FAM INFORMATION

Juni 1986/150 W

Eidgenössiche Forschungsanstalt
für Milchwirtschaft
CH-3097 Liebefeld

# Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode

## I. Vergleich von 4 käuflichen Titrationslösungen

*M. Rüegg* und *Ursula Moor*

## II. Vergleich der Wassergehalte von Milch, Kondensmilch und Rahm nach Karl Fischer mit Werten der Trockenschrankmethode

*M. Rüegg, G. Steiger* und *Ursula Moor*

Sonderdruck aus Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **77**, 131-146 (1985)

# Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode

## I. Vergleich von 4 käuflichen Titrationslösungen

Determination of the Water Content in Milk and Milk Products by Karl Fischer Titration

I. Comparison of 4 Commercially Available Reagents

*M. Rüegg* und *Ursula Moor*
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld

### Einleitung

Der Wassergehalt von Milchprodukten ist eine wichtige Produktspezifikation und muss deshalb reproduzierbar, genau und unter Umständen auch rasch bestimmt werden können. In milchwirtschaftlichen Laboratorien wird der Wassergehalt noch weitgehend durch eine gravimetrische Bestimmung der Trockenmasse nach Erhitzung des Produktes auf eine Temperatur von meist 102 ± 2 °C ermittelt. Diese Trockenschrankmethode ist zum Teil problematisch, zeitraubend und kann kaum automatisiert werden. Als Alternative bietet sich unter anderem die Karl-Fischer-Titration an, die für die verschiedensten Lebensmittel eingesetzt werden kann (1,2). Im milchwirtschaftlichen Bereich hat die Karl-Fischer-Methode bisher nur für die Wasserbestimmung in Butterfett Eingang in internationale Standards gefunden (3). Mit der in den letzten Jahren erfolgten Entwicklung sowohl auf dem Gerätesektor als auch bei den Reagenzien wird die Frage wieder aktueller, ob die Karl-Fischer-Titration vermehrt im milchwirtschaftlichen Laboratorium eingesetzt werden sollte. Es wurden deshalb vergleichende Untersuchungen durchgeführt und verschiedene neuere Lösungs- und Titriermittel geprüft. Im vorliegenden Bericht werden die Resultate eines Vergleichs von vier verschiedenartigen, handelsüblichen Karl-Fischer-Reagenzien für die Wasserbestimmung in Milchpulver, Rahm und eingesottener Butter mitgeteilt. Dabei stand die Frage im Vordergrund, ob mit pyridinhaltigen und pyridinfreien Reagenzien sowie mit Ein- und Zweikomponenten-Reagenzien gleiche Resultate erhalten werden. In den nachfolgenden Arbeiten werden konventionelle Trockenschrankmethoden mit der Wasserbestimmung nach Karl Fischer für verschiedene Milchprodukte verglichen.

## Methodisches

### *Apparatur*

Sämtliche Titrationen wurden mit dem Karl-Fischer-Titrator Mettler DL18 durchgeführt (Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee). Die Probengewichte wurden mit der direkt angeschlossenen Waage vom Typ Mettler AE 163 erfasst. Es standen vier 10-ml-Wechselbüretten (DV 410) zur Verfügung, die während der gesamten Versuchsdauer über die Schlauchverbindungen und die speziellen Anschlussstücke mit den Originalvorratsflaschen der Titriermittel verbunden blieben.

Die Kalibrierung erfolgte mit bidestilliertem Wasser, das in Portionen von 20–30 mg mit Hilfe einer 1-ml-Glasspritze zugegeben wurde (Gastight Nr. 1001, Hamilton, CH-7402 Bonaduz). Die Kalibrierfaktoren wurden aus mindestens fünf Bestimmungen berechnet.

Die Drift-Korrektur für den Titriermittelverbrauch im geschlossenen System betrug 6 $\mu$l $H_2O$/min. Für die pyridinfreien Reagenzien betrug die Abschaltverzögerung 15 s und die Titrationszeiten ca. 1 min. Für das pyridinhaltige Reagenz betrugen die entsprechenden Zeiten 30 s und ca. 5 min. Der Regler des Magnetrührers wurde auf die Position 4 gestellt.

### *Karl-Fischer-Lösungen*

Es wurden zwei Ein- und zwei Zweikomponenten-Reagenzien verwendet:

1. Karl-Fischer-Lösung mit Pyridin, Merck Nr. 9248
2. Hydranal-Composite 5, Riedel de Haen Nr. 34 805
3. Karl-Fischer-Lösung, Merck Nr. 9241 (Lösungsmittel)
   Karl-Fischer-Lösung, Merck Nr. 9243 (Titriermittel)
4. Hydranal-Solvent, Riedel de Haen Nr. 34 800
   Hydranal-Titrant 5, Riedel de Haen Nr. 34 801

Die Reagenzien 2 bis 4 enthalten kein Pyridin. Im folgenden werden die Lösungen entsprechend der Liste mit Reagenz 1 bis Reagenz 4 bezeichnet.

### *Probenvorbereitung*

*Magermilchpulver* (High-heat Qualität mit 1,35 mg/g undenaturiertem Molkeneiweiss)

Die Aufbereitung erfolgte weitgehend nach der von *Zürcher* und *Hadorn* (1,4) beschriebenen Hochfrequenz-Zerkleinerungsmethode. 50 g Pulver wurden in 500 ml Methanol mit Hilfe eines Laborhomogenisators fein dispergiert (Ultra Turrax,

Typ TP 18/10, Janke und Kunkel KG, D-7813 Staufen). Die Suspension wurde während der Versuchsdauer auf einem Magnetrührer gerührt. Über eine Vorrichtung zur Probeentnahme wurden mit Hilfe einer Plastikspritze nach Bedarf Portionen von ca. 2 ml entnommen und in das Titriergefäss eingespritzt (Once Plastik Spritzen, Asik, Dänemark, mit 7 cm langen Kanülen, Neolus 0,9 x 70 mm, Termo Europe N.V., B-3030 Leuven). Die genaue Menge wurde durch Rückwägung der Spritze ermittelt und die Titration nach einer Rührzeit von 120 s eingeleitet.

*Rahm*

UHT-Rahm mit einem Fettgehalt von 35% wurde auf 40 °C erwärmt. Davon wurden 5 ml in 1 l Methanol/Chloroform (1:1) gegeben. Von der Verdünnung wurden mit Hilfe einer Plastikspritze ca. 5 ml in das Titriergefäss eingespritzt. Die exakte Menge wurde wiederum gravimetrisch ermittelt. Die Titration erfolgte unmittelbar nach dem Einspritzen der Probe.

*Eingesottene Butter*

Handelsübliche eingesottene Butter wurde bei 40 °C verflüssigt und mittels einer Plastikspritze ca. 4 ml davon eingespritzt. Wie beim Rahm wurde keine Rührzeit vor der Titration eingeschaltet und die exakte Probenmenge durch Rückwägen der Spritzen ermittelt.

### *Versuchsplan*

Da die Frage interessierte, ob systematische Unterschiede auftreten, wenn verschiedene Reagenzien verwendet werden, wurde aus der gleichen Stammlösung einer Probe oder, im Falle der eingesottenen Butter, aus dem gleichen geschmolzenen Anteil in möglichst kurzer Zeit der Wassergehalt mit den 4 Reagenzien mindestens fünffach bestimmt. Der ganze Versuch mit den drei Produkten wurde mehrfach wiederholt. Die Reihenfolge der Reagenzien innerhalb einer Messreihe wurde bei den Wiederholungen zufällig vertauscht. Ein Vergleich zwischen den vier Versuchsserien ist nicht aufschlussreich, da nicht in jedem Fall das gleiche Probenmaterial verwendet wurde und die zeitlichen Abstände zwischen den Serien zu gross waren. Über Untersuchungen der Reproduzierbarkeit der Methode wird später berichtet.

## Resultate und Diskussion

Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Messreihen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie schon im vorangehenden Abschnitt erwähnt, ist aufgrund der Versuchsanlage ein direkter Vergleich der Wassergehaltswerte nur innerhalb einer Messreihe sinnvoll.

*Tabelle 1.* Bestimmung des Wassergehaltes in Milchpulver, Rahm und eingesottener Butter nach der Methode von Karl Fischer mit vier verschiedenen Reagenzien[1]

| Produkt | Messreihe | Wassergehalt (g/100 g) | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Reagenz 1 | | | Reagenz 2 | | | Reagenz 3 | | | Reagenz 4 | | | Stat.[2] Vergleiche | |
| | | $\bar{x}$ | $s_x$ | $n$ | $\bar{x}$ | $s_x$ | $n$ | $\bar{x}$ | $s_x$ | $n$ | $\bar{x}$ | $s_x$ | $n$ | $x^2$ | $F$ |
| Magermilchpulver | 1 | 3,27 | 0,064 | 10 | 3,23 | 0,059 | 10 | 3,28 | 0,024 | 10 | 3,32 | 0,036 | 10 | 8,88 | 6,70 |
| | 2 | 3,46 | 0,046 | 10 | 3,53 | 0,074 | 10 | 3,44 | 0,080 | 10 | 3,45 | 0,041 | 10 | 5,62 | 10,02 |
| | 3 | 3,44 | 0,011 | 5 | 3,47 | 0,020 | 5 | 3,48 | 0,013 | 5 | 3,45 | 0,031 | 5 | 7,26 | 0,79 |
| | 4 | 2,74 | 0,254 | 5 | 3,07 | 0,200 | 5 | 3,59 | 0,197 | 5 | 3,82 | 0,089 | 5 | 3,40 | 31,64 |
| | 5 | 3,46 | 0,186 | 5 | 3,11 | 0,165 | 7 | 3,43 | 0,071 | 6 | 3,14 | 0,073 | 5 | 5,95 | 10,97 |
| Rahm | 1 | 59,00 | 0,233 | 10 | 59,17 | 0,232 | 10 | 59,09 | 0,288 | 10 | 59,79 | 0,305 | 10 | 1,02 | 18,27 |
| | 2 | 57,95 | 0,177 | 10 | 58,46 | 0,261 | 10 | 58,24 | 0,335 | 10 | 57,90 | 0,180 | 10 | 4,91 | 11,14 |
| | 3 | 58,36 | 0,148 | 10 | 58,25 | 0,254 | 10 | 58,52 | 0,231 | 10 | 58,62 | 0,164 | 10 | 3,38 | 6,33 |
| | 4 | 59,54 | 0,176 | 5 | 58,89 | 0,128 | 5 | 58,53 | 0,208 | 5 | 58,50 | 0,180 | 5 | 0,74 | 38,37 |
| Eingesottene Butter | 1 | 0,038 | 0,0029 | 10 | 0,041 | 0,0037 | 11 | 0,043 | 0,0026 | 11 | 0,040 | 0,0028 | 10 | 1,37 | 6,08 |
| | 2 | 0,043 | 0,0011 | 5 | 0,043 | 0,0004 | 5 | 0,044 | 0,0006 | 5 | 0,045 | 0,0008 | 5 | 3,40 | 6,10 |
| | 3 | 0,047 | 0,0004 | 5 | 0,046 | 0,0007 | 5 | 0,046 | 0,0008 | 5 | 0,046 | 0,0005 | 5 | 1,69 | 2,65 |
| | 4 | 0,039 | 0,0008 | 5 | 0,044 | 0,0015 | 5 | 0,039 | 0,0017 | 6 | 0,044 | 0,0005 | 5 | 5,83 | 26,03 |

[1] Reagenzienbeschreibung im Methodenabschnitt.

[2] Bartlettscher $x^2$-Test ($x^2_{0,95\,(3)} = 7,81$) und F-Wert aus Varianzanalyse $F_{0,95\,(3,36)} = 2,87$, $F_{0,95\,(3,16)} = 3,24$).

In einem ersten Schritt wurde geprüft, ob mit den vier Reagenzien vergleichbare Messstreuungen erhalten wurden. Hierzu diente der $x^2$-Test nach Bartlett (5). Die berechnete Testgrösse, die annähernd einer $x^2$-Verteilung folgt, ist in der zweitletzten Kolonne in Tabelle 1 aufgeführt. Die Testgrösse war nur in einem Fall (8,88) grösser als der kritische Wert von $x^2_{0,95(3)} = 7{,}81$. Der Grund dürfte bei einem Extremwert in der Messung mit dem Reagenz 1 liegen. Eliminiert man den Wert (3,42), so sinkt die berechnete Testgrösse auf 6,60, also unter die kritische Grenze. Aus dem $x^2$-Test geht hervor, dass mit den vier Reagenzien vergleichbare Messstreuungen erhalten werden.

In einem zweiten Schritt wurde eine Varianzanalyse durchgeführt. Die erhaltenen F-Werte befinden sich in der letzten Kolonne der Tabelle 1. Mit zwei Ausnahmen waren die F-Werte grösser als der kritische Wert für die Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% (0,79 und 2,65). Dies lässt den Schluss zu, dass die Mittelwerte mehrheitlich signifikant voneinander verschieden waren. Wenn diese Unterschiede durch die Zusammensetzung der Reagenzien bedingt wären, so würde man eine systematische Rangfolge der Mittelwerte erwarten. Mindestens innerhalb eines Produktes sollte ein Reagenz in den Messreihen dann gegenüber den anderen systematisch tiefere oder höhere Wassergehalte ergeben. Andernfalls müssen die Unterschiede andere Ursachen haben.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Rangfolge der Mittelwerte in den Messreihen zufällig oder systematisch war, wurde in einem dritten Schritt der Auswertung die Reihenfolge der Mittelwerte tabellarisch dargestellt und die Rangfolgen mit einem Friedmann-Test (6) geprüft (Tabelle 2). Die Testgrösse war in jedem Fall wesentlich kleiner als der kritische Wert von $x^2_{0,95(3)} = 7{,}81$. Dies besagt, dass weder innerhalb eines Produktes noch über alle Produkte hinweg eine statistisch gesicherte systematische Rangfolge bestand. Tendenzweise lagen die mit den Einkomponenten-Reagenzien erhaltenen Werte tiefer. Mit Reagenz 1 wird der Titrationsendpunkt aus Erfahrung am langsamsten erreicht. Wahrscheinlich würde der ohnehin statistisch nicht signifikante Unterschied noch geringer, wenn die Titrationszeit verlängert würde. Aufgrund des Friedmann-Tests darf gefolgert werden, dass die beobachteten Unterschiede nicht mit der Zusammensetzung der Reagenzien erklärt werden können.

Zu den statistisch signifikanten aber unsystematischen Unterschieden zwischen den Mittelwerten einer Messreihe könnten die während den Versuchen notwendigen Manipulationen beigetragen haben. Beim Reagenzwechsel musste die Apparatur kurzfristig geöffnet und die Bürette vertauscht werden. Obschon die Vorlage bis zu einem stabilen Potentialwert austitriert wurde, könnten die innerhalb eines Tages wiederholt notwendigen Reagenzwechsel die Genauigkeit der Wasserbestimmungen beeinflussen. Bei den methanolischen Suspensionen ist nicht vollständig auszuschliessen, dass sich der Wassergehalt im Verlauf der ausgedehnten Messreihe, trotz Trocknungsrohr auf den Vorratsgefässen (1,4), geringfügig veränderte. Es ist zu bedenken, dass innerhalb eines Tages bis zu 40 Proben entnommen werden mussten. Da die Reihenfolge der Reagenzien innerhalb einer Messreihe zufällig war, konnte eine solche Veränderung keinen Reagenzienunterschied vortäuschen.

*Tabelle 2.* Rangfolge der Wassergehaltswerte, die mit den vier Reagenzien bei ein und derselben Probe erhalten wurden

| Produkt | Messreihe | Rangfolge der Mittelwerte[1] | | | | Friedmann-Test $x^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Reagenz 1 | Reagenz 2 | Reagenz 3 | Reagenz 4 | |
| Magermilchpulver | 1 | 2 | 1 | 3 | 4 | |
| | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | |
| | 3 | 1 | 3 | 4 | 2 | |
| | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| | 5 | 4 | 1 | 3 | 2 | |
| Zwischensumme | | 11 | 11 | 14 | 14 | 1,08 |
| Rahm | 1 | 1 | 3 | 2 | 4 | |
| | 2 | 4 | 2 | 1 | 3 | |
| | 3 | 2 | 1 | 3 | 4 | |
| | 4 | 3 | 4 | 2 | 1 | |
| Zwischensumme | | 10 | 10 | 8 | 12 | 1,20 |
| Eingesottene Butter | 1 | 1 | 3 | 4 | 2 | |
| | 2 | 2 | 1 | 3 | 4 | |
| | 3 | 4 | 2 | 3 | 1 | |
| | 4 | 1 | 3 | 2 | 4 | |
| Zwischensumme | | 8 | 9 | 12 | 11 | 1,50 |
| Rangsumme total | | 29 | 30 | 34 | 37 | 1,89 |

[1] 1 = tiefster Wert, 4 = höchster Wert

[2] Friedmann Rangordnungstest (5), $x^2_{0,95(3)} = 7{,}81$.

## Schlussfolgerungen

Aufgrund der statistischen Analyse der Messresultate darf angenommen werden, dass die vier Reagenzien bei der Wasserbestimmung nach der Karl-Fischer-Methode in Rahm, Butterfett, Magermilchpulver und ähnlichen Milchprodukten gleiche Resultate ergeben, vorausgesetzt, dass die Titrationszeiten den jeweiligen Reagenzien und Produkten angepasst werden.

Um die Sicherheit der Methode zu erhöhen, sollten die nach der sogenannten Hochfrequenz-Zerkleinerungsmethode (1,4) hergestellten Probenlösungen innerhalb von 1–2 Stunden analysiert werden. Die Versuche zeigten im weiteren, dass ein Karl-Fischer-Titrator nach einem Wechsel der Bürette oder der Vorratsflaschen genügend lange stabilisiert werden und der Dichtigkeit der Apparatur besondere Beachtung geschenkt werden muss.

## *Dank*

Die für diese Untersuchung verwendete Karl-Fischer-Analysenstation wurde uns freundlicherweise von der Firma Mettler Instrumente AG zur Verfügung gestellt. Wir danken Herrn K. Zürcher (Zentrallaboratorium der Coop Schweiz, Basel) für die interessanten Diskussionen und die Durchsicht des Manuskriptes.

## *Zusammenfassung*

Der Wassergehalt von Magermilchpulver, Rahm und eingesottener Butter wurde nach der Methode von Karl Fischer bestimmt. Es wurde dabei geprüft, ob die Verwendung verschiedener Reagenzien zu unterschiedlichen Resultaten führt. Die zwei Einkomponenten und zwei pyridinfreien Zweikomponenten-Reagenzien ergaben vergleichbare Messstreuungen. Aus der statistischen Analyse der Messwerte ging weiter hervor, dass die geringen Wassergehaltsunterschiede nicht auf die Reagenzien zurückzuführen waren. Die Unterschiede waren höchstwahrscheinlich durch geringfügige Veränderung des Wassergehaltes der Proben im Verlauf der ausgedehnten Messreihen und durch die relativ langsame Gleichgewichtseinstellung nach dem Reagenzienwechsel bedingt. Der Vergleich ergab, dass die vier Reagenzien bei entsprechend angepassten Titrationszeiten gleich gut für die Bestimmung des Wassergehaltes in den gewählten Milchprodukten geeignet sind.

## *Résumé*

La teneur en eau d'une poudre de lait, de crèmes (à 35% MG) et d'huile de beurre a été déterminée par titrage selon Karl Fischer. Les résultats obtenus avec différents réactifs du commerce, soit 2 de type «1 composant» et 2 de type «2 composants» ont fait l'objet d'une étude statistique. L'écart-type est le même pour les quatre réactifs. Les petites différences obtenues entre les valeurs moyennes ne peuvent être expliquées par les types de réactifs utilisés mais pourraient provenir d'une lente modification de la teneur en eau des échantillons au cours des essais ainsi que d'une mise en équilibre relativement lente après chaque changement de réactifs. On en déduit en définitive que les 4 types de réactifs donnant en fait des résultats identiques si les temps de titrage sont adoptés à chaque type de réactif.

## *Summary*

The water content of skim milk powder, cream and butter oil was determined by Karl Fischer titration. The results obtained using 2 commercially available one-component and 2 two-component reagents were compared. Similar standard deviations were found for all reagents. The statistical analysis of the data also revealed that the small differences between the mean values could not be explained by the type of reagent used but were most probably due to gradual changes of the water content of the samples in the course of the study and to the slow equilibration of the system after the changes of the reagents. It was concluded that the four reagents give indentical results, provided the time of titration is adapted to the particular type of reagent.

## *Literatur*


1. *Zürcher, K.* und *Hadorn, H.:* Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach der Methode von Karl Fischer. Deut. Lebensm. Rundschau **74**, 249–259; 287–296 (1978).
2. *Scholz, E.:* Karl Fischer Titration. Springer Verlag, Berlin 1984.
3. International Standard FIL-IDF 23: Determination of the water content of butter oil by the Karl Fischer method. International Dairy Federation, General Secretariat, 41, Square Vergote, 1040 Brussels, Belgium 1964.
4. *Zürcher, K.* und *Hadorn, H.:* Arbeitsvorschriften zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln nach der Methode von Karl Fischer. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **70**, 485–496 (1979).
5. *Hald, A.:* Statistical theory with engineering applications. John Wiley & Sons 1960.
6. *Noether, G. E.:* Introduction to statistics, p. 148–150. Houghten Mifflin Company, Boston 1971.



Dr. M. Rüegg
Ursula Moor
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
*CH-3097 Liebefeld*

# Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode

## II. Vergleich der Wassergehalte von Milch, Kondensmilch und Rahm nach Karl Fischer mit Werten der Trockenschrankmethode

Determination of the Water Content in Milk and Milk Products by Karl Fischer Titration

II. Comparison of the Water Content of Milk, Condensed Milk and Cream Determined by Karl Fischer Titration with Values Obtained by the Reference Drying Oven Method

*M. Rüegg, G. Steiger* und *Ursula Moor*
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld

### Einleitung

Im Rahmen des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes wurde ein Ringversuch zur Beurteilung der gravimetrischen Trockenmassebestimmung von Milch, Kondensmilch und Rahm durchgeführt. Bei Milch und Rahm wurden jeweils 3 Fettgehaltsstufen berücksichtigt. In unserem Laboratorium wurde der Wassergehalt der Proben zusätzlich nach einer Karl-Fischer-Methode (KF-Methode) bestimmt und die daraus berechnete Trockenmasse mit dem gemittelten Wert des Ringversuches verglichen. Eine ausführliche Besprechung des Ringversuches wird an anderer Stelle erfolgen (1). Diese Mitteilung beschränkt sich auf den Vergleich der Resultate der KF-Titration mit denjenigen der Trockenschrankmethode.

### Methodisches

#### *Apparatur und Lösungen für die KF-Titration*

Die Wasserbestimmungen wurden mit Hilfe eines Karl-Fischer-Titrators Mettler DL18 durchgeführt (Mettler Instrumente AG, CH-8606 Greifensee). Die

Kalibrierung erfolgte mit bidestilliertem Wasser. Aufbauend auf früheren Untersuchungen wurde ausschliesslich mit einem pyridinfreien Einkomponenten-Reagenz gearbeitet (Hydranal-Composite 5, Riedel de Haen, Nr. 34805, vgl. (2)). Für Milch und Kondensmilch wurde reines Methanol (Merck p. a., Nr. 6012) und für Rahm eine 1:1-Mischung aus Methanol und Chloroform (Merck p. a., Nr. 2445) vorgelegt. Die Titration wurde ohne Rührzeit nach dem Einbringen der Proben begonnen. Die Abschaltverzögerung betrug 15 s. Mit dieser Verzögerung wurde ein stabiler Titrationsendpunkt erreicht. Es ist wichtig, dass das Lösungsmittel im Titriergefäss durch kontinuierliche Titration wasserfrei gehalten wird.

### *Gravimetrische Bestimmung der Trockenmasse*

Die Bestimmung der Trockenmasse erfolgte nach einem internationalen Standardverfahren bei 102 ± 2 °C (3). Im Ringversuch wurde von jeder Probe nur eine Bestimmung gemacht (doppelte Blindproben).

### *Proben und Probenvorbereitung*

Die Milch- und Rahmproben stammten aus der Normalfabrikation einer Grossmolkerei. Sie waren UHT-erhitzt und aseptisch in Tetra-Brik-Packungen abgefüllt (Vollmilch, teilentrahmte Milch, Magermilch, Schlagrahm, Halbrahm, Kaffeerahm). 6 Kondensmilchen (ungezuckert) wurden den Teilnehmern des Ringversuches in Weissblechdosen abgegeben. Die 12 Laboratorien, die am Versuch teilnahmen, erhielten von jeder Probenart 2 Packungen und führten Einfachbestimmungen durch.

Alle Proben wurden vorerst in ihren Originalverpackungen im Wasserbad auf 35—40 °C erwärmt. Der Inhalt der Packungen wurde durch mehrmaliges Wenden durchmischt und in eine Glasflasche umgefüllt. Für eine KF-Bestimmung wurden 20—40 mg warme Probe mit einer Plastikspritze in das Titriergefäss überführt. Die genaue Menge wurde aus der Differenzwägung berechnet. Von jeder Packung wurden 10—12 KF-Bestimmungen durchgeführt.

## Resultate und Diskussion

Die Resultate der Trockenmasse-Bestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der Vergleich der Standardabweichungen der beiden Methoden zeigt, dass die Messwerte der KF-Methode durchwegs stärker streuten als diejenigen der Trockenschrankmethode. Die Werte der 12 Laboratorien ergaben für die Gruppe der Milchen durchschnittlich eine Standardabweichung von 0,7, für Rahm 1,5 und ungezuckerte Kondensmilch 1,9 g/kg. Die Einzelbestimmungen der KF-Titration wiesen dagegen für Milch eine mittlere Standardabweichung von 6,8 g/kg auf. Die entsprechenden Werte für Rahm und Kondensmilch betrugen 4,4 g/kg.

*Tabelle 1.* Vergleich der Trockensubstanz von Milch, Kondensmilch und Rahm, ermittelt aus gravimetrischen Messungen mit Werten aus Karl-Fischer-Titrationen

| Produkt | | Trockensubstanz, g/kg | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Trockenschrank | | | Karl Fischer | | | Differenz |
| | | $\bar{x}$ | $s_x$ | $n^1$ | $\bar{y}$ | $s_y$ | $n^2$ | $\bar{x} - \bar{y}$ |
| Vollmilch | 1a | | | | 125,6 | 9,48 | 11 | |
| | 1b | | | | 131,5 | 10,56 | 11 | |
| | 1a+1b | 125,8 | 0,79 | 24 | 128,6 | 10,26 | 22 | -2,8 |
| | 2a | | | | 122,9 | 5,68 | 12 | |
| | 2b | | | | 126,4 | 4,92 | 11 | |
| | 2a+2b | 125,3 | 0,75 | 24 | 124,6 | 5,53 | 23 | 0,7 |
| Milch Drink (2,8% Fett) | 1a | | | | 116,5 | 7,68 | 12 | |
| | 1b | | | | 114,3 | 7,21 | 12 | |
| | 1a+1b | 114,0 | 0,67 | 24 | 115,4 | 7,38 | 24 | -1,4 |
| | 2a | | | | 117,0 | 7,39 | 12 | |
| | 2b | | | | 119,5 | 4,95 | 10 | |
| | 2a+2b | 116,9 | 0,52 | 24 | 118,1 | 6,40 | 22 | -1,2 |
| Magermilch | 1a | | | | 84,1 | 4,52 | 12 | |
| | 1b | | | | 92,5 | 7,41 | 11 | |
| | 1a+1b | 90,9 | 0,63 | 24 | 88,2 | 7,35 | 23 | 2,7 |
| | 2a | | | | 95,9 | 4,32 | 11 | |
| | 2b | | | | 94,9 | 7,33 | 12 | |
| | 2a+2b | 92,0 | 0,66 | 24 | 95,4 | 5,93 | 23 | -3,4 |
| Vollrahm (35% Fett) | 1a | | | | 413,8 | 2,03 | 10 | |
| | 1b | | | | 412,9 | 3,08 | 10 | |
| | 1a+1b | 415,0 | 1,15 | 24 | 413,4 | 2,61 | 20 | 1,6 |
| | 2a | | | | 407,7 | 2,94 | 10 | |
| | 2b | | | | 410,9 | 4,81 | 12 | |
| | 2a+2b | 410,0 | 1,02 | 24 | 409,3 | 4,31 | 22 | 0,7 |
| Halbrahm (25% Fett) | 1a | | | | 305,1 | 5,08 | 10 | |
| | 1b | | | | 313,9 | 4,77 | 7 | |
| | 1a+1b | 319,2 | 3,10 | 24 | 308,7 | 6,56 | 17 | 10,5 |
| | 2a | | | | 311,3 | 4,74 | 10 | |
| | 2b | | | | 323,3 | 6,07 | 11 | |
| | 2a+2b | 323,8 | 2,38 | 24 | 317,6 | 8,15 | 21 | 6,2 |

| Produkt | | Trockensubstanz, g/kg | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Trockenschrank | | | Karl Fischer | | | Differenz |
| | | $\bar{x}$ | $s_x$ | $n^1$ | $\bar{y}$ | $s_y$ | $n^2$ | $\bar{x} - \bar{y}$ |
| Kaffeerahm (15% Fett) | 1a | | | | 227,0 | 3,66 | 10 | |
| | 1b | | | | 227,3 | 5,58 | 10 | |
| | 1a+1b | 228,7 | 0,56 | 24 | 227,2 | 4,59 | 20 | 1,5 |
| | 2a | | | | 226,6 | 6,02 | 11 | |
| | 2b | | | | 228,9 | 4,01 | 11 | |
| | 2a+2b | 230,6 | 0,67 | 24 | 227,8 | 5,12 | 22 | 2,8 |
| Kondensmilch | 1a | | | | 326,5 | 4,42 | 12 | |
| | 1b | | | | 333,4 | 3,54 | 11 | |
| | 1a+1b | 332,9 | 2,66 | 24 | 330,0 | 5,30 | 23 | 2,9 |
| | 2a | | | | 248,4 | 3,65 | 10 | |
| | 2b | | | | 255,0 | 4,77 | 10 | |
| | 2a+2b | 254,4 | 1,57 | 24 | 251,7 | 5,36 | 20 | 2,7 |
| | 3a | | | | 247,3 | 4,23 | 9 | |
| | 3b | | | | 251,0 | 3,44 | 9 | |
| | 3a+3b | 251,7 | 1,55 | 24 | 249,2 | 4,21 | 18 | 2,5 |
| | 4a | | | | 250,0 | 5,32 | 10 | |
| | 4b | | | | 243,8 | 4,19 | 10 | |
| | 4a+4b | 251,0 | 1,58 | 24 | 246,9 | 5,62 | 20 | 4,1 |
| | 5a | | | | 251,4 | 4,16 | 10 | |
| | 5b | | | | 252,0 | 4,51 | 10 | |
| | 5a+5b | 251,4 | 2,67 | 24 | 251,7 | 4,25 | 20 | -0,3 |
| | 6a | | | | 249,3 | 5,92 | 10 | |
| | 6b | | | | 249,7 | 4,15 | 10 | |
| | 6a+6b | 250,9 | 1,60 | 24 | 249,5 | 4,97 | 20 | 1,4 |

[1]12 Laboratorien führten eine blinde Doppelbestimmung durch.
[2]In einem Laboratorium wurden 10- bis 12fach-Bestimmungen durchgeführt.

Der mittlere, auf den Wassergehalt bezogene Variationskoeffizient betrug bei allen Produkten weniger als 1% (0,6%–0,9%; siehe Tabelle 2).

Mit Hilfe der KF-Titrationsmethode wurden im Mittel tiefere Trockenmassen als mit der Trockenschrankmethode gefunden. Dies ging aus dem Mittelwertsvergleich und einer Regressionsrechnung hervor, mit der die Beziehung zwischen beiden Methoden untersucht wurde. *Heinemann* (5) beobachtete früher, dass die KF-Titration von Milch und Kondensmilch auch niedrigere Trockensubstanzwerte als eine Toluol-Destillationsmethode ergab. In Abbildung 1 sind die Werte der KF-Methode in Funktion der Werte der Trockenschrankmethode grafisch dargestellt und in Tabelle 3 sind die wichtigsten Ergebnisse der Regressionsanalyse aufgeführt. Ein F-Test (4) zeigte, dass der Regressionskoeffizient von 0,9836 statistisch signifikant von 1 verschieden war. Aus der Steigung der Regressionsgeraden und den Mittelwertsunterschieden lässt sich abschätzen, dass die Werte der Trockenschrankmethode im Mittel um etwa 1% höher liegen als die KF-Werte.

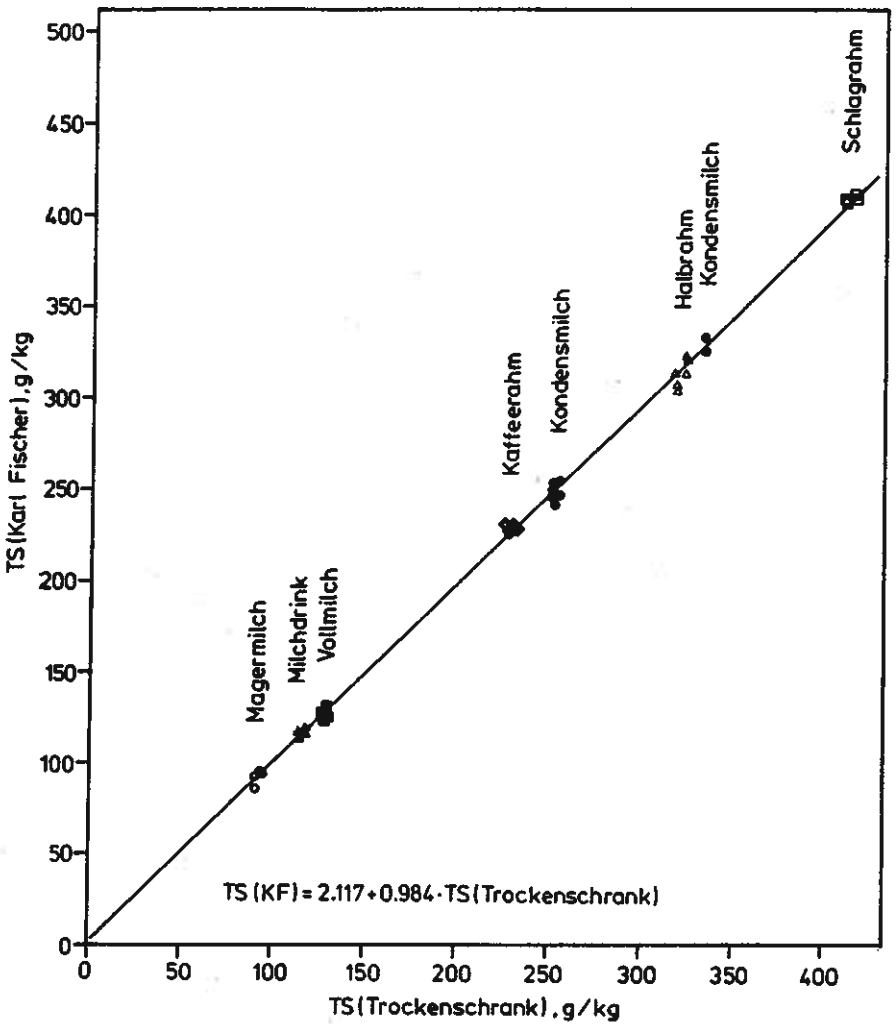


*Abb. 1.* Vergleich der aus KF-Titrationen berechneten Trockensubstanz von Milch, Kondensmilch und Rahm, mit Referenzwerten der Trockenschrankmethode. Bei den Wertepaaren handelt es sich um Mittelwerte. Die Streuung um die Regressionsgerade darf deshalb nicht auf die entsprechende Streuung der Einzelbestimmungen übertragen werden. Die Resultate der Regressionsanalyse sind in Tabelle 3 zusammengefasst

Rechnet man die Regressionsgerade für die Trockenschrankwerte in Abhängigkeit der KF-Werte (umgekehrte Achsen in Abb. 1), so bleibt die Steigung signifikant von 1 und die Nullpunktsordinate nicht signifikant von 0 verschieden. Rechnet man in einem dritten Schritt die Gerade ohne Nullpunktsordinate $y = b \cdot x$ ($y$ = Trockenschrankwerte, $x$ = KF-Werte), so ergibt sich für $b$ ein Wert von 1,01. Das bedeutet, dass die KF-Werte mit diesem Faktor multipliziert werden müssen, um angenähert auf den Wert der Trockenschrankmethode zu kommen.

Die signifikante Abweichung des Regressionskoeffizienten $b$ von 1 bedeutet, dass mit der KF-Titration in den untersuchten Produkten mehr Wasser gefunden wurde. Es ist anzunehmen, dass nach der Trocknung bei 102 °C ein Rest stark gebundenen Wassers absorbiert bleibt, d. h., dass die Werte der spezifischen Titra-

*Tabelle 2.* Durchschnittliche Messstreuung bei der Karl-Fischer-Titration von Milch, Kondensmilch und Rahm

| Produkt | Mittlere Standardabweichung g/kg | Mittlerer Variationskoeffizient, % | |
|---|---|---|---|
| | | bezogen auf Trockensubstanz | bezogen auf Wassergehalt |
| Vollmilch | 7,7 | 6,1 | 0,9 |
| Milch Drink | 6,8 | 5,8 | 0,8 |
| Magermilch | 5,9 | 6,4 | 0,6 |
| Vollrahm | 3,2 | 0,8 | 0,5 |
| Halbrahm | 5,2 | 1,6 | 0,8 |
| Kaffeerahm | 4,8 | 2,1 | 0,6 |
| Kondensmilch | 4,4 | 1,7 | 0,6 |

*Tabelle 3.* Methodenvergleich: Regressionsanalyse der Trockensubstanzwerte, ermittelt mit der KF-Titration und Trockenschrankmethode
$y = a + b \cdot x$; $y$ = KF-Werte; $x$ = Trockenschrankwerte; vgl. Abb. 1

| | Koeffizient | Standard-abweichung | F-Test |
|---|---|---|---|
| Nullpunktsordinate | $a = 2{,}117$ | $s_a = 1{,}600$ | $F\ (a = 0) = 1{,}75$ *n.s.* |
| Steigung | $b = 0{,}984$ | $s_b = 0{,}006$ | $F\ (b = 1) = 6{,}79$* |
| Bestimmtheitsmass | $B = 0{,}9986$ | | $F\ (P = 0{,}95) = 4{,}13$ |
| Reststreuung[1] | $s^2_r = 14{,}565$ | | |
| Anzahl Wertepaare | $n = 36$ | | |

[1] Siehe Legende in Abbildung 1.

tionsmethode näher beim wahren Wassergehalt liegen. Es ist bekannt, dass das Hydratwasser der Lactose mit der Trockenschrankmethode unvollständig erfasst wird (6).

## Schlussfolgerungen

Bei industriell verarbeiteten Milchen, Rahm und Kondensmilch wird mit der KF-Titration mehr Wasser erfasst als mit der konventionellen Trocknung bei 102 °C. Die aus KF-Titrationen ermittelten Trockenmassen müssen durchschnittlich mit einem Faktor von 1,01 multipliziert werden, um auf den Trockenschrank-Referenzwert zu kommen. Dieser Faktor erlaubt nur eine approximative Umrechnung. Für genauere Umrechnungen müsste wahrscheinlich für jede Produktegruppe einzeln ein Faktor aus einer grösseren Zahl Vergleichsanalysen ermittelt werden.

Für die untersuchten Milch und Milchprodukte ist die Wiederholbarkeit bei der Trockenschrankmethode wesentlich besser als bei der KF-Methode. Andererseits dürften die Mittelwerte der spezifischen KF-Methode näher beim wahren Wert liegen.

Milch, Rahm und Kondensmilch können nach Aufwärmen auf 40 °C und sorgfältigem Durchmischen direkt titriert werden. Dies erlaubt eine rasche Analyse (ca. 3 min pro Titration). Der Einsatz der KF-Titration anstelle der Trockenschrankmethode scheint dann angebracht, wenn die Resultate rasch verfügbar sein müssen. Der grösseren Streuung kann durch eine genügende Anzahl Wiederholungen Rechnung getragen werden.

## *Dank*

Wir danken Frau *H. Haldi* für die sorgfältige Durchführung der Trockensubstanz-Bestimmungen nach der Trockenschrank-Referenzmethode.

## *Zusammenfassung*

Die mit Hilfe von KF-Titrationen ermittelten Trockenmassen von Milch, Kondensmilch und Rahm wurden mit Referenzwerten aus einem Ringversuch mit der konventionellen Trockenschrankmethode (102 °C) verglichen. Im Ringversuch beteiligten sich 12 Laboratorien. Die KF-Titration wurde mit einem pyridinfreien Einkomponenten-Reagenz in einem Laboratorium durchgeführt.

Mit Hilfe der KF-Titration wurden durchschnittlich geringere Trockenmassen gefunden. Die KF-Werte mussten im Mittel um einen Faktor 1,01 multipliziert werden, um auf den Trockenschrank-Vergleichswert zu kommen. Es ist wahrscheinlich, dass im Trockenschrank nicht alles Wasser desorbiert wurde (Lactosehydrat). Die Werte der 12 Laboratorien ergaben für die Gruppe der Milchen eine durchschnittliche Standardabweichung von 0,7, für Rahm 1,5 und für Kondensmilchen 1,9 g/kg. Die Einzelbestimmungen aus den KF-Titrationen wiesen für die Milchen durchschnittlich eine Standardabweichung von 6,8 und für Rahm und Kondensmilch 4,4 g/kg auf. Auf den Wassergehalt bezogen, entspricht dies relativen Standardabweichungen von 0,6 bis 0,9%.

## *Résumé*

12 laboratoires ont procédé à la détermination de la matière sèche selon une méthode de référence à l'étuve dans les produits UHT suivants: lait, lait partiellement écrémé, lait maigre, crèmes à 15, 25 et 35% de matière grasse et 6 laits concentrés différents. Le laboratoire appliquant la méthode de Karl Fischer (KF) a utilisé un système à un seul réactif.

Les valeurs de la matière sèche obtenues par KF sont systématiquement plus basses que celles par la méthode de référence. Il est nécessaire de les multiplier par un facteur moyen de 1,01. Une désorption incomplète de l'eau dans l'étuve donne l'explication de cet écart (lactose-monohydrate). Les écarts-types pour la méthode à l'étuve sont de 0,7 (laits), 1,5 (crèmes) et 1,9 g/kg (laits concentrés). Pour la méthode KF, ces écarts sont de 6,8 (laits) et

de 4,4 g/kg (crèmes et laits concentrés). Les coefficients de variation de la teneur en eau correspondants se situent entre 0,6 et 0,9%.


## *Summary*

12 laboratories determined the total solids content of UHT-treated whole milk, partially skimmed milk, skim milk, creams (35, 25 and 15%) and 6 different condensed milks by a reference drying oven method. Single determinations were made from two samples of each product. In one laboratory the total solids content was determined by Karl Fischer (KF) titration using a one-component reagent.

Total solids content obtained from KF-titrations were systematically lower than those from the reference method. On the average the values from the drying oven method were higher by a factor of 1.01. Desorption of water was probably incomplete after drying in the oven. For milk, cream and condensed milk the values of the drying oven method of the 12 laboratories had standard deviations of 0.7, 1.5 and 1.9 g/kg. The determination in the KF-titrations of milk had average standard deviations of 6.8, those of cream and condensed milk 4.4 g/kg. The corresponding coefficients of variation of the KF water content values were in the range of 0.6 to 0.9%.


## *Literatur*


1. *Steiger, G.* et *al.:* Publikation in Vorbereitung.
2. *Rüegg, M.* und *Moor, U.:* Die Bestimmung des Wassergehaltes in Milch und Milchprodukten mit der Karl-Fischer-Methode. I. Vergleich von 4 käuflichen Titrationslösungen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **77**, 131–138 (1986).
3. IDF Standard 21a: Int. Dairy Federation, Square Vergote 41, 1040 Brussels, Belgien (Identisch mit ISO Standard 6731) 1982.
4. *Riedwyl, H.:* Regressionsgerade und Verwandtes. P. Haupt, Bern 1980.
5. *Heinemann, B.:* Volumetric determination of moisture in dairy products. J. Dairy Sci. **28**, 845–851 (1945).
6. *De Moor, H.* und *Hendrix, H.:* Kristallisatie van laktose in melkpoeder. Medd. Rijksfac. Landbouwwetensch. Gent **36**, 87–101 (1969).



Dr. M. Rüegg
G. Steiger
Ursula Moor
Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft
*CH-3097 Liebefeld*