

IONSZELEKTÍV ELEKTÓRÓDOK ALKALMAZÁSA AZ ÉLELMISZERANALÍTIKÁBAN IV. KLORID-ION MEGHATÁROZÁSA

NGUYEN HUNG*—ADÁNYINÉ KISBOCSKÓI NÓRA**—MOLNÁR PÁL***

*Veszprém megyei Állategészségügyi és Élelmiszer Ellenőző Állomás, Veszprém

**Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

***Állategészségügyi és Élelmiszervizsgáló Szolgálat, Élelmiszervizsgáló Intézet, Budapest

Érkezett: 1988. augusztus 25.

A klorid-tartalom víz-, biológiai és élelmiszermintákban mg/dm^3 nagyságrendtől g/dm^3 -ig terjed. A klorid-ionok a természetben különböző koncentrációban mindenhol megtalálhatók.

A potenciometriás klorid-ion meghatározáshoz általában heterogén vagy homogén szilárd érzékelő elektródot alkalmaznak. A heterogén ezüst-kloridból készül, melyet szilikongumbba vagy polietilénbe építenek, a homogén lehet ezüst-klorid egy kristály, vagy ezüst-kloridból és ezüst-szulfidból, esetleg higany (I)-kloridból és higany (II)-szulfidból készített.

A klorid-ion-szelektív elektród funkcióját illetően hasonlóan viselkedik, mint az ezüst-ezüst-klorid másodfajú elektród. Előnye a másodfajú elektróddal szemben, hogy szelektivitása jobb, erős oxidáló közegben is alkalmazható, mérési tartománya szélesebb (1). Hulanicki A. és munkatársai (2) is felhívták a figyelmet a klorid-ion szelektív elektród fényérzékenységére; ha napfénytől óvjuk, élettartama meghosszabbítható.

A különböző típusú ionszelektív elektródok kalibrációs görbéje általában 10^{-4} mól/dm^3 koncentrációig lineáris (3).

Selmer A. R. és munkatársai (4) vizek klorid-tartalmát határozták meg klorid-ion-szelektív elektróddal, a mintaoldat $0,5$ mól/dm^3 ammónium-nitrátot és $0,3$ mól/dm^3 salétromsavat tartalmazott. 5 mg/dm^3 koncentráció felett jobb eredményeket kaptak, mint spektrofotometriás módszerrel. Weiss D. (5) 100 cm^3 vízmintához $0,2$ cm^3 1:1 kénsavat, 10 cm^3 1 mól/dm^3 kálium-nitrát oldatot adott és az így kezelt mintát mintegy a felére párolta. Ezt követően direkt potenciometriás módszerrel mérte a vízminta klorid-tartalmát.

Van Loan J. C. (6) heterogén klorid-ion szelektív elektróddal 1 — 312 mg/dm^3 tartományban vizsgálta a vizek klorid-tartalmát. Hulanicki A. és munkatársai (7) standard addíciós módszerrel mérték a vizek klorid-tartalmát. A szulfid-ionok zavaró hatásának kiküszöbölésére a mintához a mérés előtt hidrogén-peroxidot és salétromsavat adtak.

Jagner D. és Aren K. (8) 1:1 arányú etilalkohol—víz elegyben végeztek klorid-tartalom meghatározásokat.

Reynold E. (9) higany (I)-klorid és higany (II)-szulfid elektródot használt természetes- és csapadékvizek klorid-ion-tartalmának meghatározására. Az ionerősség beállítására kálium-nitrátot használt, a mérést $\text{pH}=2$ mellett végezte. Ezen elektródot alkalmazták szupertiszta vízben és nehézvízben levő klorid-ion-tartalom meghatározására is. A mintában levő szulfid zavaró hatását bizmut-nitráttal küszöbölték ki.

Marshall G. B. és Midgley D. (10) grafit felületre felvitt sókeverékből állítottak elő elektródokat, melyekkel jó eredményeket értek el. Melegvizek klorid-ion tartalmát határozták meg $0,01$ mg/dm^3 határkoncentrációig, a vas (III)-ionok zavaró hatását nátrium-fluorid adagolásával küszöbölték ki.

Trojanowisz M. (11) csapvíz klorid-, fluorid- és nitrát-tartalmát határozták meg egyidejűleg acetát pufferes folyamatos rendszerben.

Hara H. (12) kétpontos Gran titrálással határozta meg csapvíz klorid tartalmát. A kapott eredmények eltérése $0,2$ — $2,0\%$ között volt.

Az utóbbi időben számos szerző ajánl folyamatos mérőrendszert klorid-ion meghatározására. Tomlinson K. (13) szupertiszta vízben levő klorid-ion tartalmát ezüst-klorid másodfajú elekt-

róddal határozta meg. Bertier G. (15) folyamatos, automatikus rendszerben kútvíz és felszíni vizek klorid-ion tartalmát határozta meg.

Papp E. és Pungor E. (16) az emberi és lóvérszérum klorid-ion tartalmának meghatározására dolgoztak ki mérő módszert ionszelektív elektród alkalmazásával. A módszer előnye, hogy a proteinek nem kell eltávolítani a rendszerből.

A klorid-ion szelektív elektródokat az élelmiszeranalitikában is alkalmazzák. Holsinger és munkatársai (17) saját klorid-ion-tartalmát mérték ionszelektív elektróddal. A tehéntej klorid-ion tartalma közvetlenül mérhető klorid-ion szelektív elektróddal. Harim M (18) cukorban és melaszban határozott meg kloridot. Jodid és bromid zavarás kiküszöbölésére 3 mol/dm^3 salétomsavat használt.

Barok klorid tartalmának meghatározására a vonatkozó magyar szabvány (19) klorid-ion-szelektív elektródot használ.

Anyagok és módszerek

A klorid-ion meghatározások során OP—C1—0711P indikátorelektrodot alkalmaztunk. Az indikátorelektrodot első használat előtt 10^{-3} mol/dm^3 kálium-klorid oldatban, mérés előtt 10^{-4} mol/dm^3 kálium-klorid oldatban áztattuk, melynek kálium-nitrát koncentrációja $0,1 \text{ mol/dm}^3$ volt.

Összehasonlító elektródként OP—0830P típusú elektródot alkalmaztunk.

A klorid-ion meghatározásokat 5 pH -jú acetát pufferban végeztük, melyet az alábbiak szerint készítettünk:

$13,9 \text{ cm}^3$ 96%-os ecetsavat és $76,817 \text{ g}$ nátrium-acetátot 1000 cm^3 -es mérőlombikba mérünk, desztillált vízzel történő oldás után jelig töltjük a lombikot. A méréshez $1:3—1:5$ puffer:oldat arányt alkalmaztunk.

Az összes ionerősség beállítására $0,2 \text{ mol/dm}^3$ kálium-nitrát oldatot alkalmaztunk. A kalibrációs görbe $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ klorid-ion koncentrációig egyenes (1. ábra).

A továbbiakban a klorid-ion meghatározását közleménysorozatunk harmadik részében publikált módszerleírás szerint végeztük (20).

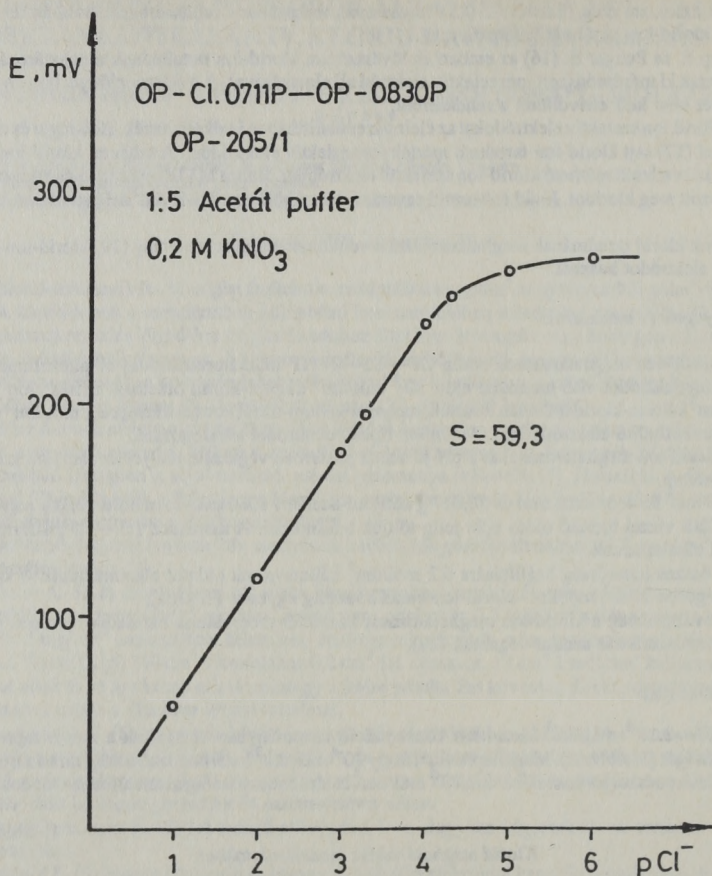
Eredmények

$5 \cdot 10^{-4}—2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ klorid-ion koncentráció tartományban vizsgáltuk a mérés reprodukálhatóságát (1. táblázat). Megállapítottuk, hogy 10^{-4} mol/dm^3 határkoncentrációig mind a három értékelési módszer jól használható. $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ határkoncentrációig azonban csak a módosított

1. táblázat

Klorid meghatározása modelloldatokban

Beállított koncentráció (mol/dm^3)	Megállapított koncentráció (c) és szórása (s) (mol/dm^3)			
		Kalibrációs módszer	Addíciós	Módosított Gran módszer
$5 \cdot 10^{-4}$	c	$4,99 \cdot 10^{-4}$	$4,99 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
	s	$2,76 \cdot 10^{-6}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$
10^{-4}	c	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$
	s	$4,08 \cdot 10^{-6}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-5}$	c	$5,21 \cdot 10^{-5}$	$4,98 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$
	s	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$0,51 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-5}$	c	$2,32 \cdot 10^{-5}$	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$2,01 \cdot 10^{-5}$
	s	$3,15 \cdot 10^{-6}$	$2,33 \cdot 10^{-6}$	$0,90 \cdot 10^{-6}$



1. ábra. Klorid-ion kalibrációs görbéje

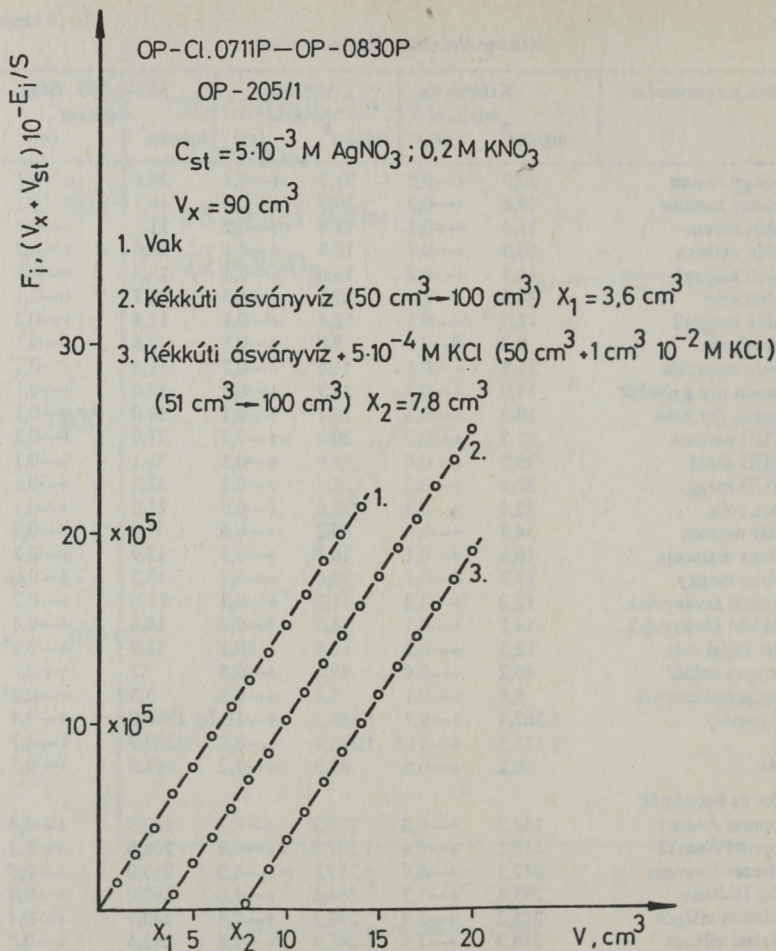
Gran-féle értékelés szolgáltat jól reprodukálható és pontos eredményeket. A kidolgozott módszert különböző élelmiszerek (tej, üdítő, ásványvíz, sör, bor) klorid-ion koncentrációjának meghatározására használtuk. A minta előkészítése az alábbi volt: 50 cm³ vizsgálandó mintához 1 cm³ 65%-os salétromsavat adunk, ezután az oldatot enyhén forraljuk (széndioxid és szulfid eltávolítása), szükség szerint (pl. tej) szűrjük.

A vizsgált élelmiszerek három értékelési módszerrel kapott klorid-ion meghatározási eredményeit a 2. táblázatban foglaltuk össze. A mérési eredmények regressziós analízise is igazolja, hogy mind a három értékelési módszer egyező eredményt szolgáltat. A direkt potenciometriás mérőmódszert főleg alacsony klorid-tartalmú minták vizsgálata esetén javasoljuk.

Élelmiszerek klorid tartalmának meghatározására az esetek többségében argentometriás tit-

Néhány élelmiszer klorid-tartalma

Minta megnevezése	Kalibrációs módszer		Addíciós módszer		Módosított Gran módszer	
	mg/dm ³	(x ₁)	mg/dm ³	(x ₂)	mg/dm ³	(x ₃)
Gyöngy citrom	20,9	+0,2	21,2	+0,4	20,4	+0,1
Gyöngy narancs	19,8	+0,2	19,9	+0,3	19,7	+0,1
Rubin citrom	11,4	+0,1	11,4	+0,2	11,3	+0,1
Rubin narancs	10,8	+0,2	10,8	+0,1	10,6	+0,2
Rubin meggy1	13,5	+0,2	13,6	+0,2	13,3	+0,2
Rubin kiwi	20,9	+2,3	27,0	+4,3	26,7	+0,1
Rubin meggy2	12,5	+0,1	12,6	+0,1	12,4	+0,2
Traubisoda	9,7	+0,1	9,8	+0,1	9,6	+0,1
Rubin maracuja	11,9	+0,1	11,6	+0,2	11,6	+0,2
Canada dry gyömbér	14,0	+0,2	13,7	+0,1	13,6	+0,1
Canada dry tonic	10,3	+0,1	10,1	+0,1	10,0	+0,1
ETÜD narancs	21,3	+0,2	20,9	+0,2	21,0	+0,1
ETÜD szőlő	33,5	+0,4	33,0	+0,3	33,1	+0,1
ETÜD meggy	32,9	+0,3	32,4	+0,3	32,3	+0,1
Coca cola	22,4	+0,3	21,6	+0,5	21,8	+0,1
Sztár narancs	34,5	+0,4	35,2	+0,6	35,0	+0,3
Márka maracuja	16,3	+0,1	16,1	+0,3	15,9	+0,2
Márka meggy	13,9	+0,1	13,6	+0,1	13,5	+0,03
Kékkúti ásványvíz1	12,2	+0,2	11,3	+0,3	11,0	+0,2
Kékkúti ásványvíz2	14,5	+0,1	14,5	+0,2	14,5	+0,1
Diet Pepsi cola	12,5	+0,1	12,6	+0,1	12,3	+0,02
Narancs netár	46,2	+0,4	45,4	+0,6	43	+0,2
Veszprémi csapvíz	5,4	+0,1	5,4	+0,1	5,3	+0,05
tej (tartós)	1.362,4	+9,7	1.363,3	+11,7	1360,0	+3,4
tej	1.225,2	+11,3	1.223,4	+8,6	1220,0	+4,2
méz	50,2	+0,6	45,3	+1,2	42,8	+0,1
Sör- és borminták						
Soproni Ászok1	163,2	+0,8	160,2	+0,5	160,5	+0,4
Soproni Ászok2	210,2	+0,4	207,2	+0,8	206,6	+0,2
Pilsener Holstein	252,5	+0,6	253,8	+1,3	253,0	+0,5
Bier Holstein	295,6	+1,2	284,1	+1,6	293,0	+0,4
Balatoni világos	245,2	+2,4	243,2	+2,8	243,7	+0,4
Kinizsi világos	246,2	+1,8	245,4	+1,8	242,5	+0,5
Fehér bor (Bad. ÁG)	60,2	+0,4	56,8	+0,8	51,7	+0,4
Vörös bor (Bad. ÁG)	42,2	+0,3	44,6	+0,5	44,0	+0,1
Pezsgő (Törley)	53,6	+0,6	54,2	+0,7	52,5	+0,2
Fehér bor1	68,8	+0,6	65,8	+0,8	68,1	+0,2
Fehér bor2	64,4	+0,4	63,2	+1,2	62,4	+0,1
Fehér bor3	67,2	+0,5	62,4	+0,6	64,8	+0,2
Fehér bor4	65,3	+0,3	64,4	+1,5	64,0	+0,2
	x1=	f(x ₁)	x2=	f(x ₂)	x1=	f(x ₂)
0-d fokú együttható	-1,042		-0,332		-0,697	
elsőfokú együttható	0,998		0,998		0,999	
korrelációs együttható	0,99998		0,99999		0,99999	



2. ábra. Klorid-meghatározás indirekt titrálási görbéje módosított Gran-szerinti értékeléssel

rálást alkalmaznak. Ehhez példaként mutatjuk be a klorid indirekt potenciometriás, argentometriás meghatározását módosított Gran-szerinti értékeléssel. Két Kékkúti ásványvíz minta (eredeti és növelt klorid tartalmú) vizsgálata során kapott titrálási görbe a 2. ábrán található.

A titrálási görbék jól látható linearitása egyértelműen igazolja a Gran-szerinti értékelés megalapozottságát a klorid-ion meghatározása esetén is.

IRODALOM

- (1) Harzdorf C. Z., *Z. Anal. Chem.*, 23 (1974) 270.
- (2) Hulanicki A., *ISEs. Rew. Vol. 1* 207
- (3) Müller H., 3th. Sym. on ISEs., (1980) 279.
- (4) Selmer A., R., Orim A., *Analyst* 98 (1973) 412.
- (5) Weiss D., *Chemlisty*, 65 (1971) 805.
- (6) Van Loan J. C., *Anal. Chim. Acta*, 54 (1971) 23.
- (7) Hulanicki A., Augustowska Z., Trojanowisz M., *Chem. Anal. (Warsaw)*, 22 (1977) 955.
- (8) Jagner D., Aren K., *Anal. Chim. Acta*, 52 (1969) 491.
- (9) Reynold E., *Water Res.*, 7 (1971) 133.
- (10) Marshall G. B., Midgley D., *Analyst*, 103 (1978) 138.
- (11) Trojanowisz M., *Anal. Chim. Acta*, 151 (1983) 77.
- (12) Hara H., Wakizaka Y., Okazaki S., *Anal. Chem.*, 58 (1983) 77.
- (13) Tomlinson K., Torance K., *Analyst*, 102 (1977) 1.
- (14) Betier G., *Analysis*, 2 (1974) 722.
- (15) Anderputte K., *Anal. Chim. Acta*, 91 (1977) 113.
- (16) Papp E., Pungor E., *Anal. Chem.*, 246 (1969) 26.
- (17) Holsinger V., H., *J. Daing Sci.*, 50 (1967) 1189.
- (18) Harim M. J., *J. Food Technol.*, 21 (1986) 559.
- (19) MSz 9476—76, „Borok kloridtartalmának meghatározása”.
- (20) Nguyen Hung, Siska E., Adányiné Kisbocksói N. és Molnár P.: *ÉVIKE* 35 (1989) 4.

IONSZELEKTÍV ELEKTÓDOK ALKALMAZÁSA AZ ÉLELMISZERANALITIKÁBAN IV. KLORID-ION MEGHATÁROZÁSA

NGUYEN HUNG, ADÁNYINÉ KISBOCSKÓI NÓRA, MOLNÁR PÁL

Közleménysorozatunk negyedik részében beszámoltunk a klorid-ion meghatározásával kapcsolatos módszertani kísérleteinkről, valamint modelloldatokban és egyes folyékony élelmiszerekben (üdítők, ásványvizek, csapvíz, tej, sör, bor, pezsgő és méz) kapott mérési eredményeinkről. Egyúttal vizsgáltuk a klorid-mérés pontosságát és reprodukálhatóságát a kalibrációs, addíciós és a módosított Gran értékelő eljárással. Példaként mutattuk be a klorid-ion indirekt potenciometriás, argenometriás meghatározását két Kékkúti ásványvízmintában a módosított Gran-szerinti értékeléssel.

USE OF IONSELECTIVE ELECTRODES IN FOOD ANALYTICS IV. DETERMINATION OF CHLORIDE-ION

NGUYEN, H., ADÁNYI-KISBOCSKÓI, N., MOLNÁR, P.

The authors reported on methodological tests of determination of Chloride-ion in the fourth part of series. They reported 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 chloride-ion by means of the calibrational, the additional and the modified Gran-method. They demonstrated the indirect potentiometrical, argentometrical determination of chloride-ion in two mineral water „Kékkúti” samples with the Gran-method.

ANWENDUNG DER IONSELEKTIVEN ELEKTRODEN IN DER LEBENSMITTELANALYTIK IV. BESTIMMUNG DES CHLORID- IONS

NGUYEN HUNG, N. K. ADÁNYINÉ, P. MOLNÁR

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

Gleichzeitig wurden die Präzision und Reproduzierbarkeit der Chlorid-Bestimmung mit dem Kalibrierungs-, Additions- und modifizierten Auswertungsverfahren nach Gran untersucht. Als Beispiel konnte die indirekte potentiometrische, argoentometrische Bestimmung des Chlorid-Ions in zwei Mineralwasserproben „Kékúti“ mit dem modifizierten Auswertungsverfahren nach Gran vorgestellt werden.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОН СЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В АНАЛИТИКЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ

X. Нгуен, Н. Аданинэ Кишбочкаи, П. Молнар

In der vierten Teil der Reihe dieser Artikel berichten die Autoren über methodische Experimente zur Bestimmung von Chlorid-Ionen sowie über Messergebnisse in Modelllösungen und in ausgewählten flüssigen Lebensmitteln (alkoholfreie Erfrischungsgetränke, Mineralwasser, Leitungswasser, Milch, Bier, Wein, Sekt und Honig). Neben dem Kalibrierungs-, Additions- und modifizierten Auswertungsverfahren nach Gran wird die indirekte potentiometrische, argoentometrische Bestimmung des Chlorid-Ions in zwei Mineralwasserproben „Kékúti“ mit dem modifizierten Auswertungsverfahren nach Gran vorgestellt.

MÓDSZERISMERTETŐ

Szerkeszti: Draskovics Imelda

Az ÉVIKE e számától kezdődően új módszertani sorozat indul. A sorozat célja a lap szerkesztőinek szándéka szerint, hogy megismertesse a T. Olvasóit a jelenleg Nyugat-Európában használt legfontosabb vizsgálati módszerek részletes magyar nyelvű leírásával.

E lap hasábjain is jelentek meg közlemények, amelyek az Európa felé nyitás fontosságát az arra való felkészülés számos elemét és részleteit taglalták, kiemelve a minőségüggyel összefüggő kérdéseket.

A módszertani sorozat e kérdéskör egyik fontos területének, a vizsgálati módszerek részletes ismertetésének kíván lehetőséget adni.