

# IONSZELEKTÍV ELEKTÓDOK ALKALMAZÁSA AZ ÉLELMISZER-ANALITIKÁBAN III. FLUORID-ION MEGHATÁROZÁSA

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

- \* Veszprém megyei Állategészségügyi és Élelmiszer Ellenőrző Állomás, Veszprém
- \*\* Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest
- \*\*\* Állategészségügyi és Élelmiszervizsgáló Szolgálat, Élelmiszervizsgáló Intézet, Budapest

*Érkezett: 1988. augusztus 25.*

A potenciometriás mérőmódszerek az analitikai és kémiai laboratóriumokban széles körben alkalmazottá váltak, mivel a potenciometriás mérések viszonylag egyszerűek, a mérőeszközök olcsón beszerezhetők. A potenciometria további elterjedését segítette az ionszelektív elektródok kifejlesztése, melyek segítségével egyre több feladat megoldása vált lehetővé. Pungor és munkatársai ionszelektív elektródokra vonatkozó kutatásai, és az általuk kifejlesztett elektródok eredményeként magyar viszonylatban is hozzáférhetővé váltak az ionszelektív elektródok, s ennek eredményeképpen széles körű alkalmazásuk is megkezdődött (1, 2, 3, 4).

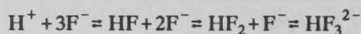
A közleménysorozat előző két részében beszámoltunk a potenciometriás mérések kiértékelésére általunk módosított Gran módszerről (5), amelynél az algebrai számítást alkalmaztuk a grafikus értékelés helyett, valamint a Commodore-64 számítógépre kidolgozott adatértékelő programról (6).

A közleménysorozat harmadik részében a fluorid-ion meghatározásával kapcsolatos módszertani munkánkról, valamint modelloldatokban és egyes folyékony élelmiszerekben kapott mérési eredményekről adunk ismertetést.

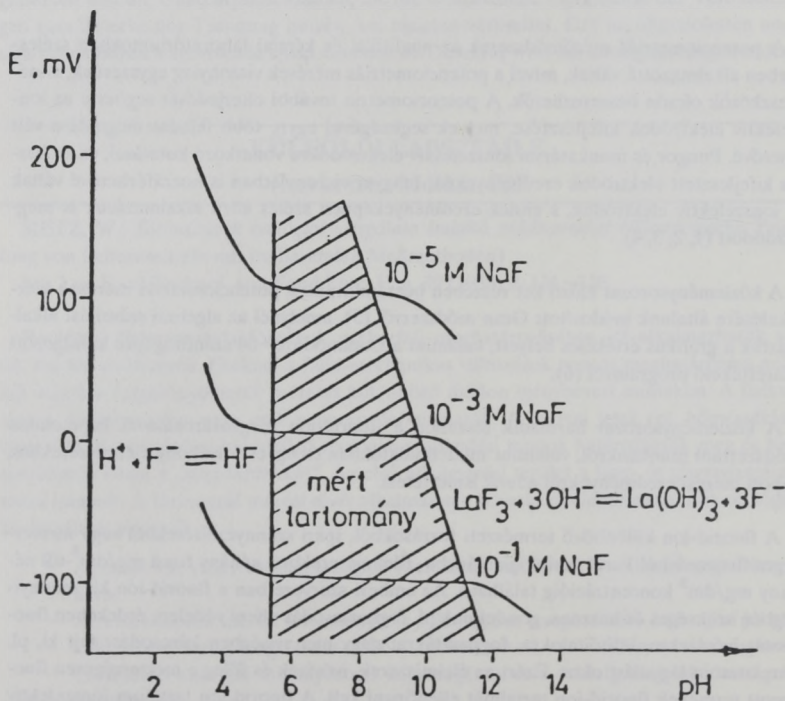
A fluorid-ion különböző természeti forrásokból, ipari szennyeződésekkel vagy mesterséges fluorozásból kerül a biológiai láncba. Élelmiszerekben néhány tized  $\text{mg}/\text{dm}^3$ -tól néhány  $\text{mg}/\text{dm}^3$  koncentrációig található. Az emberi szervezetben a fluorid-ion kis mennyiségben szükséges és hasznos, gondoljunk pl. fogszuvasodás elleni védelem érdekében fluorozott ivóvizekre, üdítőitalokra, fogpasztákra; nagy mennyiségben károsodást fejt ki, pl. keresztcsont lágyulást okoz. Ezért az élelmiszerek, ivóvizek és főleg a mesterségesen fluorozott termékek fluorid-ion tartalmát ellenőrizni kell. A fluorid-ion tartalom ionszelektív elektróddal történő potenciometriás meghatározásával a hatvanas években kezdtek el foglalkozni (7). Az elektród érzékelői a vízben rosszul oldódó fluoridokból ( $\text{LaF}_3$ ,  $\text{ThF}_4$  stb.) szilikongumi vázba építve vagy az elektród érzékelőjének összetevőjéhez ezüstszulfidot (vezetőanyagként) hozzáadva készíthetők (8). Ezeket a fluorid-ion szelektív elektródokat  $10^{-1}$ – $10^{-6}$   $\text{mól}/\text{dm}^3$  koncentráció tartományban használták a fluorid-ion aktivitásának mérésére. Camman K. és Rechnitz G. (9, 10) szerint az  $\text{Eu}^{2+}$ -iont is tartalmazó elektród sokkal szelektívebb, és alkalmas  $10^{-7}$   $\text{mól}/\text{dm}^3$  koncentrációjú fluorid meghatározására is.

A fluorid-ion a mintákban szabad fluorid és komplexek formájában van jelen. A szeretlen ionokkal alkotott komplexei ( $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{AlF}_2$ ,  $\text{FeF}_2^+$ ,  $\text{SiF}_6$ ,  $\text{Po}_4\text{F}_2^-$  stb.) viszonylag stabilak (11). Ezekben a komplexekben kötött fluorid-iont az elektród általában nem, vagy csak részben jelzi. Ezért a fluorid meghatározás során fel kell bontani a komplexkötést és maszkírozni a fluorid-ion komplexképzőit (9, 12).

A hidrogén-ion fluorid-ionnal a



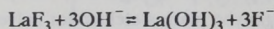
egyenlet szerint nem disszociálóg vegyületet képez, amelyet az elektród nem mutat ki. Ezáltal a szabad fluorid-ionok aktivitása csökkenő pH értékkel csökken. Az elektródpotenciál ennek eredményeként pozitívabb, ahogy az 1. ábra mutatja.



1. ábra: Fluorid elektród elektród-potenciáljának pH függése



Nagy pH érték esetén más oldalról jelentkezik a probléma, az elektródfelületen  $\text{La}(\text{OH})_3$  réteg képződhet a



egyensúly szerint. A lantán-hidroxid oldhatósága közel egyezik a lantán-fluorid oldhatóságával, így bizonyos mennyiségű fluorid-ion szabaddá válik. Ez a fluorid-tartalom felelős azért, hogy az elektród-potenciál növekvő pH érték esetén egyre negatívabb lesz.

Az 1. ábra alapján megállapítható, hogy fluorid szelektív elektróddal 5–9 pH-jú oldatban kell a meghatározást végezni,  $10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>-nél kisebb koncentrációjú oldatokban az oldat pH-ját 5–5,5 között kell tartani (12, 13).

Számos szerző vizsgálta a fluorid mérést befolyásoló paramétereket és igyekezett optimális közeget kifejleszteni az összes fluorid meghatározására. Különböző összetételű közegekre a fluorid koncentráció mérése során a fluorid-ion koncentrációt befolyásoló ionok és egyéb anyagok jelenléte, kinetikus hatások, az ionerősséget befolyásoló ionok, a szemcsés vagy kolloid anyagok jelenléte, illetve ezek együttes hatása miatt van szükség (14, 15, 16). Ezért egy vagy néhány adott összetételű oldat nem elegendő a különböző eredetű minták fluorid tartalmának méréséhez.

Frant M. és Ross J. (17) az összes fluorid méréséhez teljes ionerősség beállító puffer (TISAB) használatát ajánlotta. Ez az oldat 58 g/dm<sup>3</sup> nátrium-kloridot, 35 g/dm<sup>3</sup> nátrium-citrátot tartalmaz, melynek pH-ját acetát pufferrel 5-re állították. A természetes és ipari vizek elemzésekor ezen TISAB oldatokat 1:1 arányban elegyítették a mintákkal. 0,1 mg/dm<sup>3</sup> fölötti fluoridot tartalmazó mintáknál jó egyezést találtak a fluorid szelektív elektróddal történő és a spektrometriás mérés eredményei között.

Petterson S. és munkatársai (18) etilén-diamino-tetra-ecetsavat és nátriumnitrátot tartalmazó foszfát puffert javasoltak természetes vizek fluorid tartalmának meghatározásához. 0,1 – 0,2 mg/dm<sup>3</sup> fluorid koncentrációig a kalcium 500 mg/dm<sup>3</sup>-ig, a vas 2,5 mg/dm<sup>3</sup>-ig nem zavarja a meghatározást.

A különböző TISAB oldatokban végzett vizsgálatok (19, 20, 21) bebizonyították, hogy minden TISAB oldatnak vannak előnyei és hátrányai, és felhívták a figyelmet a mátrix összetételétől függő optimális TISAB oldat kiválasztására.

### *Anyagok és eszközök*

- pH-mV mérő - Radelkis, OP205/1, OP208/1
- mágneses keverő - Radelkis, OP912/3
- ionszelektív elektródok - Radelkis OP - F 0711P típ.
- kalomel elektród - Radelkis OP - 0830P típ.
- kettős sóhidas ezüst-ezüstklorid - 0,1 mol/dm<sup>3</sup>
- kálium-klorid elektród - Radelkis OP - 0820 típ. külső oldat 0,1 mol/dm<sup>3</sup> kálium-nitrát

- higany-higanyszulfát elektród, saját készítésű:  
50 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárba 20 cm<sup>3</sup> analitikai tisztaságú fémhiganyt öntünk. E fölé kb. 2 mm vastagságban analitikai tisztaságú higany-szulfátot rétegezzük, melyre 20 cm<sup>3</sup> 10<sup>-1</sup> mól/dm<sup>3</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatot öntünk. A higanyba platina elektródot helyezünk.

### Módszer és eredmények

A vakolat, illetve vizsgálandó oldat meghatározott mennyiségét ( $V_x$ ) (50–90 cm<sup>3</sup>), amelyek a pH, az ionerősség és a zavaró ionok maszkírozásához szükséges oldatot (TISAB) is tartalmaznak, főzőpohárba mérjük, belehelyezzük a pH mérővel összekötött indikátor és referenciaelektrodát, és a  $C_{st}$  koncentrációjú, TISAB-ot is tartalmazó titrálószer  $V$  cm<sup>3</sup>-enként adagoljuk a vak, illetve vizsgálandó oldathoz állandó fordulatszámú keverés mellett. Az összetartozó titrálószer térfogat és az állandósult potenciál értékeket feljegyezzük. Célszerű  $V_x$ ,  $C_{st}$  és  $V_{st}$  értéket úgy megválasztani, hogy az 5–10 részletben hozzáadott titrálószer mintegy 50–100 mV elektródpotenciál változást hozzon létre.

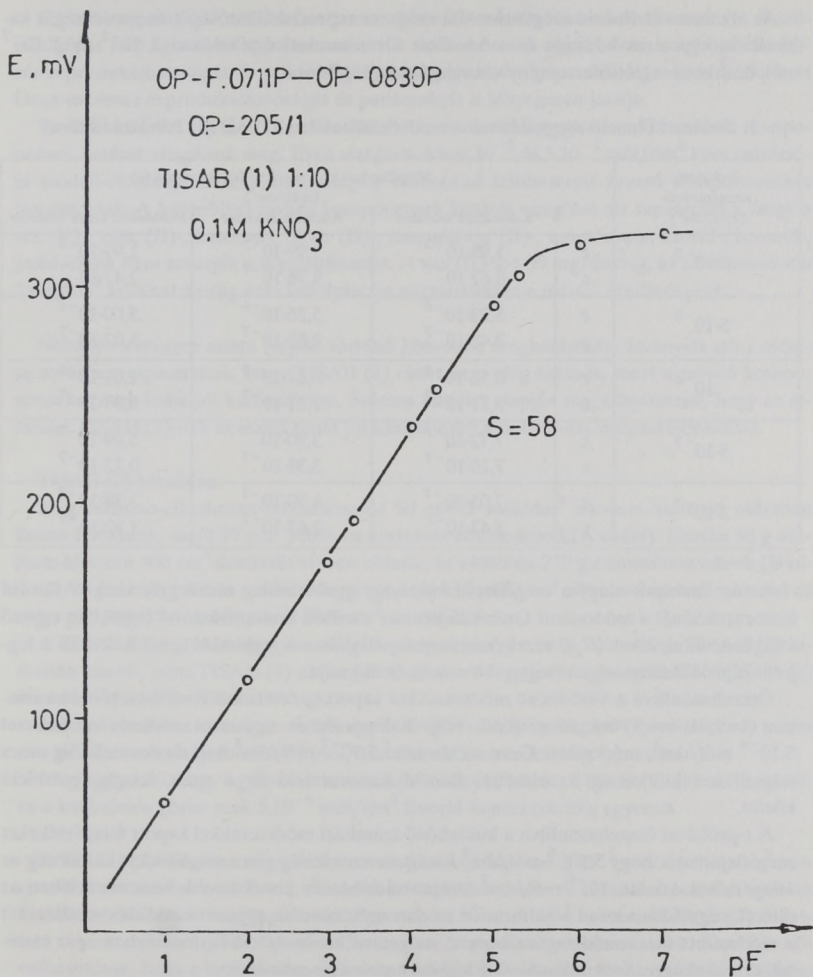
A fluorid-ion, illetve komplexeinek az elektród felületén való abszorpciója befolyásolja az elektródpotenciált, ezért az elektród mérés előtti előkészítésére nagy gondot kell fordítani. A fluorid méréshez használt Radelkis gyártmányú ionszelektív elektródok mérés előtti előkészítéséhez az alábbi módszerek alkalmaztak:

- Az első felhasználás előtt az elektród érzékelőjét legalább 6 óra hosszan 10<sup>-3</sup> mól/dm<sup>3</sup> töménységű nátrium-fluorid oldatban áztattuk.
- Az elektród felületét finom szűrőpapírral políroztuk.
- Minden használat előtt az elektródot 5–10 percre 10<sup>-5</sup> mól/dm<sup>3</sup> koncentrációjú nátrium-fluorid oldatban merítettük, mely 1:10 arányban a méréshez használt TISAB oldatot is tartalmazta.
- A mérendő oldathoz és a titrálószerhez is megadott arányban metilalkoholt adagoltunk. A legmegfelelőbb metilalkohol-mintaoldat térfogat aránya 1:30 – 1:10 volt.

A TISAB kutatásokkal kapcsolatos eredmények figyelembevételével módosított összetételű TISAB (1) oldatot állítottunk össze:

32 g Selecton C-t (diamino-ciklohexan-tetraecetsav) mintegy 50 cm<sup>3</sup> 5 mól/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid oldatban oldunk, hozzáadunk 57 cm<sup>3</sup> 100%-os ecetsavat (A oldat). 58 g nátrium-kloridot 500 cm<sup>3</sup> desztillált vízben oldunk (B oldat). Ezt követően a két oldatot (A és B) hűtés mellett elegyítjük, majd 5 mól/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid oldattal az oldat pH-ját 5–5,5-re állítjuk és 1000 cm<sup>3</sup> végtérfogatra töltjük fel.

1:10 arányú TISAB (1) – minta oldatban felvettük a fluorid-ion kalibrációs görbéjét (2. ábra), melyből megállapítható, hogy a Nernst-összefüggés 5.10<sup>-6</sup> mól/dm<sup>3</sup> határkoncentrációig érvényes.



2. ábra: Fluorid-ion kalibrációs görbéje TISAB (1) oldatban

Az általunk meghatározott optimális minta: TISAB (1) arány 1:4, illetve 1:10 volt. Modell-oldatokban a fluorid meghatározásokat - indikátor elektródként OP-F-0711P, referencia-elektrodként OP-0830P kalomel Radelkis gyártmányú elektródokat, valamint 1:3:30 metilalkohol: TISAB (1): minta arányokat alkalmazva - végeztük.



Az alkalmazott fluorid meghatározási módszer reprodukálhatóságát és pontosságát kalibrációs, egyszeres addíciós és módosított Gran-szerinti értékeléssel  $2 \cdot 10^{-5}$  és  $2 \cdot 10^{-7}$   $\text{mól/dm}^3$  koncentrációtartományban vizsgáltuk (1. táblázat).

1. táblázat: Fluorid meghatározása modelldatokban TISAB (1) felhasználásával

Beállított koncentráció ( $\text{mól/dm}^3$ )	Megállapított koncentráció (c) és szórása (s) ( $\text{mól/dm}^3$ )			
		Kalibrációs módszer	Addíciós módszer	Módosított Gran módszer
$2 \cdot 10^{-5}$	c	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-5}$
	s	$8,67 \cdot 10^{-7}$	$9,76 \cdot 10^{-7}$	$2,47 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-6}$	c	$5,23 \cdot 10^{-6}$	$5,26 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$
	s	$3,48 \cdot 10^{-7}$	$3,83 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^{-7}$
$10^{-6}$	c	$0,56 \cdot 10^{-6}$	$0,84 \cdot 10^{-6}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
	s	$3,11 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$	$0,37 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-7}$	c	$7,72 \cdot 10^{-7}$	$3,90 \cdot 10^{-7}$	$5,09 \cdot 10^{-7}$
	s	$7,10 \cdot 10^{-7}$	$3,38 \cdot 10^{-7}$	$0,22 \cdot 10^{-7}$
$2 \cdot 10^{-7}$	c	$7,05 \cdot 10^{-7}$	$4,90 \cdot 10^{-7}$	$3,38 \cdot 10^{-7}$
	s	$3,42 \cdot 10^{-7}$	$2,67 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$

Az eredmények alapján megállapítható, hogy gyakorlatilag mindegyik vizsgált fluorid koncentrációnál a módosított Gran-módszer az elméleti koncentrációval legjobban egyező átlagkoncentrációkat ( $C_x$ ), ezzel összhangban általában a legkisebb  $t_e$  értékeket és a legjobb reprodukálhatóságot (legkisebb szórás érték) adja.

Összehasonlítva a különböző módszerekkel kapott  $t_e$  értékeket  $P=5\%$ -os tévedési szinten ( $t=2,31$ ;  $n=9$ ) megállapítható, hogy kalibrációs és egyszeres addíciós módszerrel  $5 \cdot 10^{-6}$   $\text{mól/dm}^3$ , módosított Gran módszerrel  $5 \cdot 10^{-7}$   $\text{mól/dm}^3$  határkoncentrációig nincs szignifikáns különbség az elméleti fluorid koncentráció és a mért átlagkoncentráció között.

A t-próbával összehasonlítva a különböző számítási módszerekkel kapott átlagértékeket megállapítható, hogy  $5 \cdot 10^{-6}$   $\text{mól/dm}^3$  határkoncentrációig nincs szignifikáns különbség az átlagértékek között.  $10^{-6}$   $\text{mól/dm}^3$  koncentrációban és ennél kisebb koncentrációban az eltérés szignifikáns mind a kalibrációs módszernél, mind az egyszeres addíciós módszernél a módosított Gran-módszerhez képest, mely ezen koncentráció-tartományban is az elméleti értékkel egyezőnek tekinthető átlagkoncentrációt eredményez.

Az F-próba igazolja, hogy a módosított Gran-módszer reprodukálhatósága  $P=5\%$ -os tévedési szinten ( $n_1=9$ ;  $n_2=9$ ;  $F_{5\%}=3,44$ ) a kalibrációs és egyszeres addíciós értékelési módszer reprodukálhatóságától szignifikánsan eltér, és reprodukálhatósága jobb. A koncentráció csökkenésével az F értékek növekednek, mely igazolja, hogy a reprodukálhatóságuk eltérése annál nagyobb, minél kisebb koncentráció-tartományban történik a mérés. A módosított Gran-módszer jobb reprodukálhatóságának és pontosságának oka, hogy az ismeretlen koncentráció kiszámítása nem az oldatban mért elektródpotenciálból, hanem az addíciós sorozat mért potenciálértékeinek linearizálásából extrapoláció útján történik.

A határkoncentráció csökkenése is extrapolációs mérőmódszer következménye. A számítógépes feldolgozás az egyszeres addíciós módszert csak egyszerűsíti, a kalibrációs mérés reprodukálhatóságát és pontosságát javítja. A számítógépes feldolgozás a módosított Gran-módszer reprodukálhatóságát és pontosságát is lényegesen javítja.

További kísérleti munkánk során a fluorid koncentráció meghatározását zavaró komponensek hatását vizsgáltuk meg. Ezen vizsgálatokhoz  $10^{-5}$  és  $5 \cdot 10^{-5}$  mól/dm<sup>3</sup> koncentrációjú modell-oldatokat használtunk, melyek különböző feltételezett zavaró komponenseket tartalmaztak. A különböző zavaró komponensek hatását vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a réz (II)-, cink (II)-, kalcium-, ólom (II)-, magnézium (II)-, ammónium, klorid-, bromid-, jodid-ionok nem zavarják a meghatározást. A vas (II)-ion 35 mg/dm<sup>3</sup>-ig, az alumínium-ion 2 mg/dm<sup>3</sup> koncentrációig nem befolyásolja szignifikánsan a mérési eredményeket.

Néhány élelmiszer minta (tejből történő közvetlen meghatározás, ásványvíz stb.) mérése során azt tapasztaltuk, hogy TISAB (1) oldat nem elég hatásos, mert a zavaró komponensek nem tudja jól kiküszöbölni. Számos kísérlet alapján megállapítottuk, hogy az általunk TISAB (2)-nek nevezett oldat jól használható a fluorid-ion meghatározásánál.

#### TISAB (2) készítése:

32 g diamino-ciklohexan-tetraecetsavat 50 cm<sup>3</sup> 5 mól/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid oldatban lassan feloldunk, majd 57 cm<sup>3</sup> 100%-os ecetsavat adunk hozzá (A oldat). Ezután 58 g nátrium-kloridot 500 cm<sup>3</sup> desztillát vízben oldunk, az oldathoz 210 g citromsavat adunk (B oldat). A két oldatot hűtés mellett elegyítjük, majd 10 mól/dm<sup>3</sup> nátrium-hidroxid oldattal az oldat pH-ját 5–5,5-re állítjuk és 1000 cm<sup>3</sup>-re töltjük fel.

A TISAB (2) hatásait vizsgálva megállapítottuk, hogy a cella válaszideje TISAB (2) oldatban kisebb, mint TISAB (1) oldatban. A mintától függően a legmegfelelőbb TISAB (2) minta aránya 1:3 és 1:30 között van.

Másik következtetésünk az volt, hogy 1:10 TISAB (2)-minta, 1:30 metilalkohol: minta esetén a kalibrációs görbe  $5 \cdot 10^{-7}$  mól/dm<sup>3</sup> fluorid koncentrációig egyenes.

Megjegyzendő, hogy egyébként azonos körülmények között TISAB (1) oldatot használva a kalibrációs görbe csak  $5 \cdot 10^{-6}$  mól/dm<sup>3</sup> fluorid koncentrációig egyenes.

A TISAB (2) oldatban végzett fluorid meghatározásainkat  $2 \cdot 10^{-5}$  –  $10^{-7}$  mól/dm<sup>3</sup> nátrium-fluorid mérése esetén a 2. táblázatban foglaltuk össze. A 2. táblázatot összevetve az 1. táblázat adataival megállapítható, hogy azonos koncentráció esetén a TISAB (2) oldatban végzett mérések jobb reprodukálhatóságot és pontosságot biztosítanak. Ennek is következménye, hogy a kalibrációs, egyszeres addíciós és módosított Gran-módszer t és F értékeinek eltérése nem annyira számottevő. A módosított Gran-módszerrel a fluorid-ion  $10^{-7}$  mól/dm<sup>3</sup> határkoncentrációig meghatározható.

Továbbiakban a TISAB (2) oldat zavaró komponensekre gyakorolt hatását vizsgáltuk meg a TISAB (1) oldat vizsgálatokkor részletezett komponensekre. A TISAB (2) oldat maszkírozó hatása vas(II)- és alumínium-ionokra jobb, mint a TISAB (1) oldaté, mert a vizsgált körülmények mellett a TISAB (2) oldat a vas(II)-ionokat 70 mg/dm<sup>3</sup>, az alumínium-ionokat 4 mg/dm<sup>3</sup> határkoncentrációig maszkírozza. Tehát a TISAB (2) használata magas vas-, illetve alumínium-ion tartalmú minták esetén is előnyösebb.



2. táblázat: Fluorid meghatározása modelloldatokban TISAB (2) felhasználásával

Beállított koncentráció (mól/dm <sup>3</sup> )	Megállapított koncentráció (c) és szórása (s) (mól/dm <sup>3</sup> )			
		Kalibrációs módszer	Addíciós módszer	Módosított Gran módszer
2·10 <sup>-5</sup>	c	2,01·10 <sup>-5</sup>	2,00·10 <sup>-5</sup>	2,01·10 <sup>-5</sup>
	s	7,42·10 <sup>-7</sup>	9,00·10 <sup>-7</sup>	3,17·10 <sup>-7</sup>
2·10 <sup>-6</sup>	c	1,99·10 <sup>-6</sup>	1,98·10 <sup>-6</sup>	2,03·10 <sup>-6</sup>
	s	2,19·10 <sup>-8</sup>	4,49·10 <sup>-8</sup>	3,81·10 <sup>-8</sup>
5·10 <sup>-6</sup>	c	4,31·10 <sup>-7</sup>		5,02·10 <sup>-7</sup>
	s	3,30·10 <sup>-8</sup>		1,61·10 <sup>-8</sup>
10 <sup>-7</sup>	c	0,92·10 <sup>-7</sup>		0,98·10 <sup>-7</sup>
	s	4,34·10 <sup>-9</sup>		3,55·10 <sup>-9</sup>

### Élelmiszerminták előkészítése fluorid-ion meghatározásához

Tej fluorid tartalmának meghatározásakor 200 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikba 100 cm<sup>3</sup> tejmintát mérünk, hozzáadunk 10 cm<sup>3</sup> TISAB (2) oldatot, majd 2–4 órán át 60–70 °C-on tartjuk, majd hűtés után desztillált vízzel jelig töltjük a lombikot. Az oldatot 6000 ford/perc sebességgel centrifugáljuk, majd Schleicher-Schuell 589<sup>2</sup> szűrőpapíron szűrve zsírtalanítjuk az oldatot. A szűret alikvát részének fluorid-ion tartalmát a megadott módszerrel határozzuk meg.

Csapvíz, ásványvíz, sör, üdítőital és bor mérésénél, ha a minta szén-dioxidot tartalmaz, azt melegítéssel vagy keveréssel és ezt követő szűréssel távolítjuk el.

Egyéb élelmiszerek vizsgálata esetén az előkészítést roncsolással és azt követő desztillálással végezzük el a vonatkozó szabvány (22) előírásai szerint.

Néhány élelmiszerfajta fluorid-ion tartalma meghatározásának eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze. Minden mintából 9 mérést végeztünk, a mérési eredményeket kalibrációs, egyszeres addíciós és módosított Gran-módszerrel számítottuk ki. A mérési eredmények átlag és szórás értékeiből megállapítható, hogy összességében a módosított Gran-módszerrel számított eredmények a legjobban reprodukálhatók, legkevésbé jó a reprodukálhatósága az egyszeres addíciós módszernek.

A vizsgált élelmiszerek fluorid-ion tartalma mintegy 80–400 mg/dm<sup>3</sup> (5,10<sup>-6</sup> – 25,10<sup>-6</sup> mól/dm<sup>3</sup>) között változott, kivétel a Kékkúti ásványvíz, melynek fluorid tartalma mintegy 1,2–1,4 mg/dm<sup>3</sup>. Ebben a koncentrációtartományban a fluorid ionszelektív elektród kalibrációs görbéje egyenes, ezzel is összefügg a három értékelési módszerrel kapott eredmények jó egyezése, melyet a különböző értékelési módszerekkel számított adatsorok regressziós analízise is igazol.



3. táblázat: Néhány élelmiszer fluoridtartalma

Minta megnevezése	Kalibrációs módszer $\mu\text{g}/\text{dm}^3 (x_1)$	Addíciós módszer $\mu\text{g}/\text{dm}^3 (x_2)$	Módosított Gran módszer $\mu\text{g}/\text{dm}^3 (x_3)$
Gyöngy citrom	88,6 ± 1,6	82,4 ± 1,5	84,1 ± 1,0
Gyöngy narancs	91,8 ± 1,8	86,6 ± 1,2	87,9 ± 0,8
Rubin citrom	140,1 ± 2,1	134,1 ± 1,5	133,0 ± 0,7
Rubin narancs	89,7 ± 0,8	85,2 ± 1,2	87,0 ± 1,1
Rubin meggy <sub>1</sub>	128,0 ± 1,4	126,0 ± 0,7	125,0 ± 1,3
Rubin kiwi	108,0 ± 0,8	106,2 ± 1,3	105,8 ± 0,7
Rubin meggy <sub>2</sub>	99,3 ± 0,9	96,2 ± 1,1	96,5 ± 1,6
Rubin maracuja	109,3 ± 1,4	106,8 ± 0,8	106,6 ± 1,4
Canada dry			
arany gyömbér	81,3 ± 0,4	77,3 ± 0,7	76,6 ± 0,7
Canada dry tonic	94,2 ± 0,8	94,3 ± 0,6	93,8 ± 0,6
ETÜD narancs	121,3 ± 0,5	118,2 ± 0,8	118,7 ± 0,7
ETÜD meggy	130,2 ± 1,6	127,6 ± 1,1	128,0 ± 1,5
Traubisoda	110,2 ± 0,8	107,4 ± 0,8	106,8 ± 1,3
Coca Cola	158,5 ± 1,3	157,1 ± 0,8	156,2 ± 0,4
Diet Pepsi Cola	116,3 ± 1,3	115,2 ± 0,8	114,8 ± 0,8
Sztár narancs	102,1 ± 0,7	97,6 ± 1,2	98,0 ± 0,6
Narancs nektár	124,8 ± 0,8	123,2 ± 1,5	122,4 ± 1,4
Márka maracuja	142,6 ± 1,2	138,6 ± 1,4	139,7 ± 7,0
Márka meggy	155,5 ± 0,9	153,2 ± 1,2	152,2 ± 9,3
Márka narancs	222,7 ± 1,2	221,1 ± 1,4	221,8 ± 0,9
Márka szőlő	231,4 ± 1,4	229,2 ± 1,8	228,6 ± 1,3
Márka gyömbér	200,4 ± 1,6	198,6 ± 1,4	195,5 ± 0,8
Márka tonic	207,2 ± 1,9	206,8 ± 2,0	206,1 ± 0,8
Márka meggy	212,1 ± 2,2	212,4 ± 5,3	210,1 ± 1,6
Márka alma	198,4 ± 1,5	193,2 ± 2,1	192,6 ± 3,4
Kékkúti ásványvíz <sub>1</sub>	1164,0 ± 6,4	1160,0 ± 5,5	1158,6 ± 4,5
Kékkúti ásványvíz <sub>2</sub>	1378,8 ± 18,1	1372,0 ± 27,1	1373,0 ± 3,0
Vp-i csapvíz	148,2 ± 3,2	144,3 ± 2,8	143,9 ± 0,4
tej (féltartós)	91,9 ± 0,5	90,4 ± 1,2	90,6 ± 0,5
tej	87,2 ± 0,8	85,1 ± 0,7	84,0 ± 2,2
méz	412,6 ± 2,5	403,6 ± 3,6	400,8 ± 41,9
Soproni világos sör	163,0 ± 1,6	162,7 ± 1,2	162,4 ± 0,5
Soproni Ászok sör	192,6 ± 1,8	190,2 ± 1,2	188,7 ± 0,4
Holsten Pilsner	171,3 ± 1,3	170,4 ± 0,8	168,9 ± 0,6
Holsten Bier	182,2 ± 0,8	180,6 ± 1,4	179,7 ± 0,4
Balatonai világos sör	199,6 ± 1,4	198,2 ± 1,8	197,7 ± 0,6
Kinizsi világos sör	193,5 ± 1,6	190,6 ± 1,8	189,4 ± 0,7
Fehérbor (Bad. ÁG)	212,8 ± 2,2	210,0 ± 3,4	210,2 ± 1,1
Vörösbor (Bad. ÁG)	226,5 ± 3,6	228,0 ± 2,6	228,2 ± 0,6
Pezsgő (Törley)	303,8 ± 3,2	300,4 ± 2,8	299,7 ± 2,5

### 3. táblázat folytatása

Minta megnevezése	Kalibrációs módszer $\mu\text{g}/\text{dm}^3 (x_1)$	Addíciós módszer $\mu\text{g}/\text{dm}^3 (x_2)$	Módosított Gran módszer $\mu\text{g}/\text{dm}^3 (x_3)$
Fehérbor <sub>1</sub>	190,6 ± 1,3	186,5 ± 0,9	185,7 ± 0,6
Fehérbor <sub>2</sub>	186,8 ± 1,8	185,5 ± 1,2	183,5 ± 1,1
Fehérbor <sub>3</sub>	178,6 ± 1,3	176,5 ± 1,8	176,0 ± 0,5
Fehérbor <sub>4</sub>	185,3 ± 2,3	184,2 ± 2,5	182,3 ± 0,4
	$x_1 = f(x_3)$	$x_2 = f(x_3)$	$(x_1 = f(x_2))$
0-d fokú együttható	2,610	0,481	2,167
elsőfokú együttható	1,003	1,000	1,003
korrelációs együttható	0,99996	0,99998	0,99997

### IRODALOM

- (1) Pungor E., Tóth K., *The Analyst*, 95 (1970) 625
- (2) Tóth K., „Ionszelektív membránelektrodok elektrokémiai sajátosságai és néhány analitikai alkalmazása”  
Kandidátusi értekezés, Veszprém, 1969
- (3) Pungor E., „Analitikai kémiai lexikon”,  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978
- (4) Pungor E., „Ion-selective electrodes” 4. Vol.  
Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo 1985
- (5) Nguyen Hung, Siska E., Adányiné Kisboeckői N. és Molnár P. *ÉVIKE* 34 (1988) 4, 212 – 217
- (6) Nguyen Hung, Siska E., Adányiné Kisboeckői N. és Molnár P. *ÉVIKE* 35 (1989) 4,
- (7) Frant M., Ross J., *Science*, 154 (1966) 1553
- (8) Macdonald A. M. G., Tóth K., *Anal. Chim. Acta*, 41 (1968) 99
- (9) Camman K., „Rábotá sz ionszelektivnini elektrodámi”  
Izdácselsztvo „Mir”, 1980
- (10) Camman K., Rechnitz G. A., *Anal. Chem.*, 48 (1976) 856
- (11) Inczedy I., „Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása”  
Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1970
- (12) Vanderborgh N. E., *Talanta*, 15 (1968) 1009
- (13) Srinivansan K., Rechnitz G., *Anal. Chem.*, 40 (1968) 509
- (14) Kanvaraman P., *Anal. Lett.*, 10 (1977) 451
- (15) Frenzel W., *Anal. Chim. Acta*, 187 (1986) 1
- (16) Frenzel W., Bractter P., *Anal. Chim. Acta*, 185 (1985)
- (17) Frant M., Ross J., *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1169
- (18) Parterson S. *ISEs. Rew. Vol. 1.*
- (19) Nicholson K., Duff E. J., *Anal. Lett.*, 14 (1981) 493
- (20) Sekerka I., Rechnitz G. A., *Talanta*, 20 (1973) 1167
- (21) The analytical working group of the „Comité technique Européen du fluorid”,  
*Anal. Chim. Acta*, 182 (1986) 1
- (22) MSZ 312 – 83 „Élelmiszerek fluortartalmának meghatározása”.



# IONSZELEKTÍV ELEKTÓDOK ALKALMAZÁSA AZ ÉLELMISZER-ANALITIKÁBAN III. FLUORID-ION MEGHATÁROZÁSA

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

A közleménysorozat harmadik részében beszámoltunk a fluorid-ion meghatározásával kapcsolatos módszertani kísérleteinkről, valamint a modelloldatokban és egyes folyékony élelmiszerekben (üdítőitalok, ásványvizek, tej, sör, bor, pezsgő és méz) kapott mérési eredményeinkről. Egyúttal vizsgáltuk a fluorid mérés pontosságát és reprodukálhatóságát különböző komplexképzők jelenlétében, valamint a kalibrációs, az addíciós és a módosított Gran értékelő eljárással.

## USE OF IONSELECTIVE ELECTRODES IN FOOD ANALYTICS III. DETERMINATION OF FLUORINE ION IN CERTAIN FOODSTUFFS

*Nguyen, H., Siska, E., Adányi-Kisbocskói, N., Molnár, P.*

The authors report on methodological tests of determination of Fluorine ion in the third part of series. They report on survey data of model solutions and of certain liquid foodstuffs (soft drinks, mineral waters, milk, beer, wine, champagne and honey) as well. They examined the accuracy and reproducibility of determination of fluorine ion in the presence of different complex formings and examined by means of the calibrational, the additional and the modified Gran-method.

## ПРИМЕНЕНИЕ ИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В АНАЛИТИКЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ

*Х. Нгуен, Э. Шишка, Н. Аданинг Кишбочкаи, П. Молнар*

В третьей части данной серии статей авторы сообщают о методических опытных исследованиях, связанных с определением фторид-ионов, а также о полученных результатах измерений при анализе модельных растворов и некоторых жидких пищевых продуктов (минеральные воды, молоко, безалкогольные напитки, пиво, шампанское и мед). Наряду с этим авторы исследовали точность и воспроизводимость метода измерения фторида при наличии различных комплексобразователей, а также с помощью модифицированного метода оценки по Грану, калибровочного и аддитивного методов оценки.

# ANWENDUNG DER IONSELEKTIVEN ELEKTRODEN IN DER LEBENSMITTEL-ANALYTIK III. BESTIMMUNG DES FLUORID-IONS

Nguyen, H., Siska, E., Adányi-Kisbocskói, N., Molnár, P.

Im dritten Teil der Publikationsreihe wurde über unsere methodischen Experimente zur Bestimmung des Fluorid-Ions sowie über Messergebnisse in Modelllösungen und in ausgewählten flüssigen Lebensmitteln (alkoholfreie Erfrischungsgetränke, Mineralwasser, Milch, Bier, Wein, Sekt und Honig) berichtet.

Gleichzeitig wurden die Präzision und Reproduzierbarkeit der Fluorid - Bestimmung in Anwesenheit verschiedener Komplexbildner sowie mit dem Kalibrierungs-, Additions- und modifizierten Auswertungsverfahren nach Gran untersucht.

---

## KÜLFÖLDI LAPSZEMLE Szerkeszti: Molnár Pál

---

FÜRST, P., KRÜGER, Chr., MEEMKEN, H.-A., GROEBEL, W.: *Klóramfenikol GC/MS-módszerrel való meghatározása élelmiszerekben ppt-tartományban.* (GC/MS-Bestimmung von Chloramphenicol in Lebensmitteln im ppt-Bereich)

Deutsche Lebensmittel-Rundschau 84 (1988) 4, 108 - 113.

A szerzők egy GC/MS/NCI eljárást ismertetnek klóramfenikol húsban, tojásban, tejben való meghatározására. Az extrakció és az extrakt tisztítása Malisch multi módszernek alapján történik, természetesen lerövidített formában. Az extrakció előtt a vizsgálandó élelmiszerhez meta-klóramfenikolt adnak belső standarként. A tényleges meghatározáshoz tömegspektrometriával kombinált kapillár gázkromatográfiát alkalmaznak negatív kémiai ionizáció (NCI) használata mellett SIM technika segítségével.

Közlük az eljárás részletes leírását, melynek kimutathatósági határa 0,025 mikrog./kg (ppb)-nál van. A hozzáadási kísérleteknél 0,9 és 9,0 ppb közötti klóramfenikol tartalommal a visszanyerések 83 - 96% közöttiek voltak 2,9 és 7,1%-os variációs koefficiensek mellett. 76 minta vizsgálatának eredményeit adják meg (:37 tojás és tojástermék - tojáslé, fagyasztott tojás -, valamint 39 hús, illetve húskészítmény), melyek közül 2 illetve 7 volt pozitív: 0,05 ppb feletti érték.

Bár a szűrőpróbák mintaszáma még viszonylag csekély, mégis az eredményekből következik, hogy állati eredetű termékek esetében alacsony koncentráció tartományban esetenként klóramfenikol szermaradvány jelenlétével számolhatunk.

Six L. (Győr)