

Gyors eljárások fémek meghatározására élelmiszerekben komplexbépző anyagokkal

IX. Alumíniumtartalom meghatározása

SPANYÁR PÁL ÉS KEVEI JÁNOSNÉ
Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1961. december 11.

Az élelmiszerekben levő alumíniumtartalom rendszeres ellenőrzésére a múltban sehol sem került sor. Az alumínium nem sorolható a mérgezőfémek közé (1) és emellett régebben az élelmiszereknek alumíniummal való szennyezésére alig volt lehetőség. A helyzet az utóbbi időben lényegesen megváltozott. Mióta iparunkban az alumíniumból készült berendezések, ill. géprészek használata, továbbá az alumínium edényekben való tárolás és az alumíniumtartalmú csomagolóanyagok alkalmazása egyre jobban elterjedt, az élelmiszerek alumíniummal való szennyezésével egyre jobban számolni kell. Ennek ellenőrzése pedig azért lényeges, mert bár az alumínium csekély mennyisége nem mérgező, de a készítmények ízét, színét befolyásolni képes (2).

A fentiek alapján érthető, hogy a múltban az élelmiszerekben fellelhető igen csekély alumínium-mennyiségek meghatározásával is igen kevesen foglalkoztak. Ezért egy megbízható eljárás lehetőségeit és a gyakorlatban felmerülhető nehézségeket azokban – gyér közlésekben (3, 4, 5, 6) kell keresni, amelyek növényi, ill. biológiai anyagokra vonatkoznak. E közleményekből kiderül, hogy a hamvasztás, ill. nedves roncsolás után kapott törzsoldat alumíniumtartalmának meghatározásánál jórészt már ugyanazok a problémák merülnek fel, mint a csekély alumíniumtartalmú szervesetlen anyagok megfelelően előkészített törzsoldatainak analizésénél. Minthogy pedig ezen a helyen az adatok bőségebbek, ennek irodalmát is meg kellett vizsgálnunk.

A vonatkozó irodalom (7, 8, 9, 10, 11, 12) áttekintése alapján úgy látszik, hogy a vizsgálandó anyag megfelelő előkészítése és abból a zavaró anyagok eltávolítása, ill. hatástalanítása után igen kis (1 – 50 mg/kg) alumíniumtartalom meghatározására az *aurintrikarbonsavas* ($C_{10}H_6O_2/COOH/3$), ill. az *erikromcianinos* módszer bizonyult a legmegfelelőbbnek. A módszerek keresztülviteléhez szükséges kémszerek – sajnos – gyakran nehezen hozzáférhetőek, ill. nem megfelelő minőségben kerülnek forgalomba. Tisztításuk nehézkes és nem is mindig eredményes. Nagy előnye azonban az aurintrikarbonsavnak (melynek a reakció keresztülvitelére felhasznált, vízben jól oldódó ammónium sóját – éppen az alumínium meghatározására való alkalmasságának jelzésére – „aluminon”-nak is neveznek), hogy az a legegyszerűbb laboratóriumban közhasználatú kémszerek-

ből könnyen előállítható. Ezért választásunk erre a reagensre esett. A használatra kidolgozott reakció érzékenysége ugyan csekélyebb, mint az erikromcianinos reakcióé, de az élelmiszerekben levő alumínium meghatározására ez is bőségesen elegendő, sőt – éppen a csekély érzékenység miatt – a mérés ugyanabból az oldatból tágabb határok között végezhető.

I. A vizsgálat feltételeinek megállapítása

1. A vizsgálandó oldat előkészítése

Az aurinikarbonsavas meghatározás eredményes végrehajtása érdekében – a szokásos módokon (13) végzett nedves roncsolás vagy hamvasztás és oldás után – a nyert törzsoldatot elő kell készíteni, hogy a zavaróanyagokat vagy eltávolítsuk, vagy zavaró hatásukat kiküszöböljük. A különböző szerzők megegyeznek abban, hogy az alumínium meghatározását *elsősorban a vas zavarja*, előnytelen lehet azonban más fémek (pl. Cu, Ti, V stb.), továbbá a hexametáfoszfátok, ill. pirofoszfátok jelenléte is. Eltérések vannak azonban a zavaróanyagok jelenlétének értékelése, ill. a zavaró hatás kiküszöbölésének módjára vonatkozólag. Éppen ezért ezt a kérdést közelebbről meg kellett vizsgálni.

Nem foglalkoztunk kísérletileg a higanykatódos elektroitikus (14), ill. az oszlopkromatográfiás (15) elválasztásokkal. Ezek a vizsgálatok idejét erősen meghosszabbították volna és emellett az utóbbi – az irodalom (16) szerint – nem is bizonyult tökéletesnek.

Kísérletileg foglalkoztunk a vas hatástalanítására javasolt hidroxilaminos és tioglikolsavas eljárások használhatóságával. Az utóbbit különösen sokan (6, 7, 8, 10) ajánlják. Azonban mind a kettőnél azt kellett megállapítanunk, hogy jelenlétük az alumínium-aurinikarbonsav komplex szinerégiáját 40–50%-ban csökkenti. Így ezek közelebbi tanulmányozásáról lemondottunk.

Számos kísérletet végeztünk a zavaró anyagoknak *nátriumdiethylitiokarbamáttal és kupferonnal* (nitrosifenilhidroxilamin, $C_6H_5O_2N_2$) való elválasztására. Megkíséreltük továbbá törzsoldatból az alumíniumot és vasat ammóniumfoszfáttal lecsapni és az így kapott vasalumíniumfoszfát csapadék feloldása után abból a vasat és az alumíniumot kupferonnal elválasztani. Kísérleteink eredményeit a következőkben adjuk.

Az 1. táblázatban foglaltuk össze azoknak a modellkísérleteknek eredményeit, amelyek a diethylitiokarbamát és kupferonos elválasztás, ill. a foszfátos lecsapás hatására vonatkoznak. Vizsgálatra különböző alumíniumtartalmú és emellett változó vastartalmú oldatokat használtunk fel, melyekben előzetesen elvégeztük a szokásos roncsolási műveletet. A táblázatban foglalt értékek legtöbb esetben 4–4 vizsgálat középértékei.

A IV. oszlopba foglalt eredményeket úgy kaptuk, hogy a vizsgálatra került és pH 4,5-re beállított oldat ismert részletéhez ismert mennyiségű 2%-os nátriumdiethylitiokarbamát oldatot adtunk, s a keletkezett (elsősorban vasat tartalmazó) barna csapadékot a vizes oldatból kloroformba átráztuk. Vizsgálatra a vizes oldat került.

Az V. oszlopban foglalt eredményekhez teljesen hasonló módon jutottunk, csupán itt a vizsgálandó – pH 1–2-re beállított – oldathoz 2%-os kupferonoldatot adtunk. Vas jelenléte esetén sötét sárga csapadékot kaptunk, melyet a vizes oldatból ugyancsak kloroformmal vontunk ki.

A VI. oszlopba foglalt értékek olyan vizsgálatok eredményei, ahol az alumíniumot tartalmazó oldathoz ismert mennyiségű vasat és diammoniumhidrofoszfátot adagoltunk, a keletkezett csapadékot leszűrtük, majd kénsavban oldottuk és ebben az oldatban végeztük el a kupferonos eljárást.

A VASTARTALOM HATÁSA ALUMINIUM MEGHATÁROZÁSÁNÁL KÜLÖNBÖZŐ ELVÁLASZTÁSI ELJÁRÁSOK ESETÉN

	Hozzáadott		Talált alumínium γ		
	Fe γ	Al γ	karbamátos elválasztás után	kupferronos elválasztás után	foszfátos lecsapás és kupferronos elválasztás után
I	II	III	IV	V	VI
Vizes oldat	10	5	4,5	5,4	4,9
	30	5	4,5	5,6	4,8
	50	5	4,6	5,3	4,7
Vizes oldat	5	10	9,1	11,3	9,6
	15	10	9,4	11,3	9,6
	25	10	9,1	11,2	9,6
Almalé	0	5	4,3	5,3	5,2
	30	5	4,4	5,1	4,8
Almalé	0	10	9,2	10,3	9,9
	15	10	9,2	10,3	10,1

A kísérletekből kiderül, hogy a karbamátos eljárással mindenkor kisebb (90,6% \pm 2,5%), a kupferronos eljárással mindenkor nagyobb (108,6% \pm 3,5%) értékeket kapunk, a lecsapással kombinált kupferronos eljárás viszont jó megközelítéssel (97,6 \pm 2,0%) a valódi értékeket adja. Megkíséreltük a lecsapásos eljáráshoz a karbamátos eljárást kapcsolni. A vizsgálat azonban azt mutatta, hogy ebben az esetben ugyanazokat az eredményeket kaptuk mintha a lecsapást egyáltalán nem alkalmaztuk volna.

Mint hogy a foszfátos lecsapásos eljárással az összes zavaróanyagoktól megszabadulunk, s utána a kupferronos vas elválasztással – a modellkísérletek szerint – jól reprodukálható és a valóságnak megfelelő eredmények nyerhetők, ezt a módszert alkalmasnak ítéltük élelmiszerek alumíniumtartalmának meghatározására és azt számos élelmiszernél ki is próbáltuk.

Ugyancsak kipróbáltuk számos élelmiszernél a vasfoszfátos lecsapás nélküli karbamátos elválasztást is. Ily módon akartunk meggyőződni, hogy az utóbbi, viszonylag egyszerű és könnyebben beszerezhető kémszerrel elvégezhető eljárás a gyakorlatban mekkora hibát ad az előző, megbízhatónak ítélt eljáráshoz viszonyítva.

Kísérleteinket a 2. táblázatban foglaltuk össze. Az eredmények itt is zömében 4–4 vizsgálat középértékei. A párhuzamos értékek eltérései mindig 10%-on belül vannak, de azok igen gyakran azonosak.

A közölt értékekből kitűnik, hogy a két elválasztási eljárás közül általában a karbamátos eljárás itt is kisebb eredményeket ad. A különbség azonban nem olyan konzekvens, mint a modellkísérleteknél. Így a hibákat faktor alkalmazásával kiküszöbölni nem lehet. Ez az eljárás is azonban – szükség esetén – tájékoztatásra alkalmas pontosságú eredményeket ad.

Mint hogy a karbamátos eljárás korlátolt pontosságú, a lecsapásos eljárás pedig elég hosszadalmas, igyekeztünk egyszerűbb és gyorsabb eljárást keresni. Ezért megpróbáltuk az élelmiszerekben levő fémnyomokat aszkorbinsavval hatástalanítani, hogy azok az aurintrikarbonsavas alumínium meghatározást

KÜLÖNBÖZŐ ÉLELMISZEREK ALUMINIUMTARTALMA mg/kg

Sor- szám	Minta neve	Foszfátos lecsapás és kupferronos elválasztás után	Karba- mátos elválasztás után
1	Jonathan alma	1,0	0,9
2	Duránci őszibarack	5,2	3,6
3	Magvaváló őszibarack	10,6	8,4
4	Gyorsfagyasztott málna	8,8	—
5	Gyorsfagyasztott meggy	1,0	—
6	Szőlő	1,4	1,6
7	Szőlő	1,3	1,2
8	Szilva	1,2	1,0
9	Paradicsom	0,6	—
10	Zöldpaprika	1,3	1,3
11	Paradicsompaprika	2,0	1,8
12	Zöldbab	2,0	2,5
13	Uborka	2,1	1,6
14	Sárgarépa	2,4	1,8
15	Almalé	12,6	12,0
16	Őszibaracklé	3,9	—
17	Sárgabaracklé	3,9	—
18	Meggylé	1,1	1,5
19	Meggylé	14,2	11,8
20	Paradicsomsűrítmény tubusban	17,0	14,5
21	Paradicsomsűrítmény dobozban	7,4	—
22	Paradicsomsűrítmény dobozban	4,7	—
23	Pritamin	10,8	—
24	Spárga dobozban	0,9	—
25	Friss tej	0,3	0,2
26	Tej (6 napig alumínium edényben tárolva) ...	1,2	—
27	Tejpor	0	0
28	Gruz tea	620,0	—
29	Gruz tea főzet	1,1	—
30	Kínai tea	960,0	—
31	Mustár tubusban	13,8	—
32	Hús	9,3	—
33	Párizsi	2,1	—
34	Fehér bor	1,6	—
35	Vörösbor	1,0	—

ne zavarják. Ennek sikere esetén ugyanis a vizsgálat rendkívüli módon egyszerűvé válnék, mint azt a víz vizsgálatánál (17) tapasztalni lehet. Vizsgálataink eredményét a 3. táblázatban mutatjuk be.

A táblázatból kiderül, hogy az aszkorbinsav alkalmazása esetén viszonylag igen nagy mennyiségű vas, réz és cink nem zavarja a meghatározást. E fémnyomok mennyiségét úgy választottuk meg, hogy azok arányaikban az élelmiszerekben előforduló mennyiségeket meghaladják. Ez az oka annak is, hogy viszony-

FÉMEK ZAVARÓ HATÁSA AZ AURINTRIKARBONSAVAS ALUMINIUM-
MEGHATÁROZÁSNÁL ASZKORBINSAV JELENLÉTÉBEN

Az oldathoz hozzáadott				Al γ	Talált Al γ
Fe γ	Cu γ	Zn γ	Sn γ		
—	—	—	—	5	4,9
50	—	—	—	5	5,0
—	10	—	—	5	5,0
—	20	—	—	5	5,1
—	—	10	—	5	5,0
—	—	—	400	5	3,0
—	—	—	—	10	10,5
100	—	—	—	10	9,5
—	20	—	—	10	9,5
—	40	—	—	10	10,1
—	—	20	—	10	10,2
—	—	—	800	10	3,3

lag nagy óntartalom jelenlétében kellett modellkísérleteinket végezni. Az ón ugyanis egyes élelmiszerkészítményben, (pl. paradicsomsűrítmények) aránylag nagyobb mennyiségben fordulhat elő. A 3. táblázatból az is látható, hogy ilyen nagy ónmennyiségek mellett az aurintrikarbonsavas eljárás – aszkorbinsav alkalmazása ellenére is – a valóságnál kisebb alumínium értékeket ad. Ezért ezt a kérdést közelebbről is megvizsgáltuk és az eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze. E táblázatból látható, hogy 200 γ ón jelenléte még nem zárja ki 5–10 γ alumínium pontos meghatározását, de 300 γ ón már jelentős zavart okoz. Az óntartalom növekedésével a mérési hiba egyre fokozódik. E számok élelmiszerekre átvétítve – 10 g minta bemérése esetén – ugyanannyi mg/kg értékeket jelentenek.

Hasonló zavarokat okoz már igen csekély (20 γ-nál kevesebb) hexametáfoszfát, ill. pirofoszfát jelenléte is. Ezek jelenléte az eredményeket annyira eltorzítja, hogy azokat táblázatba sem foglaltuk.

Mint hogy a hexametáfoszfát és a pirofoszfát, ill. ilyen nagymennyiségű ón csak igen kevés élelmiszerkészítményben fordul elő, úgy látszik, hogy az *aszkorbinsavas fém hatástalanítás az alumínium meghatározásnál az élelmiszerek túlnyomó részének vizsgálata esetében jól alkalmazható*. Ennek igazolására néhány kísérletet végeztünk, amelyet az 5. táblázatban adunk. A táblázat igazolta a modellkísérleteket, a kapott eredmények jól egyeznek annak a viszonylag hosszadalmasabb, de feltétlenül megbízható módszernek eredményeivel, melyet foszfátos lecsapás és kupferonvas-eltávolítás után nyertünk. Kivételt képez egy nagy óntartalmú (ónozott dobozba zárt) paradicsomsűrítmény.

2. Az aurintrikarbonsavas reakció optimális feltételei

Miután tisztáztuk, hogy az élelmiszerekből nyert alumíniumot tartalmazó roncsolási törzsoldatot milyen módon lehet és kell az aurintrikarbonsavas eljárásához előkészíteni, meg kellett állapítani a reakció keresztülvitelének szükséges és legkedvezőbb feltételeit is. Az ezekre vonatkozó megállapításainkat a következőkben adjuk.

AZ ŐN HATÁSA AZ AURINTRIKARBONSAVVAL MEGHATÁROZOTT
ALUMINIUM ÉRTÉKÉRE ASZKORBINSÁV JELENLÉTÉBEN

Hozzáadott		Talált Al %
Sn %	Al %	
0	5	4,84
200	5	4,84
300	5	3,34
400	5	3,01
600	5	1,67
0	10	10,02
200	10	9,85
300	10	7,85
400	10	6,18
600	10	4,84
800	10	3,34
0	15	15,03
300	15	13,13
400	15	12,69

ÉLELMISZEREK AL-TARTALMA (mg/kg) AURINTRIKARBONSAVAS
ELJÁRÁSSAL MÉRVE A ZAVARÓ ANYAGOK FOSZFÁTOS LECSAPÁSA
ILL. ASZKOBINSÁVAS KEZELÉS UTÁN

Sor- szám	Minta	Al mg/kg	
		foszfátos lecsapás után	aszkorbínsavas kezelés után
1	Málna	8,6	10,0
2	Meggy	0,9	1,1
3	Paradicsomsűrítmény	6,3	3,7
4	Pritamin	10,4	11,4
5	Tej (+1 mg/kg Al)	1,1	0,9
6	Tea gruz	620,0	560,0
7	Paprika saláta	27,5	27,0
8	Paprika salátalé	20,2	19,7
9	Sósvízes uborkalé	15,9	15,0
10	Sósvízes paprikalé	24,2	22,9
11	Ecetes uborka	22,6	22,3
12	Ecetes uborkalé	14,8	15,8

2.1. Az *aurintrikarbonsavasammónium készítmények minősége* igen különböző lehet. Egyesek az alumíniummal nem adnak színeződést, vagy a színeződés a hozzáadott alumíniummal nem arányos. Másoknál a színeződés a megszokottnál jóval kisebb, tehát a reakció nem elég érzékeny. Ismét mások a Al-komplex stabilizálására használt zselatin-, ill. keményítő oldatra túl érzékenyek, azokat vizes oldatukból kicsapják. Új készítményeket tehát az első reagens oldat készítése alkalmával meg kell vizsgálni. E célra a kalibrációs görbének legalább két pontját – a kísérleti részben leírt módon – meg kell határozni. E vizsgálat megmutatja, hogy a készítmény egyáltalában használható-e, ill. szükség van-e a teljes kalibrációs görbe elkészítésére.

Nem egészen tiszta készítmények tisztítására írnak le ugyan eljárásokat (18) de tapasztalataink szerint ezek nem minden esetben vezetnek eredményre.

Ha megfelelő készítmény nem áll rendelkezésünkre, azt magunk elkészítjük a következő módon (19):

44 ml tömény kénsavba óvatosan, állandó keverés mellett 4 g finoman porított nátriumnitritet adagolunk, majd ahhoz – ugyancsak óvatosan, keverés közben – 12 perc alatt, percenként 1 g szalicilsavat adunk. A 17–19 C°-ra lehűtött oldathoz cseppenként 3,5 ml tömény formaldehidet keverünk, majd egy órai keverés után 24 óráig hűvös helyen állni hagyjuk. Másnap a keveréket 2 liter hideg vízbe öntjük. A vízben kiváltott anyagot leszűrjük és vízzel jól kimossuk. A csapadékot forró 1 : 25 hígítású sósavval, majd újra vízzel mossuk. A mosást még kétszer megismételjük. A kimosott anyagot minél kevesebb 1 : 1 hígítású ammóniával leoldjuk a szűrőről s a kapott oldatot vákuumba szárazra pároljuk. Az így nyert szép piros színű anyagot porítjuk.

Ez a készítmény is ellenőrizendő. A készítmény szilárd állapotban változatlan, tehát a már használt készítményt új reagensoldat készítésénél ismételtelen ellenőrizni nem kell.

2.2. A *komplex színerőssége pH 4,5–4,9 között a legnagyobb*. A két határ között a színintenzitás azonos, de pH 5,0 felett fokozatosan csökken és pH 6,0 körül az már csak 20%-a a maximumnak.

2.3. Az *aurintrikarbonsavasalumínium-komplex vizes oldatban nem elég állandó. Stabilizálására zselatin, vagy keményítő oldat használandó*. A kettő között a gyakorlatban lényeges különbséget nem találtunk. Fontos az, hogy a stabilizáló anyag a komplex vegyület színintenzitását ne zavarja, és az oldat annak hozzáadása és forralás után opalizálástól mentes legyen. Azt tapasztaltuk, hogy egyes aurintrikarbonsavas készítmények a zselatinnal még forralás után is zavarodást mutatnak.

2.4. Az oldat átlátszósága érdekében azt a stabilizáló anyag hozzáadás után néhány percig *forralni* kell. 5 perces forralás már elégséges, de még 20 perces forralás sem zavarja a reakció színerősségét.

2.5. A reakció keresztülvitelénél az egyes reagensok hozzáadásának *sorrendjét* be kell tartani. Ellenkező esetben kisebb, ill. ingadozó színerősséget kapunk.

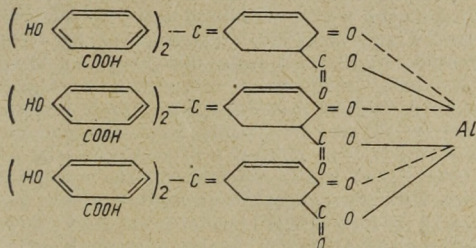
A fentiekből azt a megállapítást vontuk le, hogy az *aurintrikarbonsavas reakció alkalmas az élelmiszerekben levő alumínium meghatározására*.

Az esetek zömében a zavaró anyagok hatástalanítására elegendő az aránylag gyorsabb és egyszerűbb s különleges reagenset nem igénylő *aszorbinsavas eljárás*. Olyan esetekben, ahol nagyobb mennyiségű ón jelenlétére, vagy hexametáfoszfátok, ill. pirofoszfátok zavaró hatására számítani lehet, biztos és pontos eredményeket kapunk a *foszfátos lecsapás* után végzett *kupferronos elválasztás* beiktatásával. Ha a kupferron nem áll rendelkezésünkre, a zavaró anyagok elválasztása (foszfátos lecsapás nélkül, tehát viszonylag egyszerűbben) *diethyltio-karmabáttal* is elvégezhető, ebben az esetben azonban $\pm 20\%$ -os hibával számolni kell.

II. A vizsgálati módszer leírása

1. A módszer elve

Az alumínium aurintrikarbonsavval komplex vegyületet alkot a következő módon:



1. ábra

A komplex vegyület vizes oldatának színintenzitása az alumíniumtartalommal arányos és fotométerben mérhető.

2. Roncsolás

Az élelmiszer roncsolása a más fémek meghatározásánál leírt nedves roncsolással történhetik.

3. Zavaró anyagok kiküszöbölésére szolgáló előkészítő eljárások

3.1. Aszkorbinsavas eljárás

Az aszkorbinsavas eljárásnál semmiféle előzetes előkészítés nem szükséges. A fémnyomok hatástalanításra szükséges telített aszkorbinsavoldatot közvetlenül a reakció keresztülvitele alkalmával adjuk a roncsolási törzsoldat felhasznált részéhez.

3.2. Foszfátos lecsapás és kupferronos kizárás

3.2.1. Kémszerek

Vas^{III} ammonsulfát oldat, 1,7272 g Fe (NH₄) (SO₄)₂
 12 · H₂O p. a.-t kevés vízben oldunk, 2 ml cc.
 H₂SO₄-t adunk hozzá és az egészet 200 ml-re feltöltjük.
 Az oldat 1 mg/ml Fe^{III}-t tartalmaz.
 4%-os (NH₄)₂ HPO₄ p. a. oldat.
 Hidegen telített ammóniumacetát oldat p. a.
 0,1%-os vizes brómkrezol zöld oldat.
 Ammónia (Fs 0,88 – 0,90) p. a.
 1 : 1 arányú hígított ammónia p. a.
 10%-os kénsav p. a.
 Indikátorpapíros pH 4,2 beállítására
 2%-os vizes kupferronos oldat, naponta frissen készítendő
 Kloroform, p. a.

3.22. Az eljárás keresztülvitele.

Az élelmiszer roncsolása után nyert oldatot 4×8 ml deszt. vízzel 100 – 150 ml-es főzőpohárba átmossuk, 1 ml vasammonsulfát oldatot, 1 ml telített ammóniacetát oldatot és 5 ml dinátriumhidrofoszfát oldatot adunk hozzá. Ezután 5 csepp indikátort csepeptünk az oldathoz, és azt tömény ammóniával a zöldes-sárga színátcsapásig semlegesítjük, majd annak kémhatását (indikátorpapirossal ellenőrizve) 1:1 hígítású ammóniával pontosan pH 4,2-re állítjuk be. A kémhatás beállítása után a vasaluminiumfoszfát pelyhes csapadék alakjában kiválik. Ennek tömörítésére az oldatot tartalmazó poharat főzőlapra helyezve kb. 20 perdig forraljuk, majd 1 – 2 óráig állni hagyjuk. Állás után az oldatot kvantitatív szűrőpapíron leszűrjük, a szüredéket 3–4-szer, kb. 5–10 ml forróvízzel kimossuk. A tölcserő a szűrőpapirossal és a bennelevő csapadékkal együtt a választótölcserő szájára helyezzük, majd a csapadékot 2×3 ml forró, 10%-os kénsavval leoldjuk és az oldatot a választótölcserőbe felfogjuk. A szűrőt ezután 3×5 ml forró vízzel utána mossuk. Ezután a választótölcserőben levő alumínium oldathoz 2 ml 2%-os kupferron oldatot adunk, 5 percet várunk, és a levált csapadékot 15 ml hozzáadott kloroformmal 2 percig rázzuk. A csapadék a kloroformos oldatba megy át. A kloroformos oldatot eltávolítva, a vizes oldathoz újabb 1 ml kupferron oldatot adunk, majd a kirázást 10 ml kloroformmal megismételjük. A második esetben a kloroformos oldatnak már csak halvány sárgának szabad lennie. Ellenkező esetben a kloroformos oldat ismételt eltávolítása után egy harmadik kupferronos leválasztást és kloroformos kirázást is alkalmazni kell. A kloroformos rész eltávolítása után a visszamaradt vizes részt 50 – 100 ml-es Erlenmeyer-lombikba visszük és a választótölcserő 2–3 ml vízzel utána mossuk, majd a folyadékot főzőlapon (azbeszt alátéttel) kloroformtól mentesítjük. Az így nyert oldatot 100 ml-es mérőlombikba visszük és vízzel a jelig feltöltjük. A következőkben ezt az oldatot tekintjük törzsoldatnak.

A leírt eljárás legfeljebb 100 mg alumíniumot tartalmazó törzsoldat tisztítására alkalmas. Ha a roncsolási törzsoldat alumínium tartalma előreláthatólag ennél nagyobb, akkor annak csak egy részét szabad a fenti eljáráshoz felhasználni, vagy pedig a használt reagensek megfelelő többszörösét kell alkalmazni.

3.3. Karbamátos tisztítás

3.31. Kémszerek

2%-os dietilditiokarbamát oldat

Ammóniumacetát oldat. 470 ml tömény ammóniát hűtés közben 430 ml jégcettel elegyítünk és deszt. vízzel 1000 ml-re feltöltjük, pH: 6,0

Indikátorpapiros pH 4,5 mérésére,

Kloroform p. a.

3.32. Az eljárás keresztülvitele

A 100 ml-re feltöltött roncsolási törzsoldatból 2–10 ml-t (amely 3–20 γ alumíniumot tartalmazhat) 100–150 ml-es rázó-tölcserőbe pipettázunk és desztillált vízzel 15 ml-re feltöltjük. Majd 2 ml ammóniumacetát puffer hozzáadása után 1:1 hígítású ammóniával kémhatását (indikátorpapirossal ellenőrizve) pH 4,5-re állítjuk be. Az így előkészített oldathoz 2 ml nátriumdietilditiokarbamát oldatot adunk, 5 percig várunk, amíg a képződött barnásfekete csapadék összetömörül, majd az egészet 15 ml kloroformmal 2 perc alatt kirázzuk. A kloroformos rész eltávolítása után a visszamaradt vizes oldathoz 0,5 ml karbamát oldatot adunk, majd 10 ml kloroformmal újra kirázzuk. A kloroformos részt a vizes oldattól gondosan elválasztjuk, majd az utóbbit 50 ml-es széles-

szájú Erlenmeyer-lombikba engedjük és a rázótölcséret 2–3 ml vízzel kimossuk. Az egyesített vizes oldatokat – a kloroform nyomok eltávolítására – néhány percre aszbesztalapos elektromos melegítőre helyezük, majd lehűtve az így nyert oldat teljes mennyiségét használjuk fel az alumínium meghatározására.

4. Az alumínium meghatározása

4.1. Kémszerek

Telített aszkorbinsav oldat. Naponta frissen készítendő. Kénsavas – sósavas oldat. 4 ml tömény kénsavat 0,25 n HCl-el 100-ra feltöltünk.

Ammóniumacetát oldat. 470 ml tömény ammóniát hűtés közben 430 ml jégecettel elegyítünk és deszt. vízzel 1000 ml-re feltöltjük. pH: 6,0

1 : 1 hígítású ammónia.

2%-os benzoésav oldat metilalkoholban oldva

0,2%-os aurintrikarbonsav oldat. 0,200 g aurintrikarbonsavas ammóniumot kevés deszt. vízben feloldunk, 20 ml ammonacetát oldatot és 20 ml 2%-os benzoésavas metilalkoholos oldatot adunk hozzá, majd az egészet desztillált vízzel 100 ml-re feltöltjük. Az oldat több hétig eltartható, de csak 24 órás állás után használható.

0,8%-os zselatin oldat 0,800 g étkezési zselatint kevés meleg vízben feloldunk 20 ml ammonacetát oldatot és 20 ml 2%-os metilalkoholos benzoésavas oldatot adunk hozzá és az egészet deszt. vízzel 100 ml-re feltöltjük. Az oldat csak 24 órás állás után használható.

1%-os keményítő oldat. 1,0 g oldható keményítőt forró vízben feloldunk és a továbbiakban úgy járunk el mint a zselatin oldat készítésénél.

Alumínium kémszer: (naponta frissen készítendő).

Az aurintrikarbonsavas oldatot, továbbá a zselatint vagy az oldható keményítő oldatot egyenlő arányban egyesítjük.

4.2. Aszkorbinsavas eljárás

A 100 ml-re feltöltött roncsolási törzsoldatból – a várt alumínium-tartalom szerint – 2–10 ml-t (3–20 γ alumíniumtartalommal) 50 ml-es mérőlombikba visszünk s annak mennyiségét deszt. vízzel 15 ml-re kiegészítjük. 2 csepp telített aszkorbinsav oldatot adunk hozzá, jól összerázzuk és 1 percig várunk. Ezután 2,0–2,0 ml ammonacetát oldatot adunk az oldathoz és 1 : 1 hígítású ammóniával (pH papírossal ellenőrizve) kémhatását pH 4,5 és 4,9 közé beállítjuk. 2,0–2,0 ml alumínium reagens hozzáadása és 10 perces állás után a lombikot forró vízfürdőbe helyezük és 5 perc forralás után lehűtjük. Ezután az oldatot a jelig feltöltjük és a keletkezett vörös színeződést 30 perc múlva fotométerben 3 cm-es küvettában S 53-as színszűrővel mérjük. Összehasonlító oldatként olyan oldatot használunk, amely alumínium tartalmú oldat helyett 4 ml kénsavas-sósavas oldatot és az összes reagenseket tartalmazza, és azt úgy kezeljük, mind a vizsgálandó oldatot.

4.3. Foszfátos lecsapás és kupferronos elválasztás után

Az elválasztás után nyert 100 ml-re feltöltött oldatból itt is 1–10 ml használható fel. Egyebekben úgy járunk el, mint 4.2.-ben, csak az aszkorbinsav hozzáadása elmarad.

4.4. A karbamátos elválasztás után

A kirázás után kapott oldat teljes mennyiségét 50 ml-es mérőlombikba átmossuk és egyebekben úgy járunk el, mint előbb (4.3.)

5. Kalibrációs görbe készítése

5.1. Kémszerek

Ellenőrző alumínium oldat „tömény”.

0,100 g vegytiszta fémalumíniumot 10 ml tömény sósavban, vagy pedig 0,176 g K-Al (SO_4)₂ · 12 H₂O p. a.-t 100 ml 0,25 n HCl-ben oldunk és 1000 ml-re desztillált vízzel feltöltjük. Mindkét oldat 1 ml-ben 100 γ alumíniumot tartalmaz.

Ellenőrző alumínium oldat „hígított”

5 ml tömény ellenőrző oldatot 100 ml-es mérőlombikba pipetázunk és hozzá 4 ml kénsavat adunk, majd lehűtés után az egészet 0,25 n sósavval a jelig feltöltjük.

Az oldat 5 γ /ml alumíniumot tartalmaz.

A reakció keresztülvitelére alkalmazott kémszerek (4.1.) a teltett aszkorbinsavoldat kivételével.

5.2. Az eljárás keresztülvitele

50 ml-es mérőlombikokban, sorban 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 ml hígított ellenőrző oldatot adunk és azok mennyiségét a kénsavas-sósavas oldattal 4,0 ml-re kiegészítjük. 11 ml deszt. vizet adunk hozzá és a továbbiakban a 4.3 szerint járunk el.

A kalibrációs görbe elkészítése, ill. az extinkciós faktor kiszámítása a szokásos módon történik (20).

6. Az eredmények kiszámítása

A vizsgált minta alumíniumtartalma a következő képlet alapján számíthat ki:

$$\text{Al mg/kg vagy mg/l} = \frac{E \times 78,9 \times V_1}{K \times S \times V_2}$$

ahol

E = a mért extinkció

V₁ = a roncsolási törzsoldat térf. (ml)

K = kivetta vastagsága (cm)

S = bemért anyag mennyisége (g vagy ml)

V₂ = színreakcióra használt oldat térf. (ml)

III. Vizsgálati eredmények

A 2. és 5. táblázatban foglalt vizsgálati eredmények azért is figyelemre méltók, mert eddig az élelmiszerek alumíniumtartalmáról ilyen részletes adatok – tudomásunk szerint – még nem jelentek meg. Az eredményekből megállapítható hogy az élelmiszerekben foglalt alumíniumtartalom, ha azok az előállítás, ill. tárolás folyamán alumíniummal nem szennyeződnek, 10 mg/kg alatt van. Kivétel a tea, melynek feltűnően nagy alumíniumtartalom már eddig is jól ismert (4).

Ugyancsak látszólagos kivétel néhány savanyított készítmény, melynek a szokottnál nagyobb alumíniumtartalma a hozzáadott timsótól ered. Egyébként az általunk vizsgált és alumíniummal szennyezett élelmiszerek alumíniumtartalma sem haladta meg a 20 mg/kg-t.

- (1) *Telegdy Kováts L., Holló J.*: Élelmezési Iparok I. köt. 278. old. 1957
- (2) *Széchenyi L-né, Gellért, K.*: KOHÍKI Közleményei 7 (1-2 f.) 9., 1958.
- (3) *Cholak, J. Hubbard, D. M., Story, R. V.*: Ing. Eng. Chem. Anal. Ed. 15., 57, 1943.
- (4) *Chenery, E. M.*: Analyst 73 501, 1948.
- (5) *Chenery, E. M.*: Plant and Soil 6, 174, 1955.
- (6) *Jones, L. H., Thurman, D. A.*: Plant and Soil 9, 131, 1957.
- (7) *Robertson, G.*: Journ. Sci. Food Agr 2, 59, 1959.
- (8) *Luke, C. L.*: Anal. Chem 24, 1122, 1952.
- (9) *Kenyon, O. A., Bewich, H. A.*: Anal. Chem. 24, 1826, 1952.
- (10) *Eckert, G.*: Zeitschr. anal. Chem. 153, 261, 1956.
- (11) *Scholes, P. H., Smith, D. V.*: Analyst 83, 615, 1958.
- (12) *Sandell, E. B.*: Colorimetric determ. of traces of metals 3. kiadás 219. o. 1959.
- (13) *Spanyár, P., Kevei J-né*: ÉVIKE 7, 224, 1961.
- (14) *Koch, W., Klinger, P., Blaschezyk, G.*: Angew. Chemie 53, 537, 1940.
- (15) *Bishop, J. R.*: Analyst 81, 291, 1956.
- (16) *Rooney, R. C.*: Analyst 83, 546, 1958.
- (17) MSZ 448-55. 7. lap
- (18) *Smith, W. H.*: Anal. Chem. 27, 1334, 1949.
- (19) *Snell, F. D., Snell, C. T.*: Colorimetric methods of analysis 3. kiadás 2. köt. 249. o. 1949
- (20) *Spanyár P., Kevei J-né*: ÉVIKE 7., 144., 1961.

БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ. IX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ

П. Щпаняр и Я. Кевет

Содержание алюминия в пищевых продуктах легко определяется реагентом ауринтрикарбонной кислоты после минерализации образцов пищевого продукта и удаления мешающих веществ из полученного раствора. Авторы разработали три подготовительных метода. Простейшим методом является применения аско рбиновой кислоты. Этот метод точный, быстрый но в присутствии гексаметафосфатных, пирофосфатных солей и количества олова больше 200 мг/кг не применимый. Наиболее точные и во всяком случае хорошие результаты получаются применением купферрона в комбинации с фосфатным осадителем; но этот метод продолжительный. Метод с применением диэтилдитиокарбамата является простым, применимым для каждого рода пищевых продуктов, но получаются приблизительные результаты.

SCHNELLVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER METALLE IN LEBENSMITTELN MITTELS KOMPLEXBILDENDER STOFFE. IX. DIE BESTIMMUNG VON ALUMINIUM

P. Spanyol und J. Kevei

Der Aluminiumgehalt von Lebensmitteln kann — nach den angegebenen Vorschriften — mit dem Reagens Aurintrikarbonsäure — gut bestimmt werden, wenn wir die zu prüfende Nahrungsmittelprobe auf übliche Weise nass zersetzen und die in der Zersetzungsflüssigkeit enthaltenen störenden Substanzen entweder entfernen, oder aber ihre störende Wirkung ausschalten. Die Verfasser arbeiteten drei solche zur Vorbereitung geeignete Verfahren aus. Das einfachste, das Ascorbinsäureverfahren ist genau, sehr schnell ausführbar, doch in Anwesenheit von Hexametaphosphaten, Pyrophosphaten und mehr als 200 mg/kg Zinn unbrauchbar. Für das genaueste erwies sich das mit dem Niederschlagen von Phosphaten kombinierte Kupferiron-Verfahren, welches in jedem Falle gute Werte liefert: hingegen ist es verhältnismässig langwieriger. Das Diäthylthiokarbamatverfahren ist einfacher, für jedes Lebensmittel geeignet, liefert jedoch Werte von nur annähernder Genauigkeit.

RAPID METHODS FOR THE DETERMINATION OF METALS IN FOODS
WITH THE USE OF COMPLEX FORMING AGENTS, IX.
DETERMINATION OF THE ALUMINIUM CONTENT

P. Spanyol and J. Kevei

Following the prescriptions given by the authors, the aluminium content of foods can be reliably determined by the aurintricarboxylic acid reagent. The food sample to be analyzed is destructed in a solution in the conventional way, then the interfering substances are removed from the solution, or their interfering effect is adequately eliminated. Three different methods were evolved by the authors for the preparatory procedures. The simplest one is the ascorbic acid method. This is precise and very quick. However, it is unsuitable for use in the presence of hexametaphosphates, pyrophosphates and amounts of tin over 200 p. p. m. The most accurate results are obtained in every case by the cupferron method combined with precipitation by phosphate. This is however rather cumbersome. The diethyldithiocarbamate method proved to be much simpler and it lends itself to use with any types of foods. However, it affords results of only an approximate accuracy.

PROCÉDÉS RAPIDES POUR LE DOSAGE DES MÉTAUX DANS LES
DENRÉES ALIMENTAIRES AVEC DES COMPOSÉS FORMANT DES
COMPLEXES. IX. DOSAGE DE L'ALUMINIUM

P. Spanyol et J. Kevei

La teneur en aluminium des denrées alimentaires peut être dosée convenablement selon les prescriptions suivantes avec un réactif à acide aurine tri carbonique après avoir dissout par voie humide l'échantillon à examiner selon la méthode coutumière et éliminé les matières qui pourraient contrarier le dosage. Les auteurs ont élaboré trois méthodes dans ce but. La plus simple est celle à l'acide ascorbique, qui est précise, très rapide, mais ne peut pas servir en présence de hexamétaphosphates, de pyrophosphates et de plus de 200 mg/kg d'étain. Le procédé au kuferron combiné avec la précipitation des phosphates est satisfaisant en chaque cas, mais il est relativement long. Le procédé au diéthyledithiocarbamate est plus simple, adaptable à toutes les denrées alimentaires, mais ne donne que des résultats approchés.