

## Hamuoldatok káliumtartalmának meghatározása amperometriás módszerrel

S I S K A E L E M É R

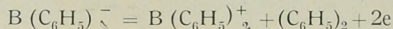
Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Székesfehérvár

Érkezett: 1972. március 29.

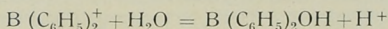
A gravimetriás és titrimetriás kálium meghatározásához az utóbbi időben nagy előszeretettel alkalmazzák az először *Wittig és munkatársai* (1) által előállított nátrium-tetrafenilborátot. Ezen reagenssel történő titrimetriás kálium meghatározás végpontjelzésére számos vizuális módszer ismert (2–6).

A tetrafenil-borát-ion elektrokémiai aktivitása lehetőséget ad a kálium titrimetriás meghatározásának elektrokémiai végpontjelzésére is.

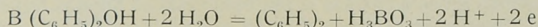
A tetrafenil-borát-ion elektrokémiai oxidációját először *Geske* (7), tanulmányozta forgó platina elektródon acetonitrilben. *Geske* (7), *Turner és Elving* (8), majd *Siska és Pungor* (9) megállapították, hogy a tetrafenil-borát-ion platina és különböző típusú grafitelektródokon elektrokémiaailag aktív és az elektród-típustól, valamint az oldószertől függően egy vagy két voltametriás csúcsot ad. Az első csúcs az alábbi egyenlettel leírható oxidáció következménye:



Ezen irreverzibilis oxidációban képződő difenilboronium-ion vízfelvétellel az alábbi módon stabilizálódik:



Abban az esetben ha a tetrafenil-borát-ion voltametriás görbéjén két csúcs figyelhető meg, akkor a pozitívabb potenciálnál adódó csúcs az alábbi irreverzibilis oxidáció következménye:



A tetrafenil-borát-ion elektrokémiai aktivitásának felhasználásával *Smith D. L.* és munkatársai (10) kálium, *Smith E.* és munkatársai (11) aminok meghatározására dolgoztak ki amperometriás módszert. *Siska* és *Pungor* kálium amperometriás (9), valamint ezüst, kálium és tallium (I) terhelt áramú potencio-metriás meghatározása (12) írtak le módszert.

Ezen munkánkban a *Siska* és *Pungor* által kidolgozott kálium meghatározási módszer alkalmazását mutatjuk be élelmiszerek és mezőgazdasági termékek kálium tartalmának meghatározására. A meghatározást ezen anyagok hamujából végeztük.

### Kálium meghatározás hamuoldatokból

A minta várható káliumtartalmától függően 50–100 mg hamut platina tégelybe mérünk, 2–3 ml 20%-os salétromsavat és ha a minta alkáli-szilikát tartalmú, néhány csepp hidrogén-fluoridot adunk hozzá és óvatosan szárazra pároljuk. A salétromsav és a hidrogén-fluorid adagolását még kétszer megismételjük. Szárazra párolás után a maradékot 4–500 °C-on enyhén kiizzítjuk és az izzítási maradékhoz 10 ml 1 molos ecetsavat adunk.

#### A módszer leírása

Alkalmazott eszközök

Radelkisz-gyártmányú OH–102 típusú polarográf, Radelkisz-gyártmányú OP–912 típusú mágneses keverő, szilikongumi alapú grafitelektród (13, 14), 0,1 m kálium-klorid-kalomel viszonyító elektród, nátrium-nitráttal telített agar-agar kulcs, 5 ml-es mikrobüretta.

Alkalmazott oldatok:

1 m ecetsav oldat

acetát puffer (koncentrációja 1 m ecetsav és 1 m nátriumacetát)

0,1 n kálium-klorid oldat

0,1 n nátrium-tetrafenil-borát oldat

0,1 m alumínium-klorid oldat

0,1 m nátrium-hidroxid oldat

#### ~0,1 n nátrium-tetrafenil-borát oldat készítése

Mintegy 17,5 g nátrium-tetrafenil-borátot körülbelül 100 ml desztillált vízben oldunk, hozzáadunk 5 ml 0,1 m alumíniumklorid és 15 ml 0,1 m nátrium-hidroxid oldatot és körülbelül 1 órán át állni hagyjuk, majd Schleicher–Schüll 589<sup>2</sup> szűrőpapíron 500 ml-es mérőlombikba szűrjük és a szűrletet desztillált vízzel 500 ml-re töltjük fel.

Az így kapott oldat faktorát 0,1 n kálium-klorid oldatra állítjuk be a kálium meghatározásánál leírtak szerint.

A mérés végrehajtása

A fentiekben leírtak szerint előkészített oldatot 50 ml-es főzőpohárba mossuk át és hozzáadunk 10 ml acetát puffert. A polarográfhoz csatlakoztatjuk a mérendő oldatba helyezett szilikongumi alapú grafitelektródot és az oldattal áramkulcs által összekötött kalomelektrodát, s az indikátorelektrod potenciálját +0,80 Voltra állítjuk az összehasonlító elektródhoz képest. Ezután 0,1 n nátrium-tetrafenil-borát oldattal konstans fordulatszámú keverés mellett titráljuk a vizsgálandó oldatot.

Az összetartozó ml és a titrálás során bekövetkező hígulás figyelembevételével korrigált áramerősség értékek alapján megszerkesztjük az amperometriás titrálási görbét, melynek alapján az ekvivalenciapont meghatározható.

A vizsgált hamu káliumtartalma az alábbiak szerint számítható:

$$\frac{3,9102 \cdot f \cdot a}{b} \cdot 100 (\%)$$

ahol:

f – a nátrium-tetrafenil-borát oldat faktora

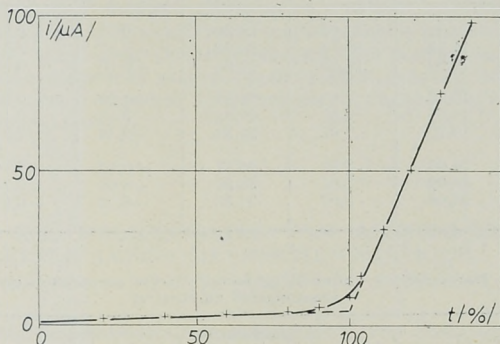
a – a fogyás (ml)

b – a bemért hamu súlya (mg)



### Kísérleti eredmények és értékelése

Az 1. ábrán 0,01 n kálium-klorid oldat nátrium-tetrafenil-borát oldattal történő mérése során kapott amperometriás titrálási görbe látható, melyet a jó értékelhetőség jellemez. Hasonló titrálási görbék adódnak hamuoldatok kálium-tartalmának mérése során is.



1. ábra. 0,01 n káliumklorid amperometriás titrálási görbéje

Vizgáltuk a kálium meghatározás reprodukálhatóságát különböző hamuoldatok esetén, melynek eredményét az 1. táblázatban adtuk meg. A módszer pontosságát az additív módszerrel ellenőriztük. A vizsgálatok eredményeit a 2. táblázatban adtuk meg. A 3. táblázatban Wittig Raff és Brotz (15) szerint végzett gravimetriás mérések eredményeit az általunk javasolt módszer eredményeivel hasonlítottuk össze. Az 1–3. táblázatokban megadott eredmények alapján megállapítható, hogy a javasolt módszer a hamuoldatok káliumtartalmának meghatározása során megkívánt reprodukálhatósággal és pontossággal rendelkezik, mivel a meghatározás időigénye viszonylag kicsi, így a módszer kedvezően alkalmazható hamuoldatok káliumtartalmának meghatározására.

#### Kálium mérés reprodukálhatóságának vizsgálata

1. táblázat

Takarmány			Tej			Búza		
mgk+/ 100 mg	eltérés a közéértéktől		mgk+/ 100mg	eltérés a közéértéktől		mgk+/ 100 mg	eltérés a közéértéktől	
	mg	%		mg	%		mg	%
16,11	-0,21	-1,29	19,44	-0,29	-1,47	23,75	-0,33	-1,37
16,18	-0,14	-0,86	19,62	-0,11	-0,56	23,96	-0,12	-0,50
16,22	-0,10	-0,61	19,64	-0,09	-0,46	24,01	-0,07	-0,29
16,25	-0,07	-0,43	19,64	-0,09	-0,46	24,03	-0,05	-0,21
16,31	-0,01	-0,06	19,72	-0,01	-0,05	24,09	+0,01	+0,04
16,35	+0,03	+0,18	19,74	+0,01	+0,05	24,12	+0,04	+0,17
16,37	+0,05	+0,31	19,82	+0,09	+0,46	24,15	+0,07	+0,29
16,45	+0,13	+0,80	19,87	+0,14	+0,71	24,18	+0,10	+0,42
16,45	+0,13	+0,80	19,87	+0,14	+0,71	24,25	+0,17	+0,71
16,52	+0,20	+1,23	19,96	+0,23	+1,17	24,25	+0,17	+0,71
átlag mg 16,32	szórás (mg) 0,13	szórás (%) 0,80	átlag mg 19,73	szórás mg 0,15	szórás % 0,76	átlag mg 24,08	szórás mg 0,15	szórás % 0,62

Kálium mérés pontosságának vizsgálata az aditív módszerrel

K <sup>+</sup> mg/100 mg hamu			Eltérés a számítottól	relatív eltérés %
eredeti minta	hozzáadott	összesen talált		
16,32	11,73	28,28	+0,23	+0,82
16,32	11,73	28,22	+0,17	+0,61
16,32	11,73	27,89	-0,16	0,98
19,76	7,92	27,93	+0,25	+0,90
19,76	7,92	27,65	-0,03	-0,11
19,76	7,92	27,34	-0,34	-1,23
24,08	3,91	28,31	+0,32	+1,14
24,08	3,91	28,05	+0,06	+0,21
24,08	3,91	27,83	-0,16	-0,57

3. táblázat

Hamuolatok káliumtartalmának mérése amperometriás és gravimetriás módszerrel

Vizsgált minta	Amperometriás módszerrel	Gravimetriás módszerrel	rel. elt. %
	mg K <sup>+</sup> /100 mg hamu		
Tej .....	18,90	18,45	+2,44
Tej .....	19,59	19,71	-0,61
Tej .....	20,50	20,15	+1,74
Takarmány .....	18,40	18,45	-0,27
Takarmány .....	16,81	17,12	-1,81
Takarmány .....	21,32	21,13	+0,90
Sóska .....	26,96	26,60	+1,35
Sóska .....	24,32	24,35	-0,12
Sóska .....	23,25	23,02	+1,00
Saláta .....	21,27	21,09	+0,85
Saláta .....	24,25	24,49	-0,98
Saláta .....	23,15	23,52	-1,57
Búza .....	21,83	21,42	+1,91
Búza .....	24,67	24,59	+0,33
Búzaliszt .....	23,90	23,42	+2,05
Búzaliszt .....	24,67	24,15	+2,15

## IRODALOM

- (1) Wittig, G., Kucher, G., Rückert A. és Raff, P.: *Ann.*, 563, 110, 1949; 563, 126, 1949.
- (2) Rüdorff, W. és Zannier, H.: *Z. Anal. Chem.* 140, 1, 1953.
- (3) Rüdorff, W. és Zannier, H.: *Z. Anal. Chem.* 140, 241, 1953.
- (4) Hahn, F. L.: *Z. Anal. Chem.*, 145, 92, 1955.
- (5) Erdey, L., Búzás, I. és Vigh, K.: *Talanta* 7, 377, 1958.
- (6) Karmann, K. J., Blade, F. és Gedda, P. O.: *Mikrochim. Acta*, 775, 1959.
- (7) Geske, D. H.: *J. Phys. Chem.* 63, 1062, 1959.
- (8) Turner, W. R. és Elving, P. J.: *Anal. Chem.* 37, 207, 1965.
- (9) Siska E. és Pungor, E.: *Z. Anal. Chem.*, 7, 257, 1972.
- (10) Smith, D. L., Jamieson, D. R. és Elving, P. J.: *Anal. Chem.* 32, 1253, 1960.
- (11) Smith, E., Worrel, L. F. és Sinshejmer, J. E.: *Anal. Chem.*, 35, 58, 1965.
- (12) Siska, E. és Pungor, E.: *Z. Anal. Chem.* 12, 257, 1972. *Magy. Kém. Folyóirat*, 78, 1972.
- (13) Pungor, E. és Szepesváry, É.: *Anal. Chem. Acta*, 43, 289, 1968. *Magy. Kém. Folyóirat*, 75, 195, 1969.
- (14) Pungor, E., Szepesváry, É. és Havas, J.: *Analytical Letters* 1, 213, 1968.
- (15) Wittig, G., Raff, P. és Brotz, W.: *Z. Anal. Chem.* 133, 241, 1951.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ В РАСТВОРАХ ЗОЛЫ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Е. Шишка*

Автор знакомит применение амперометрического метода определения калия разработанного Шишкой и Пунгор-ом для определения содержания калия в растворах золы. В качестве измерительного раствора автор применял раствор — тетрафенил-борат — натрия, для сигнализации конечной стадии титрования применял электрографитный индикатор основы силиконовой резины. Рассеив измерений проведенных в размерах 0,01 м находился ниже 1-го относительного %.

## BESTIMMUNG DES KALIGEHALTES VON ASCHENLÖSUNGEN MIT EINER AMPEROMETRISCHEN METHODE

*E. Siska*

Der Verfasser bespricht die Anwendung einer von Siska und Pungor zur Bestimmung des Kaligehaltes von Aschenlösungen ausgearbeiteten amperometrischen Methode. Als Messlösung dient eine Natrium-Tetraphenyl — Borat Lösung zur Kennzeichnung des Endpunktes der Titration aber eine Indikatoren-Elektrode aus Graphit auf Silicongummi Basis. Die Streuung der im Ausmass von 0,01 m durchgeführten Messungen ist geringer als 1 relatives %.

## DETERMINATION OF THE POTASSIUM CONTENT OF ASH SOLUTIONS BY AN AMPEROMETRIC METHOD

*E. Siska*

The amperometric method of potassium determination developed by Siska and Pungor was adapted to the determination of potassium in ash solutions. A solution of sodium tetraphenyl borate serves as titrant whereas a silicone-gum base graphite indicator electrode is used as end point indicator of the titration. The scattering of titrations carried out on a 0.01 M scale was less than 1.0 relative per cent.

## LE DOSAGE DE LA TENEUR EN POTASSIUM DES SOLUTIONS DE CENDRE PAR UNE MÉTHODE AMPÉROMÉTRIQUE

*E. Siska*

L'auteur présente l'adaptation de la méthode ampérométrique du dosage de potassium élaborée par Siska et Pungor au dosage de la teneur en potassium des solutions de cendre. La titration s'effectue à l'aide d'une solution de borate tétraphénylique de sodium, le point final est indiqué à l'aide d'une électrode indicatrice de graphite à base de gomme silicone. La déviation standard des dosages effectués à l'échelle de 0,01 m est moins que 1 p.c. relatif.