

Élelmiszerek konyhasótartalmának merkurimetriás meghatározásáról

BÁTYAI JENŐ és id. SARUDI IMRE

Szeged Városi Minőségvizsgáló Intézet

Érkezett: 1965. október 21.

Az élelmiszerek konyhasótartalmának meghatározása az élelmiszervegyész munkája során gyakran előálló feladat. A gyakorlatban elterjedt módszerek rendszerint a Volhard- vagy Mohr-féle eljárást követik. Ilyenek Mohler [1], Birner [2] módszere, vagy Alexandrovics és munkatársai [3] mikróterfogatos eljárása. A magyar szakirodalomban, valamint a szabványos módszerek között is leginkább argentometriás eljárásokat találunk [4].

A merkurimetriás kloridmeghatározás az egyszerű kivitelezhetőség szempontjából az argentometriás eljárásokkal szemben határozott előnyökkel bír. Jelen dolgozatunkkal e módszer előnyeire kívánjuk a figyelmet felhívni. A higany(II)nitrát-mérőoldat gyakorlatilag korlátlan ideig titerállandó és nem fényérzékeny. A Volhard-féle titrálással szemben a merkurimetria csak egy mérőoldatot használ. A titrálás savas közegben hajtható végre, míg a Mohr-féle argentometriás meghatározás káliumkromát indikátorral gyakorlatilag csak semleges oldatban használható. Ha a mérőoldatot közvetlen nátriumkloridra állítjuk be, az egyenértékpontban beállott zavarosodás a titrálás végpontját jelzi, s így a leolvastott milliméterekből, a szakirodalomban egyébként javasolt, javítóértékeket nem kell levonni. Ennek feltétele az, hogy a meghatározást ugyanazon körülmények között végezzük, mint a mérőoldat beállítását.

Kloridionokat tartalmazó oldathoz jól disszociáló higany(II)só-oldatot adva, vízben alig disszociáló higany(II)klorid keletkezik, miközben a kloridionok az oldatból „eltűnnek”. A reakció tehát alkalmas kloridionok titrálására. A meghatározás során a szabad higany(II)ionok kimutatására Votoček [5] szerint indikátorként a nitroprusszid-Na igen alkalmas, amely a higany(II)ionokkal fehér csapadékot ad, a higany(II)halogénidekkel viszont nem reagál. Erdey és Bányai [6] vizsgálatai szerint káliumjodát ugyancsak alkalmas indikátor a titrálás végpontjának jelzésére. Berezin és Pogodina [7] kloridionok merkurimetriás meghatározásakor fluorogluцин indikátort használnak. A difenilkarbazid majd difenilkarbazon indikátort Dubsky és Trtilek [8] alkalmazták elsősorban kloridionok mikromeghatározására, valamint ivóvizek kloridtartalmának merkurimetriás mérésére. Az eredeti Votoček-féle titrálásoknál a fogyott mérőoldat millilitereiből Kolthoff és Bak [9] szerint javítóértékeket kell levonni.

Az élelmiszerkémiailag analitikában a merkurimetriás kloridmeghatározást elsőnek Grossfeld [10] alkalmazta a Votoček-féle kivitelezésben. Újabbán több szerző szorgalmazza a merkurimetriás kloridmeghatározás alkalmazását, mivel e módszer egyszerű, gyors, s jól reprodukálható eredményeket ad. Meyer [11] munkájában részletesen értékeli a merkurimetriás módszer előnyeit, és különböző élelmiszerek, fűszerek, halak, húskészítmények, konzervek, levesporok konyhasótartalmát határozta meg merkurimetriás úton. Péksütemények konyhasótartalmának meghatározására Obrtel és Purš [12] is merkurimetriás eljárást javasol. Westl és Lautenbach [13] sörök kloridion-tartalmának mérésére szintén higany(II)nitrát mérőoldatot használ.

Tejek kloridtartalmának meghatározását *Geyer és Rotsch* [14], valamint *Sarudi* [14a] merkurimetriásan végzik. *Ivanova és Kovalenko* [15] módszere kalomel összehasonlító és higyanindikátor elektródok alkalmazásával, merkurimetriásan határozza meg a halogenideket.

Kísérleti rész

Szükséges vegyszerek:

1. 0,1 n Hg(II)nitrát mérőoldat, amelyet a következőképpen készítünk; 10,030 g analitikai tisztaságú higanyt 500 ml-es Kjeldahl lombikban 50 ml 50%-os salétromsavval vízfürdőn addig melegítünk, míg erős nitrozus gázfejlődés kezd megindulni. A lombikot ezután a vízfürdőről levesszük és megvárjuk a higany teljes feloldódását. A nitrozus gázokat ezután úgy úzzuk ki, hogy a lombikot kb. 90 percig vízfürdőbe süllyesztve melegítjük. Közvetlen melegítés alkalmazását az egész oldási folyamat alatt kerülnünk kell, mert a folyadékotól el nem lepett lombikfelületre kerülő oldatrészek betöményednek, ott higanyos kristályosodik ki, amely hő okozta bomlást szenved, ami higanyvesztéssel jár. A lehűlt higany(II)nitrátoldatot ezután 1 literre töltjük fel. Az így készült mérőoldat pontosan tizednormál, azt beállítanunk nem kell.

Higanyoxidból is készíthetünk mérőoldatot. 10,8 g higanyoxidot 300 ml-es Kjeldahl lombikban 50 ml 25%-os salétromsavban vízfürdőn melegítve oldunk, s a lehűlt oldatot 1 literre egészítjük ki. Az így kapott mérőoldatot be kell állítanunk. A mérőoldatot legcélszerűbb 0,1 n nátriumklorid- vagy sósavoldatra beállítani.

2. 2 n HNO₃,

3. Porított nitroprusszidnátrium (Na₂Fe/CN₅NO),

4. Carrez I derítő-oldat: 15 g K₄[Fe(CN)₆]·3 H₂O/100 ml víz,

5. Carrez II derítő-oldat: 30 g ZnSO₄·7 H₂O/100 ml víz.

Munkamenet

Meghatározásainkat az alábbi anyagok konyhasótartalom mérésére alkalmazzuk:

Folyadékok (víz, konzervlé),

Sűrítmények (pritamin, sűrített paradicsom, lecsó, mustár),

Szárított leveskészítmények (zöldség-, gulyás-, marhahús-, és paradicsomleves, csehyártmányú levespor és leveskocka),

Lisztes áruk (sós ropogós keksz, sajtos pereg, háztartási keksz, fűszeres keksz),

Egyéb élelmiszerek (sertés májkrém, sajt, malactáp).

A kloridmeghatározáshoz az egyes élelmiszerekből törzsoldatot készítünk, amelyet ismert térfogatra való feltöltés előtt Carrez szerint derítünk. A derítés célja: egyrészt a merkurimetriás titrálást zavaró alkotórészek (kolloidok, zsír stb.) eltávolítása, másrészt az, hogy kristálytisza oldatot nyerjünk, amelyben a titrálás végpontját jelző gyenge zavarosodást jól észlelhetjük.

A különböző élelmiszerek vizsgálatánál egységese munkamenetet írunk le, amelynél a 250 ml-es mérőlombikban oldatot, vagy vizes kivonatot készítünk, amit 5–5 ml Carrez I. és II. oldattal derítünk és a lombik mozgatásával átkevert folyadékokat a jelig töltjük fel. Kb. 15 perces állás után az oldatot redőszűrőn szűrjük és 100 ml szüredékben 10 ml 2n salétromsav és 70–80 mg porított nitroprusszidnátrium hozzáadása után a kloridot titráljuk. A 0,1 n higany(II)-nitrátoldatot folytonos keverés közben, gyors cseppekben vagy vékony sugárban adjuk hozzá. Minden csepp mérőoldat zavarosodást okoz, amely az átkeverésnél

Sórszám	Megnevezés	Talált konyhasó-tartalom, %	Bemért	Talált	Különbség	Konyhasó-tartalom MSZ szerint, %	Szár-anyag-tartalom %	Megjegyzés
1.	Kútvíz	975,8 mg Cl/lit	—	—	—	—	—	Gay – Lussac szerint 976,5 mgCl/lit. A leveskockánál némi indikátor huzalkodást tapasztaltunk, ami erélyesebb keverésnél (mágneses) nem jelentkezik. HORVÁTH és munkatársai [16] által közölt adatok, amelyek szárított leveskészítményekre vonatkoznak, általunk kapott eredményekkel jó egyezést mutatnak. (lásd a táblázat 10 – 13. adatait).
2.	Pácolt halkonzerv leve ..	7,00	31,16	31,29	+0,13	—	—	
3.	Sós vizés uborkalé	2,06	10,15	10,27	+0,12	—	—	
4.	Pritamin	0,24	10,12	10,15	+0,03	—	19,0	
5.	Sűrített paradicsom	0,30	10,12	10,06	-0,06	—	28,6	
6.	Sűrített paradicsom	3,98	10,12	10,07	-0,05	4,20	42,0	
7.	Sűrített paradicsom	4,08	10,05	9,98	-0,07	4,15	42,0	
8.	Lecsó zsír nélkül	0,38	10,12	10,20	+0,08	—	—	
9.	Mustár	1,98	10,12	10,07	-0,05	—	—	
10.	Zöldségleves	14,02	10,12	10,09	-0,03	—	—	
11.	Gulyásleves	13,15	10,12	10,05	-0,07	—	—	
12.	Marhahúsleves	14,20	10,12	10,16	+0,04	14,16	—	
13.	Paradicsomleves	4,11	10,12	10,10	-0,02	—	—	
14.	Cseh gyártmányú leves ..	15,52	10,12	10,06	-0,06	15,60	—	
15.	Leveskocka	51,05	10,12	10,09	-0,03	—	—	
16.	Sós ropogós keksz	2,98	10,12	10,15	+0,03	—	—	
17.	Sajtos perec	1,82	10,05	10,02	-0,03	—	—	
18.	Háztart. keksz	0,71	6,53	6,52	-0,01	—	—	
19.	Fűszeres keksz	3,08	14,65	14,74	+0,09	—	—	
20.	Sajt	3,52	10,05	10,00	-0,05	3,46	—	
21.	Sertésmájkrém	1,55	10,05	10,11	+0,06	—	—	
22.	Malactáp	0,58	2,01	2,00	-0,01	—	—	

* Párhuzamos kísérletekben a Carrez szerint derített anyaghoz a feltöltés előtt, a mérőlombikba adott ismert mennyiségű 0,1 normal NaCl oldat.

mindaddig eltűnik, ameddig kloridionok még jelen vannak az oldatban. Maradandó zavarosodás fellépése a reakció végét jelzi. Hogy az első zavarosodást pontosabban észlelhessük, a titráló edényt fekete alapra helyezzük. 1 ml 0,1 n mérőoldat = 3,5 457 mg Cl = 5,8448 mg NaCl.

A törzsoldatok készítéséhez az alábbi megjegyzéseket fűzzük:

átlátszó, tiszta vízmintákat közvetlenül titrálunk. Zavaros vízmintát a fentiek szerint Carrez-oldatokkal derítünk. *Konzervlevekből* (uborkalé, pácolt hal-konzerv leve) 25 ml-t 250 ml-es mérőlombikban a derítés előtt n nátriumhidroxiddal fenolftalein indikátor jelenlétében gyengén meglúgosítunk, majd 2n ecetsavval éppen megsavanyítunk. A kloridot 25 ml szüredékben titráljuk, melyet előzőleg 100 ml-re hígítottunk. *Sűrítmények* (paradicsomsűrítmény, pritamin, mustár stb.) megnyugtató egyneműsítése végett célszerű azokat kiserelési egységünkönél nagyobb térfogatú edényben jól összekeverni. A várható konyhasótartalomtól függően (2. táblázat szerint) a kívánt mennyiségeket 400 ml-es főzőpohárba mérjük, kb. 100 ml 50 – 60 °C-os desztillált vizet adunk hozzá és a pohár tartalmát mágneses (elektromos) keverő segítségével 15 – 20 percig keverjük. Ezután a szobahőfokra lehűtött folyadékot maradék nélkül 250 ml-es mérőlombikba mossuk. *Szárított leveskészítmények*. A mintákat konyhai robotgéppel felaprítjuk, majd dörzscsészében szétdörzsöljük, s az így jól egy-neműsített anyagból a sűrítményeknél leírt módon készítjük el a törzsoldatot. *Lisztos áruk*. A jól egy-neműsített anyagot 250 ml-es mérőlombikba mérjük, 150 ml desztillált vízzel öntjük le, és gyakori rázogatás közben kb. 2 óráig szobahőmérsékleten állni hagyjuk. Mágneses keverő alkalmazása mellett 30 – 60 perc alatt kioldódik a konyhasótartalom. *Májkrémekből, sajtreszelékből* 400 ml-es pohárban kb. 100 ml desztillált vízzel, fűthető mágneses keverőn 60 – 70 °C hőmérsékleten, 30 – 40 perces keveréssel oldjuk ki a nátriumkloridtartalmat. A pohár tartalmát ezután 250 ml-es mérőlombikba öblítjük. Mágneses keverő hiányában a kioldást kb. 60 °C hőmérsékletű vízzel gyakori kevergetés közben 90 – 120 perc alatt végezzük el.

Minden meghatározásunkkal párhuzamosan végeztünk olyan méréseket is, amelyeknél a kísérleti körülményeket éppen úgy állítottuk elő, mint az eredeti titrálásoknál, de a mérőlombikba még ismert mennyiségű kloridionokat tartalmazó oldatot adtunk. Egyes esetekben más módszerrel, vagy a szabványokban előírt eljárásokkal is végeztünk meghatározásokat. Eredményeinket az 1. táblázat tartalmazza.

A következőkben közöljük, a gyakorlati munka gyorsasága kedvéért, hogy az egyes minták várható konyhasótartalmától függően, mennyi anyagot célszerű lemérni, megadjuk az alikvot mennyiségek közelítő konyhasótartalmát és mérőoldat fogyasztását.

2. táblázat

Várható konyhasótartalom %	Bemérendő anyag g/250 ml	100 ml szüredékben jelenlévő NaCl mg		100 ml szüredékre fogyó 0,1 n Hg/NO ₃ / ml	
		min.	max.	min.	max.
0 – 1	10,0	0,0	40	0,0	~ 7,0
1 – 5	5,0	20	100	~ 3,5	~ 18,0
5 – 10	2,5	50	100	~ 9,0	~ 18,0
10 – 20	1,25	50	100	~ 9,0	~ 18,0
20 – 30	0,625	50	75	~ 9,0	~ 13,0
40	0,625	–	100	–	~ 18,0
50	0,625	–	125	–	~ 22,0
60	0,625	–	150	–	~ 26,0

Eredményeink közlésével az volt a célunk, hogy felhívjuk a figyelmet a merkurimetria előnyeire, egyszerűségére és az élelmiszerkémiailag analitika területén való jó alkalmazhatóságára. Intézetünkben a merkurimetriás meghatározásokat több évtizede hasznosítjuk, s hazai elterjesztését eredményeink alapján is javasoljuk.

I R O D A L O M

- [1] Mohler, H.: Mitt. 24., 111, 1933.
- [2] Birner, M.: Z. analyt. chem. 80. 88, 1930.
- [3] Alexandrovics, A., Melnyikova, Sz. és Csernogorcev, A., P.: Izv. VUZ. Pisci. Technol. 37., 144, 1963.
- [4] Élelmiszeripari termékek szabványos vizsgálati módszerei. Szabványgyűjtemények 6. Tervgazdasági Könyvkiadó, Bp., 1954.
- [5] Votoček, E.: Chem Ztg. 42., 257, 1918., 42., 270, 1918.
- [6] Erdey L. és Bányai É.: MTA VII. Oszt. Közl. 3., 525, 1953.
- [7] Berezin, B., D. és Pogodina, L. G.: Zavod. Lab. 26., 1347, 1960.
- [8] Dubsy, J., V. és Trtilek, J.: Z. analyt. Chem. 93., 345, 1923.
- [9] Kolthoff, I., M. és Bak, A.: Chem. Weekbl. 19., 14, 1922.
- [10] Grossfeld, J.: Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1927.
- [11] Meyer, H.: DLR 58., 138, 1962.
- [12] Ortel, M. és Purš, J.: Promysl. Potr. 12., 385, 1961.
- [13] Westd, B. és Lautenbach, A., F.: Monatschrift f. Bräueri 8., 120, 1960.
- [14] Geyer, E. és Rotsch, A.: ZUL 65., 66, 1933.
- [14a] Sarudi I.: Tejgazdaság 7., 171, 1949.
- [15] Ivanova, Z., I. és Kovalenko, P., N.: Zs. anal. Himii 17., 739, 1962.
- [16] Horváth Gy.: Pauli P-né és Rontó E.: ÉVIKE 9. '91, 1963.

MERKUROMETRICHESKOE OPREDELЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

E. Батъаи и И. Шаруди

Авторы после короткого обзора литературы обращают внимание на преимущество и надежность меркуриметрического определения поваренной соли и также на пригодность его применения в области анализа пищевых продуктов.

Результаты обосновываются модельными исследованиями.

Меркуриметрическим методом определили содержание поваренной соли в воде, консервированных фруктовых соков и сиропах, в супных порошках, мучных изделиях, в сырах, в паштетах из печени, в комбикормах поросят. Наиболее точные результаты получаются при определенных концентрациях поваренной соли и после применения осаждающих растворов (Карез I и II).

ÜBER DIE MERKURIMETRISCHE BESTIMMUNG DES KOCHSALZGEHALTES DER LEBENSMITTEL

J. Bányai und I. Sarudi sen.

Die Verfasser machen – nach einer kurzen Übersicht der Fachliteratur – auf die Vorteile, Einfachheit und auch auf dem Gebiete der Lebensmittelanalytik zuverlässige Verwendbarkeit der merkurimetrischen Kochsalzbestimmung aufmerksam. Die Richtigkeit ihrer Ergebnisse beweisen sie vermittels Modellversuche. Sie bestimmten den Kochsalzgehalt von Wasser, Konservsäften,

Konzentraten, Suppenpräparaten, mehlhaltigen Waren, Lebercrème und Ferkelfutter mit der merkurimetrischen Methode. Bei gut gewählten Konzentrationsbedingungen, unter Verwendung von erfolgreichen Klärlösungen (Carrez I und II) können die Titrationen mit entsprechender Genauigkeit durchgeführt werden.

MERCURIMETRIC DETERMINATION OF THE CONTENT OF SODIUM CHLORIDE IN FOODS

J. Bányai and I. Sarudi, sen.

After a brief survey of literature, the advantages, the simplicity and the reliability, particularly in the field of the chemical analysis of foods, of the mercurimetric determination of sodium chloride are pointed out. The statements are proved by model experiments. The mercurimetric method was applied with success in the determination of the content of sodium chloride in water, preserved juices, food concentrates, packaged soup preparations, farinaceous products, cheese, liver creams and fodder preparations for young pigs. Under adequately chosen concentration conditions, and on using appropriate clarifying solutions (such as Carrez I and II), it is possible to carry out the titrations with a satisfactory accuracy.

DOSAGE MERCUROMÉTRIQUE DE LA TENEUR EN CHLORURE DE SODIUM DES DENRÉES ALIMENTAIRES

J. Bányai et I. Sarudi (sen.)

Après un court aperçu littéraire les auteurs attirent l'attention aux avantages, à la simplicité et à l'applicabilité sûre aussi dans le domaine de l'analyse des denrées alimentaires, du dosage mercurométrique du chlorure de sodium. A l'appui de leurs résultats ils ont effectué des expériences sur des modèles. Ils ont dosé la teneur en chlorure de sodium par mercurométrie dans les substances suivantes: eau, jus de conserves, essences, potages en sachets, farinages, fromages, cr me de foie et patée de cochonnet. Dans des concentrations appropriées et après l'emploi de solutions clarifiantes efficaces (Carrez I et II) l' on peut effectuer la titration avec une précision convenable.