

Kísérletek üdítőitalok foszfátion és kinintartalmának a meghatározására derivatográf felhasználásával

LÓRÁNT BÉLA és RAJKY ANTALNÉ

Fővárosi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Budapest

Érkezett: 1972. december 8.

Az üdítőitalokat előállító ipar az alábbi, coladió kivonatot tartalmazó üdítőitalokat hozza forgalomba: Coca Cola, Star Cola és Pepsi Cola.

Ezekon kívül különleges hatóanyagtartalmú üdítőitalt készítenek a következő elnevezéssel: Star Tonic.

Ezek előállítása a külföldi cégekkel kötött megállapodások szerint úgy történik, hogy a hazánkba szállított félkész termékeket a megadott receptúra szerint itthon is rendelkezésre álló anyaggal (pl. cukor) keverik és szénsavazás közben palackozzák. Az összetétel állandó, a szigorúan ellenőrzött gyártás biztosítja az egyenletes minőséget, ennek ellenére előfordul, hogy az ellenőrző szervek minőségi hibát találnak, kevesebb az előírt széndioxid tartalom, a refraktométerrel megállapított szárazanyagtartalom. Ez a körülmény felveti annak a szükségességét is, hogy az ellenőrzés során nem csak az említett tulajdonságok, valamint a térfogat helyességének a vizsgálatával foglalkozzanak, hanem egyéb, az összetételnek, illetve az izre lényeges hatást gyakorló anyag mennyiségének a helyességét igazoló vizsgálattal is.

Mindhárom „Cola” italt vizsgálva megállapítottuk, hogy foszfátion tartalmuk, feltehetően a bennük szabadon előforduló foszforsavtól. Kézenfekvőnek látszott tehát a mennyisége vizsgálatát valamelyik módszerrel elvégeznünk. Erre az alkalimetriás titrálást nem tartottuk alkalmasnak, egyrészt a késztermék színe miatt, másrészt azért sem, mert az italok savanyú ízét a foszforsavon kívül feltehetően egyéb, szerves sav is okozza, s az ital hidrogénionjai ettől is származhatnak.

További ilyen ellenőrzésre a Tonic ital ad lehetőséget, mert a közkedvelt fanyar ízét kinin adagolásával érik el. Lehetségesnek tartottuk a meghatározását mind az alkaloidok analitikájában használt heteropolisavas, mind a spektrofotométeres eljárás alkalmazásával. Az alábbiakban ezeket ismertetjük.

1. A foszfátion tartalom meghatározása ammoniumfoszformolibdátos módszerrel

Ez az eljárás alkalmasnak látszott erre a célra, mert a keletkezett csapadék nagy molekulásúlyú, s így kis foszfátiontartalom esetén mérhető mennyiségű csapadékot szolgáltat. (1). E módszerrel meghatároztuk mindhárom Cola-féleség foszfátiontartalmát, erre a következő értékeket kaptuk P_2O_5 -ben kifejezve:

Coca Cola	0,38 g/liter
Star Cola	0,33 g/liter, és
Pepsi Cola	0,32 g/liter.

A kapott értékek szerint tehát mindhárom ital közel azonos mennyiségben tartalmazza a foszfátiont. A meghatározás módja azonos volt az irodalomban közlöttel (1), azonban az italt elő kellett készítenünk e célra. Feltételezhető volt ugyanis, hogy az italokban levő kivonatanyagok a csapadék mennyiségi leválását zavarják. Ezt a kísérő anyagok elroncsolásával kívántuk megakadályozni, amit az üdítőital bepárlásával, illetve tömény salétromsavas oxidációval kíséreltünk meg. A maradékból a foszfátionokat akadály nélkül le tudtuk csapni, az előkészítő műveletet azonban hosszadalmasnak találtuk. Gyorsabban jutottunk eredményhez, ha az üdítőitalt egy platinatálban bepároltuk, úgy, hogy előzetesen tömény, vizes nátriumkarbonátoldattal semlegesítettük, a maradékot nem szénmentesre izzítottuk ki, ebből a nátriumfoszfátok vízzel kioldódtak. A vizes oldatot az esetleg képződött polifoszfátok elbontására azzal a salétromsavfelesleggel főztük, amit az eljárás során úgyis alkalmaznunk kellett. Az oldat ezután alkalmas volt az ammoniumfoszformolibdátos csapadék nyérésére.

A módszer leírása:

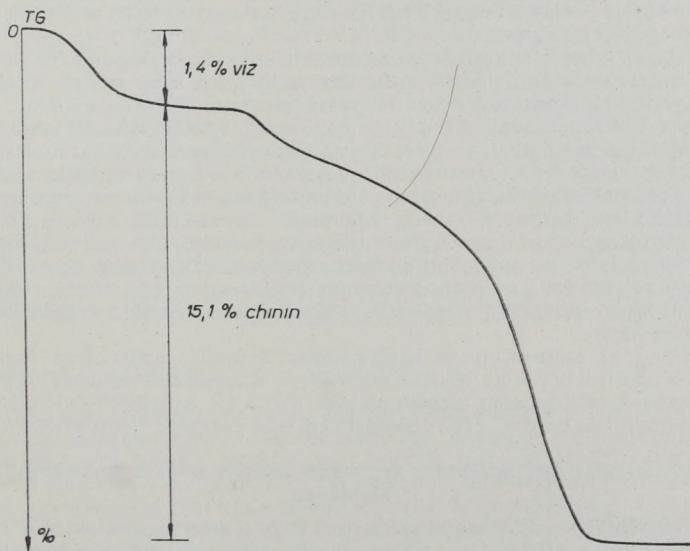
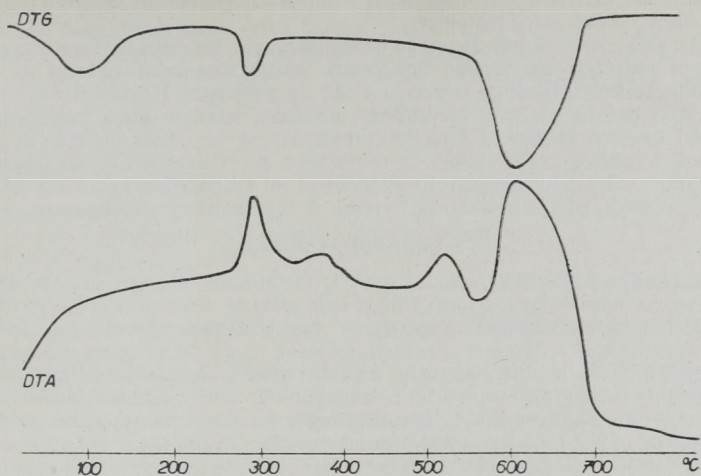
Szükséges vegyszerek:

1. nátriumkarbonát 20%-os vizes oldata,
2. 25%-os salétromsav,
3. 3%-os ammoniumolibdát oldat
4. mosófolyadék, (négy liter vízben 200 g ammoniumolibdát és 160 cm³ tömény salétromsav),
5. 35%-os ammoniumnitrát oldat

100 cm³ vizsgálandó italt platinatálban vízfürdőn, vagy óvatos forralással besűrítünk, majd a nátriumkarbonát oldattal semlegesítjük. Az esetleges felhabzás megszűnte után előbb lassú, majd gyorsabb melegítéssel kb. 400 °C-ra hevítjük. A lehűlt maradékhoz 50 cm³ desztillált vizet adunk, ezzel a szervesetlen maradékot a szén mellől kioldjuk, majd az egészet szűrőpapírra visszük, s az oldatlan maradékot kétszer 25 cm³ desztillált vízzel öblítjük, oly módon, hogy a 25–25 cm³ vízzel egyszerismind a tálat is kiöblítjük. Az egyesített oldatot előbb salétromsavval semlegesítjük, majd 20 cm³ salétromsavat adva hozzá, az oldatot 1/2 órán át forraljuk. Ezután adunk hozzá 50 cm³ ammoniumnitrát oldatot, ezzel is felforraljuk és forrásig melegített 200 cm³ ammoniumolibdát oldat segítségével a csapadékot leválasztjuk. Ennek a teljesség tétele érdekében a csapadékot 3 órán át, célszerűen éjjel állni hagyjuk és G 4 jelű szűrőn szűrjük. Mosófolyadék 50 cm³, egyúttal dekantálásra is szolgál. 200 °C-on szárítva, a csapadék-súlyt 0,01639-el szorozva kapjuk a 100 cm³ italban levő foszfátion mennyiségét P₂O₅-ben kifejezve.

2. A foszfátion meghatározása o-fenantrolin foszformolibdátos módszerrel

A módszer alapja az, hogy a foszfátion nátriumolibdátal 1 pH mellett forraláskor foszformolibdénsavat alkot, ami az irodalmi adatok alapján (2), valamint vizsgálataink szerint alkalmas arra, hogy szerves bázisokkal, így a viszonylag nagy molekulásúlyú o-fenantrolinnal az ammoniumfoszformolibdátnál is nagyobb molekulásúlyú és vízben gyakorlatilag oldhatatlan, mennyiségileg leváló sárgás-zöld komplex sót képezzen (3). A fenantrolinhoz hasonlóan viselkedik más szerves bázis is, így a 8-oxikinolin, α - α pirridil, az izokinolin, stb.



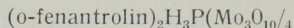
A módszer leírása:

Szükséges vegyszerek:

1. nátriumkarbonát 20%-os vizes oldata,
2. 25%-os salétomsav,
3. nátriummolibdát 5%-os vizes oldata,
4. o-fenantrolinhidroklorid.

Műszer: derivatográf, vagy más, termogravimetriás mérésre alkalmas műszer, illetve elektromos kemence.

Az előző módszerrel nyert és salétromsavval hidrolizált, foszforsavat tartalmazó oldathoz feleslegben adagolunk nátriummolibdát oldatot és pH-ját 1 körüli értékre állítjuk be salétromsavval, ha szükséges. Ezután felforraljuk, s a most már heteropolisavat tartalmazó oldathoz, lehülése után, cseppenként és állandó keverés közben a fenantrolinhidroklorid híg vizes oldatát adjuk. Az azonnal tömörülő csapadékot – a tömörülést 80 °C-ra való újabb fellemelegítés elősegíti, – G 4 jelű üvegszűrőn gyorsan és jól szűrhetjük, kevés híg salétromsavval mossuk, utoljára desztillált vízzel. A képződött csapadék képlete



molekulasúlya pedig 2183, azaz 1 g P_2O_5 tartalomra 30,8 g csapadéksúly esik, szemben az ammoniumfoszformolibdát csapadékkal, ahol ez az érték 26,44.

A heteropolisavaknak a quaterner vegyületekkel képzett sóit termogravimetriás módszerrel vizsgálva megállapítottuk, hogy (4) az ilyen sók összetétele bizonyos határok között ingadozik: a kation mennyisége nem felel meg pontosan a számított mennyiségnek, hol több, hol kevesebb annál. Ezt más szerves kationtartalmú heteropolisav-sók is igazolták. (3). Az ingadozás mértéke nemcsak a bázistól függ, hanem a lecsapás körülményeitől is, sőt ugyanazon kation esetében két párhuzamosan végzett lecsapás eredménye is eltérhet egymástól ilyen mértékben. Az észlelt eltérések mindig a bázistartalomra vonatkoztak, a sóban a heteropolisav összetétele változatlan.

Ezt az észlelést felhasználva pontosabb eredményt kapunk ha a csapadékot magát nem közvetlenül izzítva használjuk fel. Nem előnyös továbbá a 120 °C-on való szárítással nyert csapadéksúly sem, mert az irodalmi adatok szerint a heteropolisavak szerves sói esetenként kristályvizardalmúak, a vízmolekulák száma azonban változó, illetve a vizsgálataink szerint e hőmérsékletig teljes kiszáradás nem is biztosítható. Így a szárítással nyert csapadéksúly bizonytalan vízmennyiséget tartalmazhat. Derivatogrammból viszont pontosan megállapítható a víztartalom, az a kiegészítő adódó súlyvesztés a bázis eltávolozása miatt van. Haazonban megelégszünk az e sókra jellemző tűréssel megállapítható eredménnyel is, – ezt megtehetjük, mert a kis foszforsavtartalom miatt az aránylag nagy relatív hiba sem jelent abszolút értékben jelentős eltérést, (0,3%-nál 10% rel. hiba csak 0,03%-ot jelent!), – figyelembe vehetjük a csapadéksúlyt is számításainkhoz.

Abban az esetben, ha a heteropolisav maradék változatlan összetétele miatt számításainkhoz az izzítási maradékot akarjuk felhasználni, figyelembe kell vennünk az irodalom megállapításait (5), hogy a molibdéntrioxid 600 °C körül szublimálni kezd. Ezért az izzítást nem szabad 600 °C fölött végezni.

3. Kinintartalom meghatározása termogravimetriás úton a foszforwolframátja alakjában

Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a heteropolisavak az alkaloidok meghatározására általánosan alkalmazhatók, csak a csapadék képződési és szűrési tulajdonságai szabják meg, hogy közülük melyiket használjuk. Legelőnyösebbnek látszott a foszforwolfrámsav, mert bár kb. ugyanakkora a molekulásúlya, mint a szilikowolfrámsavnak, de ugyanakkora csapadéksúlyban az utóbbi esetében több a bázistartalom, azaz a szorzószám, s így az elkövethető hiba is nagyobb. Vizsgálataink szerint a 2. pontban említettek szerint a csapadék összetételére vonatkozó tűrés értékek a bázistartalomra vonatkozóan $\pm 10\%$ -on belül ingadoztak. A termogravimetriás meghatározással nyert kinintartalom ingadozásai viszont 1% -on belül maradtak

0,1012 g bemérésnél talált érték 0,018 g, eltérés 0,8%,
0,2032 g bemérésnél talált érték 0,2028 g, eltérés 0,2%,
0,3472 g bemérésnél talált érték 0,3467 g, eltérés 0,2%.

A módszer leírása:

Szükséges vegyszerek:

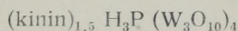
1. tömény sósav,
2. nátriumfoszforwolframát, vagy foszforwolfrámsav,
2. 1%-os sósav.

Szükséges műszer: derivatográf, vagy más termogravimetriás mérésre alkalmas műszer.

Az üdítőital 100 cm³-éhez annyi tömény sósavat adunk, hogy a pH-ja kb. 1 legyen. Felforraljuk, ezután cseppenként és állandó keveréssel feleslegben foszforwolfrámsav, vagy nátriumfoszforwolframát pH 1-re beállított híg vizes oldatát adjuk. A keletkezett, eleinte zavarosodásszerű csapadék hamarosan összeáll. Célszerűen másnap szűrjük, de három órán belül nem. Szűrésre alkalmas a G 4 jelű szűrő. Háromszor mossuk 10–10 cm³ hígított sósavval, szárítás 120 °C-nál. Az így nyert súlyból számíthatjuk az alkaloida mennyiségét, ha a már említett relatív hibát a bázis tartalom ingadozása miatt figyelmen kívül hagyjuk.

Pontos értéket ad a 2. pontban említettek analógiájára a derivatogrammm. E módszernél a kiszáritott és lemért csapadék egy részét lemérjük a derivatográf platinatégelyébe és a műszer kemencéjében elhámvasztjuk. Az észlelt súlyvesztéséből levonjuk a TG görbén megállapítható súlyvesztéseket a víztartalom eltávolása miatt, a maradék a lemért csapadékban levő alkaloida mennyisége. Ezt a kiszáritott csapadéokra átszámítva a 100 cm³ ital kinintartalmát kapjuk.

A két módszer közé esik az a harmadik, amelynél a csapadék izzítása által megállapított súlyvesztéséből számítjuk a kinintartalmát, annak az alapján, hogy bár a csapadék nem vesztede el teljes víztartalmát, de a maradék víztartalom elenyésző a kinintartalomhoz képest. A termogravimetriás vizsgálataink során azonban megállapítottuk a csapadék képletét, erre a következő eredmény adótt:



A csapadék molekulásúlya tehát 3345-nek adódott, a kinintartalma pedig 13,98%-nak. A képlet tehát a várttól eltérő (6). Ennek az oka feltehetően az, hogy a kinin két bázisos tulajdonságot mutató nitrogén atomot tartalmaz, mindkettő alkalmas a sav lekötésére. Ha eközben a térbeli akadályoztatás miatt az egyik nitrogénatom nem tud a heteropolisavhoz kapcsolódni, úgy a csapadékban a vártnál kevesebb bázis jelenik meg. Ezek az eredmények is alátámasztják a termogravimetriás eljárás előnyét.

4. Kinintartalom meghatározása spektrofotométerrel

Az irodalomban ismertetett gyors módszer (7) azon alapszik, hogy oldószerrel a kinint az üdítőitalból kirázzuk, illetve hígított kénsavba visszük át, az oldat extincióját mérjük. Megkíséreltük a mérést közvetlenül az üdítőitalból végezni, az eredmény kedvezőtlen volt.

Szükséges vegyszerek:

1. 1 n. nátronlúg,
2. kloroform,
3. 1 n. kénsav.

Szükséges műszer: spektrofotométer ultraibolya tartományban való mérésre. Először az üdítőital várható kinintartalmának megfelelő koncentrációtartományban kiértékelő görbét készítünk n kénsavoldatban feloldott kininmennyiségek felhasználásával. A mérést n kénsavval szemben végezzük 250 nm-nél.

A meghatározáshoz 15 cm³ ital meglúgosítunk, ehhez 3 cm³ lúg elegendő. Kinintartalmát 15–15 cm³ kloroformmal kirázzuk három esetben. Az egyesített kloroformos oldatból a kinint 20–20 cm³ kénsavval rázzuk ki, ugyancsak háromszor. A kénsavas oldatokat 100 cm³-re kiegészítve (ezt is n kénsavval!), a kalibrációs görbe adja a 15 cm³-ben levő kinin mennyiségét, ha a 250 nm-en elvégezzük az extinctio mérését. A módszer szórását 0,4 mg/liter értékűnek találtuk.

I R O D A L O M

- (1) Erdely L.: A kémiai analízis súlyszerinti módszerei, III. kötet, 166. oldal. Akadémiai Könyvkiadó, Budapest, 1960.
- (2) Katsuo Murata, Yu Yokohama, Shigero Ikeda: Analytica Chimica Acta, 48, 349, 1969.
- (3) Lőránt B.: Zeitschrift für analytische Chemie, 266, 31, 1973.
- (4) Lőránt B.: Proceedings of the VI. th International Congress on Surface Active Substances, Zürich, 1972.
- (5) Erdely L.: A kémiai analízis súlyszerinti módszerei, III. kötet, 236. oldal, Akadémiai Könyvkiadó, Budapest, 1960.
- (6) Kirkbright, G. F., Narayanaswamy, R.: Analyst, 97, 174, 1972.
- (7) Hadorn, H., Zürcher, K., Mitt. Geb. Lebensm., 55, 194, 1964.

ОПЫТЫ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФАТИОНА И ХИНИНА В ОСВЕЖАЮЩИХ НАПИТКАХ ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕРИВАТОГРАФА

Б. Лорант и А. Райки

Авторы использованием дериватографа, термогравиметрическим анализом испытали содержание фосфорной кислоты и кинина в освежающих напитках. Содержание фосфорной кислоты определяли фосформолибдатным аммонием, а содержание кинина методом о-фенантролинфосформолибдата.

VERSUCHE ZUR BESTIMMUNG DES PHOSPHATION- UND CHININGEHALTES VON ERFRISCHUNGSGETRÄNKEN UNTER ANWENDUNG DES DERIVATOGRAPHIS

B. Lőránt und A. Rajky

Die Verfasser untersuchten den Phosphorsäure- und Chiningehalt von Erfrischungsgetränken vermittels thermogravimetrischer Analyse unter Anwendung des Derivatographis. Der Phosphorsäuregehalt wurde mit dem Ammoniumphosphormolybdat-Verfahren, der Chiningehalt aber mit der o-Phenantrolinphosphormolybdat-Methode bestimmt.

EXPERIMENTS TO DETERMINE THE CONTENTS OF PHOSPHATE IONS
AND OF QUININE IN SOFT DRINKS WITH THE USE OF THE
DERIVATOGRAPH

B. Lóránt and A. Rajky

The contents of phosphoric acid and quinine were determined in soft drinks by means of thermogravimetric analysis, using a derivatograph. The content of phosphoric acid was determined with the ammonium phosphomolybdate method whereas the quinine content with the *o*-phenanthroline-phosphomolybdate method.

EXPÉRIENCES AFIN DE DOSER LA TENEUR EN PHOSPHATE ET EN
QUININE DES BOISSONS RAFRAICHISSANTES AVEC LE DÉRIVATO-
GRAPHE

B. Lóránt et A. Rajky

Dans leur communication les auteurs rendent compte de leurs examens par rapport à la teneur en acide phosphorique et en quinine des boissons rafraichissantes, effectués par analyse thermogravimétrique en utilisant le Dérivatographe. On a dosé la teneur en acide phosphorique par la méthode au molybdate d'ammonium et celle en quinine par le procédé au phosphomolybdate d'orthophénantroline.

LIPKA Z. és SCHOPFER J. F.:

Svájci borok extrakttartalma

(*L'extraî des vins suisses*)

Mitt. Lebensmitt. Hyg. 64, 214, 1973.

A szerzők összehasonlították a borok összextrakttartalmának meghatározására eddig alkalmazott módszereket. Kettő, az alkalmazott módszerek közül, a piknométeres ún. „direkt módszer” és a „Tabarie” módszer tökéletesen megegyezik az összehasonlító O. I. V. nemzetközi szabványmódszerrel. A platinacsészében való bepárlásos módszer többé nem alkalmazható, mert pontatlan és nem egyezik a szabványmódszerrel. Számos svájci bor statisztikai vizsgálata azt mutatta, hogy a chasselas borok összextrakttartalma különösen alacsony. E jelenség okának tisztázására egy stúdiumot hoztak létre és ott megvitaták. A cikk az analitikai és organoleptikai tulajdonságokon alapuló borértékelési kritériumok vitájának leírásával fejeződik be.

Varga E. (Kaposvár)

HADORN H. és BEETSCHEN W.:

A pörkölt kávé savfokának meghatározásához

(*Zur Säuregradbestimmung in Röst-kaffe*)

Mitt. Lebensmitt. Hyg. 64, 206, 1973.

A kávé savfokának meghatározását általában a vizes extrakt lúgos titrálásával végzik. Végpontjelzésre indikátorpapírt használnak, az indikátorpapír átcsapási pH-jától függően különböző értékeket kapnak a savfokra. Potenciometrikus titrálásnál is a vá-

lasztott pH-tól függően változhat a savfok. A savfok-meghatározás tulajdonképpen egy empirikus módszer, a fontos az, hogy az általunk választott módszerrel mért értékek összehasonlíthatók legyenek. Szerzői potenciometrikus módszerrel három különböző végpontmegválasztással megmérték háromfajta pörkölt kávé savfokát. Önkényesen választott viszonyszámok összehasonlításából azt a következtetést vonták le, hogy a pH: 8 végpont a legmegfelelőbb a titrálásra. Megállapították, hogy a pörkölési fokkal az extrakttartalom csökken, a pH érték nő, vagyis a pörkölés fokozásával az illékony savak eltűnnek, csökken a savfok. A kereskedelemből vett kávéminták savfoka fajtától függően 9,2–25,7 mval/100g, a koffeintartalma 1,14–1,29%, extrakttartalma 22,8–26,7%. Koffeinmentes kávé koffeintartalma 0,022–0,033%.

Varga E. (Kaposvár)

SZOKOLOV A. J. és munkatársai

A hengerátmérők befolyása a dara aprításakor

(*Vlijanyije diametra valcov na izmel-csenyije krup*)

Konzervnaja i Ovoscsezusilnaja Promislenoszty 1973., (9), 37.

Kimutatják az őrlőberendezés hengerátmérőjének befolyását a rizs, hajdina és árpa őrlésekor. Megállapítják, hogy a hajdina és a rizs esetében célszerű 250 vagy 300 mm-es, az árpa őrlésekor pedig 185 mm átmérőjű hengereket alkalmazni.

Varga Zs. (Kalocsa)