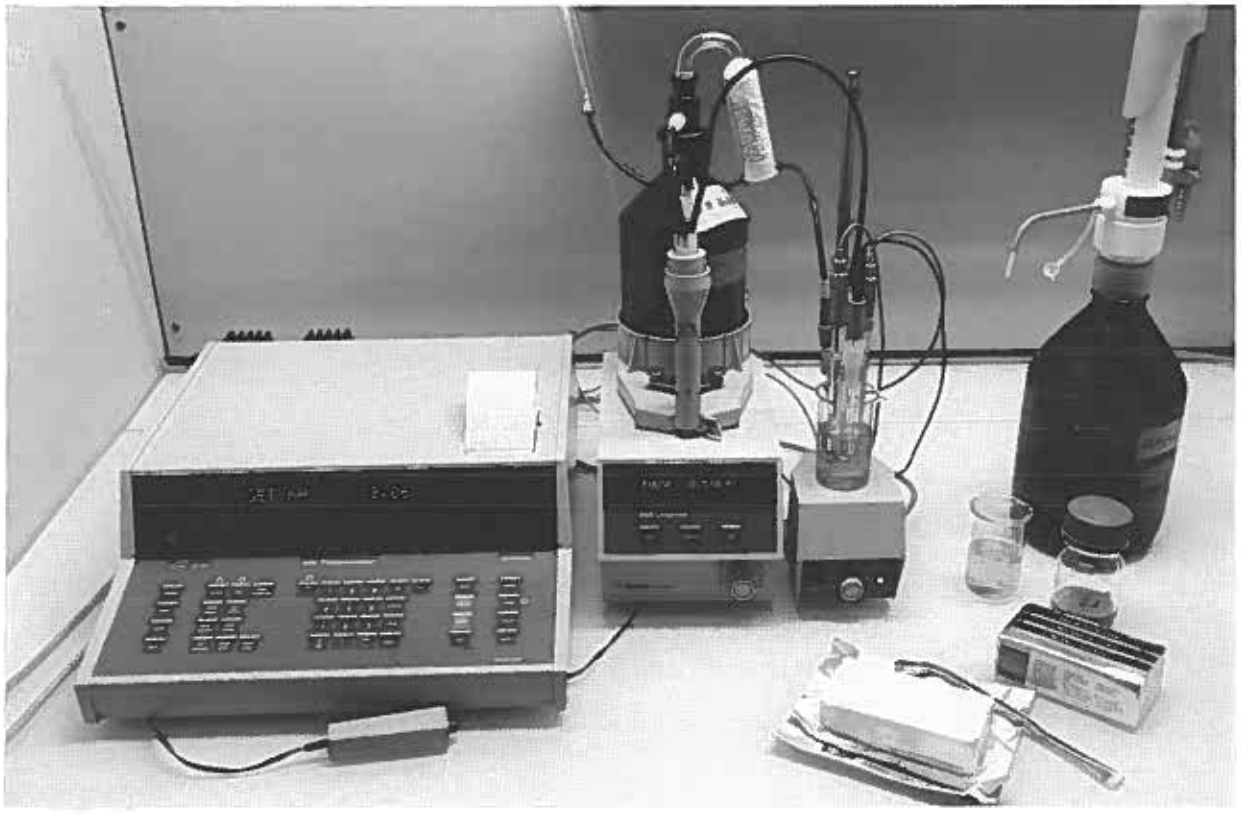
INFORMATION FAM

Juin 1991/228W
Station de recherches laitières

CH-3097 Liebefeld-Berne

Dosage potentiométrique en milieu non aqueux du degré d'acidité de la matière grasse du beurre

Collomb M.et Spahni M.



Trav. chim. aliment. hyg. 82, 174-186 (1991)

Trav. chim. aliment. hyg. **82**, 174–186 (1991)
Présenté le 29 janvier 1990. Accepté le 22 février 1991

Dosage potentiométrique en milieu non aqueux du degré d'acidité de la matière grasse du beurre

Potentiometric Determination in Non Aqueous Solution of the Degree of Acidity of Butter Fat

M. Collomb et *Monika Spahni*
Station fédérale de recherches laitières (FAM), Liebefeld-Bern

Introduction

La teneur en acides gras de la graisse fondue est un critère de qualité du beurre (1). Dans l'industrie laitière, ce dosage est effectué par titrage en milieu non aqueux avec reconnaissance visuelle du point d'équivalence (2–4) à l'aide d'indicateurs acidi-alcalimétriques. Le principal défaut de telles méthodes réside dans la subjectivité de la reconnaissance du changement de couleur (influence de la coloration jaunâtre de la graisse dissoute, dépendance de l'acuité visuelle, influence des conditions d'éclairage etc.). Le choix d'un indicateur avec un meilleur contraste de couleur (5) n'améliore que partiellement la reconnaissance du point de virage. Un dosage potentiométrique peut résoudre ce problème malgré les difficultés inhérentes aux titrages en milieu non aqueux (solutions à faible conductibilité). Ceux-ci peuvent être génés par des interférences électrostatiques et électromagnétiques produisant des points d'équivalence fictifs et/ou imprécis. Actuellement, ces interférences peuvent être en grande partie éliminées si l'on recourt à des appareils de titrage équipés d'un amplificateur différentiel (6) auquel sont raccordées des électrodes de mesure et de référence symmétriques et blindées ainsi qu'une électrode auxiliaire (point zéro de l'amplificateur). Un travail proposant un tel système pour des dosages potentiométriques en milieu non aqueux vient également d'être publié (7).

Le but du présent travail consiste à optimiser les paramètres du titrage prescrit par la méthode du Manuel suisse des denrées alimentaires (MSDA) (4) et à comparer la méthode potentiométrique proposée avec des méthodes officielles utilisant des indicateurs colorés (2, 4).

Partie expérimentale

Appareillage

	no art. Metrohm
Titroprocesseur 686 (avec amplific. différentiel)	2.686.0100
Dosimat 665 (avec agitateur E 649)	2.665.0030
Agitateur magnétique E 649	2.649.0010
Electrode de verre, blindée	NC 6.0102.102
Electrode de référence Ag/AgCl, blindée (électrolyte: Ethanol saturé en LiCl)	6.0729.100
Electrode auxiliaire de platine	6.0301.100
Unité interchangeable (Volume de la burette: 5 ml)	6.3007.153

Réactifs

Le tableau 1 présente les réactifs utilisés pour les différentes méthodes.

Tableau 1. Réactifs utilisés

Ethanol absolu	p. A.,	Merck no 983
Ether diétylique	pur.	Merck no 926
Hydroxide de sodium à 0,1 mol/l		Merck no 9141
Acide chlorhydrique à 0,1 mol/l		Merck no 9060
Chlorure de lithium	p. A.,	Merck no 5679
2-Propanol	p. A.,	Merck no 9634
Ether de pétrole	p. A.,	Merck no 1774
Hydroxyde de tétra-n-butylammonium (TBNOH) à 0,1 mol/l	p. A.,	Merck no 9162
Bleu de thymol		Fluka no 89350
Acide myristique	p. A.,	Merck no 160630

Choix et préparation des échantillons

Les échantillons utilisés pour ce travail sont des beurres de différentes sortes provenant du commerce de détail.

Le beurre, conservé à 15 °C, est rendu homogène par malaxage à température ambiante avec une baguette de verre. La graisse de beurre est obtenue par filtrage à 50 °C sur filtre hydrophobe (SS 597 hy ½). La méthode est adaptable à la crème crue. La crème est amenée à une teneur en matière grasse de 30 ± 2%, barattée à 4 °C et le beurre obtenu filtré à 50 °C.

Programmation des paramètres analytiques (Titroprocesseur 686)

Le tableau 2 présente les paramètres du titrage programmable en mode GET (General Equivalence-point Titration) et MET (Monotonic Equivalence-point Titration).

Tableau 2. Paramètres analytiques de titrage en mode GET et MET (Titroprocesseur 686)

GET pH:		Facteur (*F*) de NaOH 0,1 mol/l	Valeur à blanc (*VB*)	Echantillon (*E*)
prep. steps:	electr. input		12	
parameters:	titr. rate* (ml/min)		1,00*	
	vol. step** (ml)		0,10**	
	anticip.*		15*	
	dt (wait)** (s)		15**	
	stop V (ml)	4,90	1,00	1,50
	start V (ml)	4,00	0,30	0,50
	temp. (°C)		25	
	EP crit.		4*/2**	
def. records:	report		25	
	m	RS1; 03	RS1; 03	RS1; 99
	com. var.	mR1; C31	mR1; C30	
	2nd fmla (F1=)	1)	2)	3)
fmla const		C01=4 C30=VB	C01=1	C01=100 C30=VB C31=F

* en mode GET: Les autres paramètres sont communs aux 2 modes
** en mode MET: Les autres paramètres sont communs aux 2 modes

1) F1 = C01/(EP1 – C30); 4
2) F1 = EP1 * C01; 3; ml
3) F1 = (EP1 – C30) * C31 * C01/C00; 1; mmol

GET pH : General equivalence point titration (addition en continu de volumes variables de la solution titrante)
MET pH : Monotonic equivalence point titration (addition à intervalles fixes de volumes constants de la solution titrante)
electr. input : Définition de l'emplacement du raccordement des électrodes au titroprocesseur
titr. rate/vol step : Vitesse de titrage
anticip. : Adaptation de la vitesse de titrage au changement de potentiel
stop V : Volume de titrage maximal
start V : Volume prédosé avant le titrage effectif
m : Indications pour le calcul statistique (RS1; 03: après 3 titrages, impression de la moyenne et de l'écart type)
com. var. : Indication pour la mise en mémoire d'une variable
fmla const. : Constantes de calculs (C00: Pesée, Cxx: autres constantes de calcul)
2nd fmla : Formules pour les calculs finaux
EP crit. : Sensibilité de reconnaissance du point d'équivalence
dt (wait) : Temps d'attente

Titrage potentiométrique proposé (méthode d'addition)

On dissout 5 g de graisse de beurre dans 50 ml d'un mélange d'éthanol et d'éther diéthylique 1:1 (v/v) contenant 1 mmol/l d'acide myristique. Le mélange est titré potentiométriquement sous courant d'azote avec une solution d'hydroxide de sodium 0,1 mol/l. Une valeur à blanc (50 ml du mélange de solvants contenant 1 mmol/l d'acide myristique) est soustraite du résultat obtenu. Le facteur de la solution titrante est déterminé par titrage d'un mélange de 50 ml d'éthanol et d'éther diéthylique 1:1 (v/v) contenant 1 mmol/l d'acide myristique (valeur à blanc) auquel on a ajouté 5 ml d'une solution d'acide myristique à 80 mmol/l dissous dans l'éther de pétrole.

Autres titrages possible du degré d'acidité

Méthode du Manuel suisse des denrées alimentaires (MSDA) (4, 8)

La graisse de beurre est dissoute dans un mélange d'éthanol et d'éther diéthylique 1:1 (v/v) et titrée avec une solution d'hydroxide de sodium 0,1 mol/l en présence de phénolphtaléine. Une valeur à blanc (mélange de solvants) est soustraite du résultat obtenu.

Méthode FIL (3)

La graisse de beurre est dissoute dans un mélange de 2-propanol et d'éther de pétrole 1:4 (v/v) et titrée sous courant d'azote avec une solution d'hydroxide de tétra-n-butylammonium 0,1 mol/l en présence de bleu de thymol. Une valeur à blanc (mélange de solvants) est soustraite du résultat obtenu.

Résultats expérimentaux et discussion

Optimisation des paramètres de titrage

Ces paramètres ont été optimisés par titrage de petites portions d'huile de beurre, conservés à –25 °C, représentatives d'un mélange homogène de graisses de beurre.

Pour la méthode proposée, on a choisi la technique d'addition (acide myristique dans le mélange de solvants). Cette technique offre le désavantage d'une opération supplémentaire, mais permet un dosage plus fiable (volume titrant plus élevé pour la valeur à blanc, donc plus correct surtout en présence de gaz carbonique dont le pKa se différencie sensiblement de celui des acides gras titrés).

Optimisation de la vitesse de titrage

Le tableau 3 présente l'optimisation de la vitesse de titrage en modes GET et MET.

Tableau 3. Optimisation de la vitesse de titrage en modes GET et MET (5 déterminations par vitesse)

GET pH		µl NaOH 0,1 mol/l											
titr. rate (ml/min)	Anti-cip.	Echantillon de MG (E)			Valeur à blanc (VB)			E – VB			pH au point d'équivalence Echantillon de MG (E)		
		x	*s*	*cv* (%)	*x*	*s*	*cv* (%)	*x*	*s*	*cv* (%)	*x*	*s*	*cv* (%)
0,50	1	934	4	0,43	592	2	0,34	342	4	1,17	10,33	0,08	0,77
	7	877	3	0,34	556	1	0,18	313	6	1,92	10,05	0,14	1,39
	15	877	3	0,34	547	1	0,18	332	0	0,00	10,43	0,03	0,29
1,00	1	1027	6	0,58	703	2	0,28	323	6	1,86	10,32	0,05	0,48
	7	948	9	0,95	625	8	1,28	323	9	2,79	10,36	0,08	0,77
	15	918	1	0,11	603	4	0,66	315	1	0,32	10,44	0,02	0,19
MET pH													
vol. step (ml)	t (s)												
0,02	5	939	5	0,53	615	4	0,65	324	5	1,54	10,45	0,03	0,29
	15	887	17	1,92	576	13	2,26	311	17	5,47	10,41	0,04	0,38
	25	871	1	0,11	545	4	0,73	326	1	0,31	10,41	0,02	0,19
0,10	5	1045	4	0,38	716	10	1,40	329	4	1,22	10,13	0,06	0,59
	15	906	1	0,11	601	1	0,17	305	1	0,33	10,08	0,03	0,30
	25	875	8	0,91	558	9	1,61	317	8	2,52	10,09	0,08	0,79

On remarque qu'un dosage rapide peut provoquer un surtitrage qui n'est pas toujours compensé par celui de la valeur à blanc. Il est alors nécessaire de réduire la vitesse du titrage au voisinage du point d'équivalence (anticip.) pour le mode GET ou l'intervalle de temps (*t*) entre deux additions successives pour le mode de titrage MET. Les conditions optimales de titrage, choisies sur la base des déviations standards, sont présentées dans le tableau 2.

Optimisation du conditionnement de l'électrode de mesure

A côté des problèmes dus aux interférences électrostatiques et électromagnétiques déjà mentionnées, la modification de la couche d'hydratation de l'électrode de verre en cours de dosage reste le point le plus critique des titrages en milieu non aqueux. Il est recommandé (Métrohm) de régénérer l'électrode de verre durant la nuit dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 mmol/l et de la conditionner ensuite pendant 1 h dans le mélange de solvants. Le tableau 4 montre l'influence de ce temps de conditionnement.

Tableau 4. Influence temps de conditionnement de l'électrode de verre dans le mélange de solvants
(3 déterminations par temps de conditionnement)

Temps de conditionnement dans alcool/éther (h)	mmol AGL/kg MG		
	x	s	cv (%)
0	6,4	0,1	1,6
1	6,5	0,1	1,5
2	6,6	0,4	6,1
6	6,4	0,1	1,6

Les différences constatées ne sont pas significatives. Par mesure de précaution, on conditionnera néanmoins l'électrode de verre dans le mélange de solvants pendant 1 h.

Influence de la vitesse d'agitation de la solution à titrer

Le tableau 5 démontre l'importance de la vitesse d'agitation de la solution à titrer, particulièrement critique en milieu non aqueux.

Tableau 5. Influence de l'intensité d'agitation sur le temps de réponse de l'électrode de verre (3 déterminations par vitesse)

Vitesse d'agitation	mmol AGL/kg MG		
	x	s	cv (%)
3	7,2	0,15	2,1
6	6,6	0,21	3,2

On constate qu'une agitation insuffisante peut provoquer des surtitrages dus au retard de la réponse de l'électrode de verre.

Durée de titrage

L'appareillage permet l'addition rapide d'un volume initial donné (Start V) et d'un volume maximal de liqueur titrante (Stop V) permettant de raccourcir la durée du titrage. Selon les conditions de programmation indiquées dans le tableau 2, le temps de titrage d'un échantillon varie de 2 à 3 min.

Tableau 6. Influence du gaz carbonique de l'air (n = 10)

Pesée	Titrage	mmol AGL / kg MG		
		x	s	cv (%)
10 g	avec azote	6,27	0,07	1,11
	sans azote	6,34	0,05	0,79
5 g	avec azote	6,38	0,06	0,90
	sans azote	6,44	0,10	1,56

Influence du gaz carbonique de l'air

L'influence du gaz carbonique de l'air ambiant sur le titrage peut être atténuée par un flux d'azote dans la cellule de titrage. Le tableau 6 présente les résultats obtenus avec et sans courant d'azote.

Il n'y a pas de différences significatives. Le titrage d'une valeur à blanc diminue en outre l'influence du gaz carbonique de l'air.

Courbes de titrage

La figure 1 présente les courbes et les conditions de titrage pour différents échantillons.

	Facteur	Valeur à blanc	Echantillon
Liste des paramètres	GET pH 204 # 3 electr. input 12 titr.rate 1.00 ml/min anticip. 15 stop V 4.90 ml start V 4.00 ml temp. 25.0 °C EP crit. 4	GET pH 203 # 0 electr. input 12 titr.rate 1.00 ml/min anticip. 15 stop V 1.00 ml start V .30 ml temp. 25.0 °C EP crit. 4	GET pH 205 # 6 electr. input 12 titr.rate 1.00 ml/min anticip. 15 stop V 1.50 ml start V .50 ml temp. 25.0 °C EP crit. 4
Formules et constantes	GET pH 204 # 3 F1=C01/(EP1-C30);4; C01= 4 C30= .590	GET pH 203 # 0 F1=EP1*C01;3;ml C01= 1	GET pH 205 # 6 F1=(EP1-C30)*C31*C01/C00 ;1;mmol C01= 100 C30= .590 C31= .9741
Rapport détaillé des résultats	date 90-11-07 time 09:33 GET pH 204 # 3 pH(init) 4.96 V/ml pH EP1 4.696 10.77 RS1 .9741 stop V reached	date 90-11-07 time 09:22 GET pH 203 # 1 pH(init) 4.24 V/ml pH EP1 .590 10.19 RS1 .590 ml stop V reached	date 90-11-07 time 09:49 GET pH 205 # 6 Id.#1 1 C00= 5.090 g pH(init) 5.48 V/ml pH EP1 .947 10.72 RS1 6.8 mmol stop V reached
Courbes de titrage	date 90-11-07 time 09:33 GET pH 204 # 3 .50ml/div dpH=1/div start V 4.000 ml 8 13	date 90-11-07 time 09:22 GET pH 203 # 1 .50ml/div dpH=1/div start V .300 ml 7 12	date 90-11-07 time 09:49 GET pH 205 # 6 .50ml/div dpH=1/div start V .500 ml 7 13

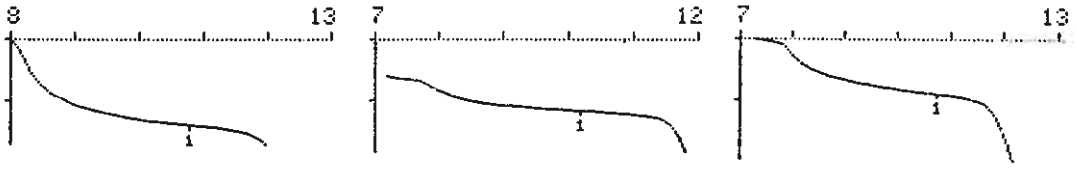


Fig. 1. Courbes de titrage et programmes de dosage pour différents échantillons

On constate que la courbe de titrage est uniforme et caractérisée par un seul point d'équivalence. Les valeurs des pKa des acides gras de la graisse de beurre se situent donc dans un domaine de pH très étroit (cf. tableau 7).

Tableau 7. Liste des pKa de quelques acides dans l'eau

Acides		pKa	Remarque	Origine
Acide butyrique	C4	4,82[1]	Goût de rance	produits d'hydrolyse de la matière grasse laitière
Acide caproique	C6	4,84[2]	Goût de rance	
Acide caprylique	C8	4,85[2]	Goût de rance	
Acide caprique	C10	5,00[2]	Goût de savon	

[1] Réf. (9)
[2] Réf. (10)

Comparaison des méthodes potentiométriques avec deux méthodes visuelles officielles

Moyennes et écart-types selon 4 méthodes différentes

Le tableau 8 présente les moyennes et écart-types des valeurs obtenus selon 4 méthodes de titrage avec différents types d'échantillons.

On constate que les dosages d'une solution d'acide myristique de concentration connue donnent, pour toute les méthodes, des résultats proches de la valeur théorique (7, 20 mmol/l) avec un coefficient de variation (répétabilité) souvent meilleur que 1%.

Tableau 8. Moyennes et écart-types des titrages obtenus avec différents types d'échantillons

Echantillon	Méthodes potentiométriques						Méthodes visuelles					
	Mode MET			Mode GET			MSDA			FIL		
	x	s	cv (%)	x	s	cv (%)	x	s	cv (%)	x	s	cv (%)
Solution d'acide myristique à 7,20 mmol/l (dét. 5 fois)	7,07	0,044	0,61	7,35	0,084	1,17	7,31	0,009	0,12	7,23	0,010	0,14
Huile de beurre (1 éch. mesuré 10 fois) (mmol/kg MG)	6,30	0,020	0,30	6,40	0,070	0,99	6,90	0,130	1,59	6,10	0,030	0,46
Divers beurres (35 éch. mesurés 3 fois) (mmol/kg MG)	7,70	0,135	1,75	8,00	0,079	0,78	8,70	0,147	1,69	7,80	0,082	1,05

Les dosages du degré d'acidité d'une huile de beurre démontrent que la méthode du MSDA donne des résultats en acides gras libres (AGL) systématiquement trop élevés (x = 6,90 mmol AGL/kg de MG) avec la plus mauvaise répétabilité (1,59%). Ces résultats doivent être attribués à la difficulté de reconnaissance visuelle du point de virage en raison de la superposition des couleurs de la graisse et de l'indicateur.

Le titrage de 35 beurres différents permet à nouveau de constater les résultats systématiquement trop élevés de la méthode suisse. Les écart-types, calculés selon la formule

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m} s_j^2}$$

démontrent que la méthode potentiométrique en mode GET a la meilleure répétabilité (cv = 0,78%).

Corrélation entre les 4 méthodes

L'évaluation statistique des corrélations entre les méthodes, basée sur les résultats obtenus par titrage de 35 beurres (n = 33), a été effectuée à l'aide de droites de régression (méthode FIL en abscisse, autres méthodes en ordonnée). Les coefficients de corrélation et les valeurs du test de F sont présentés dans le tableau 9.

Tableau 9. Résultats des corrélations effectuées entre les différentes méthodes (33 échantillons à triple)

	Corrélations		
	MSDA/FIL $=x$ $=y$	Pot. MET/FIL $=x$ $=y$	Pot. GET/FIL $=x$ $=y$
Ord. à l'orignie α	0,69	0,35	0,41
F (α = 0; P = 0,95)	3,15	2,67	5,10
Pente β	1,03	0,94	0,97
F (β = 1; P = 0,95)	0,43	5,18	1,92
Coeff. de corrél. r	0,965	0,987	0,991

Pour la corrélation MSDA/FIL, le test de F permet d'affirmer avec une probabilité de 95% que la pente β de la droite de régression n'est pas statistiquement différente de 1 (F (β = 1; P = 0,95) <4,1) et que l'ordonnée à l'origine α n'est pas différente de zéro (F (α = 0; P = 0,95) <4,1).

Pour la corrélation entre les méthodes Pot. MET/FIL, l'ordonnée à l'origine n'est pas différente de zéro, mais la pente de la droite de régression est statistiquement différente de 1 (F (β = 1; P = 0,95) = 5,18 > 4,1). Le dosage potentiométrique en mode MET ayant de plus une répétabilité inférieure au mode GET (cf. tableau 8), le mode de titrage MET n'est pas recommandé.

Pour la corrélation Pot. GET/FIL, la pente de la droite de régression n'est pas statistiquement différente de 1, mais l'ordonnée à l'origine α (0,41 mmol/kg MG)

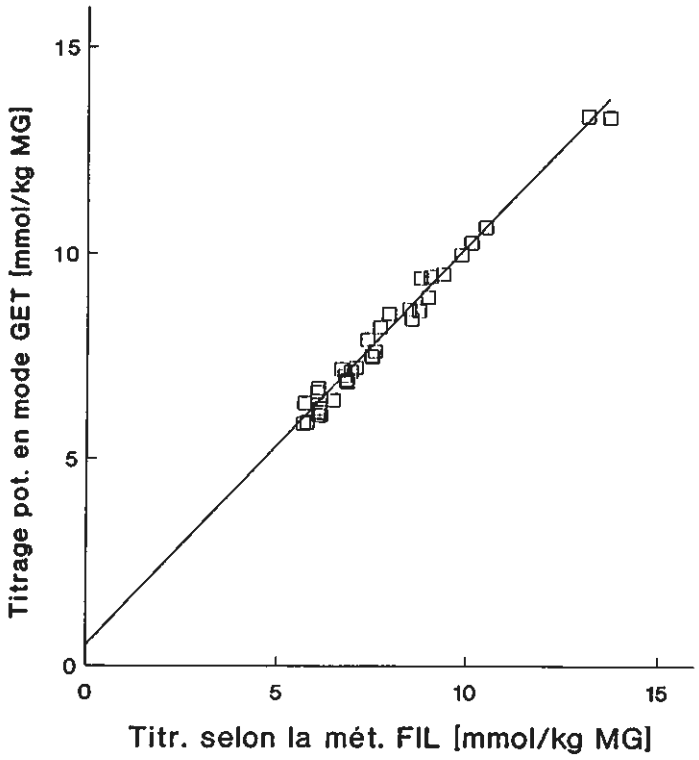


Fig. 2. Corrélation entre la méthode potentiométrique en mode GET et la méthode visuelle FIL

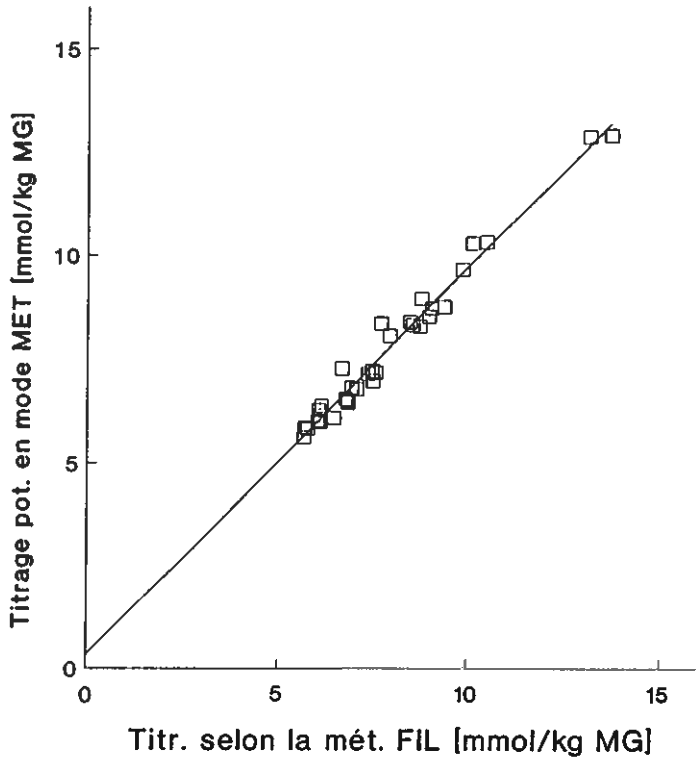


Fig. 3. Corrélation entre la méthode potentiométrique en mode MET et la méthode visuelle FIL

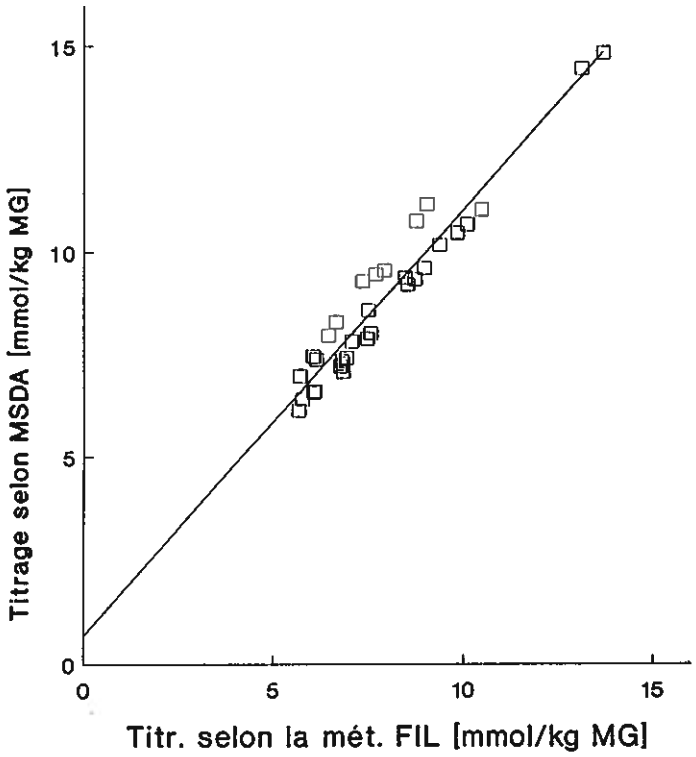


Fig. 4. Corrélation entre la méthode visuelle suisse (MSDA) et la méthode visuelle FIL

diffère légèrement de zéro (F ($\alpha = 0$; $P = 0{,}95$) = 5,10 > 4,1). L'ordonnée à l'origine α indique donc un léger surtitrage de la méthode potentiométrique en mode GET ou soustitrage de la méthode FIL. C'est probablement en raison de la meilleure précision des méthodes FIL et Pot. GET que ce léger décalage ($\alpha \neq 0$) est perceptible. Les figures 2, 3 et 4 présentent les droites de régression obtenues.

Conclusion

La méthode de titrage potentiométrique proposé permet un dosage simple et reproductible du degré d'acidité de la graisse de beurre en milieu non aqueux. Elle a été mise au point à l'aide du Titroprocesseur 686 de la maison Metrohm, un titrateur moderne piloté par ordinateur, équipé d'un amplificateur différentiel, d'une électrode auxiliaire ainsi que d'une paire d'électrodes (mesure et référence) symmétriques et blindées. Un des grands avantages de tels titrages potentiométriques réside dans l'objectivité de la reconnaissance du point d'équivalence qui ne dépend plus de facteurs tels que la coloration de la graisse dissoute, l'acuité visuelle de l'opérateur et les conditions d'éclairage pour les titrages visuels.

La comparaison des 2 méthodes potentiométriques avec 2 méthodes visuelles ($n = 35$ divers beurres mesurés à triple) a démontré la supériorité du titrage potentiométrique en mode GET ($cv = 0{,}78\%$), qui s'avère tout à fait adéquat pour les dosages en routine.

Remerciement

Les auteurs remercient Messieurs *U. Bütikofer* et *J.O. Bosset* pour l'aide apporté à l'évaluation statistique.

Résumé

Le présent travail a pour objectif la mise au point d'une méthode de titrage potentiométrique en milieu non aqueux de degré d'acidité de la graisse de beurre. Cette nouvelle méthode a été rendue possible grâce au développement par la maison Metrohm d'un amplificateur différentiel relié à une paire d'électrodes (mesure et référence) symmétriques et blindées ainsi qu'à une électrode auxiliaire. Un tel système permet d'éliminer en grande partie les interférences électromagnétiques et électrostatiques dues aux solutions de faible conductibilité. Plus fiable, cette méthode est destinée à remplacer le titrage visuel – donc subjectif – selon les méthodes officielles actuelles (Manuel suisse des denrées alimentaires et FIL-IDF). Après optimisation des principaux paramètres du titrage potentiométrique (vitesse, conditionnement de l'électrode de mesure etc.), la méthode proposée est comparée aux méthodes officielles. Il est démontré que la méthode potentiométrique en mode GET a une répétabilité supérieure (cv = 0,78%) aux méthodes visuelles suisse (cv = 1,69%) et internationale FIL-IDF (cv = 1,05%).

Zusammenfassung

Zweck dieser Arbeit ist die Entwicklung einer potentiometrischen Methode für die Titration des Säuregrades von Butterfett in nichtwässerigem Medium. Mit Hilfe eines integrierbaren Differentialverstärkers von Metrohm konnte die neue Methode entwickelt werden. An diesem Differentialverstärker sind ein symmetrisch abgeschirmtes Elektrodenpaar (Messelektrode und Referenzelektrode) sowie eine Hilfselektrode angeschlossen. Diese Kombination erlaubt, einen grossen Teil der elektromagnetischen und -statischen Interferenzen von Lösungen schwacher Leitfähigkeit zu beseitigen. Diese Methode ist zuverlässiger als die visuelle – und darum subjektive – Titration nach den offiziellen Methoden (Schweiz. Lebensmittelbuch und FIL-IDF). Nach Optimierung der wichtigsten Analysenparameter (Titriergeschwindigkeit, Konditionierung der Messelektrode usw.) wurde die neue potentiometrische Methode mit den offiziellen Methoden verglichen. Es ist bewiesen, dass die potentiometrische Methode GET eine bessere Wiederholbarkeit (vk = 0,78%) aufweist als die Schweizer Methode (vk = 1,69%) und die internationale FIL-IDF-Methode (vk = 1,05%).

Summary

The object of this work was to set up a potentiometric method, in a non aqueous medium, for titrating the acidity of butter fat. This new method was made possible by the development, by the firm Metrohm, of a differential amplifier adaptable to titrators. This amplifier which is linked to a pair of symmetric and shielded electrodes (measurement and reference) as well as an auxiliary electrode eliminates to a large extent electromagnetic and static interference which was inherent until now in potentiometric titrations of poorly conducting solutions.

Being more reliable, this method is intended to replace visual (thus subjective) titrations which are at present the official methods (Swiss Food Manual, IDF). After optimization of the principal parameters of potentiometric titration (speed, conditioning of the measuring electrode etc.) the proposed method was compared to the official methods. It could be shown that the potentiometric method, in the GET mode, had a better repeatibility (cv = 0,78%) than either the Swiss (cv = 1,69%) or the international IDF methods (cv = 1,05%).

Bibliographie

1. Ordonnance sur les denrées alimentaires, Art. 92. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1984.
2. Norme FIL-IDF 6A: 1969. Produits à base de matière grasse et beurre. Détermination de l'acidité de la matière grasse.
3. Groupe FIL-IDF E 39: Determination of free fatty acids. E-Doc 213 (1985).
4. Schweiz. Lebensmittelbuch, 2. Band, 5. Auflage, Methode 6.10. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1973.
5. *Van Reusel, A.:* Note about the revision of IDF Standard 6A: 1969. FIL-IDF E39-Doc 5 (1984).
6. Zubehör für Potentiometriegeräte, Nr. 121291, Metrohm AG, CH-9101 Herisau 1988.
7. *Bosset, J., Imhof M.* und *Steiger, G.:* Die Bestimmung der freien Fettsäuren in Milch und Rahm. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81**, 296–318 (1990).
8. Schweiz. Lebensmittelbuch, 2. Band, 5. Auflage, Methode 3A./9. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1970.
9. *Huber, W.:* Titrationen in nichtwässerigen Lösungsmitteln, S. 258. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1964.
10. *Kuzdzal-Savoie, S.:* Flavour impairment of milk and milk products due to lipolysis. VII. Determination of free fatty acids in milk and milk products. International Dairy Federation FIL/IDF, A-Doc **43**, 63 (1979).