

Ion szelektív elektródok alkalmazása az élelmiszer-analitikában

I. Gran-transzformáció

NGUYEN HUNG* – SISKÁ ELEMÉR* – MOLNÁR PÁL**

* Veszprém megyei Állategészségügyi és Élelmiszer Ellenőrző Állomás, Veszprém

** Állategészségügyi és Élelmiszervizsgáló Szolgálat, Élelmiszervizsgáló Intézet, Budapest

Érkezett: 1988. augusztus 25.

Az élelmiszer-ellenőrzésben egyre nagyobb hangsúlyt kell fektetni a rendszeres minőségvizsgálatra. Ennek következtében igencsak megnő a mérések és a kiértékelésre váró adatok száma, elkerülhetetlen, hogy a rutin laboratóriumokban is tért hódítsanak a számítógépek és a számítógéppel segített mérésiértékelés.

Ugyanakkor az sem elhanyagolható szempont, hogy a meghatározandó összetevőt vagy szennyező anyagot a lehető legegyszerűbben, legolcsóbban lehessen mérni, figyelembe véve a műszerek, a felhasználandó vegyszerek árát, a minta-előkészítés bonyolultságát és a szükséges munka mennyiségét.

Közleménysorozatunkban arról számolunk be, hogy véleményünk szerint milyen gyors módszerrel határozható meg folyadékok, vagy oldatba vihető minták (pl. gyümölcslevek, szörpök, borok, ásványvizek, tej) fluorid, klorid, jodid és cianid koncentrációja.

Az általunk is vizsgált potenciometriás mérőrendszereket sokan alkalmazták már egyszeres standardaddícióval (1, 2, 3, 4, 5). Publikáltak eredményeket kétszeres standardaddícióról (1, 5, 6) és többszörös standardaddícióról (7, 8, 9, 10).

A méréseket Radelkis gyártmányú műszerrel és ionszelektív elektródokkal végeztük, a titrálások kiértékelése pedig Commodore 64 személyi számítógépre programozott Gran-transzformációval (11) történt.

A vizsgálatok során bebizonyosodott, hogy a módszer egyszerűsége, jól reprodukálhatósága miatt kitűnően alkalmazható az élelmiszerminősítő laboratóriumokban.

1. Gran transzformáció alkalmazása a potenciometrikus titrálás végpontjának kiértékelésében

Az eljárás lényege egy olyan potenciometriás standardaddíciós módszer, amely szerint a mintaoldat koncentrációját grafikusán határozzák meg. Az értékelés alapja a standardaddíciós módszer esetén a számításokhoz használt egyenlet linearizációja, melyet Gran írt le 1952-ben (11).

A Gran-eljárást egy erős sav erős lúggal való titrálása során mutatjuk be.

V_0 cm³ térfogatú C_A koncentrációjú erős savat C_B koncentrációjú erős lúggal titráljuk. V cm³ térfogatú lúg addíciója után az oldat hidrogén-ion koncentrációja így alakul:

$$C_{H^+} = C_A \frac{V_0}{V_0 + V} - C_B \frac{V}{V_0 + V} \quad (1)$$

Az ekvivalencia pontban, ha V_e -vel jelöljük az ekvivalens mennyiségű lúg térfogatát,

$$C_A V_0 = C_B V_e \quad (2)$$

Behelyettesítve az (1) egyenletbe:

$$C_{H^+} = C_B \frac{V_e - V}{V_0 + V} \quad (3)$$

A pH definíciója szerint:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg (f_{H^+} \cdot C_{H^+}) \quad (4)$$

ahol a_{H^+} – a hidrogén-ion aktivitása;

f_{H^+} – a hidrogén-ion aktivitási koeficiense;

C_{H^+} – a hidrogén-ion koncentrációja

vagy másként:

$$10^{-pH} = a_{H^+} = f_{H^+} \cdot C_{H^+} \quad (5)$$

A (3) és (5) egyenlet alapján:

$$10^{-pH} = f_{H^+} \frac{C_B}{V_0 + V} (V_e - V) \quad (6)$$

vagy

$$(V_0 + V) \cdot 10^{-pH} = f_{H^+} \cdot C_B (V_e - V) \quad (7)$$

általánosítva

$$(V_0 + V) \cdot 10^{k_1 - pH} = k_2 (V_e - V) \quad (8)$$

ahol k_1 és k_2 konstansok

Az ekvivalenciapont után ($V > V_e$)

$$C_{OH^-} = C_B \frac{V}{V_0 + V} - C_A \frac{V_0}{V_0 + V} \quad (9)$$

Az egyenlet a (2) szerint átrendezve:

$$C_{OH^-} = \frac{C_B}{V_0 + V} (V - V_e) \quad (10)$$

A víz ionszorzata:

$$C_{H^+} = \frac{k_V}{C_{OH^-}} \quad (11)$$

A (10) és (11) egyenlet az (5) egyenletbe behelyettesítve és átrendezve:

$$(V_0 + V) 10^{pH} = \frac{C_B}{f_{H^+} \cdot k_V} (V - V_e) \quad (12)$$

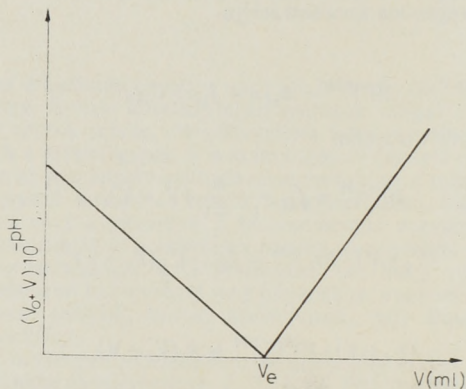
általánosítva

$$(V_0 + V) \cdot 10^{(pH - k_3)} = k_4 (V - V_e) \quad (13)$$

ahol k_3 és k_4 konstansok.

Ha a koordináta-rendszerben a 8. és a (13) egyenletek bal oldalát a V térfogat függvényében ábrázoljuk, megkapjuk az 1. ábrán látható lineáris titrálási görbét.

A fenti gondolatmenet alapján linearizálhatók a csapadék és komplexképzésen alapuló, valamint a redoxi titrálások görbéi is. A Gran-rendszer előnye, hogy a különben nehezen kiértékelhető titrálások végpontja is jól meghatározhatóvá válik (NH_4^+ , hidrokinon stb. titrálásakor). Ha a követett ion a titrált oldat komponense (H^+), akkor a módszer csak erős savakra ad megfelelő lineáris szakaszt a végpont kiértékeléséhez, míg a titrálo oldat ionját (OH^-) követve, a túltitrálási tartományban gyenge savak titrálásakor is mindig kiértékelhető az egyenes szakasz.



1. ábra

2. Gran-transzformáció alkalmazása a többszörös standardaddíciós titrálás kiértékelésekor

A standardaddíciós titrálás során ismeretlen mintaoldat mérendő ion – koncentrációjának meghatározására az ismert térfogatú mintához a mérendő ion ismert térfogatú és koncentrációjú standard oldatát adjuk és a mintaoldatba merülő elektródpar által mért feszültséggel megváltozásából következtethetünk a mintaoldat koncentrációjára. A módszer pontossága többszörös standard-adagolással növelhető.

Adott a vizsgálandó ion C_x koncentrációjú V_0 térfogatú mintaoldata. A mérendő rendszerben az elektródpotenciál így alakul:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \cdot \ln fC_x \quad (14)$$

ahol:

- E_0 – az elektród normál potenciálja
- R – a gázállandó
- T – abszolút hőmérséklet
- z_i – a mérendő ion töltése
- F – Faraday-féle szám
- f – aktivitási koefficiens

Az egyenletet 10 alapú lg-ra átírva:

$$E = E_0 + \frac{2,303 RT}{z_i F} \lg f C_x \quad (15)$$

A következő jelölést vezetjük be:

$$S = \frac{2,303 RT}{z_i F} \text{ (ún. Nernst-faktor)} \quad (16)$$

S értéke 25 °C-on, egyértékű ionok esetén ($z_i=1$) 59,16 mV, két vegyértékű ionok esetében pedig ($z_i=2$) 28,96 mV. A Nernst-faktor értéke a hőmérséklet függvénye.

A Nernst-faktort a (14) egyenletbe behelyettesítve.

$$E = E_0 + S \lg f C_x = E_0 + S \lg f + S \lg C_x = E'_0 + S \lg C_x$$

$$E'_0 = E_0 + S \lg f \quad (17)$$

Ha $V \text{ cm}^3$ térfogatú, C_0 koncentrációjú standardoldatot adunk a mérendő oldathoz, a cella potenciálja a következők szerint változik:

$$E = E'_0 + S \lg \frac{C_X V_0 + C_0 V}{V_0 + V} \quad (18)$$

Mindkét oldalt S-sel elosztva:

$$\frac{E}{S} = \frac{E'_0}{S} + \lg \frac{C_X V_0 + C_0 V}{V_0 + V} \quad (19)$$

Az egyenletet 10 alapú hatványra emelve

$$10^{E/S} = 10^{E'_0/S} \cdot \frac{C_X V_0 + C_0 V}{V_0 + V} \quad (20)$$

Az egyenletet átrendezve:

$$(V_0 + V) 10^{E/S} = 10^{E'_0/S} \cdot (C_X V_0 + C_0 V) \quad (21)$$

$$(V_0 + V) 10^{E/S} = 10^{E'_0/S} \cdot C_X V_0 + 10^{E/S} \cdot C_0 V \quad (22)$$

Ha $C_X = 0$ (mintavak oldat), a (22) egyenlet így alakul:

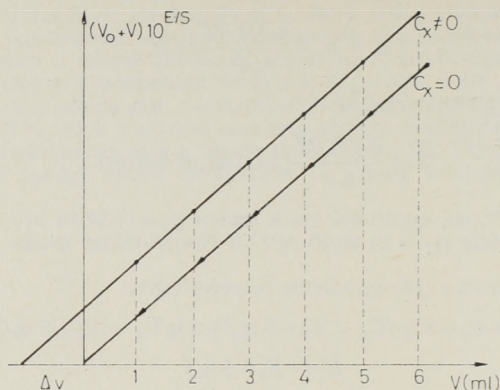
$$(V_0 + V) 10^{E/S} = 10^{E'_0/S} \cdot C_0 V. \quad (23)$$

A (22) és (23) egyenletek bal oldalát a V függvényében ábrázolva a következő 2. ábrát kapjuk.

A két egyenletet egyenesként lehet ábrázolni, csak a $10^{E'_0/S} C_X V_0$ értékben térnek el egymástól. A két egyenes vízszintes tengely metszetének különbségéből (ΔV) az ismeretlen koncentráció az alábbi összefüggés szerint számítható:

$$C_x = \frac{C_0 \Delta V}{V_0}$$

A módszer gyakorlati alkalmazásáról, a mérési eredmények értékeléséről és a felhasznált számítógépes programokról a sorozat következő részeiben számolunk be.



2. ábra

IRODALOM

- (1) Horvai, G. and Pungor, E.; *Anal. Chim. Acta* **113** (1980), 287.
- (2) Horvai, G. and Pungor, E.; *Anal. Chem.* **55** (1983), 1988.
- (3) Ilcheva, L. et al.; *Analyst* (London) **110** (1984), 359.
- (4) Meier, P. C.; *Anal. Chem.* **57** (1985), 373.
- (5) Rice, T. D.; *Anal. Chim. Acta* **151** (1983), 383.
- (6) Horikazu, H., and Satoshi, O.; *Analyst* **109** (1984), 1317.
- (7) Horvai, G. and Pungor, E.; *Anal. Chim. Acta* **113** (1980), 295.
- (8) Ebel, S. and Becht, U.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **320** (1985), 117.
- (9) Phillips, K. A. and Rix, C. J.; *Anal. Chem.* **53** (1981), 2141.
- (10) Eftathiou, C. E.; *Anal. Chim. Acta* **154** (1983), 41.
- (11) Gran, G.; *Analyst* **77** (1952), 661.
- (12) Nguyen, H., Siska, E. and Molnár, P.; *Analyst* (megjelenés alatt).

ION SZELEKTÍV ELEKTÓDOK ALKALMAZÁSA AZ ÉLELMISZER-ANALITIKÁBAN I. GRAN-TRANSZFORMÁCIÓ

Nguyen Hung – Siska Elemér – Adányiné Kisbocskói Nóra – Molnár Pál

Az elmúlt években a Gran-transzformációval végzett potenciometrikus módszer terjedt el, melynek matematikai alapjait mutatják be. A grafikus módszer lényege abban áll, hogy a potenciometrikus titrálás végpontjának meghatározására szolgáló titrálási görbe linearizálható.

USE OF ION SELECTIVE ELECTRODES IN FOOD ANALYTICS. I. GRAN TRANSFORMATION

Nguyen, H., Siska, E., Adányiné, K. N., Molnár, P.

In the last years spreaded the potentiometric method which was made with Gran-transformation. The authors present the mathematical basis of this method. The principle of the graphic method is that the titrimetric curve is possible to do linear.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
В АНАЛИТИКЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ
I. ГРАН-ТРАНСФОРМАЦИЯ

Х. Нгуен, Э. Шишка, Аданинэ К. Н., П. Молнар

В статье авторы знакомят с математическими основами распространившегося в прошедшие году потенциометрического метода, выполняемого с помощью Гран-трансформации. Сущность графического метода состоит в том, что имеется возможность сделать линейной кривую, служащую для определения конечной точки потенциометрического титрования.

ANWENDUNG DER ION-SELEKTIVEN ELEKTRODEN IN DER
LEBENSMITTEL ANALYTIK I. DIE GRANSCH-TRANSFORMATION

Nguyen Hung, E. Siska, Adányiné, K. N., P. Molnár

In den letzten Jahren fand die mit der Gran-Transformation durchgeführte potentiometrische Methode immer breitere Anwendung, deren mathematische Grundlagen dargestellt werden. Das Wesen der graphischen Methode besteht darin, daß die Titrationskurve zur Bestimmung des Endpunktes der potentiometrischen Titration linearisiert werden kann.

BERSET, C. – MARTY, C.: **Béta-karotin alkalmazása az extrudálás folyamán. Az extrudált termékek színének vizsgálata tárolási kísérlettel.** (*Utilisation du beta-carotene en cuisson-extrusion. Controle de la couleur des extrudats au cours stockage*)

Industries Alimentaires et Agricoles 103 (1986) 6, 527–531.

Néhány év óta erőteljesen növekszik azoknak a termékeknek a száma (édes és sós snack készítmények, különféle extrudált cereáliák különböző ízesítéssel), amelyeket extrudálással állítanak elő. A készítmények színezésére – a kekszgyártásban már eredményesen bevezetett – karotinoid színezőanyagokat használnák fel. A kereskedelmi forgalomban a legelfogadottabb a Hoffman Laroche cég vízben oldódó, all-transz formájú szintetikus beta-karotin készítménye.

A felületi szám mérése a CIELAB rendszeren alapuló DU COLOR NEOTEC tristimulusos mérőműszerrel történt, míg az összes karotinoid tartalmat szerves oldószeres extrakció, majd rétegekromatográfiás tisztítási művelet után nagynyomású folyadék-kromatográfiás elválasztás alapján határozták meg. Az alkalmazott HPLC eljárás főbb paraméterei: oszlop: lichrosorb Si 60 Merck, 12,5 cm, nyomás: 32 bar, teljesítmény: 1 ml/perc, 22 °C, oldószer: hexanetiléter 95:5 V/V, detektálás: 430 nm-en.

A szerzők megállapították, hogy a karotinoid színezőanyag önmagában történő alkalmazása esetén – a tárolás során lejátszódó oxidatív folyamatok miatt – a termék egy hónap után teljesen elszíntelenedett, míg beta-karotin melletti BHT adagolással a termék színét közel egy évig megtartotta.

Harkayné V. M. (Budapest)