

A nagyfrekvenciás titrálás alkalmazási lehetőségei az élelmiszeranalitikában I.

LÁSZTITY RADOMIR — NEDELKOVITS JÁNOS
Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszéke

Érkezett: 1959. október 16.

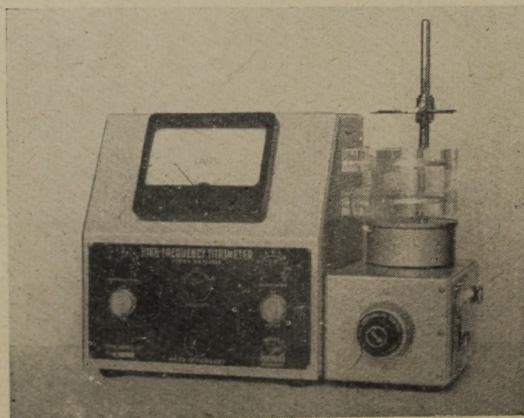
A kémiai analízisben általában és az élelmiszeranalitikában sajátosan is egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert a különböző fizikai—kémiai módszerek. E módszerek egyik legnagyobb előnye a klasszikus kémiai analitikai eljárásokkal szemben gyorsaságuk, a meghatározások órák helyett gyakran percek vagy másodpercek alatt elvégezhetők. Ugyanakkor a pontosságuk is a legtöbbször megközelíti, sőt sok esetben felül is múlja a klasszikus módszerek pontosságát.

A nagyfrekvenciás titrálás a viszonylag új analitikai eljárások közé tartozik. A konduktometriás titráláshoz hasonló, azonban ennél az eljárásnál nincsen közvetlen galvanikus kapcsolat a vizsgálandó oldat és az elektrodok között. A vizsgálandó oldatot tartalmazó üvegedényt ugyanis kondenzátor vagy indukciós tekercs belsejébe helyezzük. Az oldatot tartalmazó üvegedény és a kondenzátor, illetve indukciós tekercs rezgőkörbe van beépítve. Ha az oldat vezetőképessége vagy a dielektromos állandója megváltozik, akkor megváltoznak a rezgőkör jellemző értékei is. (Rezgőkör frekvenciája, rezgőkör jósága stb.) A rezgőkör jellemző értékeinek változását követve, követhetjük a titrálás közben az oldatban végbemenő változást.

Amióta a nagyfrekvenciás titrálás az analitikusok nagyobbmértvű érdeklődését felkeltette, az irodalomban számos közlemény jelent meg, melyek egyrészt a nagyfrekvenciás titrálás elméletével (1—4), másrészt különböző nagyfrekvenciás titrálókészülékek leírásával és alkalmazhatóságával (5, 6, 7) foglalkoznak.

Vizsgálataink során a Pungor féle (1. ábra) titriméterrel dolgoztunk. Ennél a készüléknél a rezgőkör ún. „jósági tényezőjének” a változását használják fel a titrálendő oldat vezetőképességváltozásának követésére.

A jósági tényező változását a készülékbe épített elektroncső rácsáramának mérésével követik. A nagyfrekvenciás titrálás érzékenységét nagymértékben befolyásolja az oldatok koncentrációja. A legnagyobb érzékenységekhez tartozó koncentráció elméletileg számítható a rezgőkör adataiból, gyakorlatilag úgy szokták meghatározni,

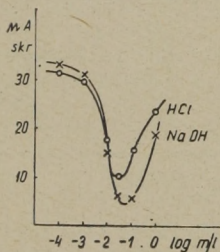


1. ábra. A Pungor féle titriméter

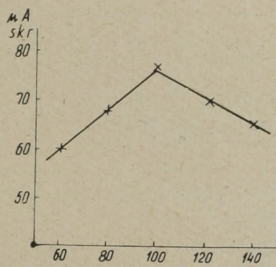
hogy adott elektrolit oldat koncentrációját változtatva, meghatározzák a rácsáramváltozást a koncentráció függvényében. Ilyen rácsáram elektrolit koncentráció diagram látható a 2. ábrán. A Pungor-féle nagyfrekvenciás titriméternél a legnagyobb érzékenységhhez tartozó koncentráció 10^{-1} – 10^{-2} m/liter.

A nagyfrekvenciás titrálást főleg sav-bázis titrálásoknál alkalmazták vizes és nem vizes közegben egyaránt, de található a szakirodalomban utalások nagyfrekvenciás titriméterrel végzett csapadékos és egyéb titrálásokról is. (Klorid, cianid, egyes fémek meghatározása stb.) A legtöbb titrálásnál a vezetőképesség változik a titrálás folyamán. A vezetőképesség változása a rácsáram változását vonja maga után.

Ha a titrálás végpontjánál a vezetőképesség változási iránya megváltozik, akkor a rácsáram görbén törés lép fel, melynek helye megadja a titrálás végpontját. A legjobban szemléltethető ez az erős sav, erős bázis titrálással, amikor a titrálás végpontjáig a vezetőképesség csökken, a rácsáram növekedik, majd a végpont elérése után, a vezetőképesség növekszik és a rácsáram csökken. A rácsáram változását a titrálás mértékének függvényében a 2. ábra mutatja.



2. ábra. A rácsáram változása a titrálás mértékének függvényében



3. ábra. Titrálás mértéke a végpont %-ban

A gyakorlatban a titrálás végpontjának a megállapítása úgy történik, hogy a mérőoldat fokozatos adagolásával a várható végpont előtt és után felvesszünk 2–3 rácsáram-értéket, majd a végpont előtti és utáni pontokat egy egyenessel összeköve, megállapíthatjuk a két egyenes metszéspontját. (Lásd: 3. ábra.)

Az élelmiszeripari vizsgálatoknál gyakran merül fel annak a szükségessége, hogy a vizsgálatot gyorsan kell elvégezni. Ezért vizsgálatokat végeztünk annak megállapítására, hogy a nagyfrekvenciás titrálás alkalmazható-e egyes élelmiszeranalitikai vizsgálatoknál.

Savmeghatározás

Az élelmiszerek minőségének elbírálásánál sok esetben jelentős szerepet játszik azok savtartalma. A savtartalom meghatározás legtöbbször indikátoros titrálás segítségével történik. Sok esetben azonban a vizsgálandó oldatok sötét színe meggátolja vagy igen nehézkessé teszi a végpont megállapítását. Ilyen esetben megkönnyítheti a meghatározást a végpont más úton történő megállapítása (kemilumineszcenciás indikátorok, elektromos módszerek). Az élelmiszerek savtartalma általában 10^{-1} – 10^{-2} m/l nagyságrendű, tehát a savkoncentráció a nagyfrekvenciás titrálás

maximális érzékenysége közelében van. A meghatározás szempontjából hátrányt jelent az, hogy az élelmiszerek savtartalma gyenge szerves savakból tevődik össze, melyek esetében a vezetőképesség változás iránya kis mértékben változik a titrálás végpontjában, ami a meghatározás pontosságát kedvezőtlenül befolyásolja. Az alábbiakban néhány élelmiszer savtartalmának nagyfrekvenciás titrálással történő meghatározásával kapcsolatos vizsgálatainkról számolunk be.

Lisztek savfoka. Lisztek savfok meghatározására sok módszer ismeretes, a módszerek több összefoglaló jellegű közleményben megtalálhatók (8, 9). A legtöbb esetben indikátoros végpontjelzést használnak. Magasabb kiörlési fokú liszteknel azonban a végpont megállapítása nehézkes, mivel a kivonat vagy szuszpenzió sötétebb színű. Vizsgálataink során néhány nagyobb kiörlési fokú búza- és rozsliszt savfokát határoztuk meg, egyrészt szabvány módszerrel (10), másrészt nagyfrekvenciás titrálással.

1. táblázat

Minta száma és faja	Savfok	
	szabvány módszerrel	nagyfrekvenciás módszerrel
1. Búzaliszt BL 112	5,9	6,1
2. Búzaliszt BL 112	6,2	6,3
3. Búzaliszt 6-os	5,6	5,8
2. Búzaliszt BL 112	6,2	6,3
3. Búzaliszt 6-os	5,6	5,8
4. Rozsliszt 96%-os kiörlésű	6,4	6,3
5. Rozsliszt 96%-os kiörlésű	7,5	7,6

A megadott értékek négy párhuzamos mérés átlagát jelentik.

A nagyfrekvenciás titrálásnál a következőképpen jártunk el: a szabvány módszer szerint 10 g lisztből és 100 ml desztillált vízből előállított szuszpenziót 200 ml-es hengerpohárban a titriméterbe helyeztük, majd a várt végpont előtt és után 3 rácsáram-érték felvételéhez szükséges reagensmennyiséget folytattunk hozzá. A 3—3 pontot egy-egy egyenesel összeköve meghatároztuk a két egyenes metszéspontját (1., 4. ábra).

A két egyenes iránytangense csak kis mértékben tér el egymástól, ezért a metszéspontjuk nem határozható meg olyan pontossággal, mint az erős sav, erős bázis titrálásoknál. A párhuzamos mérések jelentős eltérést mutatnak ($\pm 0,3$ ml maximálisan). Több mérés alapján képzett átlagok esetén a kétféle módszerrel kapott eredmények közötti eltérés viszonylag kicsi (2. táblázat).

2. táblázat

Minta száma	Savfok	
	szabvány módszer	nagyfrekvenciás módszer
1	1,92	1,88
2	1,84	1,86
3	1,56	1,60
4	1,44	1,42
5	1,70	1,64

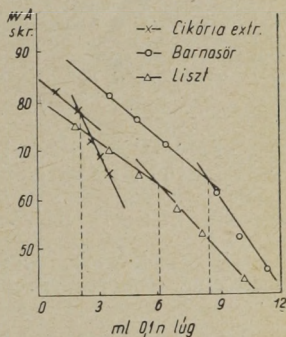
Az adatok négy mérés átlagát jelentik.

Barnasörök savtartalmának meghatározása. A barnasörök savtartalmának szabvány módszer (10) szerint történő meghatározása elég körülményes és meglehetősen pontatlan is. Ebben az esetben igen célszerűnek látszott a nagyfrekvenciás titrálás kipróbálása. A vizsgálatnál a következőképpen jártunk el. A szabvány módszer szerint szénsavtalanított sörből 100 ml-t 200-as hengerpohárba töltöttünk, majd a titriméterbehelyezve 0,1 n nátriumhidroxidot adagoltunk hozzá és a fentebb említett módon felvettük a titrálási egyeneseket. Az egyenesek metszéspontját meghatározva megkaptuk a titrálás végpontját. Vizsgálati eredményeinket a 2. táblázat tartalmazza, a titrálási görbe lefutása a 4. ábrán látható.

A meghatározás eredményei, mint a táblázatból látható jó közelítésben egyeznek a szabványeljárással kapott adatokkal.

Pörkölt cikória savtartalmának meghatározása. A pörkölt cikória és egyéb kávészerek savtartalmának meghatározása szintén körülményes feladat közönséges savbázis indikátorok segítségével, bár sok savfok meghatározási módszer ismeretes (11). Jelen esetben is elvégeztük tehát az összehasonlító vizsgálatokat a szabvány és nagyfrekvenciás módszer között. Az adatok a 3. táblázatban találhatók, a nagyfrekvenciás titrálási görbe pedig a 4. ábrán látható.

Az eredmények pontosságával és egyezésével kapcsolatban ugyanaz mondható el, mint a barnasörök vizsgálatánál.



4. ábra. Nagyfrekvenciás titrálási görbék

3. táblázat

Minta száma	0,1 n lúgfogyás ml/10 ml kivonat	
	szabvány módszer	nagyfrekvenciás módszer
1	2,8	2,6
2	3,5	3,1
3	3,2	3,3
4	3,0	3,1
5	2,6	2,4

Az adatok négy párhuzamos mérés átlagát jelentik.

Az egyes párhuzamos mérések elég jelentős szórást mutatnak, a több párhuzamos értékből kapott átlagok azonban elég jól egyeznek a szabvány módszerrel kapott eredményekkel. Főleg gyors közelítő adatok szükségessége esetében a nagyfrekvenciás meghatározás jó eredménnyel alkalmazható.

Vizsgálatainkat dr. Telegdy Kovács László egyetemi tanár irányításával végeztük, kinek tanácsaiért e helyen is köszönetet mondunk.

- (1) *Hall, I. L.—Gibso, J. A.*: Anal. Chem. 23, 966 (1951).
- (2) *Blaedel, W. J.—Burlhalter, T. S.—Flom, D. G.—Hare, G.—Jensen, F. W.*: Anal. Chem. 24, 198 (1952).
- (3) *Reilley, C. N.—McCurdy, W. H.*: Anal. Chem. 25, 86 (1953).
- (4) *Johnson, A. H.—Timmick, A.*: Anal. Chem. 28 889 (1956).
- (5) *Pungor E.*: Magyar Chem. Folyóirat 63, 149 (1957).
- (6) *Jensen, F. W.—Parrack, A. L.*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 595 (1946).
- (7) *Anderson, K.—Bettis, E. S.—Revinton, D.*: Anal. Chem. 22, 743 (1950).
- (8) *Sándor Z.*: Kísérletügyi Közl. 30, 287 (1947).
- (9) *Lásztity R.*: Élelmezési Ipar 9, 189 (1955).
- (10) Élelmiszerek szabvány vizsgálati módszerei MNOSZ Budapest, 1954.
- (11) *Nedelkovits, J.*: Élelmiszervizsg. Közl. 5, 248, 1959.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ТИТРОВАНИЯ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Р. Ластити—Я. Неделькович

В первой части статьи авторы коротко излагают основы и методы высокочастотного титрования. В дальнейшем сообщают результаты.

ÜBER DIE VERWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DER HOCHFRE- QUENZ-TITRIERUNGEN IN DER LEBENSMITTELANALYTIK

R. Lásztity und J. Nedelkovits

Verfasser besprechen im ersten Teil des Referates die theoretischen Grundlagen und Methoden der Hochfrequenztitrierung. Ferner werden einige Anwendungsmöglichkeiten zur Bestimmung des Säuregehaltes von Lebensmitteln dargestellt.

POSSIBILITIES OF THE USE OF HIGH FREQUENCY TITRATION IN FOOD ANALYSIS

R. Lásztity and J. Nedelkovits

In the first part of the treatise, the fundamental principles and the methods of high frequency titration are shortly presented by the authors. Subsequently, a report is given on their researches into the determination of the acid content in some foods by high frequency titration.

SUR L'EMPLOI DE LA TITRATION Á GRANDE FRÉQUENCE POUR L'ANALYSE DES PRODUITS ALIMENTAIRES

R. Lásztity et J. Nedelkovits.

Dans la première partie de l'article les auteurs font connaître sommairement les principes et les méthodes de la titration à grande fréquence. Ensuite ils rendent compte de leurs recherches se rattachant au dosage de l'acidité de quelques produits alimentaires obtenu par titration à haute fréquence.