

Tejtermékek merkurimetriás kloridmeghatározásáról

BÁTYAI JENŐ és MIKLYA JÁNOS

Szeged Városi Minőségvizsgáló Intézet

Érekezett: 1967. július 9.

A merkurimetriának az élelmiszerkémiailag analitikában történő alkalmazásáról Intézetünk gyakorlata alapján eddig több munkában beszámoltunk [1, 2, 3, 4]. Jelen dolgozatban különböző túr- és sajt-féleségek összes kloridtartalmának higany(II)-nitrát mérőoldattal történő meghatározásakor kapott eredményekről számolunk be.

Sajtok konyhasótartalmának helyes meghatározását tárgyalja Černa és Knez [5], akik a Mohr-féle ezüstnitrátos titrálást hasonlították össze az *Erbacher* [6]-féle eljárással. *Andersen* [7] sajtminiókat kloridtartalmának meghatározását közvetlen, potenciometrikus úton végzi. A sajt vizes emulzióját lúgosan feltárja, majd pH-mérővel, mint millivoltmérővel határozza meg a rendszer potenciálváltozását. Tej és vaj kloridtartalmának meghatározását kritikailag vizsgálta *Kiermeier* és *Kayser* [8], akik *Hostettler* és munkatársai [9] által ajánlott módszert hasonlították össze *Drost* [10], továbbá *Erbacher* eljárásával.

Vizsgálataink során az *Erbacher*-féle módszert és a *Bornand* [11] által kidolgozott eljárást is alkalmaztuk, s az ezekkel kapott eredményekről az 1. táblázatban közölünk adatokat. Az *Erbacher*-féle eljárás azon alapul, hogy a salétromsavban oldott sajtához ezüstnitrát felesleget adunk, a keletkezett ezüstklorid csapadékot forralással tömörítjük, ezután az oldatot káliumpermanganáttal szintelenítjük és az ezüstnitrát feleslegét vas(III)-só jelenlétében ammóniumrodaniddal visszaitráljuk. A *Bornand*-féle módszer lényegét tekintve hasonlít az előbbihez, de káliumpermanganát helyett perszulfátot használ, és az esetleg képződő ezüstklorátot formalinnal redukálja. Ez az eljárás is argentometriás titrálással dolgozik.

A feltárási módszerekkel kapcsolatos észrevételek. Kísérleteink során alkalmazott feltárási módszerekről a következő véleményünk alakult ki. *Bornand* eljárását alkalmazva azt tapasztaltuk, hogy a sajt nehezebben oldódik, mint az *Erbacher*-féle feltárással. A kristályos káliumperszulfátot meleg reakcióelegyhez adjuk. Bármilyen kis részletekben is adagoljuk a perszulfátot, heves habzás jelentkezik. A feltárást 10–15 percig kell folytatni, míg az utolsó sajt-részecskék is feloldódnak. A teljes feltárást után az elegyhez 5–6 ml formalint ad. Az első 3–5 csepp formalin hozzáadása után ismét igen heves reakció indul, ami habképződéssel jár. Ekkor igen körültekintőnek kell lennünk, hogy anyagvesztés ne állhasson elő. A formalin adagolásával egyidőben gázfejlődés indul meg, amit újabb 5–10 perces utóforralással szüntetünk meg. Az így előállított oldat színe sárgább, mint az *Erbacher*-féle feltáráskor kapott, ami az eredményben negatív hibával jelentkezhet. Az *Erbacher* szerinti feltárást alkalmazásakor a hosszan tartó forralás miatt, fröcsögés következtében anyagvesztés állhat elő. Egyes sajt-féleségek esetében, pl. ementáli, trappista, de juhtúrónál is tapasztaltuk, hogy a kapott oldat eléggé sárga színű ahhoz, hogy az egyenértékpontra észlelését, a sárgából a barnába való átcsapását figyelembe véve, negatív befolyásolja. Az ümlesztett sajtok feltárása után kapott oldat színe csak enyhén sárga.

Kísérleti rész

Szükséges vegyszerek:

0,1 n hg(II)-nitrát mérőoldat, amit legcélszerűbb az általunk leírtak szerint [3] elkészíteni.

n NaOH.

metilvörös indikátoroldat.

4 n HNO₃ (260 ml tömény salétromsav 1 liter vízben).

Carrez I. derítő-oldat.

Carrez II. derítő-oldat.

porított nitroprusszid-nátrium.

Munkamenet

Az általunk javasolt módszernek az alábbi munkamenetet ajánljuk: a minta 5–6 grammját 2 mg pontosan 250 vagy 300 ml-es Erlenmeyer-lombikba mérjük, majd többszöri részletben 50 ml n NaOH-oldatot adunk hozzá. Minden részlet után a lombik tartalmát enyhé rázogatással kevergetjük. Ezután a lombikot enyhén melegítjük, esetleg a benne levő anyagot felforraltjuk. A teljes oldódás pár perc alatt befejeződik. A feloldódást követően, a hűtés után a lombik tartalmát 200 ml-es mérőlombikba, annyi vízzel, hogy a térfogat 150 ml-nél nagyobb térfogat ne legyen, átmoszuk. Az oldathoz 1–2 csepp metilvörös indikátort és a gyenge savasságig 4 n salétromsavat adunk. A derítést 5–5 ml Carrez I és II oldatokkal végezzük, majd a mérőlombikot a jelig feltöltjük. A lombik tartalmát összekeverjük és 5 percnyi várakozás után redősszűrőn szűrjük. Az így kapott szüredék minden esetben szintelen és kristálytiszta. A szüredék 50 ml-ében 5 ml 4 n salétromsav és 70–80 mg nitroprusszid-nátrium hozzáadása után a kloridot 0,1 n higany(II)-nitrát mérőoldattal megtitráljuk. A mérőoldatot folyamatos keverés közben, gyors cseppekben vagy vékony sugárban adagoljuk. Minden csepp mérőoldat zavarosságot okoz, amely átkeveréssel mindaddig megszűnik, ameddig kloridionok még jelen vannak az oldatban. Maradandó zavarosodás fellépése a reakció befejeződését jelzi, ami egyben az egyenértékpontot jelenti. Hogy az első zavarosodást minél pontosabban észlelhessük, a titráló edényt fekete alapra helyezzük. 1 ml 0,1 n mérőoldat 3,5457 mg kloridot, ill. 5,8448 mg nátriumkloridot mér.

Eredményeink értékelése

1. táblázat

Sor-szám	A minta megnevezése	Erbacher szerint 1	Bornand szerint 2	Lúgos feltárás után, Votoček 3	Különb-ség 1–2	Különb-ség 3–1	Különb-ség 3–2
1	Ementáli sajt	0,51	0,48	0,54	+0,03	+0,03	+0,06
2	Trappista sajt ...	1,16	1,10	—	+0,06	—	—
3	Trappista sajt ...	0,96	0,93	1,08	+0,03	+0,12	+0,15
4	Trappista sajt ...	0,83	0,72	0,84	+0,05	+0,01	+0,12
5	Lajta sajt	1,89	1,86	1,90	+0,03	+0,01	+0,04
6	Mátra, ömlesztett	0,51	0,42	0,50	+0,09	–0,01	+0,08
7	Mátra, ömlesztett	0,46	0,44	0,45	+0,02	–0,01	+0,01
8	Mackó, ömlesztett	0,71	0,70	0,74	+0,01	+0,03	+0,04
9	Mackó, ömlesztett	0,48	0,53	0,67	–0,05	+0,19	+0,14
10	Juhtúró	2,13	2,15	2,15	–0,02	+0,02	0,00
11	Juhtúró	1,46	—	1,61	—	+0,15	—

Megjegyzés: a közölt adatok 3–3 mérés középértékei.

Az 1. táblázatban közölt adatok számot adnak a különböző sajt és juhtúró minták vizsgálatok kapott konyhasótartalmáról. A lúgos feltárás utáni oldatban, Votoček szerint kapott eredményeinkre vonatkoztattuk az Erbacher, ill. a Bornand módszerrel nyert értékeket. Általában megállapítható, hogy az 1, 2 feltárással és az azt követő argentometriás titrálásokkal kevesebb kloridot kaptunk. Ezt a feltárási módszereknél adott észrevételeink szerinti hibaforrásoknak tekintjük. E módszerek kritikai vizsgálatok Kiermeier és Kayser modell-próbák beállításával 99,2% pontossággal dolgoztak. A merkurimetriás klorid-meghatározás reprodukálhatóságáról különböző élelmiszerek eseteiben korábbi közleményünkben [3] már meggyőződünk.

A lúgos feltárással kapott oldatban a merkurimetriás titrálás mellett, Volhard és Mohr szerint is végeztünk méréseket.

Volhard szerint a titrálás minden nehézség nélkül elvégezhető, míg a Mohr-féle eljárás alkalmazásakor a káliumbikarbonát hozzáadása után a leváló kolloidok az egyenértékpont helyes észlelését zavarják. A Votoček és a Volhard szerinti eljárásokkal kapott eredmények jó megközelítéssel egyezést mutatnak, míg a Mohr-féle titrálások mindig nagyobb értékeket adnak. A minták kíméletes elégetése után nyert hamuból is végeztünk kloridmeghatározásokat Volhard, továbbá Votoček szerint. A hamut a következőképpen képeztük: 5 g vizsgálandó anyagot 0,5 g vízmentes nátriumkarbonáttal elkeverve, 500 C° hőmérsékleten elhamvasztottuk. A hamut kloridmentes salétromsavban oldottuk. A titrálásra kétféleképpen előkészített oldatokban végeztünk ugyanazon módszerekkel kapott eredmények jó egyezést mutatnak. A hamuból kapott értékek is igazolják a lúgos feltárás alkalmazhatóságát.

2. táblázat

Sor-szám	A minta megnevezése	Hamuból		Lúgos feltárás után			Különbőség	
		Volhard szerint 1	Votoček szerint 2	Volhard szerint 3	Votoček szerint 4	Mohr szerint 5	4-2	4-3
Nátriumklorid (NaCl) tartalom %								
1	Ementáli sajt	0,49	0,50	0,49	0,54	0,64	+ 0,04	+ 0,05
2	Trappista sajt ...	1,10	1,17	—	—	—	—	—
3	Trappista sajt ...	1,00	1,02	—	1,08	—	+ 0,06	—
4	Trappista sajt ...	0,77	0,82	—	0,84	—	+ 0,02	—
5	Lajta sajt	1,78	1,82	1,85	1,90	2,01	+ 0,08	+ 0,05
6	Mátra, ömlesztett	0,43	0,46	—	0,50	—	+ 0,04	—
7	Mátra, ömlesztett	0,42	0,45	—	0,45	—	0,00	—
8	Mackó, ömlesztett	0,71	0,72	—	0,74	—	+ 0,02	—
9	Mackó, ömlesztett	0,68	0,69	—	0,67	—	- 0,02	—
10	Juhtúró	2,11	2,18	2,11	2,15	2,23	- 0,03	+ 0,04
11	Juhtúró	1,42	1,43	1,45	1,61	1,71	+ 0,18	+ 0,16

Megjegyzés: a közölt eredmények 3-3 mérés középértékei.

Egyes juhtúró mintáknál tapasztaltuk, hogy nagyobb mennyiségű szabadzsírsav tartalom esetében, a feltárás után a zsírsav megdermed. Azért, hogy ezt elkerülhessük, a feltárást követő lehűtés után az anyagot késedelem nélkül mérőlombikba kell vinnünk, ahol a savanyítást azonnal végre kell hajtunk, mert ellenkező esetben a zsírsav megdermed, és csak melegítés után vihető ismét oldatba. Közömbösítés után már nem lép fel zavaró jelenség.

Az eredmények kiszámításánál figyelembe kell vennünk, hogy

1. a feltárásnál használt nátriumhidroxid kloridot tartalmaz. Ezt vakpróbában meghatározzuk és a számításnál figyelembe vesszük.

2. A mérőlombikban levő oldhatatlan csapadék pozitív hibát okoz. A helyesbítést úgy végezhetjük el, hogy (5–6 gramm bemérés esetében) a kapott nátriumklorid %-ot 0,98-cal megszorozzuk.*

Eredményeink azt mutatják, hogy sajt- és túróminták esetében a lúgos feltárás jól alkalmazható olyan oldatok nyerésére, amelyekben a közvetlen, merkurimetriás meghatározás megbízható eredményeket ad. Az idevonatkozó magyar szabvány [12] az Erbacher-féle feltárást és az argentometriás közvetett titrálást írja elő, ami jóval hosszadalmasabb, vegyszerigényesebb és több hibaforrással dolgozik. A merkurimetria előnye az argentometriával szemben már régen bizonyított. A legújabb neves kézikönyvek is ma már a merkurimetriát előbb tárgyalják, az argentometriát pedig *petit*-tel szedve adják. Pl. a *Handbuch der Lebensmittelchemie* legújabb kiadása [13].

Eredményeink közlésével az volt a célunk, hogy felhívjuk a figyelmet a merkurimetriának e területen is kiváló alkalmazhatóságára, a lúgos feltárás és az azt követő Carrez-féle derítés hasznosságára.

E helyen is köszönetet mondunk dr. Sarudi Imre igazgatónak, a kémiai tudományok kandidátusának, aki méréseinket figyelemmel kísérte és értékes diszkusszióival dolgozatunk megjelenését elősegítette.

I R O D A L O M

- (1) Sarudi, I.: *Tejgazdaság* 7., 171, 1949.
- (2) Bányai, J.: *ÉVIKE* 6, 340, 1960.
- (3) Bányai, J., és Sarudi, I.: *ÉVIKE* 12, 14, 1966.
- (4) Bányai, J. and Sarudi, I.: Abstracts of papers. 2nd. Int. Congr. of Food Sci. and Technol. Warszawa – Poland, 1966. 393. p.
- (5) Černa, E. és Knez, V.: *Prum. Potr.* 10, 599, 1959.
- (6) Erbacher, E.: *Dtsch. Molkerei-Ztg.* 32, 1074, 1928.
- (7) Andersen, V.: *Milchwissenschaft* 18, 285, 1963.
- (8) Kiermeier, F. és Kayser, Chr.: *ZUL* 114, 208, 1961.
- (9) Hostettler, H., Schilt, P. és Hänni, H.: *Mitt.* 39, 93, 1948.
- (10) Drost, J.: *ZUL* 45, 246, 1923.; 49, 332, 1925.
- (11) Bornard, M.: *Mitt.* 13, 67, 1922.
- (12) MSZ 3728.
- (13) Schormüller, J.: *Handbuch der Lebensmittelchemie. Zweiter Band/Teil 2. (Analytik der Lebensmittel)* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967. 70–73 p.

О МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХЛОРИДА МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Е. Батяи и Я. Миклаи

Авторы для определения содержания кухонной соли образцов сыра и творога предлагают работы выполнять следующим образом: щелочное разложение продуктов, осветление по Каррезу и меркуриметрическое определение. Результаты титрования полученных из золь образцов показывают хорошую согласованность с величинами определения проводимых в растворах полученных щелочным разложением. Практические советы дают к методам применения щелочного разложения. Раствор полученный после щелочного разложения и осветления хорошо может быть оценен и аргентометрическим титрованием по способу Волхорда. Объемные ошибки возникающие при изготовлении основных растворов исправляются умножением итоговых результатов на 0,98.

* A bemért 5–6 gramm tejtermék zsír-, fehérjetartalma és a derítéskor keletkező csapadék 3,5–4,0 ml-lel csökkenti a jelig töltött mérőlombikban az oldat mennyiségét. Az így előállt 2%-nyi pozitív hibát a 0,98-as faktoriall küszöböljük ki.

ÜBER DIE MERKURIMETRISCHE CHLORIDBESTIMMUNG VON MILCHPRODUKTEN

J. Bályai und J. Miklya

Die Verfasser empfehlen für die Bestimmung des Kochsalzgehaltes verschiedener Käse- und Topfenproben den folgenden Arbeitsgang: alkalische Aufschliessung der Produkte, Carrez-Klärung und merkurimetrische Bestimmung. Die Ergebnisse der Titrationsen aus der Asche derselben Proben zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Werten der in den durch alkalische Aufschliessung erhaltenen Lösungen ausgeführten Bestimmungen. An die verschiedenen Säureaufschlussmethoden knüpfen sie praktische Bemerkungen. Alkalischer Aufschluss und nach Klärung erhaltene Lösung ist auch mit der argentometrischen Volhard-Titration gut auswertbar. Den bei der Bereitung der Stammlösung eintretenden Volumen-Fehler korrigieren sie durch Multiplizierung der Endergebnisse mit 0,98.

DETERMINATION OF CHLORIDE IN DAIRY PRODUCTS BY MERCURIMETRY

J. Bályai and J. Miklya

For the determination of sodium chloride in various cheese and curd samples the following sequence of operations is suggested: digestion of the samples by alkali, clarification according to Carrez and mercurimetric determination of chloride. Titration results of the ashes of the same samples showed a fair accordance with the data of determinations in solutions obtained by alkaline digestion. The solutions obtained by alkaline digestion and clarification can also be well evaluated by an argentometric titration according to Volhard. The volume error committed in the preparation of the stock solution may be corrected by multiplying the end result by a factor of 0.98.

SUR LE DOSAGE MERCURIMÉTRIQUE DE LA TENEUR EN CHLORURE DES PRODUITS DE LAIT

J. Bályai et J. Miklya

Les auteurs préconisent pour le dosage de la teneur en sel de cuisine des divers échantillons de fromage et de fromage blanc aigre de procéder dans l'ordre suivant: dissolution alcaline du produit, clarification selon Carrez et dosage mercurométrique. Les titrations des cendres des mêmes échantillons montrent une bonne concordance avec les valeurs obtenues dans les solutions alcalines. Ils font certaines remarques pratiques concernant les divers procédés de dissolution par des acides des échantillons. La solution obtenue par dissolution alcaline clarifiée se prête bien aussi à la titration argentométrique selon Volhard. La petite erreur du volume commise lors de la préparation de la solution mère est corrigée par la multiplication avec 0,96 du résultat final.