

Direkt potenciometrikus klorid-tartalom meghatározás módszerösszehasonlító vizsgálata

KEREKES LÁSZLÓ és BÁN SZILVIA

Somogy megyei Állategészségügyi és Élelmiszer Ellenőrző Állomás, Kaposvár

Érkezett: 1991. október 19.

Az élelmiszeranalitikában a klasszikus argentometriás és merkurimetriás módszereket elterjedten alkalmazzák a kloridionok koncentrációjának meghatározására. A titrálások végpontjának jelzésére - a sokszor bizonytalan vizuális észlelés helyett - egyre inkább a potenciometrikus módszereket használják a hazai gyakorlatban is.

Kacs Kovics és Schumann [1] platina és ezüst, Katona és munkatársai [2] ezüst-ezüstklorid elektródokat ajánlottak tej és más élelmiszerek argentometriás kloridméréséhez indikátorelektrodként. Dömsödi és Hegyesi [3] a sütő- és húsipari termékek kloridtartalmának merkurimetriás meghatározásának potenciometriás végpontjelzését ezüst tű-elektroddal végezték. Gellért [4] félkeménysajtok klorid-tartalmának potenciometriás titrálással történő meghatározásánál alkalmazott indikátorelektrodot. A korszerű ionszelektív elektródok használata előtérbe került a klorid-tartalom meghatározásoknál és a halogenid-, valamint a szulfid-ionok zavaró hatásainak kiküszöbölésére általában oxidatív reagenst adagolnak [5]. Gerklewski és Rindlington [6] módszert dolgozott ki a klorid-tartalom ionszelektív elektróddal történő mérésére hidrogénklorid alakjában való elválasztás után.

A szabványosítási munkában is napirendre került a kloridtartalom ionszelektív elektróddal történő meghatározása. A borok klorid-tartalmának mérésére kidolgozott hazai szabvány [7] mellett újabb termékeknél vetődött fel a klorid-érzékeny elektródok alkalmazásának lehetősége nemzetközi körvizsgálat elvégzése után [8].

A potenciometrikus titrálás mellett a direkt potenciometrikus módszer kevésbé ismert és alkalmazott eljárás, mivel a zavaró hatások kiküszöbölése mellett az oldatok azonos ionerősségéről is gondoskodni kell. Így viszont elkerülhető az aktivitási koefficienssel történő számolás és a faktorozott mérőoldat használata.

Célul tűztük ki megfelelően tisztított (derített), valamint standardizált ionerősségű mintaoldatok kloridion (konyhasó) tartalmának olyan direkt potenciometriás meghatározását, ami a szabványosított Volhard-féle argentometriás módszerrel összehasonlítva megbízható eredményt produkál.

Anyagok és módszerek

Vizsgálataink során húsipari töltelékárúk és zöldségkonzerv felöntőlevek klorid-tartalmát határoztuk meg.

Az összehasonlító vizsgálatok programjának összeállításakor az alábbi általános szempontokat vettük figyelembe:

- az összehasonlításra csak optimalizált módszerek alkalmasak,
- a vizsgálatokat termékfajtánként lehetőleg széles koncentráció intervallumban kell elvégezni,
- egy-egy termékcsoporthoz esetében minimum 10 minta elemzése szükséges.

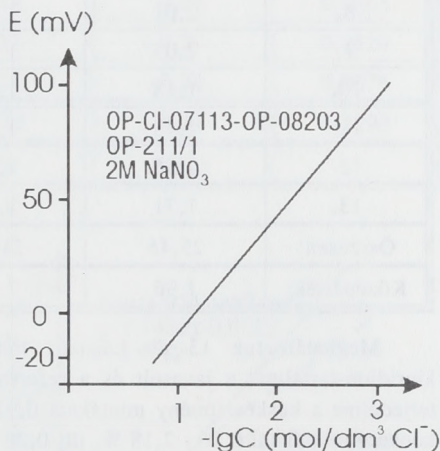
A vizsgálati módszer optimalizálásánál részben korábbi, hasonló témában végzett vizsgálataink, előkísérleteink tapasztalataira [9], részben újabb vizsgálatainkra (pl. az összehasonlító módszer véletlen szórásának megállapítása), valamint a hivatkozott szakirodalom adataira támaszkodtunk. A kloridion-koncentráció méréséhez OP-Cl-07113 típusú kloridion érzékeny elektródot, a mérőcella kialakításához az ionérzékeny elektródon kívül kettős diffúziós határretegű vonatkoztatási elektródot alkalmaztunk (Radelkis, OP-08203 típus).

A műszeres méréseket OP-211/1 típusú laboratóriumi digitális pH-mérővel végeztük relatív mV-üzemmódban. Ismert töménységű nátrium-klorid oldat sorozattal felvettük a mérőcella kalibrációs egyenesét (1. ábra). Ennek segítségével állapítottuk meg a mért cellafeszültségből a minták kloridion koncentrációját.

Az azonos ionerősség beállítására az illesztéshez használt, ismert kloridion-koncentrációjú oldatokat és a mintaoldatokat 1:1 arányban 2 mol/dm³ töménységű nátrium-nitrát oldattal elegyítettük.

Referencia módszerként a szabványosított Volhard-szerinti argentometriás titrálást alkalmaztuk.

A szulfid-ionok zavaró hatásának kiküszöbölésére és a mintaoldatok tisztaságának biztosítására Carrez-féle derítést (fehérjementesítést) végeztünk a törzsoldatok elkészítésekor. Megjegyzendő, hogy a Carrez I. oldatot ebben az esetben nem volt célszerű cinkszulfátból készíteni, mivel az indikátorelektrod szelektivitása a szulfát-ionok vonatkozásában nem kedvező. Ezért erre a célra cink-acetátból készítettük a derítőoldatot.



1. ábra: A direkt potenciometrikus klorid-tartalom meghatározás kalibrációs görbéje

Az összehasonlító vizsgálatok értékelése

A mérési adatokat az 1. és a 2. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Húskészítmények konyhasótartalmának adatai két módszerrel meghatározva

Mérések száma n	Argentometriás meghatározás (Volhard m.) x_1 NaCl %	Direkt potencio- metrikus módszer x_2 NaCl %	Különbség $d = x_1 - x_2$ NaCl %	d^2
1.	2,74	3,06	-0,32	0,1024
2.	2,81	2,37	0,44	0,1936
3.	0,75	0,97	-0,22	0,0484
4.	2,22	1,69	-0,53	0,2809
5.	2,55	2,32	0,23	0,0529
6.	1,56	1,31	0,25	0,0625
7.	1,84	1,75	0,09	0,0081
8.	2,01	1,65	0,36	0,1296
9.	2,05	1,83	0,22	0,0484
10.	1,18	1,65	-0,47	0,2209
11.	1,48	1,65	-0,17	0,0289
12.	2,56	2,47	0,09	0,0081
13.	1,71	1,58	0,13	0,0169
Összesen:	25,46	24,30	2,16	1,2016
Középérték:	1,96	1,87	0,166	-

Meghatároztuk 13 db húsipari töltelékáru és 10 db zöldségkonzerv-minta klordion-tartalmát a javasolt és a referencia módszerrel. A vizsgálati eredmény sor terjedelme a húskészítmény mintáknál 0,97 - 3,06 %, ill. 0,75 - 2,74 %, a zöldségkonzerv mintáknál 0,16 - 2,18 %, ill. 0,26 - 1,97 % között változott.

A két analitikai módszer összehasonlító matematikai - statisztikai értékelését Student-féle t-próbával, valamint a két módszer viszonyát jellemző ún. érzékenységi hányados számításával végeztük.

A középértékek összehasonlítása céljából a t-próba elvégzésénél feltételeztük a termékcsoportonkénti adatpárok különbségeinek normális elosztását.

A húskészítményeknél a konyhasótartalom átlagos különbsége $\bar{d}=0,166$, szórása $s_d=0,0735$. A számított-érték 2,26, kisebb mint $FG=n-1=12$ szabadsági fokra $P=1$ % szintre megadott 3,06 érték. A különbség tehát $P=1$ % szinten nem szignifikáns. A legkisebb szignifikáns differencia értéke $SzD_1\%=0,22$, amit még 1 % való-

színűségi szinten hibának tekintünk. A konzerv felöntőleveknél az átlagos különbség: $\bar{d}=0,121$, szórása $S_d=0,0509$. A számított t-érték 2,38, ami kisebb a vonatkozó 9-es szabadsági foka $P=1\%$ szintre megadott 3,25 értéknél.

2. táblázat

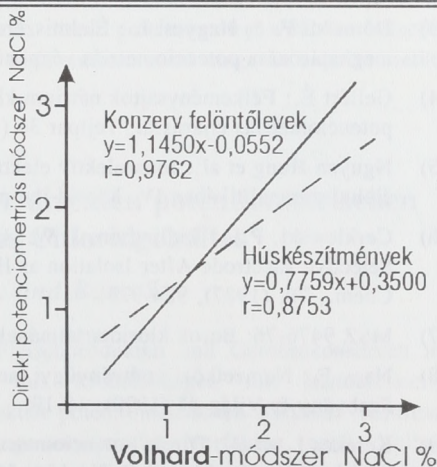
Konzerv felöntőlevelek konyhasótartalma módszerösszehasonlító vizsgálatának adatai

Mérések száma n	Argentometriás meghatározás (Volhard m.) x_1 NaCl %	Direkt potenciometrikus módszer x_2 NaCl %	Különbség $d=x_1-x_2$ NaCl %	d^2
1.	1,53	1,79	-0,26	0,0676
2.	1,14	1,27	-0,13	0,0169
3.	1,82	2,18	-0,36	0,1296
4.	0,89	1,01	-0,12	0,0144
5.	1,97	2,03	-0,06	0,0036
6.	1,10	0,97	0,13	0,0169
7.	1,46	1,48	-0,02	0,0004
9.	0,99	1,22	-0,23	0,0529
10.	0,99	1,25	-0,26	0,0676
Összesen:	12,15	13,36	1,21	0,3799
Középérték:	1,22	1,34	0,121	

Tehát a különbség az átlagértékek között a megadott tévedési valószínűség mellett nem szignifikáns. A szignifikáns differencia:

$$SzD_1\% = 0,17.$$

A módszerek összehasonlító értékelésénél a klasszikus lineáris regressziószámítás helyett a Deming-féle [10] megfontolásokat vettük figyelembe, mivel mindkét változó szórással rendelkezik. Az összehasonlító módszer szórásnégyzetét előzetesen 5 független párhuzamos mérésből határoztuk meg mindkét termékfajta külön-külön. A referencia módszer véletlen szórása húskészítményeknél: $s(\epsilon)=0,0378$, ill. zöldség felöntőleveknél: $s(\epsilon) = 0,0195$.



2. ábra: Húskészítmények és zöldségkonzervek argentometriás és direkt potenciometriásan mért kloridtartalmának összehasonlítása

A számítások alapján a direkt potenciometrikus módszer levezetett szórása: $s(\delta) = 0,276$, ill. $0,132$.

Az eredményeket feltüntető 2. ábrán látható, hogy a két változó között lineáris az összefüggés.

A Deming-féle értékelés alapján a két módszer közötti kapcsolatot kifejező lineáris regresszió egyenlete: $y = 0,7759x + 0,3500$, ill. $y = 1,1450x - 0,0552$. Az érzékenységi hányados: $E(*yx) = 0,11$, ill. $0,17$ -nek adódott, tehát az x módszer lényegesen érzékenyebbnek mutatkozott. Ugyanakkor a két eljárás között az összefüggés szoros, ill. igen szoros, mivel a korrelációs koefficiens értéke $r = 0,8753$, ill. $0,9762$ és - a t -próba szerint - az átlagértékek nem tértek el szignifikánsan egymástól.

A zöldségkonzerv felöntőleveknél tapasztalt kedvezőbb eredmény annak tulajdonítható, hogy kevésbé érvényesül az élelmiszer-mátrix zavaró hatása, ami az alkalmazott derítéssel (fehérjementesítés) csak részben küszöbölhető ki.

Irodalom

- (1) Kacs Kovics M. és Schumann R.: Kloridion meghatározása különböző élelmiszerek vizsgálatánál potenciometrikus titrálással; *ÉVIK* **14** (1968), 183-187.
- (2) Katona F. et al.: A potenciometriás és a coulombmetriás módszer alkalmazása a tej és más élelmiszerek kloridtartalmának meghatározására; *ÉVIK* **15** (1969), 285-291.
- (3) Dömsödi F. és Hegyesi L.: Élelmiszerek kloridtartalmának merkurimetriás meghatározása potenciometriás végpontjelzéssel; *ÉVIK* **19** (1973), 321-324.
- (4) Gellért É.: Félkeménysajtok nátrium-klorid tartalmának meghatározása potenciometriás eljárással; *Tejipar* **36** (1989), 63-64.
- (5) Nguyen Hung et al.: Ionszelektív elektródok alkalmazása az élelmiszeranalitikában IV. Klorid-ion meghatározása; *ÉVIK* **36** (1990), 168-174.
- (6) Cerklewski, P.L.: Ridlington, J, W.: Chloride Determination in Foods with Ion-Selective Electrode After Isolation as Hydrogen Chloride; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **70**, (1987), 924-925.
- (7) MSZ 9476-76: Borok kloridtartalmának meghatározása
- (8) Nagy E.: Nemzetközi szabványügyi tanácskozás a húsról és hústermékekről *Szabvány és Világ* **42** (1990), 18-19.
- (9) Kerekes L. et al.: Direkt potenciometrikus kloridmeghatározás Carrez-féle derítéssel kezelt oldatokból; *Kézirat, MÉVI Kaposvár*, (1979).
- (10) Körmeny et al.: Az analitikai megbízhatóság megítélése; *Élelmészeti Ipar* **35** (1981), 285-287.

Direkt potenciometrikus klorid-tartalom meghatározás módszerösszehasonlító vizsgálata

Kerekes László és Bán Szilvia

A szerzők különböző konyhasó-tartalmú húskészítmények és zöldségkonzervek klorid-ion koncentrációjának meghatározását standardizált ionerősségű mintaoldatokból végezték, direkt potenciometrikus módszerrel. Összehasonlító mérőmódszerként a Volhard-féle argentometriás eljárást alkalmazva megállapították, hogy - bár a referencia módszer jóval érzékenyebb, mint a vizsgált módszer - a direkt potenciometrikus eljárás ionszelektív elektródot használva, gyors módszerként jól alkalmazható viszonylag széles koncentráció-intervallumon belül eltérő kémiai összetételű élelmiszereknél.

COMPARISON OF METHODS FOR DIRECT POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF CHLORIDE CONTENT

Kerekes, L. and Bán, Sz.

Determination of chloride ion content in different meat products and canned vegetables containing common salt was performed by direct potentiometric method in sample solutions of standardized ion strength. Using the argentometric method according to Volhard as a comparative procedure it is concluded, that in spite of the higher sensitivity of the reference method, direct potentiometry with ion selective electrode is applicable within a relatively wide concentration range an express method for foodstuffs of different composition.

Methodischer Vergleich der direkten potentiometrischen Bestimmung des Chloridgehaltes

Kerekes, L. und Bán, Sz.

Die Chloridionkonzentration von Fleischprodukten und Gemüsekonserven mit verschiedenem Kochsalzgehalt wurde aus Probelösungen mit standardisierter Ionenstärke unter Anwendung einer direkten potentiometrischen Methode bestimmt. Als Vergleichsmethode wurde das argentometrische Verfahren nach Volhard angewandt und festgestellt, daß, obwohl die Referenzmethode wesentlich empfindlicher ist als die getestete Methode, dieses direkte potentiometrische Verfahren unter Einsatz von ionselektiven Elektroden als Schnellmethode in einem verhältnismäßig großem Konzentrationsintervall für verschiedene Lebensmittel mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung gut angewandt werden kann.