

Konzervipari termékek réz- és óntartalmának váltóáramú polarográfiás meghatározása

JUHÁSZ ENDRÉNÉ*, BORUSNÉ BÖSZÖRMÉNYI NÓRA**,
KÉMERY TIBOR*

Érkezett: 1979. december 23.

Bevezetés

Az élelmiszerekben előfordulható fémszennyezők felső határát szigorú előírások rögzítik. A határértékek szigorítása szükségessé tette az érzékeny analitikai módszerek bevezetését az élelmiszervizsgálatok területén.

A spektrofotometriás módszerek mellett különösen az atomabszorpciós és a polarográfiás vizsgálatok terjedtek el.

Vizsgálatsorozatunk céljaul tűztük ki a négyszöghullámú polarográfiás réz- és óntartalom meghatározására szolgáló módszer (1,2) váltóáramú polarográfra történő alkalmazhatóságának vizsgálatát.

Közleményünkben beszámolunk egy összehasonlító – spektrofotometriás és polarográfiás módszerekkel végzett – vizsgálat eredményeiről.

Vizsgálati anyag

A meghatározásokat növényi és állati eredetű konzervipari termékekből végeztük el, hogy megfigyelhessük mennyiben befolyásolja a vizsgálati anyag a meghatározás kivitelezhetőségét.

Az összehasonlító vizsgálatokhoz felhasznált termékek:

- paradicsomsűrítmény, 1/10-es lakkozott dobozban (10 minta)
- sertésmájkrém, 1/10-es lakkozott dobozban (6 minta)

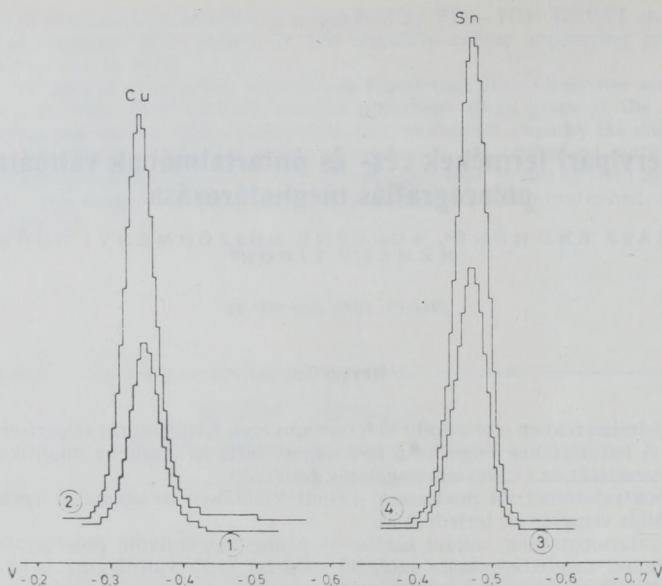
Mintaelőkészítés

A fenti minták nedves roncsolását szabványos módszer szerint (3), 20 g mintából 8 cm³ tömény kénsav felhasználásával végeztük.

A roncsoláshoz szükséges salétromsav és perklorosav mennyiségét a minta jellegétől függően változtattuk. A roncsolmányt többször kiforaltuk desztillált vízzel. A kénsav végtérfogatát elfüstöléssel mintegy felére csökkentettük. Lehűlés után a roncsolmányt mérőlombikban 50 cm³-re töltöttük fel kétszer desztillált vízzel.

* Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Debrecen

** MÉM Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Központ, Budapest



1. ábra
megtározása négyszöghullámú polarográfias
felvételek

1. Alapoldat: 5 cm³ roncsolmány
2. Alapoldat: + 5 µg Cu
3. Alapoldat: + 1 cm³ 1:1 HCl
4. Alapoldat: + 1 cm³ 1:1 HCl + 50 µg Sn

Vizsgálati módszerek

Négyszöghullámú polarográfia

Vegyszerek:

- Higanymű.
- Hígított (1:1) HCl oldat
- Ón törzsoldat (500 µg ón/cm³):
0,500 g ónt 50 cm³ tömény kénsav és 5 cm³ tömény salétromsav keverékében oldunk melegben. Teljes oldódás után az ónion oxidálása céljából a forralást a fehér füst megjelenéséig folytatjuk. Lehűlés után az oldatot 1000 cm³-es mérőlombikba töltjük, amelybe előzetesen 100 cm³ desztillált vizet 112 cm³ tömény kénsavval elegyítettünk. Végül az oldat térfogatát 1000 cm³-re kiegészítjük kétszer desztillált vízzel.
- Réz törzsoldat (1 mg réz/cm³):
3,920 g CuSO₄ · 5H₂O-t desztillált vízben oldunk, 1 cm³ tömény kénsavat adunk hozzá, majd feltöltjük 1000 cm³-re kétszer desztillált vízzel.
- Nagy tisztaságú nitrogén

Mérőműszer:

– Négyszöghullámú polarográf, Radelkis, OH – 104 típ.

Módszer elve:

Nedves roncsolás után a mintában levő réz mennyiségét kénsavas, az ón mennyiségét kénsavas-sósavas közegben közvetlenül határozzuk meg.

A vegyszerek ellenőrzésére vakpróbát készítünk, amelyet az előkészítéstől kezdve a mintával azonos módon készülnek, és polarográfias felvételét is a mintával azonos körülmények között végezzük el.

Megjegyzés:

Mivel az ón sósavas közegben az ólom félérték potenciáljához közel eső potenciálon válik le, az ón sósavas oldatban történő meghatározásánál az ólom zavaró hatását figyelembe kell venni, amennyiben az Sn/Pb aránya 4/1-nél kisebb (1).

A vizsgálat végrehajtása

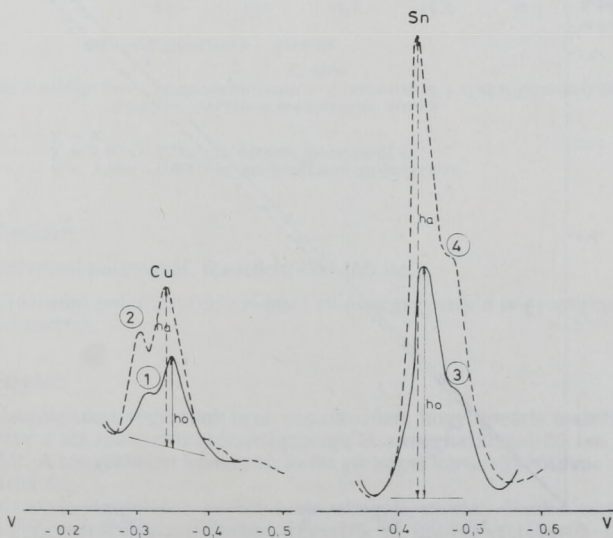
A műszer alkalmazott paraméterei:

induló potenciál

–0,1 V

lépték

–5 mV/mm



2. ábra

Paradicsomsűrítmény réz- és óntartalmának meghatározása, váltóáramú polarográfias felvételek

1. Alapoldat: 5 cm³ roncsolmány

2. Alapoldat: 10 μg Cu

3. Alapoldat: 1 cm³ 1:1 HCl

4. Alapoldat: 1 cm³ 1:1 HCl + 10 μg Sn

amplitúdó 10,20 mV
 az íróttól lépéshossza 1 mm
 érzékenység $1 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-9}$ A/skr

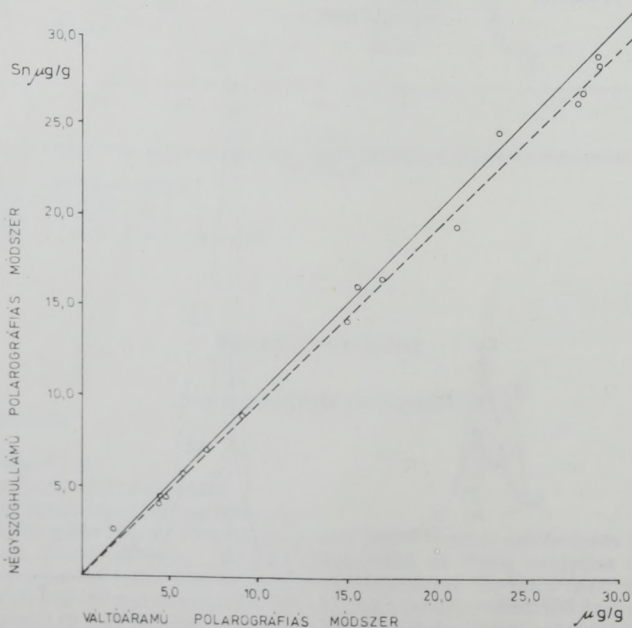
5,00 cm³ roncsolási törzsoldatot mértünk be 25 cm³-es főzőpohárba, és nitrogénárammal történő oxigénmentesítés után felvettük az oldat polarogramját -0,1 és -0,6 V tartományban. A minták réztartalmának megfelelően 10 μl réz törzsoldatot adtunk a polarografált oldathoz és a felvételt megismételtük. Az ón meghatározására a polarografált oldathoz 1,00 ml hígított sósavat adtunk és a redukációs görbét -0,3 és -0,7 V potenciáltartományban regisztráltuk. Ezt követően - a minták óntartalmától függően - 10-100 μl ón törzsoldat hozzáadása után a felvételt megismételtük. A készülék érzékenységét az óntartalomtól függően változtattuk.

A réz és ón négyszöghullámú polarográfias főlvételeit mutatjuk be az 1. ábrán.

Váltóáramú (AC) polarográfia

Vegyszerek:

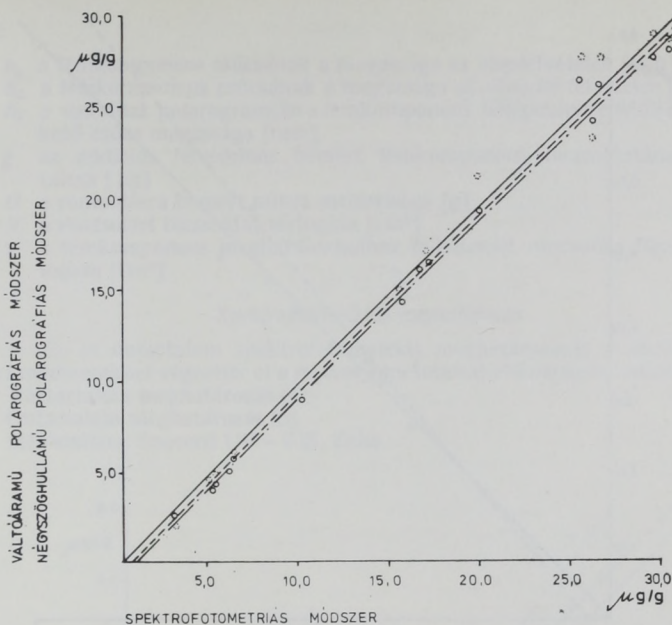
- azonosak a négyszöghullámú polarográfianál felsoroltakkal



3. ábra

Összefüggés a váltóáramú és a négyszöghullámú polarográfias módszerrel kapott óntartalom eredmények között

————— $y = x$
 - - - - - $y = 0,06x + 0,09$



4. ábra

Összefüggés a váltóáramú-, négyzöghullámú polarográfiai és a spektrofotometriás módszerrel kapott óntartalom eredmények között

- $y = x$
 - - - - - $y = 1,03x - 0,56$ (váltóáramú polarográfia)
 - · - · - · $y = 1,00x - 0,60$ (négyzöghullámú polarográfia)

Mérőműszer:

– Universal polarográf, Radelkis, OH 105 típus.

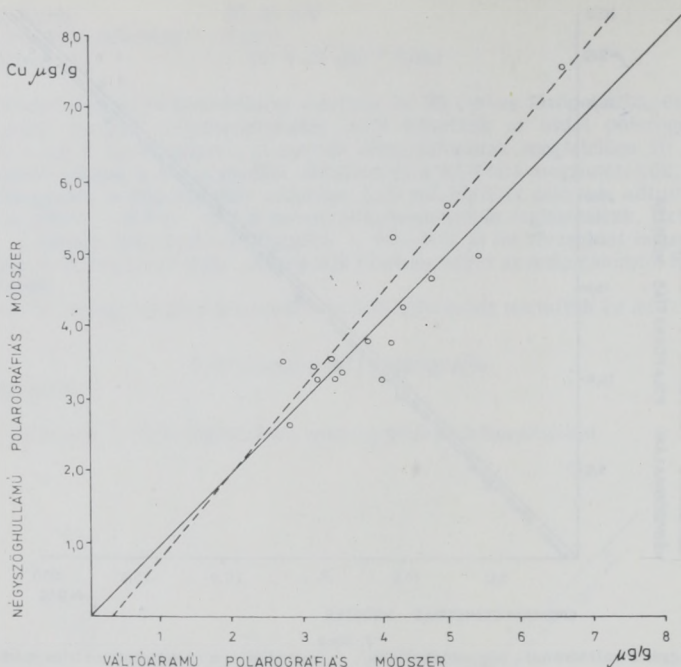
A váltóáramú polarográfiai módszer elve megegyezik a négyzöghullámú polarográfianál leírttal.

Megjegyzés:

Elővizsgálatokat végeztünk arra vonatkozóan, hogy lineáris összefüggés van-e az ón, illetve a réz redukciós csúcsmagassága és a meghatározandó ion koncentrációja között. A réz görbéket kénsavas, az ón görbéket kénsavas-sósavas alapelektrodlitban vettük fel.

A linearitászvizsgálatot az általunk vizsgált minták fémkoncentrációjának megfelelő koncentrációtartományban végeztük el, így réz esetében $5 \mu\text{g Cu}/5 \text{ cm}^3$ és $45 \mu\text{g Cu}/5 \text{ cm}^3$ közötti, míg ón esetében $5 \mu\text{g Sn}/6 \text{ cm}^3$ és $100 \mu\text{g Sn}/6 \text{ cm}^3$ közötti tartományban, különböző műszerérzékenységek mellett.

A vizsgálat eredményei azt mutatták, hogy az összefüggés a redukciós csúcsmagasság és a fémkoncentráció között – a vizsgált intervallumban – mind a két fémre lineáris.



5. ábra

Összefüggés a váltóáramú és a négyszög hullámú polarográfias módszerrel kapott réztartalom eredmények között

————— $y = x$
 - - - - - $y = 1,12x - 0,42$

A vizsgálat végrehajtása

A műszer alkalmazott paraméterei:

induló feszültség	-0,2 V
csillapítás	2
amplitudó	5, 10 mV
érzékenység	$1,10^{-8} - 3,10^{-9}$

Az azonos mérési körülményeket és a bemérési hibák kiküszöbölését oly módon biztosítottuk, hogy a szinusz hullámú váltóáramú, illetve a négyszög hullámú polarográfias felvételeket egyazon oldatból, az elektródok egyszerű átcsatlakoztatásával vettük fel. A 2. ábrán mutatjuk be a réz és ón váltóáramú polarográfias felvételeit, megjelölve a kiértékelés alapját képező csúcsokat.

A polarográfias meghatározások eredményeit additív módszerrel értékeltük. A minta fémtartalmát (x) a következő egyenlet alapján számítottuk:

$$x [\mu g/g] = \frac{(h_0 - h_v) \cdot g \cdot V}{(h_a - h_0) \cdot v \cdot G}$$

ahol:

- h_0 a fémkomponens csúcsának a magassága az alapfelvételen [mm]
- h_a a fémkomponens csúcsának a magassága az addíciós felvételen [mm]
- h_v a vakolat polarogramján a fémkomponens féllépcsőpotenciáljánál jelentkező csúcs magassága [mm]
- g az addíciós felvételhez bemért fémkomponens törzsoldatának fémtartalma [μg]
- G a roncsolásra bemért minta mennyisége [g]
- V a roncsolási törzsoldat térfogata [cm^3]
- v a fémkomponens meghatározásához felhasznált roncsolási törzsoldat térfogata [cm^3]

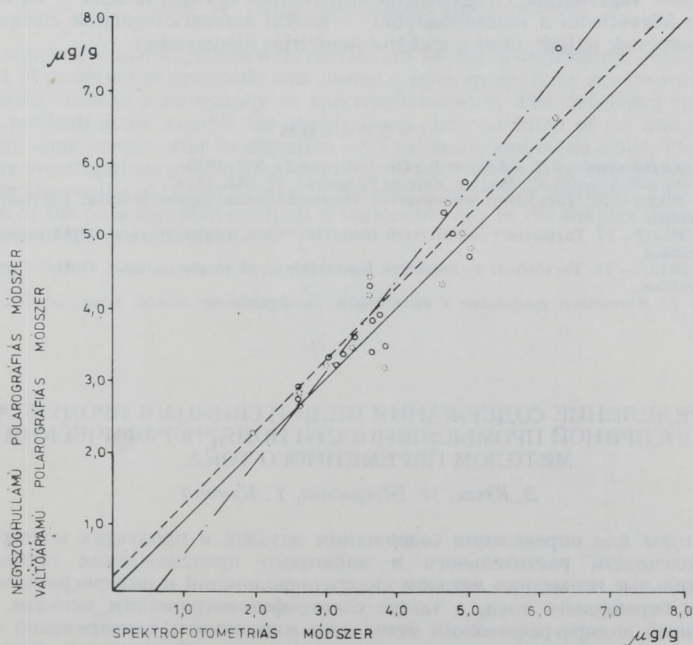
Spektrofotometriás meghatározás

A réz- és óntartalom spektrofotometriás meghatározását a szabvány által előírt módszerekkel végeztük el a nedves roncsolással előkészített mintákból.

Réztartalom meghatározás (4)

Óntartalom meghatározás (5)

Mérőműszer: Specord UV - VIS, Zeiss



6. ábra

Összefüggés a váltoáramú-, négyszöghullámú polarográfias és a spektrofotometriás módszerrel kapott réztartalom eredmények között

- $y = x$
- - - $y = 0,99x + 0,25$
- · - · $y = 1,23x - 0,62$

Vizsgálati eredmények

A három módszerrel kapott vizsgálati eredményeket táblázatban foglaltuk össze és elvégeztük a matematikai statisztikai értékelésüket.

Egyszempontos varianciaanalízissel (6) értékelve a rendelkezésünkre álló adatokat a számított F értékek mindkét fém esetében kisebbnek adódtak a táblázatban megadott értékeknél. Tehát a három módszer között 95%-os valószínűségi szinten kimutatható különbség nincs.

A módszerek közötti összefüggést a 3., 4., 5. és 6. ábra szemlélteti.

Következtetések

Vizsgálatsorozatunk alapkérdéseire, azaz a négyszöghullámú polarográfias ön- és réztartalom meghatározásra kidolgozott módszer adaptálható-e váltóáramú polarográfra, valamint a polarográfias módszerek egyenértékűek-e a jelenleg szabványos spektrofotometriás módszerekkel, a vizsgálati eredmények kiértékelése egyértelmű választ adott. Adott valószínűségi szinten a módszerek egyenértékűnek fogadhatók el.

Figyelembe véve azt a tényt, hogy a polarográfias módszerekkel több fém meghatározását végezhetjük el ugyanazon elektrolitból egymás mellett – ön és réz esetében közvetlenül a roncsolmányból – azokat sorozatvizsgálatok elvégzésére alkalmasabbnak ítéljük, mint a spektrofotometriás módszereket.

I R O D A L O M

- (1) *Borusné Böszörményi N.* – *Schoket B.*: Die Nahrung 23, 537, 1979.
- (2) *Borusné Böszörményi N.*: Magyar Kémiai Folyóirat. 85, 542, 1979.
- (3) MSZ 3612/1–76. Tartósított élelmiszerek fémtartalmának meghatározása. Előkészítés és roncsolás.
- (4) MSZ 3612/2–77. Tartósított élelmiszerek fémtartalmának meghatározása. Réztartalom meghatározása.
- (5) MSZ 3612/7–77. Tartósított élelmiszerek fémtartalmának meghatározása. Óntartalom meghatározása.
- (6) *Sváb J.*: Biometriai módszerek a kutatásban. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest 104–109. 1973.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ И СВИНЦА В ПРОДУКТАХ КОНСЕРВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОЛЯРИГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Э. Юхас, Н. Бёсэрмэни, Т. Кэмеру

Авторы для определения содержания металлов в продуктах консервной промышленности растительного и животного происхождения проводили сравнительные испытания методом квадратноволинстой и полярографическим методом переменного тока, а также спектрофотометрическим методом. Разработанный полярографический метод дает возможность одновременно определить содержание меди и свинца в одном и том же образце после сернистокислого и азотнокислого разложения. Сравнительные испытания обоих металлов показывали то, что между упомянутыми тремя методами нет обнаруживаемой разницы. Внедрение полярографических методов обосновывается простотой, а также и быстротой измерения.

BESTIMMUNG DES KUPFER- UND BLEIGEHALTES VON PRODUKTEN
DER KONSERVINDUSTRIE MITTELS WECHSELSTROM-
POLAROGRAPHIE

E. Juhász, N. Borus-Böszörményi, T. Kémery

Zur Bestimmung des Metallgehaltes von Konservenprodukten pflanzlichen und tierischen Ursprungs wurden vergleichende Untersuchungen mit Quadratwellen- und Wechselstrompolarographie, ferner mit Spektrophotometrie durchgeführt. Die entwickelten polarographischen Methoden ermöglichen eine gleichzeitige Bestimmung des Zinns und des Kupfers vom denselben Muster nach seinem Aufschluss mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Die vergleichenden Untersuchungen bestätigten im Fall beider Metalle, dass kein nachweisbarer Unterschied zwischen den drei Methoden besteht. Die Einführung von polarographischen Methoden wird durch die Einfachheit und Geschwindigkeit der Messung begründet.

DETERMINATION OF THE COPPER AND LEAD CONTENT OF PRODUCTS
OF THE PRESERVING INDUSTRY BY MEANS OF POLAROGRAPHY

E. Juhász, N. Borus-Böszörményi and T. Kémery

Comparative investigations were carried out for the determination of the metal content of preserves of vegetable and animal origin, on applying square-wave and alternating current polarography or spectrophotometry. The developed polarographic methods make possible the simultaneous determination of tin and copper from the same sample after its digestion with sulphuric and nitric acids. The comparative investigations proved in case of both metals that no difference is detectable between the results obtained by any of the mentioned three methods. The introduction of the polarographic methods is reasonable due to the simplex nature and quickness of the measurement.