

## Húspari termékek merkurimetriás kloridmeghatározásáról

BÁTYAI JENŐ, MIKLYA JÁNOS és NOVÉ LÁSZLÓ

Szeged Városi Minőségvizsgáló Intézet

Érkezett: 1968. augusztus 11.

A merkurimetriának az élelmiszerkémiail analitikában történő alkalmazásáról, Intézetünk gyakorlata alapján eddig több munkában beszámoltunk (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7). Jelen közleményünkben különböző húspari termékek kloridtartalmának higany(II)nitrát mérőoldattal történő meghatározásakor kapott eredményeinkről adunk összegezést.

Húspari termékek honyhasótartalmának meghatározására az idevonatkozó magyar szabvány (8) a Mohr-féle módszeren alapuló argentometriás eljárást írja elő. Az idézett szabvány munkamenetének betartása igen nehéz, ugyanis az egyenmített, háromszor átdarált anyag összeáll, összecsomósodik, ami még 10 percnyi kíméletes forralás után sem szűnik meg. A megadott bemért anyagnak 50 ml vízzel történő elkeverése nehézkes. Az összecsomósodott anyagnak a 100 ml-es mérőlombikba való átvitele szintén nehézségekbe ütközik, és a pontos jelre való feltöltés, a képződött zsírrészecskék miatt illuzorikus. A törzsoldatból kivett 25 ml-es részletek titrálása, az adott viszonyok mellett, csupán 5–8 ml mérőoldatot fogyaszt. A 0,1 n mérőoldatokkal történő titrálásoknál, az eredmények megbízhatósága is megköveteli a legalább 15–20 ml-es fogyásokat. A titrálások során azt is megfigyeltük, hogy az  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ -indikátor zsíros anyagok jelenlétében nem megbízható, indikátor-huzalkodás jelentkezik, ami az egyenértékpont pontos észlelését megnehezíti. A szabvány módszer nem veszi figyelembe az ún. térfogathibát, ami onnan adódik, hogy a 100 ml-es térfogatban a bemért anyag is helyet foglal, tehát a 25 ml-es részlet nem reprezentálja a bemérés 1/4 részében levő só-tartalmat. A felsorolt nehézségek és hibalehetőségek ellenére megpróbáltuk reprodukálni az idézett szabvány eljárását, és eredményeinket az 1. táblázatban foglaltuk össze. Vizsgálatainkat kiegészítettük olyan modellkísérletekkel is, amelyeknél ismert mennyiségű nátriumkloridot adtunk a törzsoldathoz, s ezután végeztük el a meghatározásokat.

Húspari termékek konyhasótartalmának meghatározását Grau és Mirna (9) közvetlen merkurimetriásan, difenilkarbazon jelenlétében végzik. Meyer (10) közleménye különböző hús készítmények és konzervek konyhasótartalmának közvetlen merkurimetriás, nitroprusszid indikátor melletti meghatározásáról is beszámol, miközben a merkurimetria előnyeit tárgyalja. Egyik korábbi közleményünkben (3) néhány szárított leveskészítmény és konzervpári termék konyhasótartalmának merkurimetriás meghatározásáról már beszámoltunk.

Jelen dolgozatunkban különböző húspari termékek és néhány konzerv konyhasótartalmának, kétféle mintaelőkészítéssel; hamuból és feltárással történő meghatározásról adunk beszámolót.

Kísérleti rész

Szükséges vegyszerek:

0,1 n Hg(II)nitrát mérőoldat, amit legcélszerűbb az általunk leírtak szerint (3) elkészíteni,

n NaOH,  
metilnarancs-indikátor,  
4 n HNO<sub>3</sub> (260 ml tömény salétromsav 1000 ml vízben),  
Carrez I. derítő-oldat,  
Carrez II. derítő-oldat,  
sicc. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> és  
porított nitroprusszid-nátrium.

### Munkamenet

A meghatározások kivitelezésére két munkamenetet javasolunk:

1. hamuból történő meghatározás,
2. feltárás utáni meghatározás.

## 1. Hamuból történő meghatározás

A jól egyneműsített minta 5 gramm körüli mennyiségét analitikai mérlegen platinacsészébe mérjük, majd kb. 0,5 gramm kloridmentes nátriumkarbonátot adunk hozzá. Az így előkészített anyagot 2,5–3 órán át 100–105 °C hőmérsékletű szárítószekrényben tartjuk. A kiszáritott mintát Bunsen-láng felett óvatosan elégetjük, és ezt követően 450–500 °C hőmérsékletű izzítókemencében, 120–150 percen át izzítjuk. A megfelelően kiizzított hamut 20–25 ml desztillált vízzel felvesszük, majd veszteség nélkül 200 ml-es mérőlombikba mossuk át. A jelre feltöltött törzsoldatot ezután szűrjük, és a szűrlet 50 ml részletében, 5 ml 4 n salétromsav és 70–80 mg porított nitroprusszid-nátrium indikátor jelenlétében a kloridot 0,1 n Hg(II)nitrát mérőoldattal megtitráljuk. A mérőoldatot folyamatos keverés közben, gyors cseppekben vagy vékony sugárban adagoljuk. Minden csepp mérőoldat zavarosodást idéz elő, amely átkeveréssel mindaddig megszűnik, ameddig kloridionok vannak még jelen az oldatban. Maradandó zavarosodás fellépése a reakció befejeződését jelzi, ami egyben az egyenértékpontot jelenti. Hogy az első maradandó zavarosodást minél pontosabban észlelhessük, a titráló edényt fekete alapra helyezük. 1 ml 0,1 n mérőoldat 3,5457 mg kloridot, ill. 5,8448 mg nátriumkloridot mér.

## 2. Feltárás utáni meghatározás

A mintából annyit mérünk be, hogy a lombikba bevitt szárazanyag 2,5–3,0 gramm között legyen. Ezután hozzáadunk 50 ml n nátriumhidroxidot, és a lombikot enyhén melegítjük. Melegítés közben a lombik mozgatásával az anyagot többször átkeverjük. Amennyiben a minta a forrás kezdetéig nem oldódna fel, úgy a lombikot a Bunsen-lángról levesszük, és néhány percnyi várakozás után a feltárást tovább folytatjuk. A melegítést igen óvatosan kell végezni, mert a heves melegítés anyagvesztéssel járhat, ugyanis a lombik tartalma könnyen „kifuthat”. Heves melegítés közben az is előfordulhat, hogy a lombikban levő anyag felhabzik, ami szintén anyagvesztést okozhat. Oldódás után a lombikot szobahőmérsékleten lehűlni hagyjuk, majd tartalmát 200 ml-es mérőlombikba visszük át. Az átmosott anyaghoz annyi 4 n salétromsavat adunk, hogy a lombikban levő anyag éppen savassá váljék. Ezt gyakorlatilag úgy érhetjük el, hogy külön meghatározzuk a feltáráskor felhasznált lúgmennyiség metilnarancs melletti savfogyasztását. Ennek ismeretében a kívánt savmennyiséget bürettából a feltárt oldathoz adjuk, 5–5 ml Carrez I. és II. derítő-oldatot viszünk a mérőlombikba, majd végül jelre töltjük. Egyes minták vizsgálatánál azt tapasztaltuk, hogy a lúg hozzáadása után, vagy más minták esetében savanyításkor elszíneződnek, rend-

szerint a sötétebb színek felé. Derítés után azonban, ha a derítő-oldatokat a megadott mennyiségekben használjuk, mindig tiszta és szintelen szűrletet kapunk. Ezután a szűrletnek 50, de inkább 100 milliliterében az 1.-nél megadottak szerint járunk el.

1. táblázat

Sor-szám	A minta NaCl-tartalma %	Bevitt NaCl mg	Összes		Különbség mg 2-1	% -os hiba	Talált NaCl · 0,97 mg	Számított NaCl – a korrigált érték, mg	Megjegyzés
			számított	talált					
1	2	1	2						
1	2,19	58,4	213,5	220,4	+ 6,9	3,2	213,7	- 0,2	A mérőlembikban levő oldhatatlan anyag pozitív hibát, ún. „térfigat hibá”-t okoz. A helyesbítést 0,97-es szorzó faktorral végezzük el. A vizsgált minta párizsi volt
2	2,19	58,4	214,3	220,0	+ 5,7	2,7	213,4	+ 0,9	
3	2,19	58,4	213,5	220,1	+ 6,6	3,1	213,5	-	
4	2,19	146,1	300,0	308,4	+ 8,4	2,8	299,1	+ 0,9	
5	2,19	146,1	300,9	308,9	+ 8,0	2,7	299,6	+ 1,3	
6	2,19	146,1	300,0	310,3	+ 10,3	3,4	301,0	- 1,0	
7	2,19	146,1	300,9	310,8	+ 9,9	3,2	301,5	- 0,6	
8	2,19	292,2	446,9	460,4	+ 13,5	3,0	446,6	+ 0,3	
9	2,19	292,2	445,7	461,1	+ 15,4	2,7	447,3	- 1,6	
10	2,19	292,2	446,9	465,4	+ 18,5	4,1	451,5	- 4,6	
11	2,19	292,2	445,7	464,8	+ 19,1	4,3	450,9	- 5,2	

Az 1. és 2. pont alatt leírtak szerinti és az MSZ módszerrel kapott argentometriás eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat adataiból kitéjük, hogy a hamuból és a lúgos feltárás után készült törzsoldatból végzett titrálások eredményei jól megegyeznek, viszont a Mohr-féle indikáció melletti titrálások pozitív hibával járnak. A hiba nagysága, viszonyaink között elérte a 10%-ot

2. táblázat

Sorszám	Konyhasótartalom, %			1-2 %	1-3 %
	MSZ szerint 1.	merkurimetriásan			
		hamuból 2.	feltárással 3.		
1	2,12	1,93	1,92	0,19	0,20
2	2,12	1,92	1,88	0,20	0,24
3	2,12	1,92	1,90	0,20	0,22
4	2,12	1,92	1,95	0,20	0,17
5	2,12	1,92	1,91	0,20	0,21
6	2,12	1,94	1,91	0,18	0,21

Megjegyzés: az MSZ szerint és a feltárással meghatározott értékeket a „térfigat hiba” igeylembévételeivel korrigáltuk. A vizsgált minta párizsi volt.

A merkurimetriás meghatározások e területen való jó alkalmazhatóságára az alábbi modellkísérleteket állítottuk össze:

a) az 1.-nél megadottak szerinti összeállítás után, ismert mennyiségű 0,1 n nátriumklorid-oldatot adtunk az anyaghoz, majd vízfürdőn szárazra pároltuk. Szárítás és izzítás után 200 ml-es törzsoldatot készítettünk, és az 1.-nél megadottak szerint végeztük el a titrálást.

b) A 2.-nél leírtak szerint elvégeztük a feltárást, majd ismert mennyiségű 0,1 n nátriumklorid-oldatot adtunk az anyaghoz. Ezt követően végeztük el a savanyítást és a derítést, a törzsoldatkészítést, majd végül a titrálást. Az a) és b) szerint kapott eredményeket a 3. és a 4. táblázat foglalja össze. Az adatokból kitűnik, hogy a hamuból történő meghatározással és a lúgos feltárást követő titrálással – az adott viszonyok között – a konyhasó max. 1%-os hibával meghatározható, és az eredmények jó egyezést mutatnak. A hamuból kapott eredmények is igazolják a lúgos feltárás alkalmazhatóságát.

3. táblázat

Sorszám	Beméréssel bevit	0,1 n NaCl-oldatból származott	Összes		Eltérés
			számított	mért	
konyhasó, mg					
1	101,8	–	101,8	102,3	+0,5
2	124,5	146,1	270,6	271,4	+0,8
3	114,7	146,1	260,8	261,3	+0,5
4	122,1	146,1	268,2	269,1	+0,9

Megjegyzés: a vizsgált minta párizsi volt.

4. táblázat

Sorszám	Beméréssel bevit	0,1 n NaCl-oldatból származott	Összes		Eltérés
			számított	mért	
konyhasó mg					
1	124,8	–	124,8	125,1	+0,3
2	144,6	58,4	203,0	202,8	–0,2
3	149,7	58,4	208,1	207,9	–0,2
4	142,9	58,4	201,3	200,7	–0,6
5	146,8	58,4	205,2	205,1	–0,1
6	145,2	146,1	291,3	291,1	–0,2
7	136,7	146,1	282,8	283,0	+0,2
8	138,6	146,1	284,7	283,5	–1,2
9	141,0	146,1	287,1	286,0	–1,1
10	147,3	292,2	439,5	437,7	–1,8
11	135,2	292,2	427,4	424,3	–3,1
12	137,3	292,2	429,5	424,3	–5,2
13	141,0	292,2	433,2	429,6	–3,6

Megjegyzés: a vizsgált minta ugyanaz a párizsi volt, amelyből az előbbi módszerrel (lásd 3. táblázat) határoztuk meg a konyhasótartalmat. A táblázatban szereplő adatok a térfogat-hiba következtében korrigáltak.

Egyes minták vizsgálatakor azt tapasztaltuk, hogy a nitroprusszid-nátrium indikátor már az egyenértékpont előtt jelez, ill. a zavarosodás lassan eltűnik, s az

oldat további mérőoldat cseppeket fogyaszt. A valódi egyenértékponthoz ilyen esetekben akkor érjük el, ha a zavarosodás maradandó marad, s legalább 3 másodpercig nem tűnik el.

Végül, az 5. táblázatban bemutatunk néhány adatot, amelyeket különböző hús- és konzervipari termékekben végzett meghatározásokkor kaptunk. Mindkét úton nyert oldatokban végzett titrálások jó egyezést mutatnak.

5. táblázat

Sorszám	A minta megnevezése	Konyhasó %		
		hamuból 1	lúgos feltárással 2	különbség 2-1
1	Sonkaszalámi .....	2,25	2,25	—
2	Füstölt kolbász .....	2,70	2,74	+ 0,04
3	Bácskai májas .....	1,71	1,71	—
4	Párizsi .....	1,92	1,88	- 0,04
5	Virslí .....	2,21	2,23	+ 0,02
6	Krínolin .....	2,21	2,23	+ 0,02
7	Sertésmájkrém .....	1,68	1,67	- 0,01
8	Marhamájkrém .....	1,15	1,18	+ 0,03
9	Sertésmájpástétom, kínai .....	1,12	1,19	+ 0,07
10	Halkonzerv, paradicsomos .....	1,35	1,32	- 0,03
11	Halkonzerv, olajos .....	1,48	1,52	+ 0,04
12	Székelygulyás .....	0,86	0,86	—

Megjegyzés: a lúgos feltárást követő titrálásoknál a térfogat-hibát figyelembe vettük.

Az eredmények kiszámításánál figyelembe kell vennünk, hogy

1. ha a feltárásnál használt nátriumhidroxid vagy a többi vegyszer kloridot tartalmaz, azt vakpróbában meg kell határoznunk, és a számításnál figyelembe vesszük.

2. A feltárást és a derítést követően a mérőlombikban levő oldhatatlan csapadék pozitív hibát okoz. A helyesbitést úgy végezzük el, hogy a kapott nátriumklorid %-ot 0,97-tel megszorozzuk. Erre azért van szükség, mert a 8–10 gramm minta feltárásakor és a derítéskor keletkezett oldhatatlan csapadék csökkenti a mérőlombikban az oldat mennyiségét. Az így előállt 3%-nyi pozitív hibát a 0,97-es faktorral történő szorzással küszöböljük ki.

Eredményeink azt mutatják, hogy hús- és húsos konzervipari minták esetében a lúgos feltárást jól alkalmazható olyan oldatok nyerésére, amelyekben közvetlen merkurimetriás titrálás megbízható eredményt ad. Az idevonatkozó magyar szabvány (8) a Mohr-indikációval dolgozó argentometriás titrálást írja elő, ami jóval több hibaforrással jár, mint a merkurimetriás eljárás. A merkurimetria előnye az argentometriáival szemben már régen bizonyított. A legújabb neves kézikönyvek ma már a merkurimetriát előtérbe helyezik, pl. a Handbuch der Lebensmittelchemie legújabb kiadása is (11).

Dolgozatunk közlésével az volt a célunk, hogy felhívjuk a figyelmet a merkurimetriának e területen is kiváló alkalmazhatóságára, a lúgos feltárást és az azt követő Carrez-derítés hasznosságára, valamint az idézett magyar szabvány hibaforrásaira.

E helyen is köszönetünket fejezzük ki dr. Sarudi Imre igazgatónak, aki méréseinket figyelemmel kísérte, és értékes disszertációival dolgozatunk megjelenését elősegítette.

- (1) *Sarudi I.*: Tejgazdaság 7., 171, 1949.
- (2) *Bátyai J.*: ÉVIKE 6., 340, 1960.
- (3) *Bátyai J. és Sarudi I.*: ÉVIKE 12., 14, 1966.
- (4) *Bátyai J. és Sarudi I.*: Abstracts of papers. 2nd. Int. Congr. of Food Sci. and Technol. Warszawa—Poland, 1966. 393. p.
- (5) *Bátyai J. és Miklya J.*: ÉVIKE 13., 304, 1967.
- (6) *Bátyai J. és Nove L.*: ÉVIKE 11., 176, 1968.
- (7) *Bátyai J. és Sarudi I.*: J. of Nutrition and Dietetics (India) nyomás alatt.
- (8) MSZ Szabványgyűjtemények 6. Élelmiszeripari termékek szabványos vizsgálati módszerei. Tervgazdasági Könyvkiadó, Bp., 1954.
- (9) *Grau, R. és Mirna A.*: Z. analyt. Chem. 258., 182, 1957.
- (10) *Meyer, H.*: DLR 58., 138, 1962.
- (11) *Schormüller, J.*: Handbuch der Lebensmittelchemie. Zweiter Band. Teil 2. (Analytik der Lebensmittel) Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New-York, 1967.

## МЕРКУРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДА В ПРОДУКТАХ МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Е. Батыи, Я. Микля, Л. Новел*

Авторы для определения содержания поваренной соли в разных образцах мясопродуктов (колбасных изделий) и мясных консервов предлагают следующий порядок работы: щелочное разложение образцов, отбелка по Каррезу, меркуриметрическое титрование. Результаты определений проводимых из зола тех же образцов соответствуют величинам титрации проведенных в растворах полученных щелочным разложением. Сообщают практические замечания к указаниям стандартного аргентометрического метода и подчеркивают источники ошибок. Объемную ошибку возникающую при изготовлении маточного раствора умножением итогового результата исправляют на 0,47. Испытанные мясные образцы консервной промышленности: рыбные —, ливерные консервы, а также трансилванский гуляш. Надежность метода удостоверяют результаты модельных испытаний.

## ÜBER DIE MERKURIMETRISCHE CHLORIDBESTIMMUNG FLEISCHINDUSTRIELLER PRODUKTE

*J. Bányai, J. Miklya und L. Nové*

Die Verfasser empfehlen für die Bestimmung des Kochsalzgehaltes verschiedener Fleischwaren (Trockenwaren, Würsten) sowie fleischhaltiger Konservproben den nachstehenden Arbeitsgang: Alkalische Aufschliessung der Probe, Klärung nach Carrez und merkurimetrische Titrierung. Parallele Bestimmungen aus dem Aschegehalt sowie Titration der durch alkalische Aufschliessung gewonnenen Lösungen ergaben gute Übereinstimmungen. Es werden praktische Bemerkungen zu den argentometrischen Normvorschriften gemacht und auf ihre Fehlerquellen hingewiesen. Der Volumenfehler entstanden bei der Bereitung der Stammlösung wird durch Multiplikation des Resultats mit 0,97 korrigiert. Die Zuverlässigkeit der Methode wird durch Endergebnisse von Modellversuchen erhärtet. Die geprüften fleischhaltigen Konserven waren Fischkonserven, Lebercremes und -pasteten, sowie Szeklergulasch.