

Kloridion meghatározása különböző élelmiszerek vizsgálatánál potenciometrikus titrálással

KACSKOVICS MIKLÓS és SCHUMANN RÓBERT

Megyei Minőségvizsgáló Intézet, Pécs

Érkezett: 1968. április 30.

Az élelmiszeranalitikában és így a Minőségvizsgáló Intézetek munkájában is egyik leggyakoribb vizsgálat a konyhasó-tartalom meghatározása, amely gyakorlatilag kloridion meghatározási feladat. A konyhasó minden állati és növényi szövetben és testnedvben megtalálható. Az élelmiszeriparban konzerválószerként és ízesítőként alkalmazzák. A felhasznált só mennyiségét, illetve a termék sótartalmát szabványok korlátozzák. Így például savanyúságoknál 15–55 g/l (csemege uborka 10–20, főzelékfélék 15–20) [1], húsipari termékek-nél maximálva van: 2,5–2,8, illetve 3,5% [2], a termelői tejnél a normális tejre 0,050–0,100 g/100 ml a szabványelőírás, míg a masztitiszes állattól származó tej kloridion tartalmát 0,128 és 0,170 g/100 ml értékek között jelöli meg a szabvány [3].

A fent említettek következtében az Intézet munkájában egyik leggyakoribb vizsgálatot [4] igyekeztünk meggyorsítani, esetleg automatizálni. Ismeretes, hogy vizes oldatokban a kloridion potenciometrikus meghatározása könnyen végrehajtható.

A kloridion (konyhasó) potenciometrikus meghatározásával már számos kutató foglalkozott. Egy részük az indikátoros és potenciometrikus módszerek közötti összehasonlító vizsgálatok eredményeit közölte, mások konkrét módszert írtak le egyes anyagokban végzett kloridmeghatározásra.

Nageswararo és *Blobel* [5] a tejek kloridion meghatározását három különböző módszerrel végezték el. Nevezetesen: közvetlen ezüstnitrátos titrálással, Volhard-módszerrel és potenciometrikusan.

Megállapították, hogy a potenciometrikus és közvetlen módszer nagyobb értékeket adott, mint a Volhard-módszer. Ezt a tejfehérje merkaptó-csoportjai és az ezüstionok közötti kovalens kötések képződésére vezették vissza.

A potenciometrikus módszer kevesebb időt igényelt, mint a másik kettő.

Senft, *Grochowalski* és *Cieszar* [6] masztitiszes tehének tejének kloridion tartalmát mérték Volhard- és potenciometrikus módszerrel. Az utóbbival pontosabb eredményeket kaptak. Egyben megállapították, hogy a főcstej (kolost-rum) kloridtartalma magasabb (0,135%), mint az érett tejé (0,100%).

Sajtban közvetlen potenciometrikus kloridmeghatározást végzett *Andersen* [7]. A sajtból lúgos, majd savas kezeléssel emulziót képzett és így mérte a konyhasótartalmat. Az elkövetett hibát 3,3%-ban állapította meg. A méréshez Ag/AgCl kalomel elektródokat használt. *Krzeminsky*, *Bartal* és *Landman* [8] sózott húсок és különböző húskészítmények konyhasótartalmának mérésére újszerű, gyors-módszert dolgozott ki. A megfelelően előkészített minta vizes oldatának elektromotoros erejét (potenciométerrel) mérték és a kapott feszültségértékhez tartozó sótartalmat kalibrációs görbe segítségével állapították meg. A görbét ismert sótartalmú oldatok elektromotoros erejének mérése útján szerkesztették meg.

A kapott eredmények jól egyeztek a párhuzamosan végzett automatizált potenciometrikus mérés adataival.

A szerzők szerint mindkét módszer alkalmasnak bizonyult hústermékek minőségellenőrzésére.

Vizsgálati módszer

Egyes élelmiszeripari termékek, nevezetesen tejek, növényi konzervek és húsipari töltelékárúk kloridion, illetve konyhasótartalmának potenciometrikus meghatározásának lehetőségét vizsgáltuk, azzal a szándékkal, hogy az érvényben levő szabványos eljárásoknál pontosabb és sorozatvizsgálatra alkalmasabb módszerek körét kibővítsük.

A vizsgálati anyagok előkészítését az egyes szabványoknak megfelelően végeztük: a növényi konzerveknél a felöntőtét, a töltelékárúknál a hamvasztással kapott hamu desztillált vizes oldatát, míg a tejet közvetlenül használtuk a méréshez.

Az összehasonlíthatóság céljából, a potenciometrikus meghatározás mellett ugyanabból a mintából a szabványelírásoknak megfelelően, *Mohr* módszerével (növényi konzervek, töltelékárúk), illetve *Volhard* módszerével (tej) is megmértük a konyhasótartalmat. A szabványos előkészítés után az említett termékeket a következő módszer szerint vizsgáltuk.

A minta ismert mennyiségét mérőedénybe vittük. OP 401/1 típusú TITRI-pH mérővel platina (illetve ezüst)-kalomel elektródpar segítségével mértük a mérőoldat (0,1 n AgNO_3) adagolása során bekövetkező feszültségváltozást.

A méréseinknél indikátor-elektrodként mind a platina, mind az ezüst egyaránt alkalmazható volt.

Az eredmények számításához szükséges mérőoldat-fogyást a $\Delta^2 E / \Delta V^2$ összefüggésből matematikai úton nyertük [9], ahol az ekvivalens mérőoldat mennyiségének az a térfogat (V) felelt meg, amely térfogatnál a hozzátartozó $\Delta^2 E / \Delta V^2$ kifejezés értéke nullával egyenlő. (E = feszültség mV-ben, V = mérőoldat mennyisége ml-ben.)

Mérési eredmények

A potenciometrikus titrálási módszer reprodukálhatóságának és pontosságának megállapítására több párhuzamos mérést végeztünk p. a. káliumkloridból készített törzsoldat segítségével és összehasonlításként ugyanezt elvégeztük a „klasszikus” indikátoros módszerrel is.

10–10 ml KCl-oldatot titráltunk 0,1 n AgNO_3 mérőoldattal.

a) indikátoros (*Mohr*) módszerrel (1. táblázat).

Indikátoros módszerrel végzett titrálás eredményei

1. táblázat

Mérések száma m_i	Mérőoldat fogyasztás ml	Különbség $D_i = M - m$	D_i^2
1	10,70	- 0,016	0,000 256
2	10,70	- 0,016	0,000 256
3	10,75	+ 0,034	0,001 156
4	10,75	+ 0,034	0,001 156
5	10,72	+ 0,004	0,000 016
6	10,72	+ 0,004	0,000 016
7	10,70	- 0,016	0,000 256
8	10,75	+ 0,034	0,001 156
9	10,67	- 0,046	0,002 116
10	10,70	- 0,016	0,000 256
Átlag M	10,716	-	-
Összesen (Σ)	-	-	0,006 640

b) potenciometrikus módszerrel (2. táblázat)

2. táblázat

Potenciometrikus módszerrel végzett titrálás eredményei

Mérések száma m_i	Mérőoldat fogyás ml	Különbség $D_i = M - m_i$	D_i^2
1	10,71	0	0
2	10,71	0	0
3	10,72	-0,01	0,0001
4	10,71	0	0
5	10,73	-0,02	0,0004
6	10,69	+0,02	0,0004
7	10,69	+0,02	0,0004
8	10,72	-0,01	0,0001
9	10,71	0	0
10	10,71	0	0
Átlag M	10,710	—	—
Összesen (Σ)	—	—	0,0014

Mindkét módszerrel kapott eredményekből a standard szórás (δ), a középérték standard szórását (Δ) és a százalékos hibát ($\Delta\%$) számoltuk (3. táblázat).

Titrálások eredményeinek értékelése

3. táblázat

Módszer	Standard szórás δ	Középérték standard szórása Δ	Százalékos hiba $\Delta\%$
Potenciometrikus	0,012	0,001	0,01
Indikátoros	0,027	0,0082	0,08

A táblázatban szereplő értékeket a következő képletekből nyertük:

$$\delta = \left[\frac{\sum_{i=1}^n D_i^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \begin{array}{l} n = \text{mérések száma} \\ D_i = \text{az átlag és az egyes mérési eredmények} \\ \text{különbsége} \end{array}$$

$$\Delta = \frac{\delta}{\frac{1}{m^2}}$$

$$\Delta\% = \frac{\Delta}{M} 100 \quad M = \text{a mérőoldat fogyás átlaga}$$

A továbbiakban elvégeztük a már említett termékek kloridion, illetve konyhasótartalmának argentometriás meghatározását potenciometrikus és szabványos indikátoros végpontjelzéssel is. Az eredményeket a következő táblázatok foglalják össze, amelyekben összehasonlíthatóság szempontjából a mérőoldat-fogyás feltüntetését elegendőnek tartottuk.

a) tej

30 minta elemzéséből:

4. táblázat

A tej vizsgálatánál kapott eredmények összehasonlítása

Módszer	I. Potencio- metrikus	II. Indikátoros	I – II. Eltérés	Százalékos eltérés	Eltérés terjedelme
Mérőoldat- fogyás	ml	ml	Δ ml	Δ %	$\pm \Delta$ ml
Átlag	1,83	1,83	-0,001	0,055	(-0,12) – -(+0,14)

Megjegyzés: a mérőoldat-fogyás összefüggésben van az oldat (tej) pH-értékével. A tej izoelektromos pontja (pH 4,3) alatt a mérőoldat-fogyás kisebb volt, mint felette. Az eltérés általában a klorid-tartalomtól függően 0,3–0,5 ml-nek adódott, feltehetően a koagulálódás következtében a klorid-ionok egy része a tejfehérje rögökbe bezáródott és így az ezüstionokkal nem tudott reakcióba lépni.

b) növényi konzervek

30 minta elemzéséből

5. táblázat

A növényi konzervek esetében kapott eredmények összehasonlítása

Módszer	I. Potencio- metrikus	II. Indikátoros	I – II. Eltérés	Százalékos eltérés	Eltérés terjedelme
Mérőoldat- fogyás	ml	ml	Δ ml	Δ %	\pm ml
Átlag	7,69	7,70	-0,014	0,18	(-0,26) – -(+0,42)

c) húsipari töltelékárak

30 minta elemzéséből

6. táblázat

A húsipari töltelékárak vizsgálatánál kapott eredmények összehasonlítása

Módszer	I. Potencio- metrikus	II. Indikátoros	I – II. Eltérés	Százalékos eltérés	Eltérés terjedelme
Mérőoldat- fogyás	ml	ml	ml	%	\pm ml
Átlag	7,85	7,83	-0,024	0,307	(-0,10) – -(+0,20)

Аз eredmények értékelése

A kapott eredményekből következtetésképpen lerögzíthető, hogy

1. a potenciometrikus titrálás reprodukálhatósága, pontossága jobb, mint a szabványos (indikátoros) titrálási módszeré.

2. A termékek vizsgálatánál az eredmények mindkét módszer esetében jól egyeznek.

3. A potenciometrikus módszer nem igényel eltérő, különösebb előkészítést, csupán a végpontjelzés módja változik.

4. Az indikálás ilyen módszere könnyen automatizálható.

Ennek alapján az ismertetett anyagokra a kloridion potenciometrikus titrálását szabványba beépíteni javasoljuk.

A jövőben a leírtakhoz hasonló módon időszerű foglalkozni a szalonna, pácolt hús, sajt és sajtfeleségek, (esetleg) vaj, dohány és egyes kozmetikai cikkek (pl. szappan) sótartalmának vizsgálatával. A fentieken kívül szándékunkban áll még a módszer automatizálási lehetőségeit is megvizsgálni.

I R O D A L O M

- [1] MSZ 17685–53. Vágott vegyes savanyúság.
- [2] MSZ 5853, MSZ 5854, ..., MSZ 5893. Hús, húskészítmények.
- [3] MSZ 3712–51. Tejvizsgálat. Kloridion meghatározása. Vizsgálat.
- [4] MSZ 3618–50. Konyhasó meghatározása.
- [5] Nagesvararo G. és Blobel H.: J. Dairy Sci 46, 1426 1963.
- [6] Senft B., Grochowalski K. és Cieszar P.: Milchwiss. 20, 471. 1965.
- [7] Andersen U. B.: Milchwiss. 18, 285 1963.
- [8] Krzeminsky L. F., Bartal A. és Landmann W. A.: J. Food. Sci. 30, 52, 1965.
- [9] Erdey-Grúz T. és Proszjt J.: Fizikai-kémiai Praktikum II. 131. Tankönyvkiadó, Budapest 1965.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНА ПРИ ИСПЫТАНИЯХ РАЗНЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПОТЕЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

М. Качкович и Р. Шуманн

Авторы исследовали возможности применения потенциметрического титрования в пищевой промышленности с намерением, чтобы расширить круг методов точнейшими, быстрееими методами чем применяемые в настоящее время стандартные методы и разработать метод подходящего для серийных испытаний.

В аналитической практике пищевой промышленности испытанию галогенных веществ приписуется значение, но в первой очереди более важным является определение иона хлорида. Разработали метод определения содержания хлорид-иона разных пищевых продуктов, а именно: молока, растительных консервов и продуктов мясной промышленности (колбасных изделий). Испытанные материалы охватывают широкую область пищевой промышленности и по всей вероятности метод разработанный авторами может быть использован и в прочих спец. областях (напр. в хлебопекарной промышленности).

Испытуя точности полученных данных и их воспроизводимость установили, что электрический метод является более точным чем стандартизованный объёмный метод Мора или Волгарда (напр. стандартное рассеивание на основании сопоставления процентов ошибок), требует меньше времени, подходящий для серийного испытания и атоматизируемый. Разработанные способы — естественно — смогут быть использованы и в области сельского хозяйства (напр. для испытания молока, для выделения молока полученного от скотов страдавших мастисом, для испытания сырья пищевой промышленности).

BESTIMMUNG VON CHLORID-ION
BEI DER PRÜFUNG VERSCHIEDENER LEBENSMITTEL VERMITTELS
POTENTIOMETRISCHER TITRIERUNG

M. Kacs Kovics und R. Schumann

Die Verfasser prüften verschiedene Anwendungsmöglichkeiten der potentiometrischen Titrierung für die Lebensmittelindustrie mit der Absicht das Gebiet der – mit den gebräuchlichen normentsprechenden Verfahren verglichen – genaueren, rascheren und zu Serienprüfungen geeigneten Methoden zu erweitern.

In der lebensmittelindustriellen Praxis ist die Untersuchung der Halogenelemente, besonders des Chlorid-Ions von Bedeutung. Es wurden Methoden zur Bestimmung des Chloridgehaltes von Milch, pflanzlichen Konserven und Produkten der Fleischindustrie (Wurstwaren) ausgearbeitet. Die geprüften lebensmittelindustriellen Produkte umfassen ein weites Gebiet und wahrscheinlich werden die ausgearbeiteten Methoden auch auf anderen Fachgebieten (z. B. Backindustrie) anwendbar sein.

Was die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit betrifft, stellten die Verfasser (z. B. durch Vergleich mit der Standardstreuung, dem prozentuellen Fehler) fest, dass die elektrische Methode genauer ist, als die – normentsprechenden – volumetrischen Mohr- oder Volhard-Methoden, weniger Zeit beansprucht, für Serienuntersuchungen geeignet und auch automatisierbar ist. Die ausgearbeiteten Verfahren können – selbstverständlich – auch auf dem Gebiete der Landwirtschaft (z. B. Prüfung der Milch des Produzenten, Ausschliessung der Milch des mit Mastitis behafteten Tieres aufgrund des erhöhten Chloridgehaltes, Prüfung der lebensmittelindustriellen Rohstoffe) angewendet werden.

DETERMINATION OF CHLORIDE IONS IN THE INVESTIGATION
OF VARIOUS FOODS BY POTENTIOMETRIC TITRATION

M. Kacs Kovics and R. Schumann

The possibilities of the use of potentiometric titration in the food industry were examined by the authors with the scope of widening the field of analytical methods by procedures more accurate, more rapid and more suitable for routine tests than the conventional standard techniques.

In the analytical practice of the food industry the investigation of halogens is of importance, though the determination of chloride ions is of prominent significance. Of the various products of food industry, methods were evolved for the determination of the chloride ion content in milk, in canned vegetables and products of the meat industry (filled products). The examined substances embrace a wide field of food industry, and the developed methods will probably be applicable also in other branches (such as the baking industry).

On investigating the accuracy and reproducibility of the obtained results, it was proved that the electric method is more accurate than the standardized volumetric Mohr or Volhard methods (e.g. on the basis of the comparison of standard scattering, of percentual errors), less time-consuming, more suitable for routine tests and suitable for automation as well. The methods evolved by the authors are obviously applicable also in the field of agriculture (e.g. investigation of farm milk, separation of the milk of cows suffering from mastitis on the basis of the increased contents of chloride ions, investigation of other primary materials of the food industry).

DOSAGE DE L'ION Cl DANS DIVERSES DENRÉES ALIMENTAIRES PAR TITRATION POTENCIOMÉTRIQUE

M. Kacs Kovics et R. Schumann

Les auteurs ont étudié les possibilités de la titration potentiométrique dans l'industrie des denrées alimentaires, pour élargir le cercle des méthodes en usage par des méthodes plus précises, plus rapides et utiles pour les essais en série.

Dans la pratique analytique de l'industrie des denrées alimentaires l'analyse des éléments halogènes a une grande importance, c'est surtout le dosage de l'ion Cl qui importe. Les auteurs ont élaboré une méthode pour le dosage de l'ion Cl dans le lait, les conserves végétales et les produits de l'industrie des viandes. La matière examinée embrasse un terrain vaste et il est probable que l'on puisse se servir des méthodes élaborées aussi dans d'autres branches (p. ex. l'industrie boulangère).

En étudiant la précision et la reproductibilité des résultats obtenus les auteurs ont établi que la méthode électrique surpasse en précision les méthodes volumétriques de Mohr et de Volhard standardisées (p. ex. écart standard, comparaison des erreurs pourcentuelles) exige moins de temps, est bonne pour les analyses en série et peut aussi être automatisée. Les méthodes élaborées peuvent aussi être employées dans l'agriculture (p. ex. analyse du lait chez le producteur, élimination du lait des animaux atteints de mammite indiquée par la teneur accrue du lait en ions Cl, examination des matières premières de l'industrie des denrées alimentaires).