Die Bestimmung der freien Fettsäuren in Milch und Rahm. Teil III, Eine vereinfachte potentiometrische Titrationsmethode mit Hilfe eines neuen Titriergerätes = The determination of free fatty acids in milk and cream. Part III, A simplified potentiometric...

Autor(en): **Imhof, Miroslava I. / Bosset, J.O.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **84 (1993)**

Heft 6

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982156

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **84**, 687–699 (1993)
Eingegangen 4. Oktober 1993. Angenommen 3. November 1993

Die Bestimmung der freien Fettsäuren in Milch und Rahm

III. Eine vereinfachte potentiometrische Titrationsmethode mit Hilfe eines neuen Titriergerätes*

The Determination of Free Fatty Acids in Milk and Cream

III. A Simplified Potentiometric Titration Method Using a new Titrator

Miroslava I. Imhof und *J.O. Bosset*
Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld-Bern

Einleitung

Die Anwesenheit freier Fettsäuren (FFA) in Milch und Rahm ist wegen ihrer zahlreichen ungünstigen Einwirkungen bei der Herstellung und Lagerung verschiedener Milchprodukte unerwünscht. Ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften tragen zu erhöhten Fettverlusten in Zentrifugations- und Butterungsprozessen bei. Die negative Rolle der FFA bei der Bestimmung des Fettgehaltes und beim Wachstum der Milchsäurebakterien in fermentierten Milchprodukten wurde bereits in einem Übersichtsartikel erörtert (1). Der am meisten gefürchtete Einfluss der freien Fettsäuren bleibt jedoch ihr Beitrag zum Aromafehler «ranzig» in Butter und Käse (1).

Die potentiometrische Titration der freien Fettsäuren ermöglicht es, einen der Hauptnachteile der visuellen Titration, die Subjektivität der Erfassung des Equivalenzpunktes, zu beseitigen (2). Diese Subjektivität ist auf verschiedene menschliche Faktoren wie die Sehschärfe der Bedienungsperson beim Farbumschlag, der Einfluss der Beleuchtung, die unbewusste Beeinflussung durch den ersten Titrationswert bei der Wiederholung der Bestimmung usw. zurückzuführen. Ein Ringversuch mit der visuellen und der früher entwickelten automatisierten potentiometrischen Titrationsmethode hatte jedoch gezeigt, dass letztere nur in spezialisierten Laboratorien durchführbar ist (3). Die inzwischen angebrachten Verbesserungen und Vereinfachungen der vorgeschlagenen Titrationsmethode sowie die Entwicklung des neuen Titriergerätes «DMS-Titrino 716» der Firma Metrohm (Herisau,

* Herrn G.J. Steiger anlässlich seines 60. Geburtstags und seiner Pensionierung als Leiter der Sektion Chemie der FAM gewidmet.

Schweiz), das die dynamische Titration verwendet, sollte die potentiometrische Methode jedem Laboratorium zugänglich machen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die für den Titroprocessor 686 entwickelte Titrationsmethode der freien Fettsäuren (2) zu vereinfachen und an den Titrino 716 anzupassen. Um die Übereinstimmung dieser beiden Methoden und Geräte zu prüfen, wurde noch ein Vergleich durchgeführt.

Experimenteller Teil

Probenwahl

Für diesen Versuch wurde Kannen-Mischmilch (Rohmilch) mit verschiedenen Gehalten an freien Fettsäuren aus der betriebseigenen Versuchskäserei verwendet.

Chemikalien und Reagenzien

In der Tabelle 1 sind die für die potentiometrische Titration mit dem Titrino 716 gebrauchten Chemikalien zusammengestellt. Für die Titration mit dem Titroprocessor 686 bleibt, mit Ausnahme zweier Änderungen, die Tabelle 1 (siehe Legende) der früheren Arbeit (2) gültig.

Tabelle 1. Verwendete Chemikalien

Benzoesäure*	Urtitersubstanz, p.A., Merck 135
Ethanol absolut	p.A., Merck 983 oder Eidg. Alkoholverwaltung A13
Ethanol technisch	(mit 5% Methanol), Eidg. Alkoholverwaltung
Heptan	p.A., Merck 4379
Isopropanol	p.A., Merck 9634
Kalilauge 0,5 mol/l	in Methanol, Merck 9351
Kalilauge ca. 470 g/kg	Merck 5547
Lithiumchlorid	Elektrolyt, LiCl-sat. in Ethanol, Metrohm 6.2312.000
Methanol	p.A., Merck 6009
Petrolether*	Ph.H.VI, Siegfried 103700, Kp 35–70 °C, nicht destilliert
Schwefelsäure 0,5 mol/l	Titrisol, Merck 9981
Stickstoff**	Klasse 2, Carbagas
Wasser	entionisiert (Milli-Q-Anlage)

* Für Titrino 716 und Titroprocessor 686 gültig.
** Nur für Titrino 716, falls Titration in offenen Titriergefässen durchgeführt wird.

Extraktionsgemisch

Isopropanol	800 ml
Petrolether	200 ml
Schwefelsäure (2 mol/l)	20 ml

Verdünnungsgemisch (auch als Blindwert der Standardlösung gebraucht)

Isopropanol	41 ml
Petrolether	207 ml
Wasser	2 ml

Beide Lösungen separat in dicht verschliessbaren Flaschen bei 6 °C aufbewahren und ca. 45 min vor ihrem Gebrauch bei Raumtemperatur stehenlassen.

Standardlösung

Ca. 610 mg getrocknete (4 h bei 105 °C) Benzoesäure auf 1 mg genau in einen 100-ml-Messkolben einwägen, mit Verdünnungsgemisch bis zur Marke auffüllen und gut mischen. Diese Stammlösung in mehreren kleinen Portionen (von ca. 30 ml) in dicht verschliessbaren Reagenzgläsern bei 6 °C aufbewahren. Die Stammlösung ist max. 2 Wochen haltbar. Vor dem Gebrauch eine Portion 45 min bei Raumtemperatur stehenlassen. Nachher 5,00 ml der Stammlösung in einen 100-ml-Messkolben pipettieren, mit dem Verdünnungsgemisch bis zur Marke auffüllen (beide Lösungen müssen die gleiche Temperatur haben) und gut mischen. Für die Titerbestimmung 5,00 ml dieser Lösung einsetzen. Diese Standardlösung ist nur einen Tag haltbar.

Titrierlösung

20 ml methanolische Kalilauge 0,5 mol/l mit Methanol zu 1000 ml verdünnen (Endkonzentration: 10 mmol/l). Unter Stickstoff oder kohlendioxidfreier Luft (siehe Waschlösung) brauchen.

Spüllösung (für Elektroden und Bürettenspitze)

Ethanol technisch	800 ml
Wasser	200 ml

Waschlösung (in einer Gaswaschflasche, um kohlendioxidfreie Atmosphäre zu erhalten)

Kalilauge (etwa 470 g/kg) und Heptan, im Verhältnis ca. 1:1	ca. 100 ml

Geräte/Zubehör

Folgende Angaben betreffen nur den Titrino 716[1]. Angaben über den Titroprocessor 686[1] (nur für den Methodenvergleich) sind in Teil I (2) beschrieben.

	Bestell-Nr.[1]
DMS-Titrino 716	2.716.0010
Wechseleinheit mit Keramikhahn und Lichtschutz, Bürettenvolumen:5 ml	6.3012.153

Magnet-Schwenkrührer 649	2.649.0040
Citizen-Drucker iDP560 RS	2.140.0014
Kabel Citizen-716	6.2125.050
Titriergefäss-Oberteil für Elektroden und Bürettenspitzen (5 Öffnungen)	6.1414.010
Titriergefäss, Volumen 20–150 ml[2]	6.1433.220
Magnetrührstäbchen, Länge 25 mm	6.1903.030
Dosimat 725[3]	2.725.0010
Wechseleinheit mit Keramikhahn, Bürettenvolumen 50 ml[3]	6.3011.253
Bürettenspitze mit Erdung (Titrierlösung)[2]	6.1540.010
Bürettenspitze (Ethanol-Zugabe)	6.1537.010
Separate pH-Glaselektrode[2]	6.0104.100
Abgeschirmte Ag/AgCl-Referenzelektrode (Elektrolyt: LiCl-sat. in Ethanol)[2]	6.0729.110
Platin-Hilfselektrode[2]	6.0331.000
Elektrodenkabel (2 Stücke)	6.2104.020
Elektrodenkabel	6.2106.020
Vollpipetten, 5 und 20 ml, Klasse A	
Gaswaschflasche	

1 der Firma Metrohm AG
2 für Probenwechsler 673 der Firma Metrohm AG geeignet
3 oder Dispenser oder Pipette von 25 ml

Geräteeinstellung

Bei der hier vorgeschlagenen Analysenmethode wurden zuerst die Parameter der potentiometrischen Titration mit dem Titroprocessor 686 (2) an den Titrino 716 (Tabelle 2) angepasst. Die dynamische Titration *DET* (*D*ynamic *E*quivalence *P*oint *T*itration) mit automatischer Auswertung des Equivalenzpunktes beim Titrino 716 entspricht der Einstellung *GET* (*G*eneral *E*quivalence *P*oint *T*itration) beim Titroprocessor 686. Die gespeicherten Formeln und Konstanten für die Berechnung des Titers und der Resultate sind aus der Tabelle 3 ersichtlich.

Die Zugabe von 25 ml* Ethanol (Volumenvergrösserung der Probe, damit die drei Elektroden tief genug eintauchen) wird mit dem Dosimat 665 durchgeführt. Die Bürettenspitze muss gekürzt werden, damit sie nicht in die Lösung eintaucht. Es muss darauf geachtet werden, dass Ethanol bei der Zugabe nicht direkt auf die Elektroden fliesst. Die mittlere Öffnung im Titrierkopf ist für die Ethanolzugabe die geeignetste.

* bzw. 20 ml Ethanol beim Gebrauch des automatischen, mit einem Stabrührer ausgerüsteten Probenwechslers.

Tabelle 2. Einstellung der Titrationsparameter (Titrino 716)
DET U *D*ynamische *E*quivalenzpunkt-*T*itration
Methoden: *BW* für die Blindwerte der Standardlösung und der Probe
Titer für die Titerbestimmung
FFA für die Probenbestimmung

DET U			*BW*	*Titer*	*FFA*
Titrationsparameter	Messpunktdichte		4		
	Min.-Inkrement	µl	10		
	Titr.-Geschw.	ml/min	1.0		
	Messw. Drift	mV/min	50		
	Wartezeit	s	26		
	Start V:		abs.		
	Start V:	ml	0	1,0	0,20[1]
	Dos. Geschw.	ml/min	max.		
	Pause	s	30	35	35
	Messeingang		diff.		
	Temperatur	°C	25		
Abbruchbedingungen	Stop V:		abs.		
	Stop V:	ml	0,60	1,90	2,0[2]
	Stop EP		2		
	Füllgeschw.	ml/min	max.		
Auswertung	EP-Kriterium		5		
	EP-Anerk.:		alle		
Vorwahl	Ident. abfragen		aus	aus	id. 1
	Einmass abfr.:		aus	aus	Wert[3]

1 Das Startvolumen darf nicht zu hoch angesetzt werden, da sonst der Equivalenzpunkt bei Proben mit tiefem FFA-Gehalt zu spät oder gar nicht erkannt wird.
2 Bei der Bestimmung der FFA nach der Inkubation von 48 h muss das Stop V auf 2,60 ml erhöht werden.
3 Angaben über Einwaage der Probe (in g).

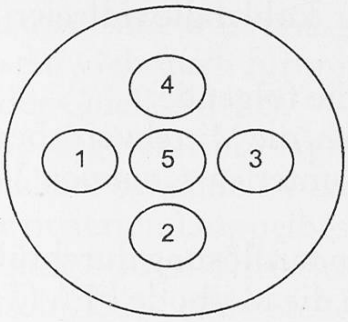
Bestückung des Titrierkopfes

Abbildung 1 zeigt die empfohlene Bestückung des Titrierkopfes für die potentiometrische Titration mit dem Titrino 716. Beim Gebrauch des automatischen, mit einem Stabrührer ausgerüsteten Probenwechslers muss für den Stabrührer eine sechste Öffnung vorhanden sein.

Tabelle 3. Einstellung der rechnerischen Parameter (Titrino 716)
Methoden: BW für die Blindwerte der Standardlösung und der Probe
Titer für die Titerbestimmung
FFA für die Probenbestimmung

Resultatberechnungen	*BW*	*Titer*	*FFA*
> *Formel*	RS1 = EP1; 3; ml	RS1 = (EP1-C30); 3; ml	RS1 = (EP1-C30); 3; ml
	RS2 = EP2; 3; ml	RS2 = (EP2-C30); 3; ml	RS2 = (EP2-C30); 3; ml
		RS3 = C01*C10/(C11*RS1); 3;	RS3 = (RS1*C31*C02*C03*C04)/C00; 2;[1]
		RS4 = C01*C10/(C11*RS2); 3;	RS4 = (RS2*C31*C02*C03*C04)/C00; 2;[1]
			RS5 = (RS3*C05)/C06; 1; mmol[2]
			RS6 = (RS4*C05)/C06; 1; mmol[2]
< *C-fmla*>		C01 = ...(g)	C00 = Einwaage der Probe (g)
		C10 = 100 000 (ml/mol)	C02 = 0,01 (Molarität der KOH in Methanol)
		C11 = Molmasse (122,12 g/mol)	C03 = 9,2 (ml) für Milch; 9,4 (ml) für Rahm
			C04 = 200
			C05 = 1000
			C06 = Fettgehalt der Probe (g/kg)
> *Common Variable*		C30 = Blindwert der Standardlösung (ml)	C30 = Blindwert der Probe (ml)
			C31 = Titer

C01 = Menge der Benzoesäure in 5,00 ml Standardlösung (z. B. 0,00153 g)
C10 = Theoretischer Verbrauch für 1 mol Benzoesäure (für 0,01 molare Lösung = 100 000 ml/mol)
[1] Zwischenresultat, ausgedrückt in mmol FFA/kg Probe.
[2] Schlussresultat, ausgedrückt in mmol FFA/kg Fett.



Position 1: separate pH-Glaselektrode
Position 2: Bürettenspitze mit Erdung (Titriermittel)
Position 3: Pt-Hilfselektrode
Position 4: Ag/AgCl-Referenzelektrode
Position 5: Bürettenspitze (Ethanolzugabe)

Abb. 1. Bestückung des Titrierkopfes

Probenvorbereitung

Es wird empfohlen, 30-ml-Reagenzgläser mit dichtem Schraubverschluss zu gebrauchen (2).

Milchproben: ca. 5 g Milch in ein Reagenzglas auf 1 mg genau einwägen
Rahmproben: anstelle von 5 g Milch ca. 1 g Rahm auf 1 mg genau einwägen und 4 ml Wasser dazu pipettieren
Blindwert der Probe: 5,00 ml Wasser in ein Reagenzglas pipettieren

N.B.: Über die Anwendung eines Konservierungsmittels zur Hemmung der Lipaseaktivität wird später zu berichten sein.

Extraktion

Zu den vorbereiteten Proben (Milch, Rahm oder Blindwert) 10 ml Extraktionsgemisch, 6 ml Petrolether und 4 ml Wasser zugeben. Dieses Gemisch während 15 min mit Hilfe einer Rotations-Schüttelmaschine schütteln (Veröffentlichung in Vorbereitung) und dann während 5 min bei 1000 UpM zentrifugieren (Phasentrennung mit einer Gerber-Zentrifuge). Die so erhaltenen Probenextrakte bei 6 °C lagern. Haltbarkeit bis 5 Tage. Wichtig: vor Beginn der potentiometrischen Titration die Proben 45 min bei Raumtemperatur stehenlassen.

Potentiometrische Titration

Für alle Titrationen (Blindwert der Standardlösung, Blindwert der Probe, Standardlösung oder Probenextrakte) jeweils 5,00 ml der entsprechenden Lösung in den Titrierbecher (mit einem Magnetrührstäbchen) pipettieren. 5 Tropfen Lithiumchlorid (zur Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit) und 25 ml Ethanol* (Volumenvergrösserung) zugeben. Anschliessend gemäss den in Tabellen 2 und 3 angegebe-

* bzw. 20 ml Ethanol beim Gebrauch des automatischen, mit einem Stabrührer ausgerüsteten Probenwechslers

nen Parametern potentiometrisch unter Stickstoff oder kohlendioxidfreier Luft titrieren.

Die Reihenfolge der durchgeführten Titrationen ist die folgende:

- Zuerst die beiden Blindwerte jeweils dreifach bestimmen, die Mittelwerte berechnen und in die entsprechenden Methoden (Tabelle 3) unter «> *Common Variable*» als *C30* eingeben.
- Unmittelbar nachher eine Doppelbestimmung der Standardlösung durchführen, den Titer der Titrierlösung berechnen und den Wert in die Methode FFA (Tabelle 3) unter «> *Common Variable*» als *C31* eingeben.
- Anschliessend die Probenextrakte potentiometrisch bestimmen.
- Am Ende der Messreihe die Titration der Standardlösung und ihres Blindwertes ein zweites Mal (zur Kontrolle) durchführen.

Diskussion und Resultate

Arbeitsvorgang

Die Bestimmung der freien Fettsäuren mit den Titrino 716 ist sowohl manuell als auch mit einem Probenwechsler durchführbar. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde manuell gearbeitet. Um wiederholbare Resultate zu erhalten, soll der Arbeitsablauf, besonders die Zeit zum Probenwechseln und Spülen der Elektroden, so strikt als möglich eingehalten werden. Dasselbe gilt für die Einstellung der Rührgeschwindigkeit (Stufe 4).

Die folgende Arbeitsweise hat sich bei einer manuellen Bestimmung am besten bewährt:

- Den Magnetrührer erst nach dem Einführen des Titrierbechers (mit Messgut und Magnetstäbchen) in den Titrierkopf einschalten.
- Unmittelbar danach Ethanol (25 ml* zur Volumenvergrösserung) zugeben und anschliessend den Titrino 716 starten lassen.
- Sofort nach der Ausführung der Titration beginnt der Processor, die Resultate auszudrucken. Innerhalb der Druckzeit sind folgende Tätigkeiten zu erledigen: den Magnetrührer ausschalten, den Titrierbecher entfernen, die Elektroden und Büretten spülen, den nächsten vorbereiteten Titrierbecher einführen, den Magnetrührer einschalten und Ethanol zufügen.
- Sobald der Ausdruck beendet ist, die nächste Titration starten lassen.

Elektroden

Die pH-Glaselektrode, die zur Titration gebraucht wurde, soll wie folgt behandelt werden: Der unsichtbare Fettfilm soll mit absolutem Ethanol gut abgewischt

und danach mit Wasser abgespült werden. Anschliessend soll die Elektrode bis zum nächsten Gebrauch für mindestens 24 h in Wasser aufbewahrt werden (Regeneration der Quellschicht).

Die abgeschirmte Ag/AgCl-Referenzelektrode soll nach den Hinweisen des Herstellers behandelt werden. Falls während der Titration bei mehreren nacheinander titrierten Doppelbestimmungen grössere Schwankungen der Resultate (Abweichung >30 µl Titrierlösung) auftreten, so genügt es, den Elektrolyten auszuwechseln. Die heikle Stelle ist offenbar das poröse Diaphragma der Referenzelektrode.

Bei der Arbeit mit Elektroden wird empfohlen, sich gegen statische Aufladungen zu schützen (dafür sollte man z. B. ein geerdetes Armband am Handgelenk wie beim Arbeiten mit «Computer-Chips» tragen). Wenn man sich an diese Arbeitsweise hält, ist eine 30minütige Konditionierung der Elektroden im Verdünnungsgemisch vor dem Arbeitsbeginn ausreichend.

Büretten

Die 5-ml-Bürettenspitze mit einem Mikroventil für die Titrierlösung soll nach Gebrauch in Wasser gelagert werden. Sie darf auf keinen Fall trocken aufbewahrt werden, da es sonst zu einer Kaliumhydroxidablagerung am Mikroventil kommt.

Wiederholbarkeit

Die Standardabweichung der Wiederholbarkeit s_r der potentiometrischen Bestimmung wurde unter Verwendung der Doppelproben der freien Fettsäuren in Milch mit der folgenden Formel berechnet:

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{2n} x \sum_{j=1}^{n} d_j^2}$$

wobei: n = Anzahl der titrierten Probenextrakte
d = Differenz zwischen der Doppelprobe, in mmol FFA/kg Fett

Für Konzentrationen grösser als 20 mmol FFA/kg Fett, die den Verhältnissen in beschädigten Milch- und Rahmproben entsprechen, liegt der Variationskoeffizient unter 6%. Die Resultate sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Vergleich der Titration mit dem Titroprocessor 686 und mit dem Titrino 716

Die Optimierung der Geräte- und Titrationsparameter für die potentiometrische Titration der freien Fettsäuren wurde für den Titroprocessor 686 durchgeführt (2) und ist auch für den Titrino 716 gültig. Bei der Anpassung der früher entwickelten Analysenmethode an den Titrino 716 wurde geprüft, ob die potentio-

Tabelle 4. Wiederholbarkeit der FFA-Bestimmung mit dem Titrino 716

Konzentrationsbereich (mmol FFA/kg Fett)	n	s_r (mmol FFA/kg Fett)	VK (%)
< 20	13	1,48	> 7,5
> 21–30	41	1,14	4–6
> 31–40	13	1,15	3–4
> 41	8	1,10	< 3

n = Anzahl der Doppelproben
s_r = Standardabweichung der Wiederholbarkeit
VK = Variationskoeffizient

metrische Titration ohne den Zusatz von Myristinsäure (Additionsmethode) durchgeführt werden kann. Es wurden identische Extrakte mit den beiden Apparaten titriert, wobei man die Additionsmethode nur beim Titroprocessor 686 anwandte (s_r = 0,93). Bei den mit dem Titrino 716 bestimmten Proben zeigten sich stärkere Schwankungen bei der Doppelbestimmung (s_r = 3,14). Diese Schwankungen konnten jedoch durch die Zugabe von 5 Tropfen Lithiumchlorid (Elektrolyt) beseitigt werden (s_r = 1,17). Die Abbildung 2 zeigt die gute Übereinstimmung der beiden Methoden im ganzen Konzentrationsbereich.

Eine statistische Auswertung der Übereinstimmung der beiden Bestimmungsmethoden wurde aufgrund der entsprechenden Regressionsgerade ausgeführt. Aus dem zugehörigen F-Test können mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% folgende Aussagen gemacht werden: Die Steigung ß der Regressionsgerade ist statistisch nicht von 1 verschieden [$F_{(ß = 1;\, p = 0{,}95)} = 0{,}78 < 4{,}05$]; die Nullpunktordinate α ist statistisch nicht von Null verschieden [$F_{(\alpha = 0;\, p = 0{,}95)} = 1{,}56 < 4{,}05$]. Der Korrelationskoeffizient r beträgt = 0,991 (n = 50).

Schlussfolgerungen

Die vorliegende Titrationsmethode der freien Fettsäuren mit dem Titrino 716 weist gegenüber derjenigen mit dem Titroprocessor 686 folgende Verbesserungen und Vereinfachungen auf:

- Titrino 716: ist einfacher, handlicher, empfindlicher (bei der Erfassung des Equivalenzpunktes), preisgünstiger als der Titroprocessor 686, d. h. in jedem Laboratorium anwendbar;
- Petrolether: braucht nicht mehr destilliert zu werden, d. h. Zeit-, Preis- und Arbeitsersparnis;
- Verdünnungsgemisch: entspricht der Zusammensetzung des extrahierten Blindwertes, d. h. Chemikalien- und Zeitersparnis;

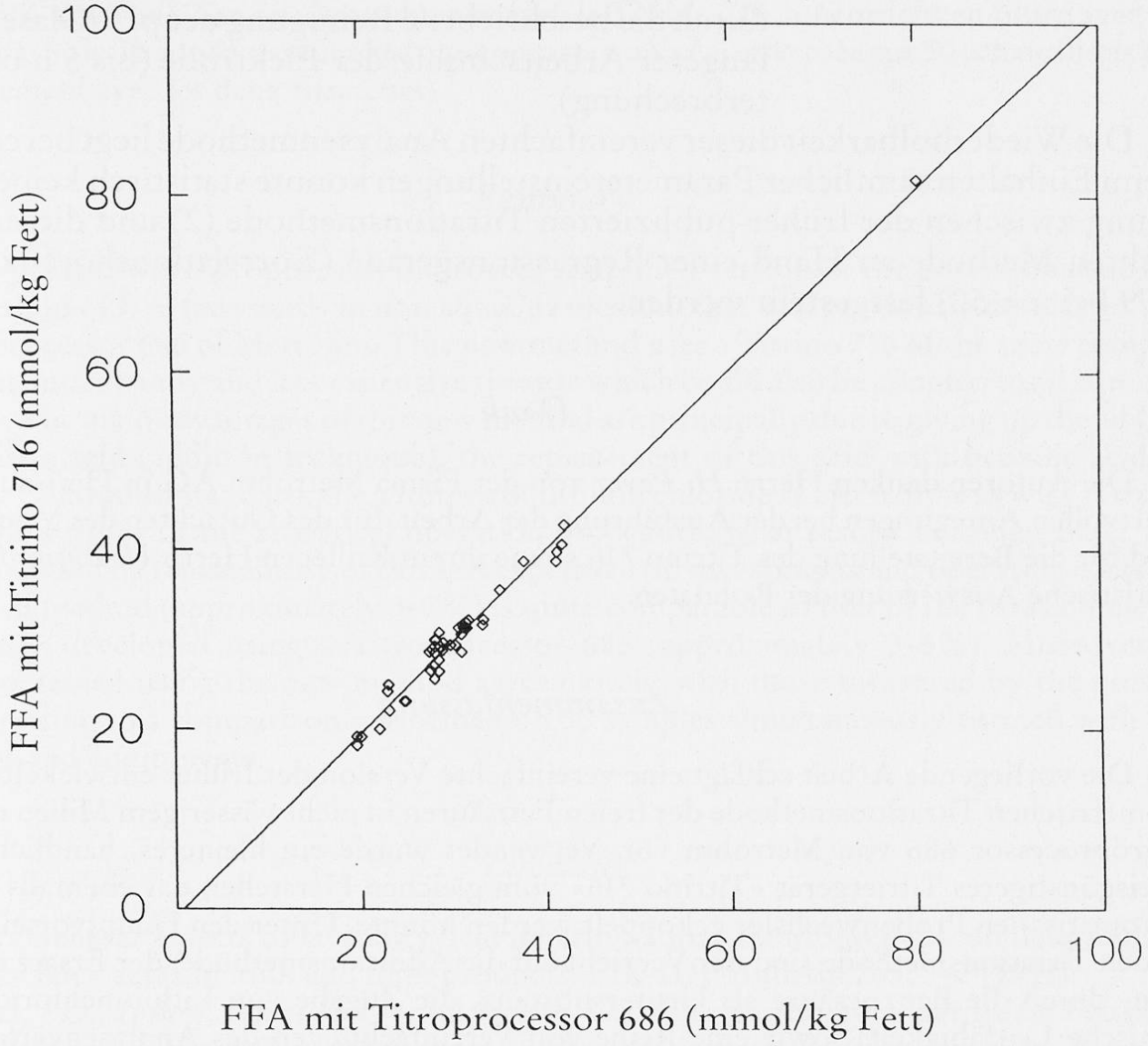


Abb. 2. Vergleich der Additionsmethode mit dem Titroprocessor 686 und der vereinfachten Methode mit dem Titrino 716

- Standardlösung: Benzoesäure statt Myristinsäure, d. h. Urtitersubstanz, QS-Norm;
- Spüllösung: Mischung Ethanol und Wasser, d. h. geringer Ethanolverbrauch und schonender für die pH-Glaselektrode;
- Myristinsäurezusatz: Additionsmethode nicht mehr nötig, d. h. Vereinfachung der Methode, Zeit- und Arbeitsersparnis;
- Lithiumchloridzugabe: einfache Zugabe, direkt mit der Metrohm-Elektrolytflasche, d. h. bessere ionische Leitfähigkeit des Messgutes und bessere Wiederholbarkeit der Resultate;
- Titerbestimmung: nur am Beginn und am Ende der Titrationsreihe, d. h. keine wiederholte Bestimmung mehr; Berechnung nach (4), d. h. Arbeitserleichterung beim Einwägen der Urtitersubstanz;
- Elektroden: «Operatorerdung»-Schutz gegen elektrostatische Störungen, d. h. nach 30 min Konditionierung einsatzbereit;

durch die beschriebene Reinigung der pH-Glaselektrode
längerer Arbeitseinsatz der Elektrode (bis 5 h ohne Unterbrechung).

Die Wiederholbarkeit dieser vereinfachten Analysenmethode liegt bei ca. 3–7%. Beim Einhalten sämtlicher Parametereinstellungen konnte statistisch keine Abweichung zwischen der früher publizierten Titrationsmethode (2) und dieser vereinfachten Methode an Hand einer Regressionsgerade (Korrelationskoeffizient von 0,99 bei $n = 50$) festgestellt werden.

Dank

Die Autoren danken Herrn *H. Peyer* von der Firma Metrohm AG in Herisau für seine wertvollen Anregungen bei der Ausführung der Arbeit, für das Gutachten des Manuskriptes und für die Bereitstellung des Titrino 716 sowie ihrem Kollegen Herrn *U. Bütikofer* für die statistische Auswertung der Rohdaten.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit schlägt eine vereinfachte Version der früher entwickelten potentiometrischen Titrationsmethode der freien Fettsäuren in nichtwässerigem Milieu mit einem Titroprocessor 686 von Metrohm vor. Verwendet wurde ein kleineres, handlicheres und preisgünstigeres Titriergerät «Titrino 716» vom gleichen Hersteller, das ebenfalls an einem automatischen Probenwechsler gekoppelt werden könnte. Unter den Hauptvorteilen dieser neuen Titrationsmethode sind der Verzicht auf die Additionsmethode, der Ersatz der Myristin- durch die Benzoesäure als Urtitersubstanz, die Zugabe von Lithiumchlorid (bessere ionische Leitfähigkeit) sowie eine Reihe von Vereinfachungen des Analysenverfahrens zu erwähnen. Das führt zu einer Zeit-, Arbeits- und Chemikalienersparnis, d. h. einer Investitions- sowie Betriebskostenreduktion. Die Wiederholbarkeit der neuen Titrationsmethode (ca. 3–7%) ist mit derjenigen der vorherigen (ca. 3–5%) vergleichbar. Die mit dem Titrino 716 erhaltenen Analysenresultate stimmen mit denjenigen des Titroprocessors 686 (anhand eines Methoden- und Gerätevergleichs mit 50 parallel titrierten Proben) überein.

Résumé

Le présent travail propose une version simplifiée et améliorée de la méthode de titrage potentiométrique des acides gras libres en milieu non aqueux précédemment développée avec un Titroprocesseur 686 de Metrohm. Elle recourt à un titrateur plus petit, plus pratique et moins onéreux, le Titrino 716 de la même maison, susceptible également d'être couplé à un passeur automatique d'échantillons. Au nombre des avantages principaux de cette nouvelle méthode, on peut citer l'abandon de la technique des ajouts d'acide myristique, le remplacement de cet acide par l'acide benzoïque comme standard primaire, l'addition de chlorure de lithium en milieu méthanolique comme électrolyte indifférent ainsi qu'une série de simplifications de la marche à suivre de l'analyse, ce qui se traduit par un gain de temps, une économie de travail et de réactifs ainsi qu'une diminution des coûts d'investissement et d'exploitation. La répétabilité obtenue (de 3 à 7% environ) est comparable à celle de la précédente méthode

(de 3 à 5% environ). Les résultats obtenus avec le Titrino 716 concordent en outre avec ceux obtenus avec le Titroprocesseur 686 (une comparaison a été effectuée sur 50 échantillons titrés parallèlement avec les deux titrateurs).

Summary

The present work proposes an improved, simplified version of the potentiometric titration method of free fatty acids in non aqueous medium that was previously developed using a Titroprocessor 686 of Metrohm. This new method uses a Titrino 716 of the same company, a smaller, more handy and less expensive titrator which could also be coupled to an automatic sampler. The main advantages of this new method are principally due to giving up the addition of myristic acid (addition technique), the replacement of this acid with benzoic acid as a primary calibration standard, the addition of lithium chloride as electrolyte as well as a series of simplifications of the analytical operation procedure, what results in saving time, work and reagents. The repeatability of this less expensive (in investments and operating costs) and improved method (approximately 3–7%) is quite comparable to that of the titration method previously developed using a Titroprocessor 686 (approximately 3–5%). Moreover, the results obtained using the new method agree closely with those measured by the previous one according to a comparison performed on 50 samples simultaneously titrated with both methods and equipments.

Literatur

1. *N.N.:* General aspects of free fatty acid determination. In: Monograph on determination of free fatty acids in milk and milk products. FIL-IDF Bulletin 265, 5–7 (1991).
2. *Bosset, J.O., Imhof, Miroslava I.* und *Steiger, G.J.:* Die Bestimmung der freien Fettsäuren in Milch und Rahm. I. Entwicklung einer automatisierten potentiometrischen Titrationsmethode in nichtwässrigem Milieu und Vergleich mit der visuellen Titration nach Deeth. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81,** 296–318 (1990).
3. *Bosset, J.O., Imhof, Miroslava I.* und *Bütikofer, U.:* Die Bestimmung der freien Fettsäuren in Milch und Rahm. II. Auswertung eines Ringversuches mit der visuellen und der potentiometrischen Titrationsmethode. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81,** 510–521 (1990).
4. *N.N.:* Applikation Bulletin Nr. 206/1d, Metrohm AG, CH-9100 Herisau.

Miroslava I. Imhof
Dr. J.-O. Bosset
Eidgenössische Forschungsanstalt
für Milchwirtschaft (FAM)
CH-3097 Liebefeld-Bern