

A tej kalcium tartalmának komplexometriás meghatározása

ifj. SARUDI IMRE

Megyei Minőségvizsgáló Intézet Székesfehérvár

Érkezett: 1965. november 18.

A tej biológiai értékéhez nagymértékben hozzájárul magas kalciumtartalma, amely főleg kazeinát, foszfát és citrát alakban található meg benne. A tejben levő kalcium jelentős élettani szerepe indokolja, hogy a meghatározására vonatkozó szakirodalom nagyon terjedelmes.

A legismertebb módszerek (1–3) közös jellemzője általában, hogy a hamuból, vagy valamilyen alkalmas szérumból (pl. triklórecetsavas) való kiindulás után a kalciumnak oxalát alakban történő leválasztását írják elő. A további lépés rendszerint vagy a csapadék gravimetrikus feldolgozása (mérési forma: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaO vagy CaSO_4), vagy annak feloldása után a kalciummal egyenértékű oxálsavnak permanganometrikus titrálása. Ezek a módszerek időigényesek, mert a kalciumoxalát csapadék rendszerint több órai állás után, vagy csak a leválasztást követő napon kerül szűrésre.

Az újabb irodalomban számos komplexometriás módszer található, melyek nagyrésze a klasszikus eljárásokétól eltérő elvet követve nem alkalmazza a kalciumoxalátos leválasztást. Itt kell megemlítenünk *Kismarton K.* – *Kiss B.* – *Szűcs M.* eljárását (4), mely szerint hígított tejet 12 fölötti pH mellett murexid vagy metiltimolkék indikátor jelenlétében komplexon oldattal titrálunk. A legtöbb szerző szerint azonban nehézséget okoz az, hogy a jelenlevő foszfátion erősen zavarhatja a komplexonos titrálást. Ennek megoldására vonatkozó számos irodalmi forrás közül csak néhányat kívánunk kiemelni, hogy ezekkel egy-egy alkalmazható elvre mutassunk rá. Jelentős eredményt ért el ezen a területen *Ling* (5), aki a foszfátion eltávolítását alkálikus sztannát oldat segítségével végezte. Az elv helyességét *Konrád* (6) és *Bird – Weber* (7) kísérletei is igazolták. Más szerzők a kalcium és a foszfát elválasztását oszlopkromatográfia segítségével oldották meg. *Jennes* (8) sósavas tejszérumot Duolit A–4-es anioncserélővel foszfátlanított. Érdekes megemlítenünk *Mazo* (9) eljárását, mely szerint hígított tejet nátrium-formára hozott kationcserélő gyantaoszlopon engedünk át, majd a megkötődött alkáliföldfém ionokat konyhasó oldattal eluáljuk. A foszfátmentes oldatot murexid indikátor mellett titráljuk meg. Az eljárás előnye hogy sem hamvasztást, sem szérumkészítést nem igényel, hátránya azonban, hogy néhány meghatározás után a gyantaoszlopon nehezen eltávolítható szerves üledék gyúlik össze, amely megnehezíti az ioncsere lejátszódását (a szerző tapasztalata).

Intézetünkben szintén olyan komplexometriás módszert dolgoztunk ki, melynél a zavaró anion eltávolítását ioncserélő-gyanta segítségével végeztük el. A meghatározás elve.

Sósavas tejszérumot klorid-formára hozott anioncserélő oszlopon foszfátlanítottunk, és megfelelő pH beállítás után EDTE mérőoldattal titráljuk meg a kalciumot. Végpontjelzésre Eriokrómkék SE indikátort (10–11) használunk, amely lényegesen jobban észlelhető színátcsapást biztosít, mint a nála sokkal

általánosabban alkalmazott murexid. Megjegyezzük, hogy az irodalomban számos helyen ajánlott murexid-metilénkék és murexid-naftolzöld keverékkel is próbálkoztunk, de ezekkel sem kaptunk jól reprodukálható eredményeket.

A módszer leírása

Szükséges vegyszerek:

4 n HCl
cc. HCl
n NaOH
fenolftalein indikátor
0,01 m EDTE mérőoldat

komplexometriás indikátor: 100 mg Eriokromkék SE + 250 mg hidroxilamin-hidroklorid + 250 ml víz.

Az ioncserélő gyantaoszlop készítése: Varion AD erősen bázisos gyantából 12 mm átmérőjű, 180 mm magas oszlopot készítünk. A gyantát 120–150 ml 4 n sósavval Cl-formára alakítjuk úgy, hogy az átfolyási sebesség 2–3 ml/perc legyen. A sósavas kezelés után az oszlopot desztillált vízzel kimossuk.

Eljárás

50 ml tejet 200 ml-es mérőlombikba mérünk, hozzáadunk 3 ml cc. sósavat, majd 20 percig forrásban levő vízfürdőben tartjuk. A lombikot szobahőmérsékletre hűtjük, jelig töltjük vízzel, összerázzuk, és kb. 10 percig állni hagyjuk. Közepes pórusnagyságú kvantitatív szűrőpapírból készített redős szűrőn átengedünk 70–80 ml szérumot, majd a lecsepegtet zavaros oldatot másik ugyanilyen papíron még egyszer átszűrjük. Ha a második szűrésnél a lecsepegtet folyadék első 10–15 ml-es részletét újra felöntjük, a kétszer szűrt szérum legfeljebb csak igen gyengén opálos lehet. A teljes szűrési művelet kb. 25 percet vesz igénybe. A második szűrésnél azért ajánlatos új papírt használnunk, mert ellenkező esetben a folyamat nagyon lassúvá válik. A szűrés befejezte után 50 ml folyadékot max. 2 ml/perc átfolyási sebességgel átbocsájtunk a gyantaoszlopon úgy, hogy az áthaladt folyadék 200 ml-es mérőlombikba csepegjen. A szérum áthaladása után desztillált vízzel 4–5 ml/perc sebességgel folytatjuk a műveletet addig, amíg a folyadékszint a lombik jelét eléri. Összerázás után 50 ml oldatot kiveszünk és fenolftalein mellett a lúggal megtitráljuk. Másik 50 ml-es aliquot részhez 3 ml-rel több lúgot adunk, mint amennyi az előző titrálásnál fogyott, hozzáadunk néhány csepp Eriokromkék SE indikátort és az EDTE mérőoldattal pirosból kékesibolyába való színátcsapásig titráljuk.

Számítás

mg CaO/100 ml, tej = $32 \cdot 0,56 \cdot a = 17,92 \cdot a$

ahol 32 = a bemérés mennyiségéből és a hígítási arányból származó szorzótényező,

0,56 = 1 ml 0,01 m EDTE által mért CaO mennyisége mg-ban,

a = a mérőoldat fogyás ml-ben.

M = 183,43 $\Sigma D_i^2 = 6,9143$

Az egyes mérések standard deviációja:

$$\delta = \pm \sqrt{\frac{\Sigma D_i^2}{n}} = \pm \sqrt{\frac{6,9143}{7}} = \pm 0,99 \text{ mg CaO/100 ml tej.}$$

A középérték standard deviációja:

$$\delta x = \frac{\delta}{\sqrt{n}} = 0,38 \text{ mg CaO/100 ml tej.}$$

Kísérleti eredmények és hibaszámítás

n	m_i mg CaO/100 ml tej	$D_i = m_i - M$	D_i^2
1.	183,2	-0,23	0,0529
2.	185,0	+1,57	2,4649
3.	184,0	+0,57	0,3249
4.	182,5	-0,93	0,8649
5.	183,1	-0,33	0,1089
6.	184,3	+0,87	0,7569
7.	181,9	-1,53	2,3409

Összesen 8 párhuzamos meghatározást végeztünk egy ugyanazon tejmintából. 7 meghatározást az általunk javasolt módszerrel eszközöltünk, melyeknek eredményei a fenti táblázatban szerepelnek. Végeztünk ezeken kívül 1 gravimetrikus meghatározást (kiindulás hamuból történt; mérési forma $\text{CaC}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) is, melynek eredménye a következő: 183,01 mg CaO/100 ml tej.

A gravimetriás meghatározás eredményét pontosnak feltételezve a 100 ml tejre vonatkoztatott hiba mg CaO-ban = $183,43 - 183,01 = +0,42$.

A középérték eltérése a „valódi” értéktől kisebb mint a standard szórás, tehát rendszeres hibára nem kell tekintettel lennünk.

További eredmények

Sorszám	mg CaO/100 ml tej				Rel. hiba %
	eredeti tejben talált	hozzáadott ismert mennyiség	összesen talált	eltérés az elméleti értéktől	
1.	165,8	50,2	213,9	-2,1	-0,98
2.	187,2	50,2	238,0	+0,6	+0,25
3.	175,6	50,2	227,1	+1,3	+0,57
4.	174,8	50,2	223,7	-1,3	-0,58
5.	170,7	50,2	221,3	+0,4	+0,18

Munkám figyelemmel kíséréseért és tanácsaiért köszönetet mondok Dr. Vass Péter igazgató úrnak.

IRODALOM

- (1) Winkler W.: Handbuch der Milchwirtschaft I./1. 1930.
- (2) Ketting F.: Tejipari laboratórium vizsgálatok Műszaki k. Budapest 1955.
- (3) M. Tejgazdasági Kísérleti Intézet: Tejipari vizsgálati módszerek 1964. (kézirat).
- (4) Kismarton K. - Kiss B. - Szücs M.: Tejipar, 8, 38, 1959.
- (5) Ling, E. R.: Analyst. 83, 179, 1958.
- (6) Konrad, H.: ZUL 118, 35, 1962.
- (7) Bird, E. W. - Weber, J.: Journal of Dairy Science 44, 6, 1961.
- (8) Jennes, R. J.: Anal. Chem. 25, 966, 1953.
- (9) Mazo, A. A.: Voproszu Pitania 5, 74, 1960.
- (10) Katz, H. - Navone: J. Amer. Water Works Ass. 56, 121 - 123, 1964.
- (11) Sajo I.: Komplexometria Műszaki k. Budapest 1962.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ В МОЛОКЕ

юн. И. Шаруди

Автор удаляет соединения фосфора из сыворотки молока подкисленной соляной кислотой на колонне ионообменного смоля Варион А в виде хлорида. После уделения смешивающего аниона титрует кальций раствором ЕДТЕ в присутствии индикатора эриохром SE. Результаты оценивает методом расчёта ошибок.

COMPLEXOMETRIC DETERMINATION OF THE CALCIUM CONTENT IN MILK

I. Sarudi, jr.

The method suggested by the author is as follows. Milk serum treated with hydrochloric acid is liberated from phosphates by pouring the serum on a column of ion exchange resin Varion AD converted into chloride form. After removing phosphate anions of interfering effect, calcium is titrated with EDTA as titrant, in the presence of eryochromeblue SE as indicator. The results are evaluated by means of an appropriate calculation of errors.

DOSAGE PAR COMPLEXOMÉTRIE DE LA TENEUR EN CALCIUM DU LAIT

I. Sarudi (jun.)

L'auteur déphosphatise le sérum de lait à acide chlorhydrique sur une colonne de résine échangeur d'ions «Varion A B» portée à l'état de chlorure. Après élimination de l'anion gênant il effectue le titrage du calcium avec une solution E D T E en présence d'indicateur bleu d'ériochrome. Il évalue les résultats par calcul d'erreur.