

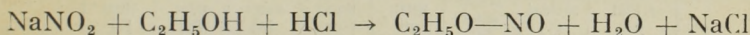
Polarográfiás eljárás páclevek nitrit és nitrát tartalmának meghatározására

SPANYÁR PÁL, KEVEI JÁNOSNÉ, KISZEL JÓZSEFNÉ

Konzerv-, Hús- és Hűtőipari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1956. január 23.

Vizsgálataink azt mutatták, hogy



reakció igen híg, polarografálásra alkalmas töménységű oldatokban is igen rövid idő alatt kvantitatív módon végbemegy (2). Minthogy a nitrit és nitrát együttes meghatározása már korábban kielégítő módon megoldást nyert (1) és a nitritek általunk javasolt módon végzett eltávolítása után a nitrát mennyiség az előző módszerrel meghatározható, a két érték különbsége a nitrit mennyiséget is megadja. A módszer különös előnye az alkohol használata. Ily módon ugyanis egyszerűsödik a jelenlevő fehérjék eltávolítása is megtörténik. Az eljárás tehát fehérjetartalmú levek, így páclevek nitrit és nitrát tartalmának meghatározására elsősorban alkalmas.

Az eljárás részletes leírását a következőkben adjuk:

Kémszerek

[1] Vezető sóoldat. 0,1 m káliumklorid oldat és 0,01 n sósav oldat egyenlő arányú elegye.

[2] 0,0002 m uranilacetát oldat.

[3] 96 %-os alkohol.

[4] 0,1 n sósav.

[5] 0,01 m káliumnitrát oldat.

[6] 100 γ /ml nitrátot tartalmazó oldat. Az előző oldatból 16,1 ml-t 100 ml-es mérőlombikba mérve, vízzel feltöltjük.

[7] 0,01 m nátriumnitrit oldat.

[8] 100 γ /ml nitritet tartalmazó oldat. Az előző oldatból 21,7 ml-t 100 ml-es mérőlombikba bemérve, vízzel feltöltjük. Naponta frissen készítendő.

A keletkezett etilnitrit igen illékony és nitrogén gázárammal a rendszerből könnyen eltávolítható.

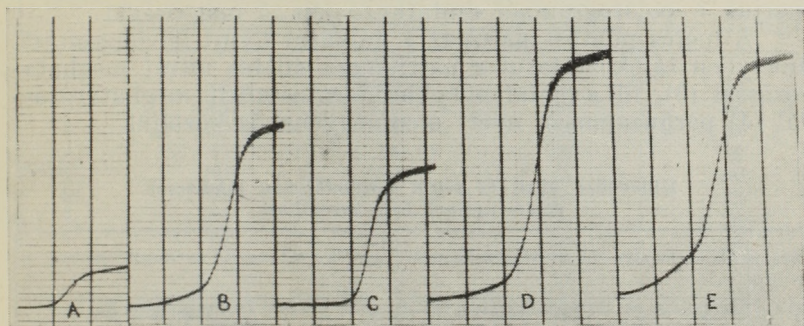
Vizsgálat menete

A vizsgálandó oldatból 2,5—5 ml-t 50 ml-es mérőlombikba bemérünk és 25 ml alkohollal [3] 1/2 óráig állni hagyjuk. Ezután az oldatot a jelig alkohollal feltöltjük és keményített szűrőpapiroson át jól zárható lombikba átszűrjük. Az így kapott oldat felhasználásával egymás után a következő négy oldatot készítjük el polarografálás céljára :

Oldat jele	Oldat alkotó része						
	Vezető sóoldat [1] ml	Uranil acetát oldat [2] ml	Desz-tillált víz ml	Vizsgálandó oldat ml	0,1 n sósav [4] ml	Nitrát oldat [6] ml	Nitrit oldat [7] ml
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
I.	5,0	1,0	3,5	0,5	—	—	—
II.	5,0	1,0	2,5	0,5	1,0	—	—
III.	5,0	1,0	3,0	0,5	—	0,5	—
IV.	5,0	1,0	3,0	0,5	—	—	0,5

Mindenegyik oldat elkészítésénél a 2., 3. és 4. oszlopban foglalt oldatok összemérése után a keletkezett elegyen át 5 percen keresztül nitrogén áramot vezetünk. Ezután adjuk hozzá minden esetben a vizsgálandó oldatot. Az I. oldatot néhány buborék gázzal megkeverve azonnal polarografáljuk, a III. és IV. oldathoz közvetlenül hozzáadva a nitrit, illetőleg nitrát oldatot is, az elegyet hasonlóan megkeverve mérjük. A II. oldatnál viszont a sósav-oldat hozzáadása után az elegyen át 10 percig nitrogén-áramot hajtunk keresztül. Minden egyes oldatot a teljes előkészítés után azonnal polarografálunk és csak azután kezdünk hozzá a következő oldat előkészítéséhez. A polarografálást 3 V áramfeszültség mellett 1/50-es érzékenységgel végezzük. A polarogramok felvételét elegendő —0,6 V-nál kezdeni, mivel a nitrát+nitrit-lépeső féllépcsőpotenciálja (normál kalomelektóddal szemben) —1,0 V. Az eredeti vizsgálandó oldatból a méréshez annyit használunk fel, hogy a vizsgálathoz

előkészített alkoholos oldat 0,5 ml-ében a nitritek és nitrátok együttes mennyisége 50—150 γ , az egyes alkotrészek mennyisége pedig 10—100 γ között legyen. Egy vizsgálat hullámgörbéit példaképpen az 1. ábrán mutatjuk be.



1. ábra. Az alapoldatból felvett uranil-lépcső polarogramja (A); a páclé eredeti együttes nitrát+nitrit polarogramja (B); savanyítás után, nitritet már nem tartalmazó páclé nitrát lépcsőjének polarogramja (C); nitrát-addíció utáni polarogram (D); nitrit-addíció utáni polarogram (E).
Érzékenység: 1/50.

A polarografált oldat nitrát, ill. nitrit tartalmát a következő képletek adják:

$$x = \frac{100(b-u)}{2(c-a)}$$

$$y = \frac{100(a-b)}{2(d-a)}$$

ahol x = 0,5 ml vizsgálatra előkészített alkoholos oldat nitrát tartalma γ -ban kifejezve.

y = 0,5 ml vizsgálatra előkészített alkoholos oldat nitrit tartalma γ -ban kifejezve.

a = Az I. oldat lépcsőmagassága mm-ekben.

b = A II. oldat lépcsőmagassága mm-ekben.

c = A III. oldat lépcsőmagassága mm-ekben.

d = A IV. oldat lépcsőmagassága mm-ekben.

u = Az uranilacetát oldat hullámgörbéje mm-ekben kifejezve.

Az u értéke — méréseink szerint — állandó (a mi vizsgálatainknál 6 mm). Megállapítására, ill. ellenőrzésére az I. oldatot készítjük el, és pedig úgy, hogy a vizsgálandó oldat helyett 0,5 ml-el több desztillált vizet adunk az elegyhez. Az oldatot 5 perces nitrogén-áram bevezetése után polarografáljuk, majd megmérjük a polarogramnál mutatkozó lépcső magasságát.

A mérés pontosságáról az 1. táblázat nyújt felvilágosítást, amelyben tájékoztatásul a nátriumszalicilátos nitrát meghatározással (3), ill. a metafenilénklorhidrátos nitrit meghatározással (4) párhuzamosan nyert eredményeket is közöljük.

1. táblázat

Különböző nitrit és nitrát meghatározási módszerek eredményeinek összehasonlítása

Sorszám	Nitrát tartalom 0,5 ml vizsgált oldatban γ			Nitrit tartalom 0,5 ml vizsgált oldatban γ		
	Bemért mennyiség	Talált mennyiség		Bemért mennyiség	Talált mennyiség	
		Polarogr. módszerrel	Nátriumszalicilátos fotométeres módszerrel (3)		Polarogr. módszerrel	Metafeniléndiamin klórhidrátos fotométeres módszerrel (4)
1.	80	75	72	45	42	58
2.	80	79	82	40	42	91
3.	80	76	72	38	40	50
4.	50	48	49	50	52	56
5.	50	48	62	45	46	38
6.	50	49	47	10	13	7
7.	30	31	37	20	20	17
8.	10	10	14	50	47	44

Mindezekből látható, hogy a javasolt eljárással a nitrit és nitrát tartalom egymás mellett igen hig oldatokban $\pm 8\%$ hibával polarografiásan megállapítható.

A gyakorlatban több alkalommal szükségessé válik, hogy a páclevek nitrit és nitrát tartalmáról rövid időn belül legalább tájékoztató felvilágosítást kapjunk. A javasolt módszer erre a célra is felhasználható. Tapasztalataink szerint ugyanis azonos vizsgálati körülmények között a különböző páclevekben azonos mennyiségű nitrit-, ill. nitrát hullámgörbéjének magassága csak 10—20%-kal ingadozik. Ha tehát csekélyebb pontossággal is megelégszünk, néhány addíciós hullámgörbe átlagértékét valamennyi mérésnél fel lehet használni. Ilyen esetben egy vizsgálat már egy óra alatt befejezést nyerhet. Ennek a félkvantitatív eljárásnak számított és mért eredményeit a 2. táblázat adja.

**Nitrát és nitrit értékek meghatározásának pontossága pácelevekben
félkvantitativ módszerrel**

Sorszám	Nitrát tartalom 0,5 ml vizsgált oldatban γ		Nitrit tartalom 0,5 ml vizsgált oldatban γ	
	Bemért mennyiség	Talált mennyiség	Bemért mennyiség	Talált mennyiség
1.	80	69	45	36
2.	80	77	40	46
3.	80	68	38	34
4.	50	54	50	48
5.	50	57	45	60
6.	50	50	10	15
7.	30	37	20	28
8.	10	10	50	46

Hasonlóan rövidebb idő alatt elvégezhető a vizsgálat, ha ugyanazon páclében a reakció előrehaladását figyeljük meg. Ebben az esetben az addíciós hullámgörbék felvételét naponta csak egyszer kell elvégezni, viszont a kapott eredmények ± 8 százalékgig pontosak maradnak. Az eljárás tehát a pácolás folyamatának gyors és pontos nyomonkövetésére különösen alkalmas.

Üzemi pácelevek vizsgálati eredményeinek összehasonlítása

Sorszám	Nitrát tartalom mg %		Nitrit tartalom mg %	
	Addíciós eljárással	Félkvantitativ eljárással	Addíciós eljárással	Félkvantitativ eljárással
1.	40	40	104	113
2.	52	51	25	26
3.	83	87	69	69
4.	89	91	36	35
5.	188	177	104	94

Néhány üzemi páclé vizsgálatainak eredményét a 3. táblázat adja. A táblázatból a kétféle eljárásunk pontossága közötti különbség is jól megállapítható.

A polarografálás jelenleg még csak a kutató és ellenőrző intézetekben lehetséges. E vizsgálati módszer felhasználása tehát pillanatnyilag szűkkörűnek látszik. Az új hazai és külföldi gyártású, könnyen kezelhető polarográfok bevezetése azonban

remélhetően a közeljövőben lehetővé teszi, hogy a pácolás menetét ezen az úton üzemekben is ellenőrizzék.

Kísérleteink keresztülvitelében Simek Ferencné nyújtott hathatós segítséget. Az ellenőrző fotometriás vizsgálatokat Gantner Gyula és Körmeny László végezte. Közreműködésükért mindhármunknak őszinte köszönetet mondunk.

ÖSSZEFOGLALÁS

Alkohol jelenlétében sósavas közegben a nitritből felszabaduló salétromossav — igen híg, még polarografálásra alkalmas töménységben is — teljes mennyiségben az alkoholhoz kapcsolódik. Etilnitrit keletkezik, amely semleges gázáram segítségével a rendszerből eltávolítható. E reakció felhasználásával lehetséges valamely anyag nitrit- és nitrát tartalmának polarográfiás meghatározása egymás mellett. A nitrát + nitrit együttes mennyiségének meghatározására van ugyanis megfelelő polarográfiás módszer. Ugyanezzel az eljárással — a nitrit eltávolítása után — a nitrát mennyiség is meghatározható. A két mérés különbsége adja a nitrit tartalmát. A részletesen kidolgozott eljárás 0,5 ml oldatban foglalt 50–150 γ együttes nitrit-nitrát mennyiség egyes alkotrészeit legalább $\pm 8\%$ pontossággal méri.

Minthogy az alkohol hozzáadása révén a rendszerben levő esetleges fehérjék is eltávolíthatók, a módszer a páclevek nitrit- és nitrát tartalmának meghatározására különösen alkalmas.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОТДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТОВ И НИТРАТОВ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В РАССОЛЕ

П. Шпаняр, Е. Кевеи, М. Кисель

Азотистая кислота, выделенная из нитритов соляной кислотой, в присутствии спирта количественно связывается с последним, даже в сильно разбавленных растворах, пригодных для полярографического определения.

Образованный этилнитрит удаляется при помощи тока инертного газа из раствора.

Применением этой реакции возможно определить отдельное содержание нитритов и нитратов при их совместном присутствии, так как существует полярографический способ для совместного определения их содержания, а после отстранения нитритов из раствора на основании вышенайденной реакции вновь определяется, но уже содержание только чистого нитрата.

Разница между двумя измерениями дает содержание нитритов. Детально разработан способ, по которому в 0,5 мл. растворе при совместном содержании 50–150 γ нитритов и нитратов отдельные компоненты определяются с точностью $\pm 8\%$ -ов.

Ввиду того, что прибавлением спирта удаляются и белки находящиеся в растворе, что дает методу особенное преимущество при определении содержания нитритов и нитратов в рассоле применяемом для посолки мяса.

POLAROGRAPHISCHES VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DES NITRIT- UND NITRATGEHALTES IN PÖKELLAKEN

von

P. Spanyol, Frau J. Kevei und Frau J. Kizsel

In Anwesenheit von Aethylalkohol verknüpft sich die aus dem Nitrit im salzsäuren Medium freiwerdende salpetrige Säure in ihrer ganzen Menge mit dem Alkohol — sogar wenn sie in sehr geringer, auch für die Polarographie geeigneter Konzentration — vorhanden ist. Es entsteht Aethylnitrit, welches mit Hilfe eines inerten Gasstromes aus dem System entfernbar ist. Mit der Anwendung dieser Reaktion ist die polarographische Bestimmung des Nitrit- und Nitratgehaltes neben einander in einem zu untersuchenden Stoffe möglich.

Es gibt nämlich eine entsprechende polarographische Methode zur Bestimmung des gesamten Nitrit- und Nitratgehaltes. Mit dieser Methode ist auch die Menge des Nitrats — nach der Entfernung des Nitrits — bestimmbar. Die Differenz der beiden Messungen ergibt den Nitritgehalt. Mit dem ausführlich ausgearbeiteten Verfahren kann man die Menge der einzelnen Bestandteile einer Lösung, welche in 0,5 ml 50–100 γ Nitrit und Nitrat gleichzeitig enthält, mit wenigstens $\pm 8\%$ Genauigkeit bestimmen.

Da auch die eventuell in dem System vorhandenen Eiweiss-stoffe durch die Zugabe des Alkohols entfernbar sind, ist die Methode zur Bestimmung des Nitrit- und Nitratgehaltes in Pökellaken besonders gut geeignet.

IRODALOM

- (1) *Kolthoff J. M., Harris W. E., Matsuyama O.* : J. Am. Chem. Soc. 66, 1782–86, 1944.
- (2) *Spanyál P., Kevei J.-né, Kizsel J.-né* : Élelmezési Ipar, 10, 1956.
- (3) *Scheringa J. E.* : Pharma. Weekblad 67, 362, 1930.
- (4) *Vollhase E., Thymian E.* : Ausgewählte Verfahren zur Untersuchung von Lebensmitteln und Bedarfsgegenständen, 32–33, 1951.