not exceeding ... °C (to be specified by the manufacturer)
- 48: Keep wetted with ... (appropriate material to be specified by the manufacturer)
- 49: Keep only in the original container
- 50: Do not mix with ... (to be specified by the manufacturer)
- 51: Use only in well-ventilated areas
- 52: Not recommended for interior use on large surface areas
- 53: Avoid exposure - obtain special instruction before use
- 56: Dispose of this material and its container to hazardous or special waste collection point
- 57: Use appropriate container to avoid environmental contamination
- 59: Refer to manufacturer/supplier for information on recovery/recycling

- 24: Avoid contact with skin
- 25: Avoid contact with eyes
- 26: In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice
- 27: Take off immediately all contaminated clothing
- 28: After contact with skin, wash immediately with plenty of ... (to be specified by the manufacturer)
- 29: Do not empty into drains
- 30: Never add water to this product
- 33: Take precautionary measures against static discharges
- 35: This material and its container must be disposed of in a safe way
- 36: Wear suitable protective clothing
- 60: This material and/or its container must be disposed of as hazardous waste
- 61: Avoid release to the environment. Refer to special instructions safety data sheet
- 62: If swallowed, do not induce vomiting: seek medical advice immediately and show this container or label
- 63: In case of accident by inhalation, remove casualty to fresh air and keep at rest
- 64: If swallowed, rinse mouth with water (only if the person is conscious)

[Back to Top](#)

Safety Phrases

Combination of Safety Precautions

- 1/2: Keep locked up and out of the reach of children
- 3/7: Keep container tightly closed in a cool place
- 3/9/14: Keep in a cool well-ventilated place away from ... (incompatible materials to be indicated by manufacturer)
- 3/9/14/49: Keep only in the original container in a cool well-ventilated place away from ... (incompatible materials to be indicated by manufacturer)
- 3/9/49: Keep only in the original container in a cool well-ventilated place
- 3/14: Keep in a cool place away from ... (incompatible materials to be indicated by the manufacturer)
- 7/8: Keep container tightly closed and dry
- 7/9: Keep container tightly closed and in a well-ventilated place
- 7/47: Keep container tightly closed and at a temperature not exceeding ... °C (to be specified by manufacturer)
- 20/21: When using, do not eat, drink or smoke
- 24/25: Avoid contact with skin and eyes
- 27/28: After contact with skin, take off immediately all contaminated clothing and wash immediately with plenty of.... (to be specified by the manufacturer)
- 29/35: Do not empty into drains, dispose of this container and it's material in a safe way
- 29/56: Do not empty into drains, dispose of this material and its container to hazardous or special waste-collection point
- 36/37: Wear suitable protective clothing and gloves
- 36/37/39: Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection
- 36/39: Wear suitable protective clothing and eye/face protection
- 37/39: Wear suitable gloves and eye/face protection
- 47/49: Keep only in the original container at temperature not exceeding ... °C (to be specified by manufacturer)

[Back to Top](#)

FLUKA BRAND F CODES

- F 1 Sensitive to air and humidity.
- F 2 Sensitive to air and CO₂.
- F 3 Hygroscopic.
- F 4 Do not heat over ... °C.
- 1 = 10 °C
- 2 = 20 °C
- 3 = 30 °C
- 4 = 40 °C
- 5 = 50 °C
- 6 = 60 °C
- 7 = 70 °C
- 8 = 80 °C
- 9 = 90 °C
- 10 = 100 °C
- 11 = 110 °C
- 12 = 120 °C
- 13 = 130 °C
- 14 = 140 °C
- 15 = 150 °C
- F 5 Dry material may explode.
- F 6 Reacts with acids.
- F 7 Keep under CO₂.
- F 8 Photosensitive.
- F 9 Keep under nitrogen.
- F 10 Keep under argon.
- F 11 Keep under inert gas.
- F 12 Shake before use.
- F 13 Malodorous.
- F 14 Carefully observe warning label.
- F 15 Limited shelf life.
- F 16 Decomposes easily.
- F 17 May decompose by explosion.
- F 18 Must be handled by instructed people only.
- F 19 Lachrymator.
- F 20 Not to be swallowed.
- F 21 Sensitive to humidity.
- F 22 Keep dust-free in the dark.
- F 23 Sensitive to air.
- F 24 Spontaneously flammable with alcohol.
- F 25 Keep under CO.
- F 26 Before distillation test for absence of peroxides.
- F 27 Cool before opening.
- F 28 May become cloudy (Polyformaldehyde).
- F 29 Spontaneously flammable when dry.
- F 30 Sediment unavoidable.
- F 31 Do not puncture.
- F 32 Avoid contact with heavy metal salts especially iron salts.
- F 33 Causes fall in blood pressure.
- F 34 Sensitive to CO₂.
- F 35 Narcotic effects.
- F 36 Extremely sensitive to air.

[Back to Top](#)

PICTOGRAMS AND HAZARD CODES



B Biohazard



C Corrosive



E Explosive



F Highly Flammable
F+ Extremely Flammable



Xn Harmful
Xi Irritant



N Dangerous for the environment



O Oxidizing



R Radioactive



T Toxic
T+ Very Toxic

[Back to Top](#)

Product Name or No. **34724 HYDRANAL[®]-Formamide dry**Riedel-de Haën **solvent for Karl Fischer titration**PubChem Substance ID [24861472](#)[Expand/Collapse All](#)**Price and Availability**[Click For Pricing and Availability](#)**Descriptions**

Legal Information HYDRANAL is a registered trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co.

Properties

grade solvent for Karl Fischer titration
total impurities ≤0.02% water (Karl Fischer)
suitability use tested

Safety

Hazard Codes [I](#)
Risk Statements [61](#)
Safety Statements [53-45](#)
WGK Germany 1
RTECS LQ0525000

Related Categories

... [Karl Fischer Titration Reagents \(HYDRANAL[®]\)](#) > [Auxiliary Reagents & Products for KF Titration](#)

[Print](#)

© **www.sigma-aldrich.com**

Product Name or No.

37863 HYDRANAL[®]-Chloroform
Riedel-de Haën **solvent for Karl Fischer titration**

[Expand/Collapse All](#)

Price and Availability

[Click For Pricing and Availability](#)

Descriptions

Legal Information HYDRANAL is a registered trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co.

Properties

grade solvent for Karl Fischer titration
total impurities ≤0.01% water (Karl Fischer)
suitability use tested

Safety

Hazard Codes [Xn](#)
Risk Statements [22-38-40-48/20/22](#)
Safety Statements [36/37](#)
RIDADR UN 1888 6.1/PG 3
WGK Germany 3
RTECS FS9100000

Related Categories

... [Karl Fischer Titration Reagents \(HYDRANAL[®]\)](#) > [Auxiliary Reagents & Products for KF Titration](#)

[Print](#)

Product Name or No. **34805 HYDRANAL[®]-Composite 5**Riedel-de Haën **one-component reagent for volumetric Karl Fischer titration**[Expand/Collapse All](#)**Price and Availability**[Click For Pricing and Availability](#)**Descriptions****Quantity** 1 mL = approx. 5 mg H₂O**Legal Information** HYDRANAL is a registered trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co.**Properties****grade** one-component reagent for volumetric Karl Fischer titration**suitability** use tested**Safety****Risk Statements** [43](#)**Safety Statements** [36/37](#)**WGK Germany** 1**Related Categories**... [Volumetric Reagents](#) > [One-component reagents](#)[Print](#)

Product Name or No. **34741 HYDRANAL[®]-Methanol dry**Riedel-de Haën **for the determination of water according to Karl Fischer**PubChem Substance ID [24861500](#)[Expand/Collapse All](#)**Price and Availability**[Click For Pricing and Availability](#)**Descriptions****Legal Information** HYDRANAL is a registered trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co.**Properties****quality** for the determination of water according to Karl Fischer
total impurities ≤0.01% water (Karl Fischer)
suitability use tested**Safety****Hazard Codes** [F,T](#)
Risk Statements [11-23/24/25-39/23/24/25](#)
Safety Statements [7-16-36/37-45](#)
RIDADR UN 1230 3/PG 2
WGK Germany 1
RTECS PC1400000**Related Categories**... [Volumetric Reagents](#) > [One-component reagents](#)[Print](#)

Product Name or No. **34800 HYDRANAL[®]-Solvent**

Riedel-de Haën **solvent-component for volumetric Karl Fischer titration. To be used with HYDRANAL[®]-Titrant.**

MDL number MFCD00147197

[Expand/Collapse All](#)

Price and Availability

[Click For Pricing and Availability](#)

Descriptions

Legal Information HYDRANAL is a registered trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co.

Properties

total impurities imidazole
methanol
sulfur dioxide

suitability use tested

Safety

Hazard Codes [F,T](#)

Risk Statements [11-23/24/25-39/23/24/25-41](#)

Safety Statements [16-26-36/37/39-45](#)

RIDADR UN 1230 3/PG 2

WGK Germany 1

Related Categories

... [Volumetric Reagents](#) > [Two-component reagents](#)

[Print](#)

Product Name or No. **34801 HYDRANAL[®]-Titrant 5**

Riedel-de Haën **titrant-component for volumetric Karl Fischer titration. To be used with HYDRANAL[®]-Solvent. 1 mL = 5.00 ± 0.02 mg H₂O (20 °C)**

[Expand/Collapse All](#)**Price and Availability**[Click For Pricing and Availability](#)**Descriptions**

Legal Information HYDRANAL is a registered trademark of Sigma-Aldrich Biotechnology LP and Sigma-Aldrich Co.

Properties

total impurities methanol
suitability use tested

Safety

Hazard Codes [F,T](#)
Risk Statements [11-23/24/25-39/23/24/25](#)
Safety Statements [7-16-36/37-45](#)
RIDADR UN 1230 3/PG 2
WGK Germany 1

Related Categories

... [Volumetric Reagents](#) > [Two-component reagents](#)

[Print](#)

Pflichtenheft für die Analysemethode

Projekt-Beschreibung						
Diplomarbeit (TD)	Optimierung und Validierung der KF-Methode zur Bestimmung des Gehalts an α -Laktosemonohydrat in Milchpulver					
Auftraggeber	HOCHDORF Swiss Milk AG, Hochdorf					
Beauftragter	Jonas Glanzmann, HEVs, Sion					
Dozent	Laurence Nicolay, HEVs, Sion					
Termine	TD: 3. September bis 23. November 2007					
Verwendete Abkürzungen	LM Lebensmittel MP Milchpulver MM(P) Magermilch(pulver) VM(P) Vollmilch(pulver) n.n. Nicht nachweisbar					
Anwendungsbereich						
Analyt	α -Laktose-Monohydrat (α LM)					
Konzentrationsbereich	0% (n.n.) - 54.4% (VMP, MMP) 0% (n.n.) - 6 % (Spezialpulver)					
Matrices	<u>Pulverförmige Produkte:</u>					
	Pulverart	Laktose	Fett	Proteine	Asche	Wasser
	VMP	40	27	25	6	2.5
	MMP	54	0.5	34	7.5	4.5
	Spezial	6	1	80	7	5.5
	Die Werte sind gerundet und in Prozent (w/w) angegeben.					
Matrices	<u>Konzentrate:</u>					
	Konzentrat	Laktose	Fett	Proteine	Asche	Wasser
	VM	19	12	11	3	55
	MM	25	0.3	16	4	55
Die Werte sind gerundet und in Prozent (w/w) angegeben.						
Zweck der Analyse	<ul style="list-style-type: none">- Charakterisierung von Produkten (Kanalisierung in Kundensegmente mit entsprechenden Bedürfnissen)- Monitoring der Produktion (Prozessschwankungen)- Prozess-Analyse (Stufenkontrolle) als Hilfsmittel bei der Optimierung des Produktionsprozesses und zur kundenspezifischen Produkt-Entwicklung- Bilanzierung der Ausbeute (Trockenmasse/ Wasser)					

Probenahme	<ul style="list-style-type: none">- In allen Stufen der Milchpulver-Produktion (jedoch ohne Rohstoff Milch)- Eigene Zwischen- und Endprodukte- Produkte vom Markt von Drittanbietern												
Standorte	Werk Hochdorf LU und Werk Sulgen TG												
Labor-Ausstattung	<table><tr><td>KF</td><td>TS</td><td>TSvac</td><td>UV</td><td>Halogen-Trockner</td><td>MilcoScan</td></tr><tr><td>X</td><td>X</td><td>X</td><td>X</td><td>X</td><td>X</td></tr></table> <p>Legende: KF Karl Fischer Titrationsgerät; TS Trockenschrank; TSvac Vakuum-Trockenschrank; UV Spektrometer $\lambda=340\text{nm}$ (für Enzymatische Laktose-Bestimmung); X ist vorhanden; * wird möglicherweise angeschafft; - ist nicht vorhanden; ? in Abklärung</p>	KF	TS	TSvac	UV	Halogen-Trockner	MilcoScan	X	X	X	X	X	X
KF	TS	TSvac	UV	Halogen-Trockner	MilcoScan								
X	X	X	X	X	X								
Analyseprinzip													
Bestimmung des Gehalts an Kristallwasser in der Probe	Der Gehalt berechnet sich aus der Differenz der Titration des Gesamtwassers nach Karl Fischer sowie der gravimetrischen Bestimmung des Trocknungsverlustes im Trockenofen. Der Gehalt an Kristallwasser ist äquimolar zum Gehalt an α -Laktose-Monohydrat.												
(mögliche Zweitmethode zur Beurteilung der Richtigkeit an der HEVs) Bestimmung des Verhältnisses der Stereoisomere (α/β -Rate)	Vorausgesetzt, die α/β -Rate in der amorphen Laktose ist bekannt und die kristalline Phase besteht nur aus α -Laktose, so lässt sich aus der α/β -Rate der Analyseprobe der Anteil an kristalliner α -Laktose berechnen. Zur Bestimmung des Isomeren-Verhältnisses eignen sich evtl. mehrere Methoden: Polarimetrie, GC, NIR, NMR, XRD.												
Präzision													
Bestimmung der Kristallisationsrate	<u>Optimal-Ziel:</u> Vertrauensintervall von $\pm 5\%$ Anteil kristalliner Laktose am Gesamt-Laktosegehalt.												
	<u>Minimal-Ziel:</u> Zuordnung in vier Klassen; $< 30\%$, $30\text{-}50\%$, $50\text{-}70\%$, $> 70\%$ (Anteil kristalliner Laktose)												
Karl Fischer-Titration	Methodenfehler: 1% bis 2.5%												
Trocknungsverlust	Methodenfehler: 1% bis 3%												

Bestimmung des Gesamtwassers in Milchpulver mittels Karl-Fischer-Titration

1. Prinzip

Mit dieser Analysemethode wird das gesamte Wasser in der Probe, also auch das Kristallwasser bestimmt. Die Probe wird zuerst in einem Lösungsmittel mit Methanol gelöst. Dabei wird das in der Probe vorhandene Wasser frei gesetzt. Das Wasser kann nun mit einer Jodhaltigen Lösung titriert werden. Jod wird von Schwefeldioxid reduziert, solange Wassermoleküle an der Reaktion teilnehmen können. Sobald alles Wasser reagiert hat, kommt die Reaktion zum Erliegen.

2. Chemikalien

- Lösungsmittel (z.B. Hydranal Solvent, Riedel de Haen)
- Karl Fischer Reagens (z.B. Hydranal Titrant 5, Riedel de Haen)
- Kalibrationsmittel (z.B. hochreines Wasser)

3. Apparatur

- Karl Fischer Titrationsgerät (z.B. Titrande, Metrohm)
- Auf 30°C temperierte Titrationszelle (z.B. Zelle in Wasserbad mit Thermostat)
- Analytische Waage, Sensibilität 0.1 mg

4. Kalibrierung

Der Faktor des KF-Reagens muss täglich bei Analysebedingungen (Lösungsmittel, Temperatur und Stopp-Verzögerung) bestimmt werden:

- a) ca. 30 ml Lösungsmittel in die Titrationszelle vorlegen; Titriergeschwindigkeit = 3 dV/dt; Rührgeschwindigkeit = 7 (Skala von 1 bis 10)
- b) die Zelle konditionieren (allfällig vorhandenes Wasser mit KF-Reagens neutralisieren); Stopp-Verzögerung 20 Sekunden
- c) eine Spritze mit hochreinem Wasser auf der Analysewaage tarieren (die Schutzkappe ist aufgesetzt)
- d) mit der Spritze 3 Tropfen Wasser in die Titrationszelle geben, die Zelle schliessen und die Titration starten (Die Zelle sollte möglichst kurz geöffnet sein)
- e) die Spritze mit aufgesetzter Kappe zurückwägen und die eingespritzte Wassermenge notieren
- f) das Wasser in der Zelle mit KF-Reagens bis zur Erfüllung der Stopp-Kriterien titrieren
- g) Faktor berechnen:
$$\text{Eingewogene Wassermenge [mg]} / \text{Titriermittelverbrauch [ml]}$$

Die Schritte b) bis g) sind so oft zu wiederholen, bis die Standardabweichung des Faktors $< 0.05 \text{ mg H}_2\text{O/ml KF-Reagens}$ beträgt. Der Faktor ist auf zwei Stellen nach dem Koma zu runden.

5. KF-Reagens, Titrierzelle und Drift

Die Bürette mit dem Titriermittel wird täglich nach dem ersten Füllen fünf Mal mit 10 ml (insgesamt mindestens 50ml) gespült. Die ersten 10ml werden verworfen, nachher wird das Reagens zurück in die Flasche geleitet.

Die Titrierzelle sollte jeden Tag vor Inbetriebnahme während mindestens 30 Minuten getrocknet werden. Dazu gibt man KF-Titrierlösung im Überschuss in das Lösungsmittel und lässt die Zelle verschlossen stehen. Das Rührwerk ist dabei eingeschaltet. Sollte sich die Lösung aufhellen, muss Titriermittel nachdosiert werden.

Vor der ersten Analyse soll die Drift der Apparatur bestimmt werden. Das Vorgehen ist analog zu einer Analyse, es wird jedoch keine Probe zugegeben. Dadurch erhält man einen Blindwert für den Wassereintrag aus der Umgebung und erhält Hinweise, falls die Apparatur ein Leck aufweist.

Die Drift der Apparatur darf nicht mehr als 0.025 Mikroliter pro Minute betragen.

6. Vorgehen zur Analyse

Die Proben werden in einer verschliessbaren Flasche oder Büchse gut durchmischt und können ohne weitere Vorbereitung nach folgendem Ablauf analysiert werden:

- a) ca. 30 ml Lösungsmittel in die Titrationszelle vorlegen
- b) das Einwäg-Schiff in Uhrglas liegend tarieren
- c) ungefähr 500 mg Probe auf das Einwäg-Schiff exakt einwiegen
- d) die Zelle konditionieren (allfällig vorhandenes Wasser im Lösungsmittel wird mit KF-Reagens neutralisiert); Stopp-Verzögerung 20 Sekunden
- e) das Einwäg-Schiff in die Zelle einführen, die Probe zugeben und die Zelle wieder verschliessen
- f) den Titrationsvorgang starten
- g) das Einwäg-Schiff zurück wiegen und die Probemenge notieren
- h) die Rührzeit vor der Titration beträgt 360s
- i) Stopp-Verzögerung = 20s
- j) der Verbrauch an KF-Reagens sollte mindestens 3 ml betragen

7. Berechnung und Angabe der Resultate

Resultate berechnen:

$\text{Titriermittelverbrauch [ml]} \cdot \text{Faktor [mg/ml]} / \text{Eingewogene Probemenge [100mg]}$

Die Standardabweichung der Resultate (oder Differenz zwischen zwei Resultaten) sollte weniger als $0.05 \text{ g H}_2\text{O}/100\text{g Probe}$ betragen. Das Resultat ist auf zwei Stellen nach dem Koma zu runden.

Bestimmung des Gesamtwassers in Milchpulver mittels Karl-Fischer-Titration

1. Prinzip

Mit dieser Analysemethode wird das gesamte Wasser in der Probe, also auch das Kristallwasser bestimmt. Die Probe wird zuerst in einem Lösungsmittel mit Methan gelöst. Dabei wird das in der Probe vorhandene Wasser frei gesetzt. Das Wasser kann nun mit einer Jodhaltigen Lösung titriert werden. Jod wird von Schwefeldioxid reduziert, solange Wassermoleküle an der Reaktion teilnehmen können. Sobald alles Wasser reagiert hat, kommt die Reaktion zum Erliegen.

2. Chemikalien

- Lösungsmittel (z.B. Hydranal Solvent, Riedel de Haen)
- Karl Fischer Reagens (z.B. Hydranal Titrant 5, Riedel de Haen)
- Kalibrationsmittel (z.B. hochreines Wasser)

3. Apparatur

- Karl Fischer Titrationsgerät (z.B. Titrande, Metrohm)
- Auf 45°C temperierte Titrationszelle (z.B. Zelle in Wasserbad mit Thermostat)
- Analytische Waage, Sensibilität 0.1 mg

4. KF-Reagens, Titrierzelle und Drift

Die Bürette mit dem Titriermittel wird täglich nach dem ersten Füllen fünf Mal mit 10 ml (insgesamt mindestens 50ml) gespült. Die ersten 10ml werden verworfen, nachher wird das Reagens zurück in die Flasche geleitet. Es dürfen keine Luftblasen in den Schlauchverbindungen vorhanden sein.

Die Titrierzelle sollte jeden Tag vor Inbetriebnahme während mindestens 30 Minuten getrocknet werden. Dazu gibt man KF-Titrierlösung im Überschuss in das Lösungsmittel und lässt die Zelle verschlossen stehen. Das Rührwerk ist dabei eingeschaltet. Sollte sich die Lösung aufhellen, muss Titriermittel nachdosiert werden.

Vor der ersten Analyse soll die Drift der Apparatur bestimmt werden. Das Vorgehen ist analog zu einer Analyse, es wird jedoch keine Probe zugegeben. Die Probezugabe wird durch Öffnen und Schliessen der Seitenöffnung simuliert. Dadurch erhält man einen Blindwert für den Wassereintrag aus der Umgebung und erhält Hinweise, falls die Apparatur ein Leck aufweist.

Die Drift sollte nicht mehr als 0.005 ml pro Minute betragen.

5. Kalibrierung

Der Faktor des KF-Reagens muss täglich bei Analysebedingungen (Lösungsmittel, Temperatur und Stop-Verzögerung) bestimmt werden. Jede Bestimmung muss in neuem Lösungsmittel erfolgen:

- a) ca. 30 ml Lösungsmittel in die Titrationszelle vorlegen; Titriergeschwindigkeit = 3 dV/dt; Rührgeschwindigkeit = 7 (Skala bis 10)
- b) die Zelle konditionieren (allfällig vorhandenes Wasser mit KF-Reagens neutralisieren)
- c) eine Spritze mit hochreinem Wasser auf der Analysewaage tarieren (die Schutzkappe ist aufgesetzt)
- d) mit der Spritze 3 Tropfen Wasser in die Titrationszelle geben, die Zelle schliessen und die Titration starten (Die Zelle sollte möglichst kurz geöffnet sein)
- e) die Spritze mit aufgesetzter Kappe zurückwägen und die eingespritzte Wassermenge notieren
- f) das Wasser in der Zelle mit KF-Reagens bis zur Erfüllung der Stop-Kriterien titrieren
- g) Faktor berechnen:

$$\text{Eingewogene Wassermenge [mg]} / \text{Titriermittelverbrauch [ml]}$$

Die Schritte b) bis g) sind so oft zu wiederholen, bis die Standardabweichung des Faktors $< 0.05 \text{ mg H}_2\text{O/ml KF-Reagens}$ beträgt. Der Faktor ist auf zwei Stellen nach dem Koma zu runden.

6. Vorgehen zur Analyse

Die Proben werden in einer verschliessbaren Flasche oder Büchse gut durchmischt und können ohne weitere Vorbereitung nach folgendem Ablauf analysiert werden:

- a) ca. 30 ml Lösungsmittel in die Titrationszelle vorlegen
- b) das Einwäg-Schiff auf Uhrglas liegend tarieren
- c) ungefähr 500 mg Probe auf das Einwäg-Schiff exakt einwiegen
- d) die Zelle konditionieren (allfällig vorhandenes Wasser im Lösungsmittel wird mit KF-Reagens neutralisiert)
- e) das Einwäg-Schiff in die Zelle einführen, die Probe zugeben und die Zelle wieder verschliessen
- f) den Titrationsvorgang starten
- g) das Einwäg-Schiff zurück wägen und die Probemenge notieren
- h) die Extraktionszeit beträgt 360s (die Titration startet von Beginn weg)
- i) Stop-Delay (Endpunkt-Verzögerung) = 20s
- j) der Verbrauch an KF-Reagens sollte mindestens 3 ml betragen

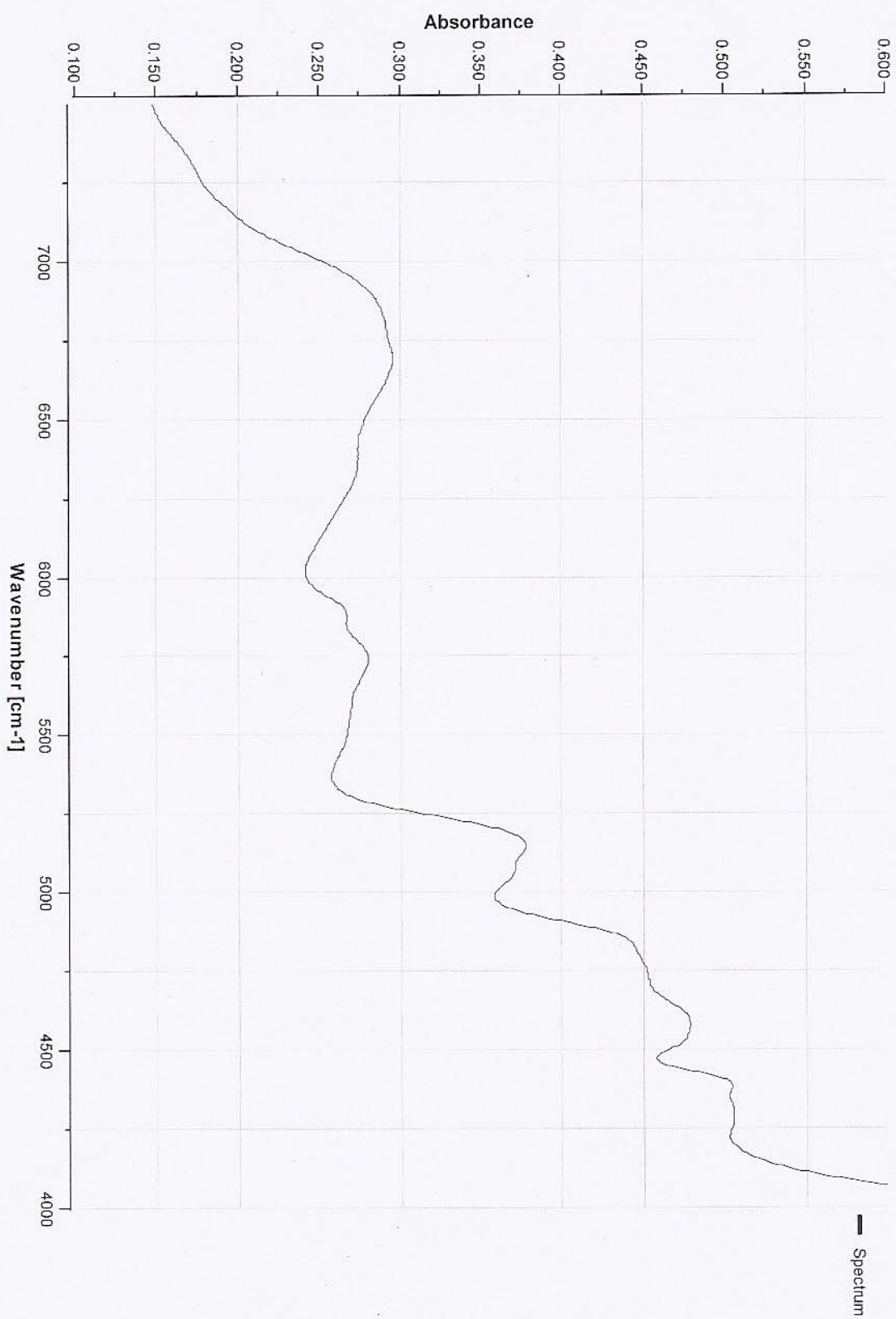
7. Berechnung und Angabe der Resultate

Resultate berechnen:

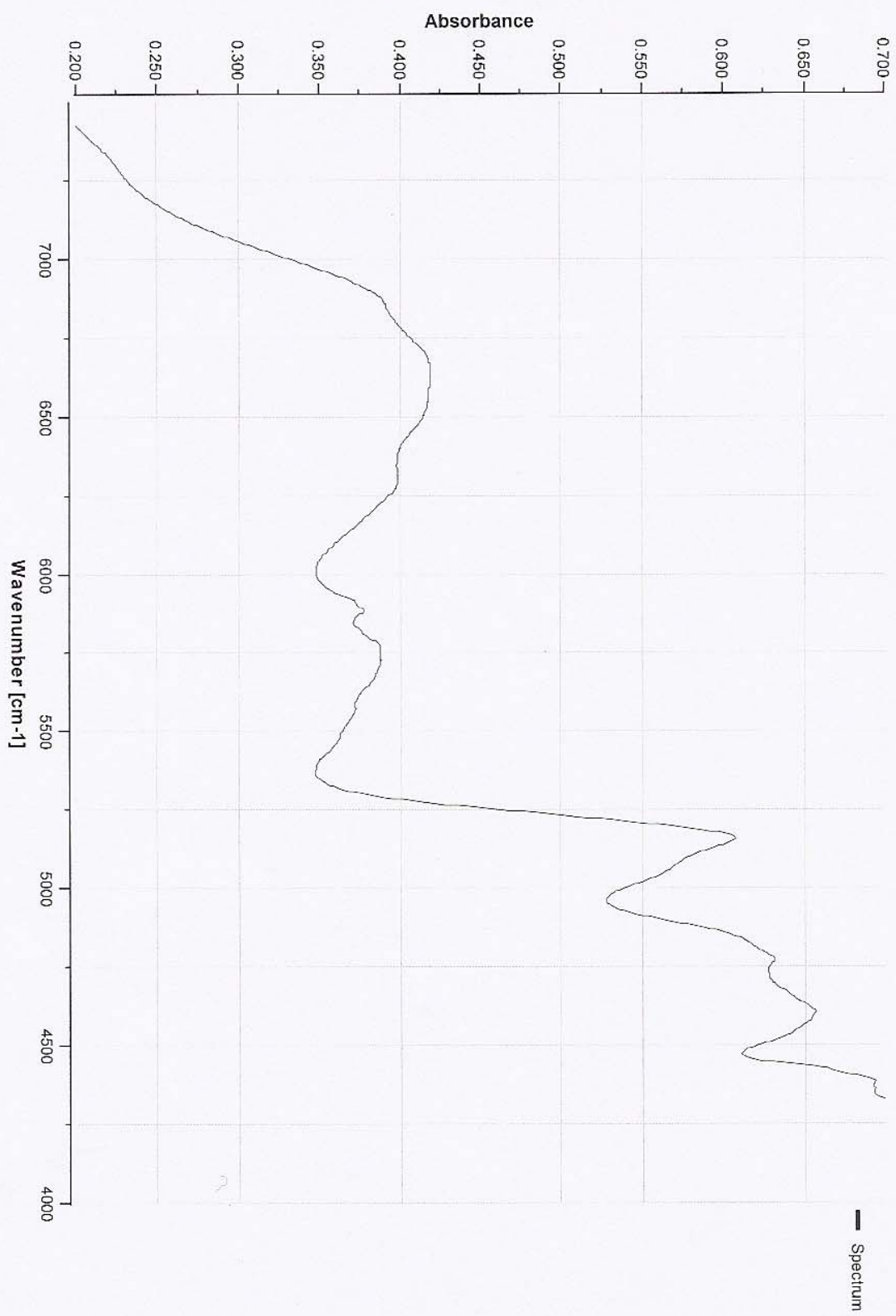
$$\text{Titriermittelverbrauch [ml]} * \text{Faktor [g/ml]} / \text{Eingewogene Probemenge [mg]}$$

Die Standardabweichung der Resultate (oder Differenz zwischen zwei Resultaten) sollte weniger als $0.05 \text{ g H}_2\text{O}/100\text{g Probe}$ betragen. Das Resultat ist auf zwei Stellen nach dem Koma zu runden.

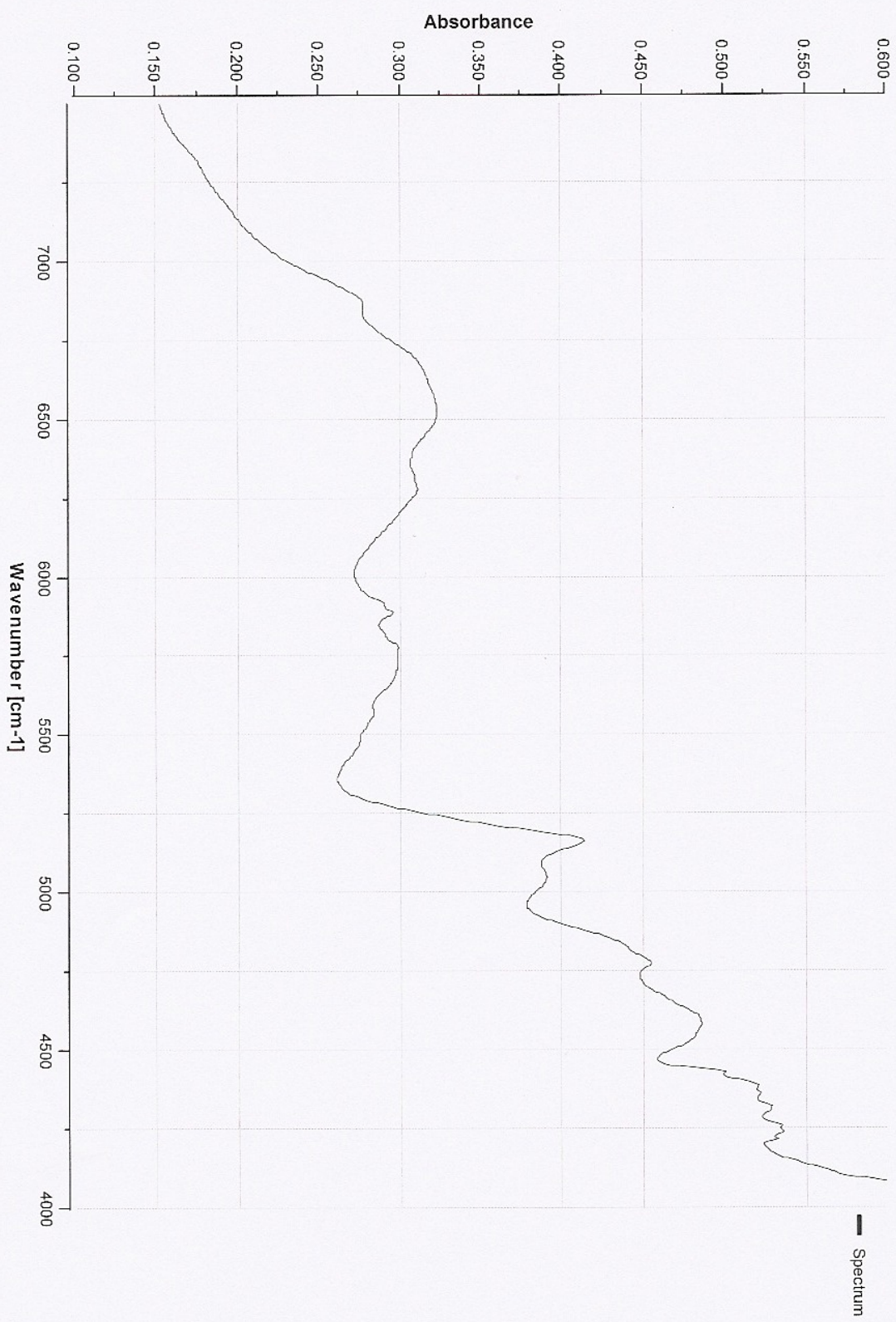
'MMP S (TD)' - 001.00 (2007-10-30)



'MMP S LHK' - 001.00 (2007-10-31)



'Post 2' - 001.02 (2007-10-30)

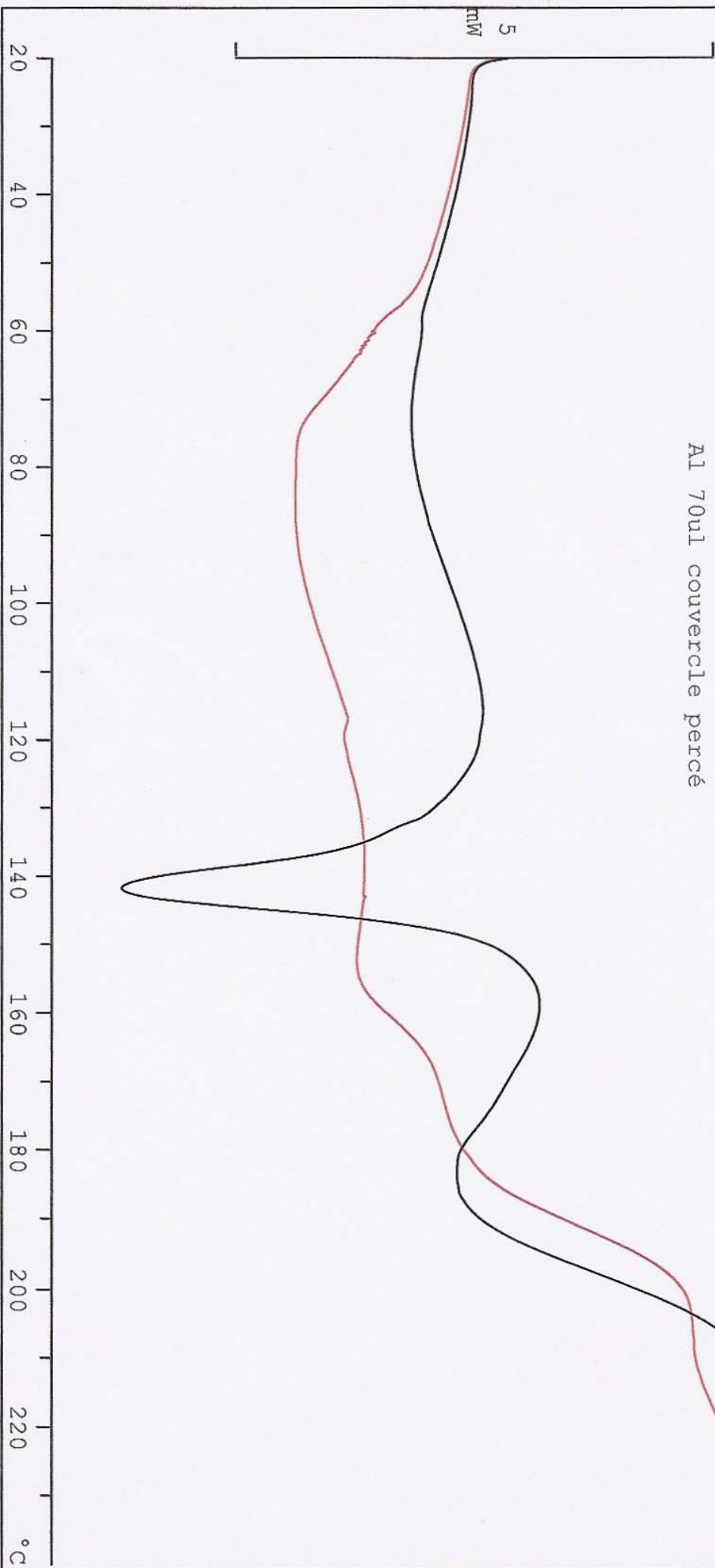


exo

MMP TD, 24.10.2007 09:15:00
MMP TD, 8.9070 mg

CR 1, 24.10.2007 10:16:03
CR 1, 7.2690 mg

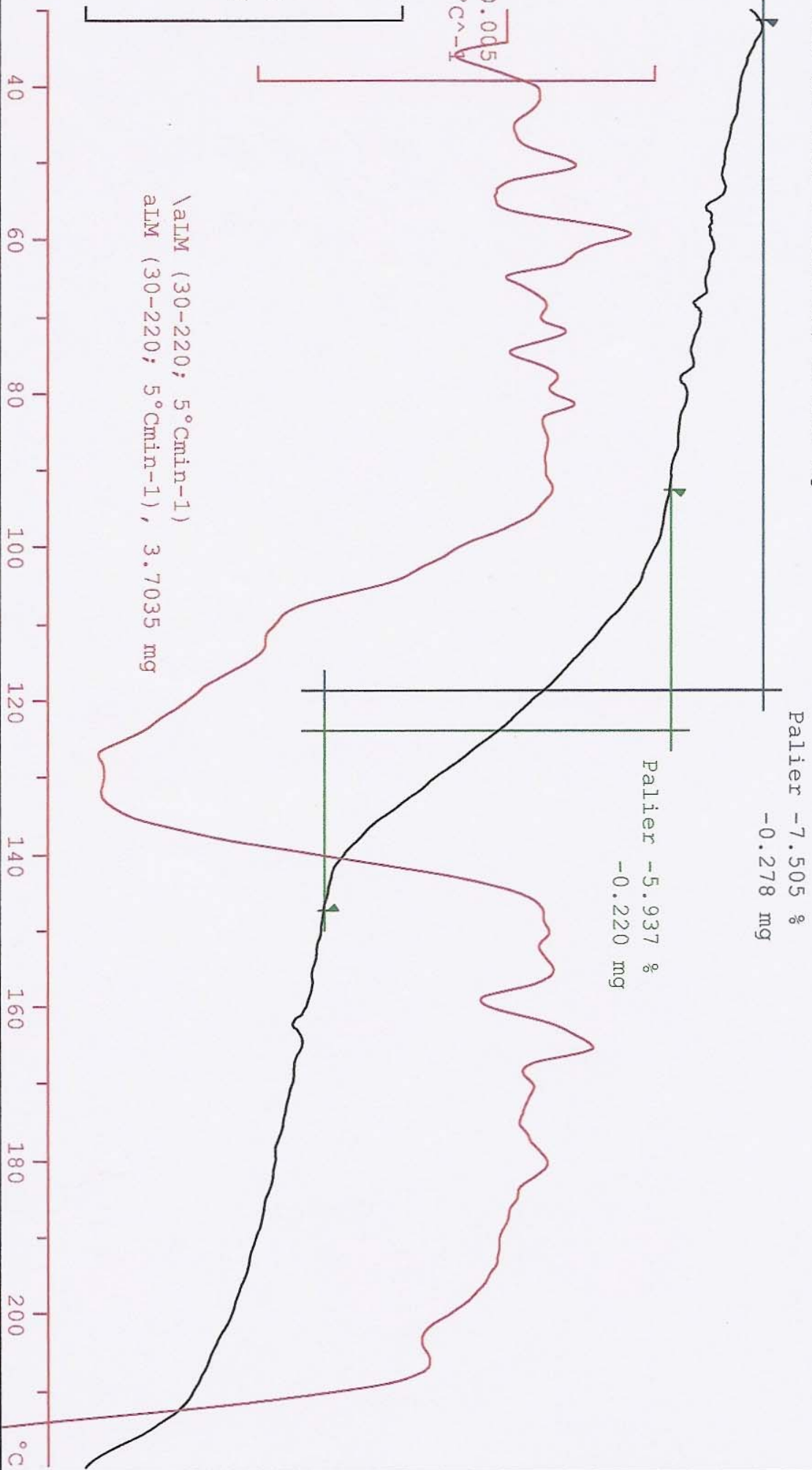
20-240°C 5°C/min
Al 70ul couvercle percé



Lab : Udrisard

METTLER TOLEDO STAR[®] System

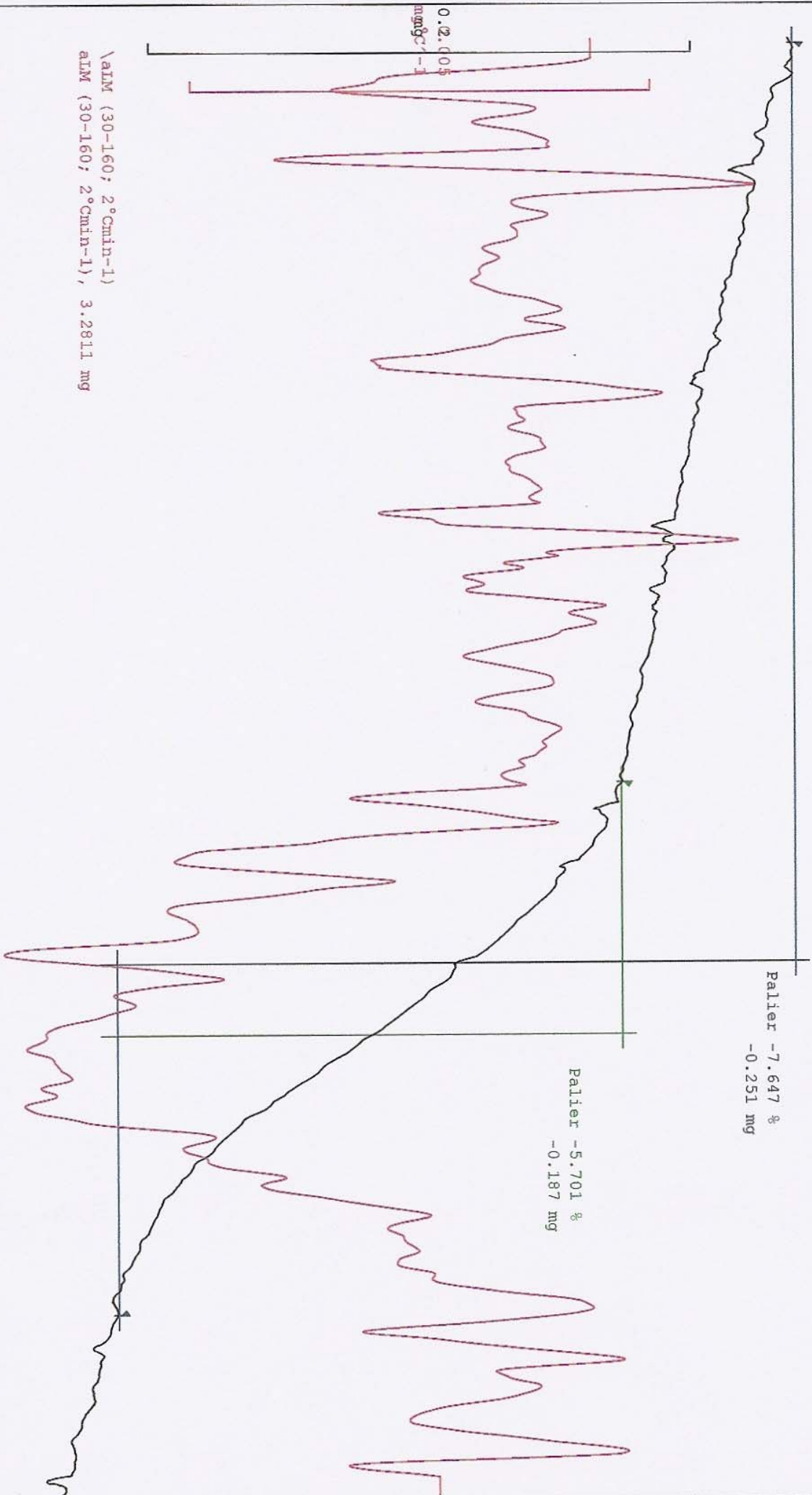
aLM (30-220; 5°Cmin-1), 26.10.2007 12:22:47
aLM (30-220; 5°Cmin-1), 3.7035 mg



Lab : Udrisard

METTLER TOLEDO STAR® System

ALM (30-160; 2°Cmin-1), 26.10.2007 14:55:56
ALM (30-160; 2°Cmin-1), 3.2811 mg

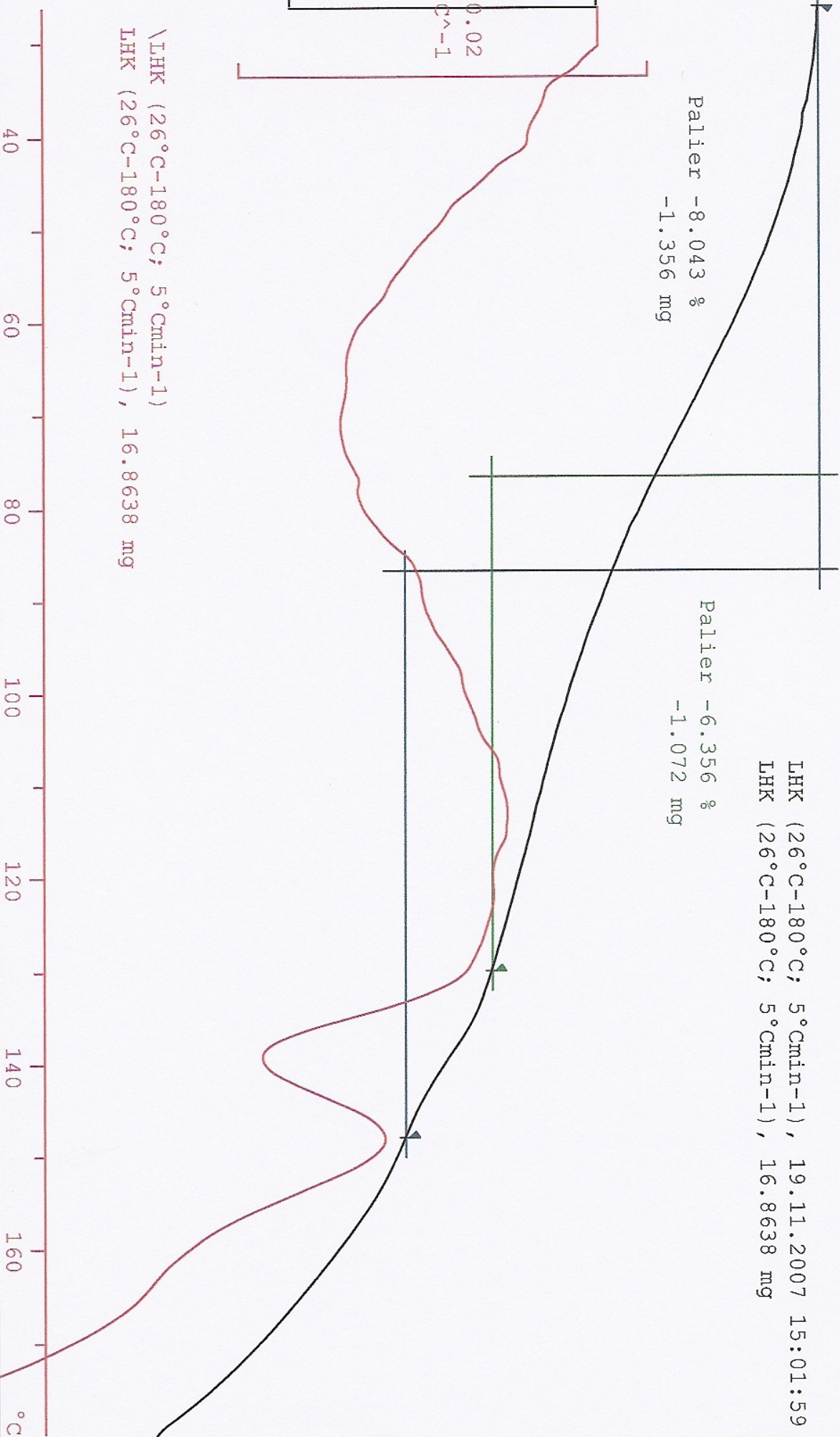


LHK (26°C-180°C; 5°Cmin⁻¹), 19.11.2007 15:01:59
LHK (26°C-180°C; 5°Cmin⁻¹), 16.8638 mg

Palier -8.043 %
-1.356 mg

Palier -6.356 %
-1.072 mg

1 0.02
mg°C⁻¹



Lab : Udrisard

METTLER TOLEDO STAR[®] System

25-250°C 5°C/min
Oxyde Al 70ul

MME TD, 24.10.2007 15:52:10
MME TD, 6.6526 mg

CRL, 24.10.2007 14:43:23
CRL, 4.7948 mg

2
mg



Lab : Udrişard

METTLER TOLEDO **STAR**® System

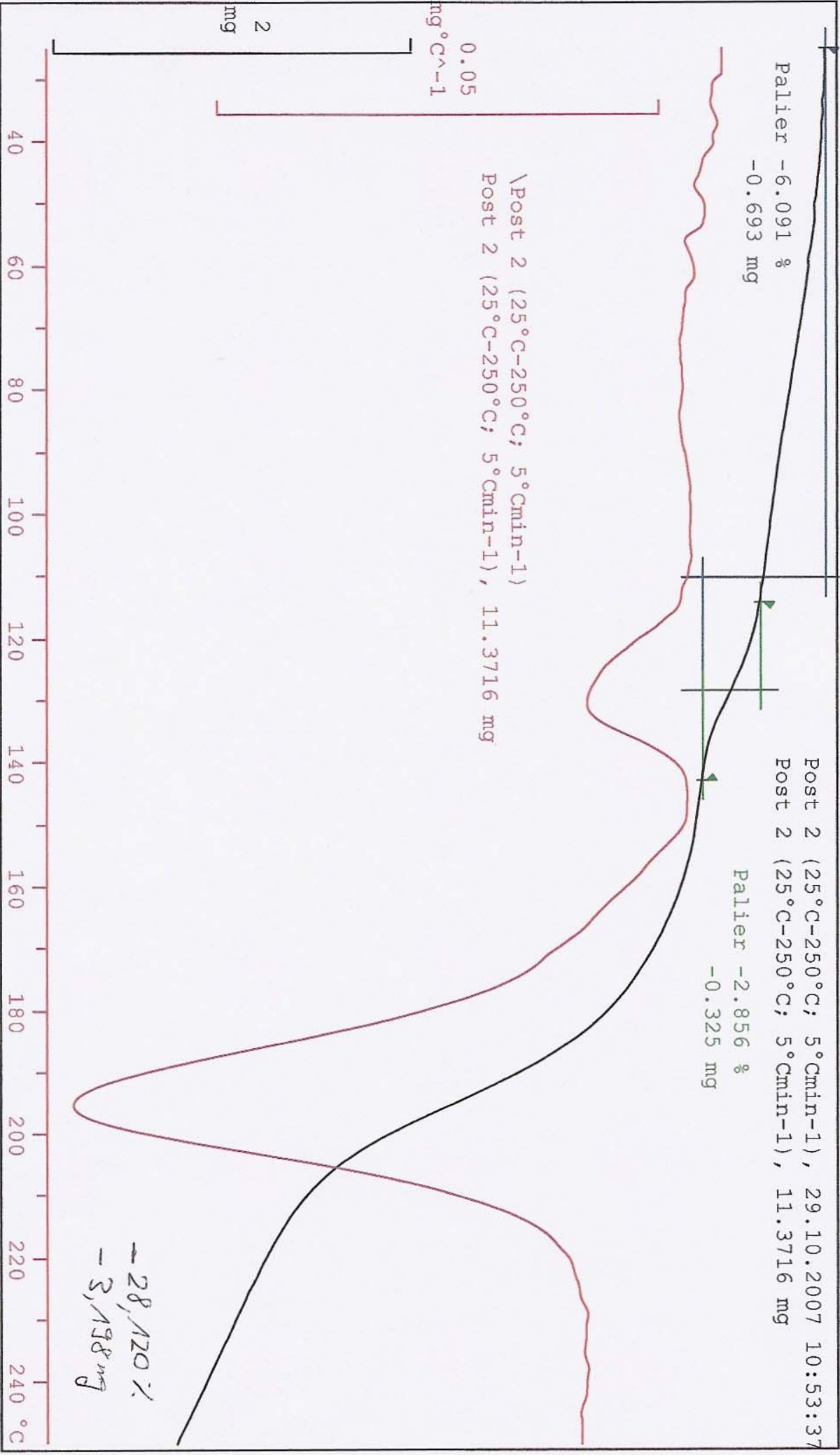
-0.693 mg

Post 2 (25°C-250°C; 5°Cmin ⁻¹), 29.10.2007 10:53:37
Post 2 (25°C-250°C; 5°Cmin ⁻¹), 11.3716 mg

Palier	-2.856 ‰
	-0.325 mg

\Post 2 (25°C-250°C; 5°Cmin⁻¹)
Post 2 (25°C-250°C; 5°Cmin⁻¹), 11.3716 mg

-28,120%
-3,198mg



Lab : Udريسارد

METTLER TOLEDO STAR^e System

Post 5 (25°C-240°C; 5°Cmin-1), 29.10.2007 13:20:21
Post 5 (25°C-240°C; 5°Cmin-1), 10.4209 mg

Palier -5.482 %
-0.571 mg

Palier -27.930 %
-2.911 mg

200005
mg°C^-2

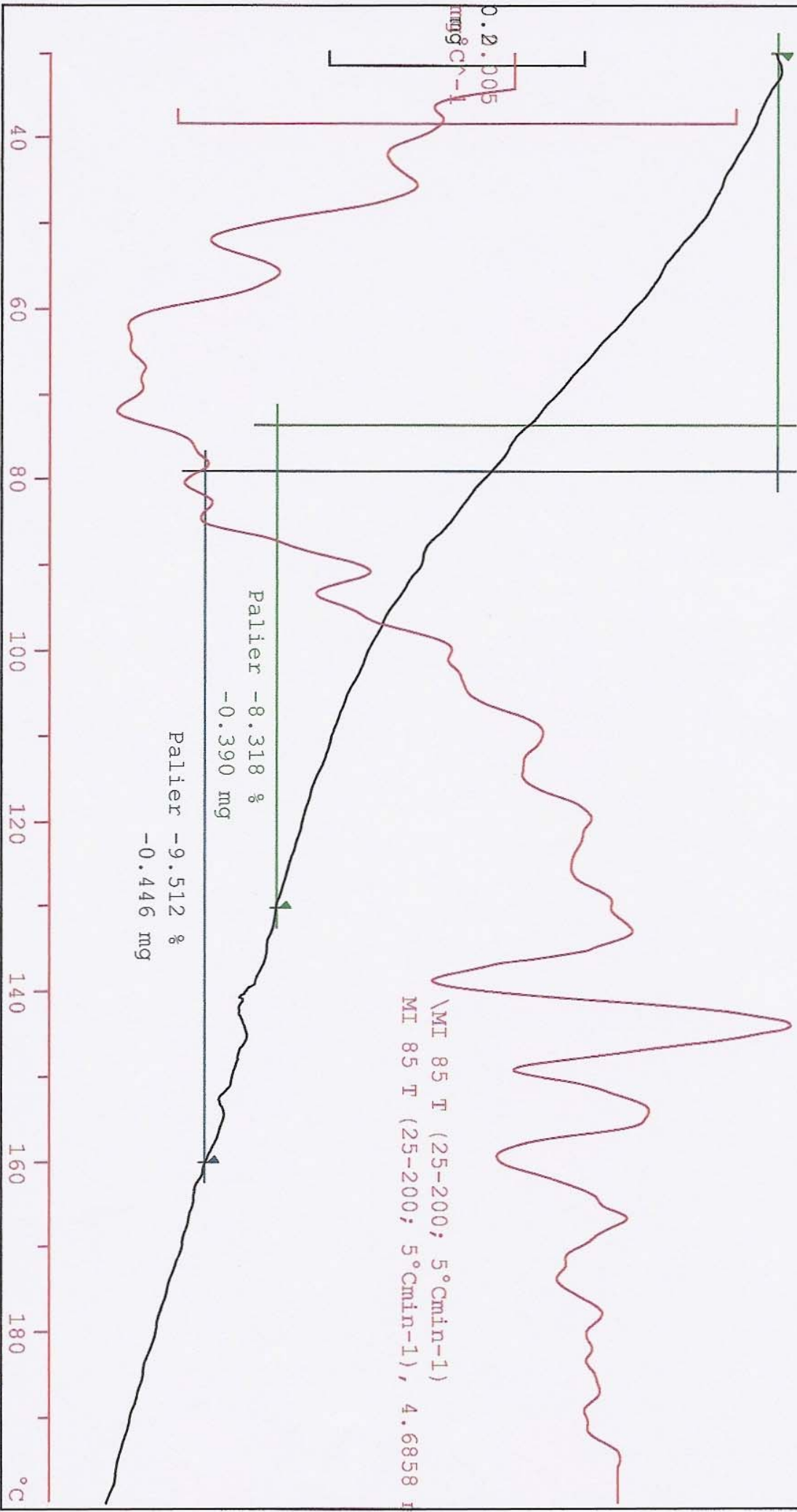


\Post 5 (25°C-240°C; 5°Cmin-1)
Post 5 (25°C-240°C; 5°Cmin-1), 10.4209 mg

Lab : Udrisard

METTLER TOLEDO STAR[®] System

MI 85 T (25-200; 5°Cmin-1), 26.10.2007 11:19:29
MI 85 T (25-200; 5°Cmin-1), 4.6858 mg



Lab : Udrisard

MEITLER TOLEDO STAR[®] System

Berechnung der Resultateunsicherheit

Teilschritt	Fehler [%]		Faktor	Gehalt in MMP [%]		Variation im Resultat		Fehler (in % Kristallisationsgrad)
	Min	Max		Min	Max	Min	Max	
Gesamtwasser (KF-Titration)	1	2	1	4	5	0.04	0.10	
Wenig gebundenes Wasser (Trockenschrank)	2	4	1	3	4	0.06	0.16	
Kaseingehalt	1	10	0.0152	26	28	0.004	0.04	
Molkenproteingehalt	1	10	0.005	5	7	0.0003	0.004	
Milchsatzgehalt	1	10	0.0155	7	8	0.0011	0.01	
Summe						0.11	0.32	
								5%-13%

Kristallisationsgrad	H ₂ O [g/100g WB]
10% aLM	0.24
50% aLM	1.2
100% aLM	2.4

Die Lösung für schwierige Proben

Die KF-Ofenmethode

Viele Substanzen (z.B. Kunststoffe oder anorganische Salze) geben ihr Wasser nur sehr langsam oder erst bei hohen Temperaturen ab. Sie sind daher für die direkte Karl-Fischer-Titration nicht geeignet. Ein weiteres Problem ist die geringe Löslichkeit gewisser Proben in Alkoholen. Traditionelle Methoden empfehlen hier die Verwendung gesundheitsschädlicher Lösungsvermittler oder eine aufwändige Probenvorbereitung. Bei direktem Einbringen der Probe in die Titrierzelle kann diese zudem stark verschmutzt werden, was ein häufiges Austauschen der Vorlage und Reinigen der Zelle erforderlich macht. Schliesslich gibt es diverse Substanzen (z.B. Ascorbinsäure), die mit den KF-Reagenzien störende Nebenreaktionen eingehen, die das Ergebnis verfälschen.

Durch Anwendung der KF-Ofenmethode lassen sich die genannten Probleme umgehen. Dabei wird die zu untersuchende Substanz in einem vorgeschalteten Röhrenofen erhitzt, das freigesetzte Wasser mittels eines Trägergases in die Titrierzelle überführt und dort durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Da nur das Wasser in die Vorlage gelangt, die Probe selbst dagegen nicht mit dem KF-Reagenz in Kontakt kommt, sind unerwünschte Nebenreaktionen und Matrixeffekte ausgeschlossen.

Ein moderner Karl-Fischer-Ofen

Der neue KF-Thermoprep 832 ist die Weiterentwicklung des konventionellen Karl-Fischer-Trockenofens. Er beruht auf dem gleichen Prinzip wie der erfolgreiche Oven Sample Processor 774, ist im Gegensatz zu diesem aber vor allem für Einzelbestimmungen gedacht. Gearbeitet wird mit der Vial-Technik: Die Proben werden nicht mehr mittels Wägeschiffchen, sondern in jeweils eigenen, dicht verschlossenen Probenvials in den Ofen eingebracht. Zusammen mit der ausgefeilten Methodik des KF-Thermoprep bringt dies entscheidende Vorteile:

- Streng reproduzierbare Analysenbedingungen für alle Proben, was sich in einer deutlich verbesserten Präzision der Ergebnisse niederschlägt.
- Reduktion der manuellen Probenvorbereitung auf ein Minimum.
- Beträchtliche Zeitersparnis.
- Keine Kontamination des Ofens durch die Probe, folglich auch keine Verschleppungs- und Memory-Effekte.
- Verbesserte Wasserfreisetzung aus der Probe, weil das Trägergas nicht über die Probe, sondern direkt durch diese hindurchgeleitet wird



Der neue KF-Thermoprep 832 in Kombination mit dem KF-Coulometer 756.

Ein ausgereiftes Konzept

Durchdachte Konstruktion

Der KF-Thermoprep 832 zeichnet sich durch einen äusserst kompakten Aufbau aus. Ofenheizblock, Gaspumpe, Durchflussmesser und Durchflussregler sowie zwei Trockenflaschen sind bereits integriert.

Einfache Probenvorbereitung

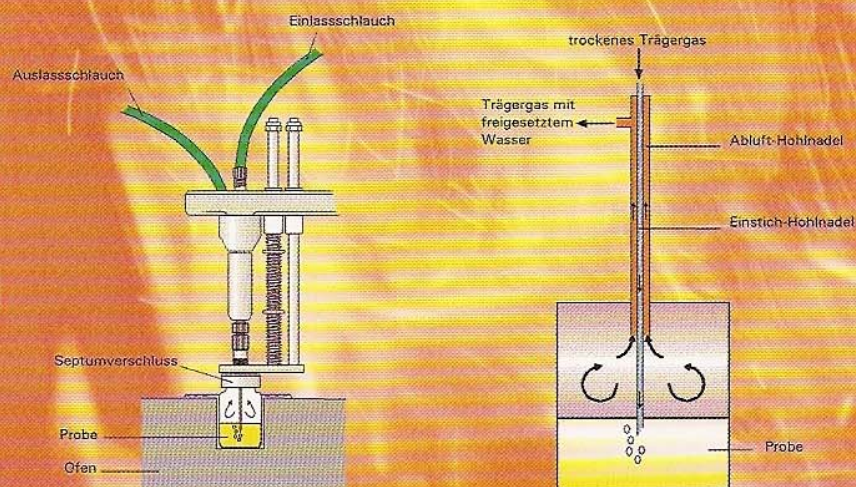
Die Probenvorbereitung ist denkbar einfach und besteht lediglich darin, die Probe in das Probenvial einzuwiegen und dieses mit der Zange zu verschliessen. Der hermetische Verschluss der Gefässe mit PTFE-beschichteten Septen verhindert zuverlässig Verfälschungen durch Feuchtigkeit Aufnahme aus der Umgebungsluft.

Ausgefeilte Methodik

Das Gefäss mit der zu analysierenden Probe wird oberhalb des Ofens positioniert und in den Heizblock abgesenkt. Dabei durchsticht eine Doppelhohnadel das Septum des Probenvials. Über die Einlassnadel wird ein Trägergasstrom (Luft oder Inertgas) durch die erhitzte Probe geleitet. Das mit der ausgetriebenen Feuchtigkeit beladene Trägergas strömt durch die Abluftnadel und den daran angeschlossenen Schlauch direkt in die Titrierzelle, in der die Karl-Fischer-Wasserbestimmung erfolgt. Diese kann je nach Wassergehalt der Probe volumetrisch oder, im Spurenbereich, coulometrisch durchgeführt werden.



Anstelle eines KF-Coulometers kann zur Wasserbestimmung auch ein volumetrischer KF-Titrator eingesetzt werden, hier der KFD-Titrino 758. Um Ihnen die Datensicherung und -nachbearbeitung zu erleichtern, erhalten Sie mit jedem KF-Titrino und KF-Coulometer kostenlos die Metrodata-Software VESUV 3.0 Light.



Funktionsweise des KF-Thermoprep 832: links Ausheizprinzip, rechts Detaildarstellung der Doppelhohnadel.