

der Schale und würde beim Schälen der Äpfel entfernt werden können.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen, aus denen hervorgeht, wie die Arsenmengen auf der Schale und im Fruchtfleisch von jeweils 1 kg Äpfel verteilt waren.

Wie aus der Aufstellung hervorgeht, waren die im Fruchtfleisch gefundenen Arsenmengen bei den behandelten Äpfeln z. T. beträchtlich. Sie konnten daher nicht natürlichen Ursprungs sein, wenn man die verfügbaren Angaben über den natürlichen Arsengehalt von Äpfeln in Betracht zieht¹⁴). Auch aus der großen Zahl von Proben, die kein Arsen, bzw. nur verschwindend geringe Mengen enthielten und aus der Tatsache, daß Arsengehalte im Fruchtfleisch nur in den Fällen festgestellt werden konnten, in denen auch auf der Schale Rückstände vorhanden waren, geht hervor, daß die im Fruchtfleisch gefundenen Arsenmengen nicht natürlicher Herkunft sein konnten. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß das Arsen im Laufe der Zeit durch die Schale in das Fruchtfleisch eindringt. Wird daher bei der quantitativen Bestimmung nur die Schale verwendet und der so gewonnene Wert auf den Gesamtapfel umgerechnet, so erhält man fehlerhafte, nämlich zu geringe Werte. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, daß die Arsenbestimmung im homogenisierten Gesamtapfel durchgeführt wird.

Zusammenfassung

Es werden die Erfahrungen mit einer Arsenbestimmungsmethode bei Äpfeln beschrieben. Der ganze Apfel wird homogenisiert, ein aliquoter Teil mit MgO, Mg(NO₃)₂ und Zellulosepulver trocken verascht und das Arsen über seine Wasserstoffverbindung mit Silberdiäthylthiocarbamat spektralphotometrisch bei 545 nm bestimmt. Die Wiederertragungsrate an zugesetztem Arsen liegt zwischen 90 und 100 %. Mit der Methode können noch etwa 0,01 ppm Arsen in einer Einwaage von 50 g Äpfeln bestimmt werden. Es wurde festgestellt, daß das Arsen durch die Schale in das Fruchtfleisch eindringt.

Summary

The article reports on a method to determine arsenic in apples and particulars experienced. The whole apple is homogenized; an aliquot portion is submitted to dry incineration with MgO, Mg(NO₃)₂ and cellulose powder, and the arsenic, via its hydrogen compound, is determined by means of silver diethylthio carbamate through spectrophotometry at 545 nm. The recovery rate for arsenic added is between 90 and 100 %. The method will trace down to approximately 0.01 ppm of arsenic in a 50 g apple sample. It was found that the arsenic penetrates through the peel into the pulp.

Résumé

On décrit les expériences faites sur des pommes selon une méthode de dosage d'arsenic. On homogénéise la pomme entière, on réduit en cendres, à sec, une portion aliquote de celle-ci avec MgO, Mg(NO₃)₂ et poudre de cellulose et on dose l'arsenic par spectrophotométrie à 545 nm par l'intermédiaire de sa liaison hydrogène avec le dithiocarbamate-diéthyl d'argent. Les taux de récupération de l'arsenic ajouté se situent entre 90 et 100 %. Cette méthode permet de doser env. 0,01 ppm d'arsenic dans une pesée de 50 gr. de pomme. On a constaté que c'est par la peau que l'arsenic pénètre dans la chair du fruit.

LITERATUR

- 1) Evans, R. J., und S. L. Bandemer, *Analyt. Chem.* **26**, 595 (1954).
- 2) Official Methods of Analysis, 10th Ed., Association of Official Agricultural Chemists, Washington, D. C., 1965.
- 3) Stone, L. R., *J. Assoc. off. analyt. Chemists* **50**, 1361 (1967).
- 4) Morrison, J. L., und G. M. George, *J. Assoc. off. analyt. Chemists* **52**, 930 (1969).
- 5) Hundley, H. K., und J. C. Underwood, *J. Assoc. off. analyt. Chemists* **53**, 1176 (1970).
- 6) Leblanc, P. J., und A. L. Jackson, *J. Assoc. off. analyt. Chemists* **56**, 383 (1973).
- 7) Vasak, V., und V. Sedivec, *Chem. Listy* **46**, 341 (1952).
- 8) Albert, D. K., und L. Granatelli, *Analyt. Chem.* **31**, 1593 (1959).
- 9) Powers, G. W., R. L. Martin jr., F. J. Piehl, und J. M. Griffin, *Analyt. Chem.* **31**, 1589 (1959).
- 10) Morrison, I., *J. Assoc. off. analyt. Chemists* **44**, 740 (1961).
- 11) Furrer, H., *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* **54**, 291 (1963).
- 12) Lindermann, D., Bowen, J. E., und O. I. Milner, *Analyt. Chem.* **31**, 2052 (1959).
- 13) Hofmann, I., und A. D. Gordon, *J. Assoc. off. analyt. Chemists* **47**, 629 (1964).
- 14) Haller, H. E., und K. G. Bergner, *Mitt. Bl. GDCh-Fachgr. Lebensmittelchem. u. gerichtl. Chem.* **22**, 298 (1968).

Für die gewissenhafte Durchführung der Analysen danke ich an dieser Stelle Herrn A. Feuerer und Herrn R. Karl.

Aus dem Institut für Chemie und Physik der Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach

Eine direkt-potentiometrische Natriumbestimmung in natriumarmen Diätfleischwaren

Von W. Arneith und B. Herold

Seit der Einführung des pH-Begriffes durch Sørensen hat sich die Potentiometrie zu einer auch im Fleischlabor gebräuchlichen Methode entwickelt. Ihre besonderen Vorzüge liegen in der schnellen, zerstörungsfreien Messung und in der recht unkomplizierten experimentellen Handhabung. Während man die Potentiometrie lange Zeit hauptsächlich als Hilfsmittel für die Erkennung des Endpunktes maßanalytischer Bestimmungen verwendete, zeichnete sich durch die gezielte Entwicklung neuer Elektroden eine wesentliche Erweiterung ihres Anwendungsbereiches ab. Dieses als Direkt-Potentiometrie bezeichnete Arbeitsgebiet hat in den letzten Jahren einen stürmischen Aufschwung genommen. Im Gegensatz zur erwähnten potentiometrischen Titration basiert die Direkt-Potentiometrie auf einer unmittelbaren Konzentrationsbestimmung auf Grund eines gemessenen Elektrodenpotentials. Die steigende Bedeutung direkt-potentiometrischer Ana-

lysen wäre allerdings ohne die Entwicklung geeigneter kationen- und anionensensitiver Elektroden und ohne die Verbesserung der elektrischen Meßgeräte undenkbar.

In den verschiedensten Bereichen analytisch-chemischer Tätigkeit werden direkt-potentiometrische Bestimmungsmethoden mit ionensensitiven Elektroden erfolgreich verwendet. Auf dem Gebiet der klinischen Chemie gibt es eine Reihe von Arbeiten, die den Einsatz der Direkt-Potentiometrie zur Bestimmung von Natrium und Kalium in Körperflüssigkeiten beschreiben¹⁻⁴). Auch zur Bestimmung von Chlorid und Nitrat in Lebensmitteln (Milch, Käse, Spinat, Fleisch) wird dieses Verfahren empfohlen⁵⁻⁸). In den vorliegenden Untersuchungen soll über eine direkt-potentiometrische Natriumbestimmung in Diätfleischwaren mit Hilfe natriumsensitiver Elektroden berichtet werden.

Grundlagen direkt-potentiometrischer Messungen

Grundlage aller potentiometrischen Verfahren bildet der Zusammenhang zwischen dem Potential (mV) einer Meßkette und der Aktivität a_m eines zu bestimmenden Ions. Dieser Zusammenhang wird durch die *Nernst-Gleichung* beschrieben:

$$E = E_s \pm \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \log a_m$$

Der Wert für E_s resultiert aus der Beziehung zwischen dem Potential der Indikatorelektrode gegenüber der fraglichen Ionenart und dem Potential der Bezugselektrode gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode. Bei Eichung mit Lösungen bekannten Gehaltes ist die Kenntnis des für die verwendete Meßkette typischen Werte E_s nicht nötig. In der obigen Gleichung bedeuten:

R = allgemeine Gaskonstante

T = Temperatur in °K

n = Wertigkeit des zu bestimmenden Ions

F = Faraday-Konstante

Der Ausdruck $\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F}$ stellt den *Nernst-Faktor* dar.

Er gibt an, um wieviel sich das Potential E der Meßkette bei Änderung der Ionenaktivität a_m um eine Zehnerpotenz im Idealfall unter bestimmten Temperaturbedingungen verändert. Bei einer Temperatur von 25° C beträgt diese *Nernst-Spannung* theoretisch 59,16 mV für ein einwertiges und 29,58 mV für ein zweiwertiges Ion.

Da in der analytischen Chemie weniger nach der Aktivität eines Ions als vielmehr nach dessen Konzentration gefragt wird, wendet man bei direkt-potentiometrischen Messungen mit Vorteil die sog. *TISAB-Technik* (Total Ionic Strength Adjustment Buffer-Technik) an. Das bedeutet, daß man durch Zugabe eines nicht störenden Puffers hoher Ionenstärke zur Meß- und Eichlösung einen annähernd konstanten Elektrolythintergrund und damit für alle Messungen vergleichbare Ionenaktivitätsverhältnisse schafft. Dadurch erst wird ein direkter Vergleich zwischen den Potentialen der Eich- und Meßlösungen möglich. Außerdem verfolgt man mit der Zugabe des TISAB den Zweck, einen für die potentiometrische Bestimmung des jeweiligen Ions geeigneten pH-Wert einzustellen. Dies ist wegen der meist ausgeprägten Querempfindlichkeit Na-sensitiver Elektroden gegenüber Wasserstoffionen (Säurefehler) unumgänglich. Mit dem Ausdruck Querempfindlichkeit beschreibt man die Erscheinung, daß ionensensitive Elektroden mehr oder weniger deutlich auch auf andere als die angegebene Ionenart ansprechen*) und dadurch die Meßergebnisse verfälscht werden. Bei natriumsensitiven Elektroden hat man in dieser Hinsicht vor allem an den Einfluß von H^+ -Ionen, in geringerem Maße jedoch auch an Ammonium- bzw. die übrigen Alkaliionen zu denken. Die Höhe der Querempfindlichkeit der jeweiligen Meßkette wird durch die Selektivitätskonstante k in der modifizierten Nernst-Gleichung charakterisiert:

$$E = E_s \pm \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \log (a_m + k_{i,a})$$

*) Man spricht deshalb auch besser von ionensensitiven als von ionenselektiven oder ionenspezifischen Elektroden.

Aus dieser Gleichung folgt, daß eine Meßkette gegenüber einem Störion a_i eine um so geringere Querempfindlichkeit besitzt, je kleiner der Wert k_i ist. Wie bereits erwähnt, zeigen Na-sensitive Elektroden eine recht deutliche Querempfindlichkeit gegenüber Wasserstoffionen. Es ist dies eine Umkehrung des von der pH-Messung her bekannten Alkalifehlers. Störende Wasserstoffionen lassen sich allerdings meist ohne Mühe durch eine entsprechende Einstellung des pH-Wertes der Lösung eliminieren. Im allgemeinen arbeitet man deshalb bei pH-Werten > 7 .

Für die Messung von Elektrodenpotentialen kommen hauptsächlich folgende Elektrodentypen in Frage: Glaselektroden, homogene und heterogene Festkörpermembranelektroden, Flüssigkeitsmembranelektroden und Ionenaustauschelektroden.

Anwendung der Direkt-Potentiometrie auf die Natriumbestimmungen in Diätfleischwaren

Material und Geräte

Für die beschriebenen Untersuchungen wurden Diätfleischwaren des Handels verwendet*).

Als Vergleichsmethode diente die Flammenphotometrie. Gemessen wurde mit einem Flammenphotometer PF 5 der Firma *Carl Zeiss* (Oberkochen).

Die Messung der Elektrodenpotentiale erfolgte mit dem Digital-mV/pH-Meter PHM 52 der Firma *Radiometer*, Kopenhagen. Dieses Gerät erfüllt alle Ansprüche, die bezüglich Anzeigeempfindlichkeit (0,1 mV), Eingangswiderstand ($> 10^{12}$ Ohm), Drift ($< 30 \mu V/^\circ C$) und Reproduzierbarkeit ($\pm 0,1$ mV) an ein für direkt-potentiometrische Messungen geeignetes Meßgerät zu stellen sind⁹⁾.

Die beiden verwendeten Na-sensitiven Glaselektroden stammten von den Firmen *Ingold*, Frankfurt/M. (Typ pNa 201) und *Metrohm*, Herisau (Schweiz) (Typ EA 107 Na). Von den Herstellerfirmen werden für diese Elektroden folgende Selektivitätskonstanten angegeben:

$$\text{Metrohm, EA 107 Na: } k_{H^+} = 2 \cdot 10^2 \quad k_{Na^+} = 1 \\ k_{K^+} = 5 \cdot 10^{-4} \quad k_{NH_4^+} = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Ingold, pNa 201: } k_{H^+} = 5 \quad k_{Na^+} = 1 \quad k_{K^+} = 3 \cdot 10^{-2} \\ k_{NH_4^+} = 2 \cdot 10^{-2}$$

Als Referenzelektrode diente eine Kalomelektrode der Firma *Radiometer*, Kopenhagen.

Wegen der erheblichen Querempfindlichkeit natriumsensitiver Elektroden gegenüber Wasserstoffionen und wegen der unterschiedlichen Ionenstärke in Fleischwaren schied eine direkt-potentiometrische Natriumbestimmung durch Einstechen der Elektrode in das Untersuchungsgut nach Art der gängigen pH-Messung aus. Es mußte also ein wäßriger Extrakt der Fleischware hergestellt werden. Dies konnte sowohl aus dem veraschten als auch aus dem unveraschten Untersuchungsgut geschehen. Beide Möglichkeiten wurden geprüft. Im einen Fall wurde die Probe direkt mit heißem Wasser ausgezogen, im anderen Fall wurde das Material zunächst bei 550° C verascht und aus dieser Asche ein wäßriger Extrakt hergestellt. Eine statistische Auswertung dieser Versuche zeigte, daß die Übereinstimmung zwischen Potentiometrie (mit der Elektrodenkombination EA 107 Na/Kalomel) und Flammenphotometrie in den veraschten Proben etwas besser war als im unveraschten Material. Trotzdem wurde in den folgenden Versuchen im Hinblick auf die

*) Den Firmen *Weißbecker*, Frankfurt/Höchst; *Riethmüller*, Kirchheim-Teck; *Sauermann*, Kulmbach; *Raps*, Kulmbach, sei für die Überlassung der Diätfleischwaren vielmals gedankt.

nur geringfügigen Unterschiede und auf die erhebliche Zeitersparnis bei der Analyse der direkten Extraktion gegenüber der Extraktion aus der veraschten Probe der Vorzug gegeben.

Ausführung der potentiometrischen Analyse

Lösungen

Äthanolamin-Essigsäure-Puffer: 21,0 g Äthanolamin + 3,4 g Eisessig werden mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Der pH-Wert dieser Lösung liegt bei 10⁹).

Eichlösungen:

5,8 g NaCl + 44,4 g KCl/1000//25/250//5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 + 10 ml Puffer/50 (0,001 m — 0,008 m)

5,8 g NaCl + 44,4 g KCl/1000//5 + 10 ml Puffer/50 (0,01 m)

Methode

Vor Beginn der Messungen wurden die ionensensitiven Elektroden durch mehrstündiges Einlegen in eine Lösung des zu bestimmenden Ions sensitiviert. Man erreicht dadurch eine Erhöhung der Spezifität der Elektrode gegenüber der gewünschten Ionenart und kürzere Potentialeinstellzeiten bei gleichzeitiger Abnahme der Querempfindlichkeit¹⁰). Natriumsensitive Elektroden sensitiviert man am besten mit einer 0,1 n Kochsalzlösung.

Die beiden Meßketten wurden mit auf pH 10 gepufferten Natriumchloridlösungen fallenden Gehalts geeicht, die in Anlehnung an das durchschnittliche Kalium-Natrium-Verhältnis im Fleisch einen 6-fachen Kaliumüberschuß enthielten. Trägt man die mit derartigen Standardlösungen erhaltenen Elektrodenpotentiale in der Weise auf semi-logarithmisches Papier auf, daß die logarithmisch geteilte Ordinate die Natriumchlorid-Konzentration (Mol/l) und die lineare Abszisse die entsprechenden Meßpotentiale (mV) wiedergibt, so erhält man in einem weiten Bereich eine Gerade (Abb. 1).

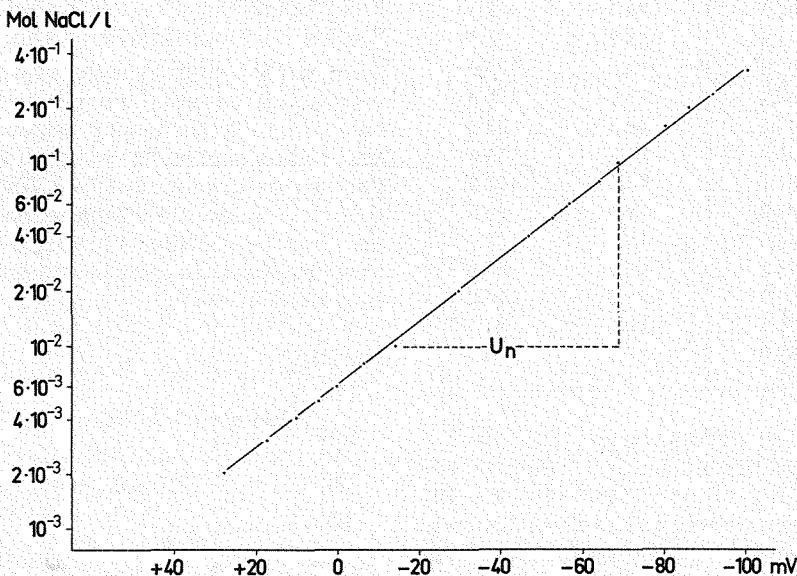


Abb. 1. Eichkurve für die potentiometrische Natriumbestimmung (t = 25° C, pH ≈ 10).

Abszisse: Meßkettenpotential (mV)
Ordinate: NaCl-Konzentration (Mol/l)

Zur Bestimmung des Natriumgehaltes in den Diätfleischwaren wurden 25 g der homogenen Wurstmasse in einem 200 ml-Kohlrausch-Kolben mit ca. 100 ml Wasser 30 min lang im siedenden Wasserbad extrahiert, nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt und filtriert. Je nach Natriumgehalt wurden zwischen 10 und 40 ml dieses Filtrates mit 10 ml Äthanolamin-Essigsäure-Puffer pH 10 (TISAB) versetzt und auf ein Volumen von 50 ml gebracht. In dieser Lösung wurde durch Eintauchen der Meßkette das Elektrodenpotential bestimmt. Da derartige Potentialmessungen stark temperaturabhängig sind, wurden alle Messungen bei 25° C ausgeführt.

Die Berechnung der Natriumkonzentration aus dem ermittelten Elektrodenpotential kann graphisch mit Hilfe einer Eichgeraden (Abb. 1) oder rechnerisch nach folgender Formel¹¹) erfolgen:

$$pNa_x = pNa_s - \frac{U_s - U_x}{U_n}$$

Es bedeuten:

pNa_x ; pNa_s = neg. Logarithmus der Konzentration der Natriumionen in der Proben- bzw. Standardlösung ($pNa = -\log c_{Na^+}$)

U_x ; U_s = gemessenes Potential (mV) in der Proben- bzw. Standardlösung

U_n = Nernst-Spannung (59,16 mV bei 25° C)

Da an dem verwendeten Meßgerät bei mV-Messungen keine Korrektur der Steilheit der Meßkette möglich war, wurde bei jeder Meßreihe der tatsächliche Wert für U_n mit zwei Eichlösungen (0,01 m/0,001 m NaCl) ermittelt und bei der Berechnung berücksichtigt.

Ergebnisse der Untersuchung handelsüblicher Diätfleischwaren

Nach der im vorhergehenden Abschnitt angegebenen Analysenmethode wurde der Natriumgehalt von Diätfleischwaren potentiometrisch bestimmt. Als Vergleich dienten Werte, die flammenphotometrisch ermittelt worden waren (Tabelle 1). In sämtlichen im folgenden beschriebenen Versuchen wurde der Na-Gehalt sowohl flammenphotometrisch als auch — allerdings in anderer Verdünnung — potentiometrisch in denselben Lösungen ermittelt. Auf diese Weise ließen sich Störeinflüsse durch Inhomogenität des Untersuchungsmaterials und Unregelmäßigkeiten bei der Extraktion des Natriums zuverlässig ausschalten.

Für die Flammenphotometrie wurde ein entsprechend verdünnter, wäßriger Extrakt der Fleischware ohne weitere Vorbehandlung verwendet. In Vorversuchen hatte es sich gezeigt, daß man ohne sichtbaren Einfluß auf das Meßergebnis sowohl auf die Ausfällung des gelösten Eiweißes als auch auf den Zusatz eines die Ionisation in der Flamme stabilisierenden Puffers — geprüft wurde der Einfluß eines Cäsium-Aluminium-Puffers — verzichten kann.

Tabelle 1
Vergleich flammenphotometrisch und potentiometrisch ermittelter Natriumgehalte in natriumarmen Diätfleischwaren.

Produkt	Flammenphotometrie mg Na/100 g	Potentiometrie	
		EA 107 Na/ Kalomel mg Na/100 g	pNa 201/ Kalomel mg Na/100 g
Leberpastete	53,3	59,4	59,8
Lebercocktail	67,9	66,6	71,1
Corned beef	45,0	47,1	50,1
Zungenwurst	56,8	59,7	56,3
Gulasch	31,5	36,1	35,2
Preßkopf	58,5	65,8	73,2
Würstchen	75,6	73,7	94,5
Schinkenwurst	100,1	106,5	—
Schinkenwurst	90,9	93,8	—
Gehacktes	94,7	90,0	—
Haché	24,5	25,2	26,4
Blutwurst	76,3	73,9	74,2
Blutwurst	78,5	72,6	91,8
Fleischwurst	49,7	47,1	55,7
Mortadella	53,3	52,0	54,3
Leberwurst	58,8	57,0	68,9
Würstchen	43,4	44,4	56,2
Kraftwürstchen	37,9	38,2	37,9
Schinkenwurst	51,1	48,4	72,5
Kalbswurst	31,4	29,8	45,6
Lyoner	50,8	54,1	72,7
Schinkenrotwurst	46,0	45,1	51,7
Schinkensülze	29,5	23,7	33,4
Würstchen	19,9	18,5	23,7
Corned beef	25,2	22,3	28,2
Würstchen	52,3	53,7	51,5
Mortadella	101,8	109,2	100,0
Lyoner	104,1	89,0	109,3
Corned Beef	45,0	38,4	53,1
Jagdwurst	101,4	101,8	104,9
Diätwurst	97,1	87,6	108,5
Streichleberwurst	68,8	63,9	80,5
Jagdwurst	88,0	86,5	102,4
Mortadella	75,2	66,0	87,4
Bockwurst	192,8	196,0	164,2
Lyoner	76,3	70,5	67,5
Schinkenwurst	83,0	81,2	68,7

Die Zahlen der Tabelle 1 verdeutlichen, daß die Ergebnisse der Flammenphotometrie und einer potentiometrischen Bestimmung mit der Meßkette EA 107 Na/Kalomel im allgemeinen recht gut übereinstimmen, wohingegen die mit der Elektrodenkombination pNa 201/Kalomel erhaltenen Werte zum Teil erheblich von der flammenphotometrischen Vergleichsmessung abweichen. Ein statistischer Vergleich beider Meßreihen unterstreicht diesen Eindruck. Im ersten Fall (EA 107 Na/Kalomel) besteht eine enge Beziehung zwischen den Ergebnissen der Flammenphotometrie und Potentiometrie, die sich in einem Korrelationskoeffizienten von 0,989*** ausdrückt. Der Vergleichswert für die Kombination pNa201/Kalomel liegt bei 0,954***. Auch in ihrer absoluten Höhe stimmen die Resultate, die mit der Elektrodenkombination EA 107 Na/Kalomel erhalten wurden, besser mit den flammenphotometrischen Werten überein als diejenigen der Meßkette pNa 201/Kalomel. Dies läßt sich aus einer Gegenüberstellung der beiden Regressionskoeffizienten ablesen:

0,996 (EA 107 Na/Kalomel) — 0,862 (pNa 201/Kalomel). Der in den meisten Messungen mit der Elektrodenkombination pNa 201/Kalomel gegenüber der Flammenphotometrie feststellbare höhere Na-Gehalt könnte mit der bereits erwähnten größeren Querempfindlichkeit dieser pNa-Elektrode gegenüber Kalium zusammenhängen. In diesem Fall würde durch Kalium eine höhere Natriumionenaktivität vorgetauscht. Ein Störeinfluß von Kalium ist in Diätfleischwaren gut denkbar, da als Kochsalzersatz hauptsächlich Kaliumsalze Verwendung finden.

Da für die Beurteilung der Güte einer Analyse-methode nicht die Ergebnisse einer Versuchsreihe, sondern nur der Einzelfall maßgebend sein kann, kommt in diesem Zusammenhang der Diskussion einer dritten statistischen Maßzahl besondere Bedeutung zu. Es handelt sich um den Wert für den sog. Standardfehler der Schätzung ($s_{y \cdot x}$). Mit Hilfe dieses Parameters läßt sich angeben, mit welcher absoluten Abweichung vom flammenphotometrischen Vergleichswert man bei Annahme einer bestimmten Wahrscheinlichkeit rechnen muß. Die Zahlenwerte für den erwähnten Standardfehler der Schätzung in den Meßreihen der Tabelle 1 betragen für die Elektrodenkombination EA 107 Na/Kalomel $s_{y \cdot x} = 4,9$ mg Natrium/100 g und für die Meßkette pNa 201/Kalomel $s_{y \cdot x} = 8,9$ mg Natrium/100 g. Da der doppelte Wert für $s_{y \cdot x}$ den Wahrscheinlichkeitsbereich von 95 % erfaßt, muß man bei Messungen mit der Kombination EA 107 Na/Kalomel bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % mit Abweichungen gegenüber der Flammenphotometrie von $\pm 9,8$ mg Na/100 g rechnen (Abb. 2). Für Messungen mit dem Elektrodenpaar pNa 201/Kalomel lautet der analoge Wert $\pm 17,8$ mg Na/100 g (Abb. 3).

Die Qualität eines Analyseverfahrens wird üblicherweise auch danach beurteilt, inwieweit man mit ihm eine einer Probenlösung zugesetzte bekannte Menge der reinen Substanz wiederfindet. Im vorliegenden Fall wurde in einen solchen Versuch neben der Potentiometrie auch die Flammenphotometrie einbezogen, um in dieser Hinsicht vergleichbare Informationen über die Qualität der verwendeten Analyseverfahren zu erhalten.

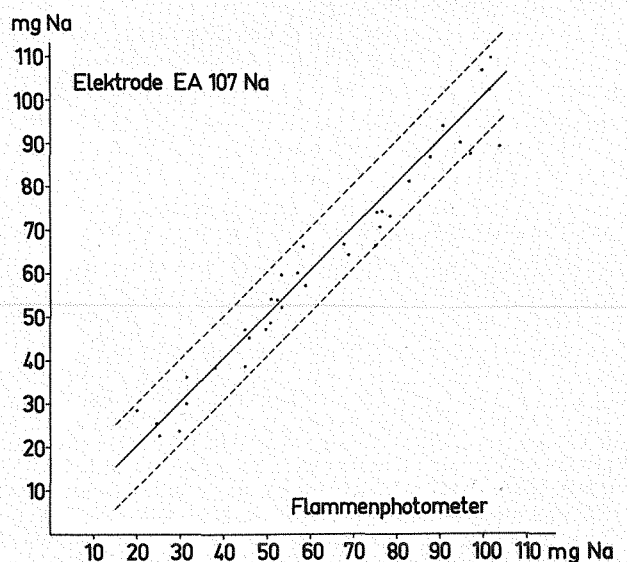


Abb. 2. Regressionsgerade vergleichender flammenphotometrischer und potentiometrischer Natriumbestimmungen (Meßkette: EA 107 Na/Kalomel). Die gestrichelten Linien geben einen Bereich an, der 95 % aller Beobachtungen umfaßt ($\pm 2 \times s_{y \cdot x} = \pm 9,8$ mg Natrium).

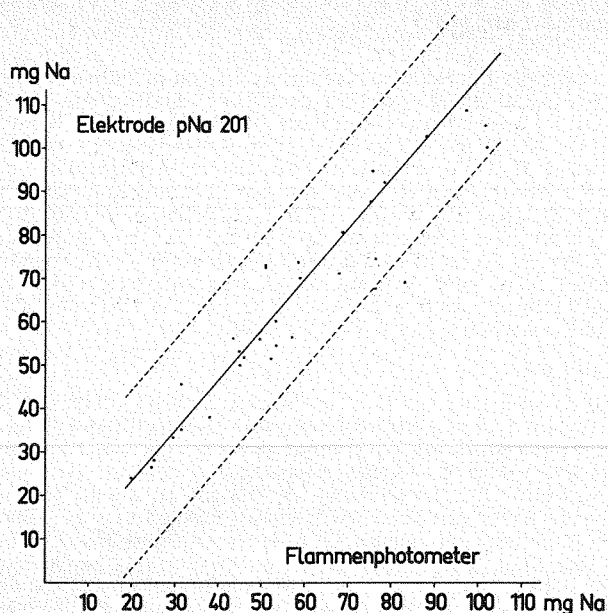


Abb. 3. Regressionsgerade vergleichender flammenphotometrischer und potentiometrischer Natriumbestimmungen (Meßkette: pNa 201/Kalomel). Die gestrichelten Linien geben einen Bereich an, der 95 % aller Beobachtungen umfaßt ($\pm 2 \times s_{y-x} = \pm 17,8$ mg Natrium).

In jeweils fünf von einander unabhängigen Parallelwerten wurden einem wäßrigen Extrakt eines Diätkraftwurstchens, dessen ursprünglicher Natriumgehalt sowohl flammenphotometrisch als auch mit jeder Elektrodenkombination potentiometrisch dreifach bestimmt worden war, unterschiedliche Mengen einer kaliumhaltigen Natriumeichlösung zugesetzt und

dann der Natriumgehalt ermittelt. Die Ergebnisse dieses Versuchs, die in der Tabelle 2 zusammengefaßt sind, lassen erkennen, daß hinsichtlich der Wiederfindungsrate des zugesetzten Natriums zwischen Flammenphotometrie und Potentiometrie kein qualitativer Unterschied feststellbar war. Außerdem wurde in diesem Versuch auch die gute Wiederholbarkeit der potentiometrischen Messungen deutlich.

Um dieses Ergebnis auch mit anderem Untersuchungsmaterial zu überprüfen, wurden einer Reihe von Proben mit bekanntem Natriumgehalt definierte Natriumengen zugesetzt und die Natriumendgehalte flammenphotometrisch und potentiometrisch — allerdings nur mit der Meßanordnung EA 107 Na/Kalomel — ermittelt (Tabelle 3). Die Auswertung der Ergebnisse dieses Versuchs zeigt, daß man — statistisch gesehen — das zugesetzte Natrium flammenphotometrisch zwar etwas besser wiederfindet als potentiometrisch, daß aber insgesamt auch die Ergebnisse der potentiometrischen Messung zufriedenstellen können.

Die Ergebnisse solcher Untersuchungen erlauben den Schluß, daß mit Hilfe natriumsensitiver Elektroden eine der Flammenphotometrie vergleichbare direkt-potentiometrische Natriumbestimmung in natriumarmen Diätfleischwaren möglich ist. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß für die Messung des Elektrodenpotentials ein Meßgerät zur Verfügung steht, das eine genauere Ablesung als 1 mV erlaubt. Messungen, die parallel zu fast allen beschriebenen Versuchen mit einem normalen Labor-pH/mV-Meter (Ablesegenauigkeit: ≥ 1 mV) ausgeführt worden waren, erbrachten unbefriedigende Resultate. Natürlich wirkt sich auch

Tabelle 2
Vergleich der Wiederfindungsraten mehrerer Natriumzusätze unter bestimmten Meßbedingungen

Zugabe mg Na/ 100 g	Flammenphotometer			Zugabe mg Na/ 100 g	EA 107 Na/Kalomel			pNa 201/Kalomel		
	wiedergefunden				wiedergefunden			wiedergefunden		
	Einzelwerte mg Na/ 100 g	Mittelwert mg Na/ 100 g	%		Einzelwerte mg Na/ 100 g	Mittelwert mg Na/ 100 g	%	Einzelwerte mg Na/ 100 g	Mittelwert mg Na/ 100 g	%
13,6	12,1	11,9	87,5	39,3	36,8	37,1	94,4	39,2	38,3	97,4
	12,1				36,8			38,2		
	11,5				37,1			38,8		
	11,9				37,4			38,2		
	11,9				37,4			37,2		
34,1	35,3	35,2	103,2	78,6	76,9	76,1	96,8	83,0	82,7	105,2
	35,3				76,0			83,5		
	35,0				76,0			82,5		
	35,9				76,5			82,0		
	35,7				75,0			82,0		
54,4	53,3	53,8	98,8	157,2	158,9	158,3	100,6	155,5	156,2	99,4
	53,3				158,1			157,0		
	53,3				157,3			157,8		
	54,6				156,6			154,7		
	54,6				155,8			153,9		
68,2	67,4	67,3	98,6	235,8	232,2	233,7	99,1	218,8	218,4	92,6
	67,4				233,2			216,7		
	67,4				234,3			218,8		
	67,4				234,3			219,8		
	66,8				234,3			217,7		

Tabelle 3
Natriumzusätze zu verschiedenen Diätfleischerzeugnissen

Produkt	Flammenphotometrie		Potentiometrie (EA 107 Na/Kalomel)	
	zu-gegeben mg Na/ 100 g	wieder-gefunden mg Na/ 100 g	zu-gegeben mg Na/ 100 g	wieder-gefunden mg Na/ 100 g
Preßkopf	26,6	30,6	50,3	42,8
	53,2	60,5	201,2	168,9
Jagdwurst	26,5	25,1	75,4	66,3
	53,0	45,3	301,8	260,5
Mortadella	51,2	52,1	50,2	42,4
	102,4	107,1	200,8	168,7
Schinkenwurst	26,6	31,2	75,9	70,5
	53,2	60,3	303,7	274,3
Zungenwurst	50,5	68,0	151,6	150,2
	101,0	122,2	606,4	548,0
Bockwurst	28,0	38,2	74,9	79,2
	56,0	68,3	299,8	292,4
Gehacktes	41,1	34,1	37,7	31,8
	82,2	62,2	150,9	125,4
Lyoner	26,2	24,2	37,8	32,0
	52,4	54,9	151,3	125,7
Mortadella	26,4	24,4	50,6	44,3
	52,8	50,5	202,4	177,4
Würstchen	52,0	55,0	75,4	71,4
	104,0	111,1	301,6	268,3
Schinkenwurst	25,7	29,9	50,9	45,0
	51,4	58,6	203,6	174,9
Jagdwurst	26,4	22,8	37,3	29,1
	52,7	49,2	149,5	120,0
Diätwurst	51,2	49,0	76,3	79,4
	102,4	96,9	305,3	310,2
Leberwurst	51,4	51,7	75,4	81,1
	102,8	98,5	301,5	290,3
Berliner	26,4	24,9	50,9	41,7
	52,8	48,8	203,6	165,4
Schinkenwurst	26,6	24,1	38,2	30,8
	53,2	52,0	152,7	126,9

eine unterschiedliche Elektrodenqualität auf die Genauigkeit der Bestimmung aus. Zusätzlich zu diesen apparativen Voraussetzungen müssen, wie erwähnt, auch die Versuchsbedingungen hinsichtlich pH-Wert, Ionenstärke und Temperatur der Meßlösung standardisiert sein.

Was den Fehler der direkt-potentiometrischen Bestimmung angeht, so wichen unter optimalen Meßbedingungen (EA 107 Na/Kalomel) die potentiometrisch ermittelten Meßwerte bei 95 % aller Beobachtungen um nicht mehr als rund $\pm 9,8$ mg Natrium/100 g von dem als Bezugsgröße verwendeten, flammenphotometrisch erhaltenen Ergebnissen ab (Abb. 2). Dies entspricht einer Schwankungsbreite von weniger als 10 %, wenn man den in der VO über diätetische Lebensmittel für natriumarme Diätfleischwaren mit 120 mg/100 g Probe festgelegten Höchstgehalt an Natrium zugrunde legt.

Zusammenfassung

Der Natriumgehalt in natriumarmen Diätfleischwaren kann direkt-potentiometrisch mit Hilfe empfindlicher Meßgeräte und geeigneter Na-sensitiver Elektroden erfaßt werden, wenn man bestimmte Meßbedingungen (Ionenstärke, pH-Wert, Temperatur der Probenlösung) einhält. Es wird über Versuche berichtet, in denen Ergebnisse der Direkt-Potentiometrie solchen der Flammenphotometrie gegenübergestellt wurden. Eine statistische Auswertung derartiger Vergleichsmessungen zeigte, daß unter den geschilderten Versuchsbedingungen bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % die Abweichungen gegenüber der Flammenphotometrie weniger als ± 10 mg Natrium/100 g betragen.

Summary

The sodium content in low-sodium dietetic meat can be determined through direct potentiometry with the help of sensitive measuring equipment and appropriate Na-sensitive electrodes, if certain measuring conditions (ion concentration, pH, temperature of sample solution) are observed. Tests are described where the results of direct potentiometry are compared to those of flame photometry. A statistical evaluation of such comparative measuring has shown that under the test conditions described and with an error probability of 5 %, the deviations as compared to flame photometry were less than ± 10 mg of sodium per 100 g of sample tested.

Résumé

On peut enregistrer directement au potentiomètre la teneur en sodium des produits carnés diététiques pauvres en sodium, à l'aide d'appareils de mesure précis et d'électrodes appropriées sensibles au sodium, à condition d'observer certaines conditions (force ionique, valeur pH, température de la solution). On rend compte de différents essais, les résultats de ceux effectués par potentiométrie directe étant mis en regard de ceux par photométrie de flamme. Une exploitation statistique de ces résultats comparés a montré que, dans les conditions d'essais indiquées et avec une probabilité d'erreur de 5 %, les différences constatées par rapport à la photométrie de flamme sont inférieures à ± 10 mg de sodium pour 100 g d'échantillon.

LITERATUR

- 1) Miyada, D. S., J. Kazuko, and G. Matsuyama, Direct potentiometric determination of potassium and sodium in blood, plasma, and serum. Clin. Chem. 17, 27 (1971).
- 2) Moore, E. W., and D. W. Wilson, The determination of sodium in body fluids by the glass electrode. J. Clin. Invest. 42, 293 (1963).
- 3) Friedeman, S. M., S. L. Wong, and J. H. Walton, Glass electrode measurements of blood sodium and potassium in man. J. Appl. Physiol. 18, 950 (1965).
- 4) Annino, J. S., Determination of sodium in urine by specific ion electrode. Clin. Chem. 13, 227 (1967).
- 5) Sellner, R., Eine potentiometrische Schnellmethode zur Bestimmung des Natriumchloridgehaltes in Fleisch- und Wurstwaren, Nahrung 13, 47 (1969).
- 6) Westcott, C. C., A simplified method for determining nitrates in food. Food Technol. 25, 49 (1971).
- 7) Randell, A. W., and P. M. Linklater, The rapid analysis of cheddar cheese. Austral. J. Dairy Technol. 27, 51 (1972).
- 8) Hefir, A. F., C. G. Beck, and T. H. F. Prettejohn, Measuring milk chlorides with a selective ion electrode. Austral. J. Dairy Technol. 26, 110 (1971).
- 9) Oehme, F., Direkt-potentiometrische Konzentrationsbestimmungen in der klinischen Analyse. G-I-T-Fachzeitschrift f. d. Laboratorium, Heft 11, November 67, Seite 1051—1059.
- 10) Cammann, K., Wirkungsweise und Anwendung ionenspezifischer Glaselektroden. Fortschritte der chemischen Forschung, Band 8, Heft 2.
- 11) Galster, H., Neuere Entwicklung der elektrometrischen pH-Messung mit Glaselektroden. G-I-T-Fachzeitschrift für das Laboratorium, 14. Jahrgang, Heft 4, Seite 314—320.