

## Titrimetrische Analyse von Konfitüren, Frucht- und Gemüsesäften und deren Konzentraten

Von Interesse für:  
Lebensmittel und Getränke  
A, G 7

---

### Zusammenfassung

Das Bulletin beschreibt Analysenmethoden zur Bestimmung der folgenden Parameter: pH-Wert, titrierbare Gesamtsäure, Aschenalkalität, Formolzahl, gesamte schweflige Säure, Chlorid, Sulfat, Calcium und Magnesium. Die Methoden eignen sich für die Analyse von Konfitüren, Frucht- und Gemüsesäften und deren Konzentraten.

### Geräte und Zubehör

- Titrimo oder Titrimo mit Dosino oder Dosimat
- Magnetrührer
- Wechseleinheit(en) (für NaOH eventuell mit PE-Reagenzflasche 6.1608.040)
- Unitrode 6.0258.000, kombinierte pH-Glaselektrode mit Festschliffdiaphragma und Pt-1000-Temperaturfühler
- Doppel-Pt-Blech-Elektrode 6.0309.100
- Ag-Titrode 6.0430.100
- Ionenselektive Calcium-Elektrode (Ca-ISE) 6.0508.110
- LL ISE Reference 6.0750.100, Double-Junction-Ag/AgCl-Bezugselektrode mit Festschliffdiaphragma
- Elektrodenkabel 6.2104.020 und 6.2106.020
- Eventuell Drucker und Druckerkabel

---

## 1. pH-Wert

---

### Reagenzien

- Pufferlösungen pH = 4.0 und pH = 7.0 (Metrohm Nr. 6.2307.100 und 6.2307.110)

### Messung

Die kombinierte pH-Glaselektrode wird mit den Pufferlösungen pH = 4.0 und pH = 7.0 kalibriert. Man taucht sie in die Konfitüre und liest den pH-Wert bei Driftkonstanz ab. Bei Frucht- und Gemüsesäften wird in der unverdünnten Probe unter Rühren gemessen.

Die Angabe des pH-Werts erfolgt mit einer Dezimalstelle.

---

## 2. Titrierbare Gesamtsäure

---

### Reagenzien

- $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

### Titration

#### a) Konfitüren

10 g Probe werden mit 90 mL dest. Wasser versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird im SET-Modus mit  $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  auf  $\text{pH} = 8.5$  titriert.

#### b) Frucht- und Gemüsesäfte

10 mL Probe werden mit 40 mL dest. Wasser versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird im SET-Modus mit  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  auf  $\text{pH} = 8.5$  titriert.

### Berechnung

Die Resultatangabe erfolgt in  $\text{meq./100 g}$  (Konfitüren) bzw. in  $\text{meq./L}$  (Säfte).

$$\text{a) } \text{meq./100 g} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$

$$\text{b) } \text{meq./L} = \text{EP1} * \text{C02} / \text{C00}$$

$$\text{C00} = 10 \text{ [Probenmasse in g (a) bzw. Probenvolumen in mL (b)]}$$

$$\text{C01} = 10 \text{ (Umrechnungsfaktor)}$$

$$\text{C02} = 1000 \text{ (Umrechnungsfaktor)}$$

---

---

### 3. Aschenalkalität

---

#### Reagenzien

- $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$

#### Probenvorbereitung und Titration

25 mL Saft werden in einer Porzellanschale im Trockenschrank bei 110 °C eingedampft.

Nach Zugabe von 1 Tropfen Paraffinöl wird über der Flamme vorverascht und die Probe anschliessend im Muffelofen bei  $520 \pm 25 \text{ °C}$  vollständig verascht. (Sind noch schwarze Kohleteilchen vorhanden, wird die Asche nach dem Abkühlen mit einem Pistill zerrieben, mit dest. Wasser angefeuchtet und die Veraschung im Muffelofen wiederholt. Dies so lange, bis eine rein weisse Asche übrigbleibt.) Nach dem Abkühlen spült man die Asche zuerst mit 20 mL  $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$  und dann mit wenig dest. Wasser in ein Becherglas und erwärmt anschliessend für 15 min auf dem siedenden Wasserbad.

Nach erneutem Abkühlen wird im SET-Modus mit  $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  auf  $\text{pH} = 4.5$  zurücktitriert.

#### Berechnung

Die Aschenalkalität wird in meq./L mit einer Dezimalstelle angegeben.

$$\text{meq./L} = C01 * (A - B)$$

A = 20 [vorgelegtes Volumen an  $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$  in mL]

B = Verbrauch an  $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  für die Rücktitration in mL

C01 = 4 (Umrechnungsfaktor)

---

### 4. Formolzahl

---

#### Reagenzien

- $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Formaldehyd-Lösung:  $w(\text{HCHO}) = 35\%$ , mit NaOH auf  $\text{pH} = 8.5$  eingestellt

#### Titration

25 mL Saft werden in ein Becherglas pipettiert und mit  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  im SET-Modus auf  $\text{pH} = 8.5$  titriert. Unter Rühren versetzt man mit 15 mL Formaldehyd-Lösung, wartet 1 min und titriert die freigesetzte Säure in einer zweiten SET-Titration mit  $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  wiederum auf  $\text{pH} = 8.5$  (EP1).

#### Berechnung

Die Formolzahl wird als mL  $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  pro 100 mL Saft ohne Dezimalstelle angegeben.

$$\text{Formolzahl} = \text{EP1} * C01$$

C01 = 4 (Umrechnungsfaktor)

---

### 5. Gesamte schweflige Säure

---

#### Reagenzien

- Iodid/Iodat-Lösung: 0.5573 g  $\text{KIO}_3$ , bei maximal 150 °C getrocknet, werden in ca. 700 mL dest. Wasser gelöst. Man gibt 3.5 g KI zu, löst dieses und füllt mit dest. Wasser auf 1 L auf.
- $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25\%$
- KI-Lösung:  $w(\text{KI}) = 5\%$
- $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

#### Titration

25 mL Saft (a) oder 10 g homogenisierte Konfitüre plus 50 mL dest. Wasser (b) werden im Becherglas mit 25 mL  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  gemischt und für 15 min stehen gelassen. Dann versetzt man mit je 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und KI-Lösung und titriert im MET- $I_{\text{pot}}$ -Modus ( $I_{\text{pot}} = 1 \mu\text{A}$ ) mit der Iodid/Iodat-Lösung unter Verwendung der Doppel-Pt-Blech-Elektrode.

#### Berechnung

Die Resultatangabe erfolgt in mg/L  $\text{SO}_2$  (Säfte) bzw. in mg  $\text{SO}_2/100 \text{ g}$  (Konfitüren).

$$\text{a) mg/L SO}_2 = \text{EP1} * C01$$

$$\text{b) mg SO}_2/100 \text{ g} = \text{EP1} * C02$$

C01 = 20 (Umrechnungsfaktor)

C02 = 5 (Umrechnungsfaktor)

---

### 6. Chloridgehalt

---

#### Reagenzien

- $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$

#### Titration

10 mL Saft, 15 mL dest. Wasser und 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden in ein Becherglas pipettiert. Anschliessend titriert man das Chlorid mit  $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$  unter Verwendung der Ag-Titrode.

### Berechnung

Die Resultatangabe erfolgt in mg/L  $\text{Cl}^-$  ohne Dezimalstelle.

1 mL  $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$  entspricht 3.545 mg  $\text{Cl}^-$

$\text{mg/L } \text{Cl}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$

C00 = 10 (Probenvolumen in mL)

C01 = 3.545

C02 = 1000 (Umrechnungsfaktor)

$\text{RS1} = \text{EP2} - \text{EP1}; \text{mL}$

$\text{RS2} = \text{g/L } \text{K}_2\text{SO}_4 = (\text{C31} - \text{RS1}) * \text{C01} / \text{C00}$

C00 = 20 (Probenvolumen in mL)

C01 = 8.713

C31 = Blindwertverbrauch in mL [gleiche Menge an  $c(\text{BaCl}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$  verwenden wie für die Probe (5.00 mL)!]

## 7. Sulfatgehalt

### Reagenzien

- $c(\text{BaCl}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$ : 12.34 g  $\text{BaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  (99%) werden in  $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$  gelöst und damit auf 1 L aufgefüllt.
- $c(\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$ : 19.4 g Ethylenglykol-bis-(2-aminoethyl)-tetraessigsäure werden in ca. 200 mL dest. Wasser aufgeschlämmt. Unter Rühren versetzt man mit  $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/L}$ , bis sich alles gelöst hat. Nach dem Abkühlen wird mit dest. Wasser auf 1 L aufgefüllt.
- Ca-Standard:  $c(\text{CaCl}_2) = 0.1 \text{ mol/L}$  (Metrohm Nr. 6.2301.070)
- Pufferlösung pH = 10: 9 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 60 mL  $w(\text{NH}_3) = 25\%$  werden in dest. Wasser gelöst und auf 1 L aufgefüllt.
- $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$

### Titration

20 mL Saft werden mit 30 mL dest. Wasser versetzt und der pH-Wert wenn nötig mit HCl auf 3.5 eingestellt. Dann gibt man 0.5 mL Ca-Standard sowie 5.00 mL  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zu und lässt unter Rühren 3 min reagieren. Man versetzt mit 10 mL Pufferlösung pH = 10 und titriert im MET-Modus mit  $c(\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$  unter Verwendung der Ca-ISE.

Man erhält zwei Äquivalenzpunkte: EP1 entspricht dem Ca, die Differenz zwischen EP1 und EP2 dem Ba-Überschuss.

Anhand einer Blindprobe (ohne Sulfat), die in gleicher Weise vorbereitet und titriert wird, ermittelt man zunächst den EGTA-Verbrauch für das  $\text{BaCl}_2$ . Dieser Blindwertverbrauch wird als Common Variable C31 im Titrator gespeichert.

### Berechnung

Die Resultatangabe erfolgt in g/L  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit einer Dezimalstelle.

1 mL  $c(\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$  entspricht 8.713 mg  $\text{K}_2\text{SO}_4$

## 8. Calcium und Magnesium

In diesen Lebensmitteln liegen Ca und Mg nur zum Teil als freie Ionen vor, der Rest ist komplex an organische Inhaltsstoffe gebunden. Für die Bestimmung der Gesamtgehalte muss deshalb verascht werden.

### Reagenzien

- Titrimittel:  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$  in  $c(\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Hilfskomplexlösung:  $c(\text{Acetylaceton}) = 0.1 \text{ mol/L}$  in  $c(\text{TRIS}) = 0.2 \text{ mol/L}$  [TRIS = Tris(hydroxymethyl)-aminomethan]
- $w(\text{HCl}) = 20\%$  und  $w(\text{NaOH}) = 20\%$

### Probenvorbereitung und Titration

25 mL Saft werden in eine Porzellanschale pipettiert und im Trockenschrank bei 120 °C eingedampft. Danach glüht man im Muffelofen bei 600 °C, bis eine weiße Asche übrig bleibt. Nach dem Abkühlen gibt man 2 mL HCl zu, erwärmt, um die Asche zu lösen und spült mit dest. Wasser in ein Becherglas. Der pH-Wert dieser Lösung wird mit NaOH auf 8.5 eingestellt. Man gibt 20 mL Hilfskomplexlösung zu und titriert mit  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$  unter Verwendung der Ca-ISE.

Man erhält zwei Äquivalenzpunkte: EP1 entspricht dem Ca, die Differenz zwischen EP1 und EP2 dem Mg.

### Berechnung

Die Resultatangaben erfolgen in mg/L ohne Dezimalstelle.

1 mL  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$  entspricht  
2.004 mg  $\text{Ca}^{2+}$  bzw.  
1.261 mg  $\text{Mg}^{2+}$

$\text{mg/L } \text{Ca}^{2+} = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C03} / \text{C00}$

$\text{mg/L } \text{Mg}^{2+} = (\text{EP2} - \text{EP1}) * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00}$

C00 = 25 (Probenvolumen in mL)

C01 = 2.004

C02 = 1.261

C03 = 1000 (Umrechnungsfaktor)

### Bemerkung

Bei Konfitüren wird der Calcium- und Magnesiumgehalt in mg/100 g angegeben. In diesem Fall werden 25 g homogenisierte Probe verascht. Bei der Berechnung gilt:

C00 = 25 (Probenmasse in g)

C03 = 100 (Umrechnungsfaktor)

### Abbildungen

```
'pa
736 GP Titrimo          04268  736.0011
date 10-01-01          time 13:40    12
SET pH                  SET
parameters
>SET1
  EP at pH              8.50
  dynamics              7.8
  max.rate              10.0 ml/min
  min.rate              25.0 µl/min
  stop crit:           drift
  stop drift           20 µl/min
>SET2
  EP at pH              OFF
>titration parameters
  titr.direction:      auto
  pause 1              0 s
  start V:             OFF
  pause 2              0 s
  extr.time            0 s
  dos.element:        internal D0
  meas.input:         1
  temperature          25.0 °C
>stop conditions
  stop V:              abs.
  stop V               10 ml
  filling rate         max. ml/min
>statistics
  status:              OFF
>preselections
  conditioning:        OFF
  req.ident:           OFF
  req.smpl size:       OFF
  activate pulse:     OFF
=====
```

**Abb. 1:** Titrimo-Parameterreport für die Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure und der Formolzahl (SET-Titration auf pH = 8.5).

```
'pa
736 GP Titrimo          04268  736.0011
date 15-01-02          time 15:13    10
SET pH                  SET
parameters
>SET1
  EP at pH              4.50
  dynamics              3.8
  max.rate              10.0 ml/min
  min.rate              25.0 µl/min
  stop crit:           drift
  stop drift           20 µl/min
>SET2
  EP at pH              OFF
>titration parameters
  titr.direction:      auto
  pause 1              0 s
  start V:             OFF
  pause 2              0 s
  extr.time            0 s
  dos.element:        internal D0
  meas.input:         1
  temperature          25.0 °C
>stop conditions
  stop V:              abs.
  stop V               10 ml
  filling rate         max. ml/min
>statistics
  status:              OFF
>preselections
  conditioning:        OFF
  req.ident:           OFF
  req.smpl size:       OFF
  activate pulse:     OFF
=====
```

**Abb. 2:** Parameterreport für die Bestimmung der Aschenalkalität (SET-Titration auf pH = 4.5).

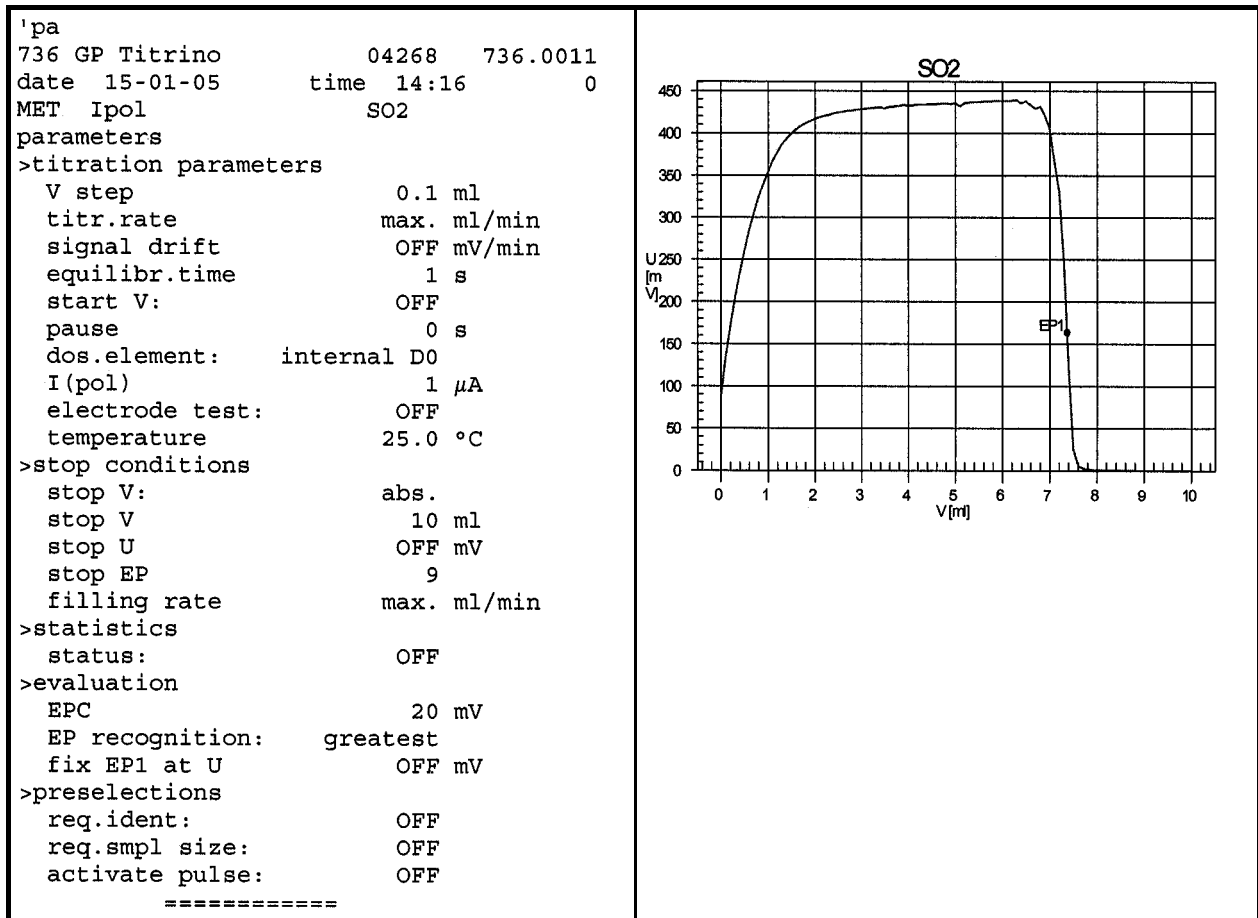


Abb. 3: Parameterreport und Titrationskurve für die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure.

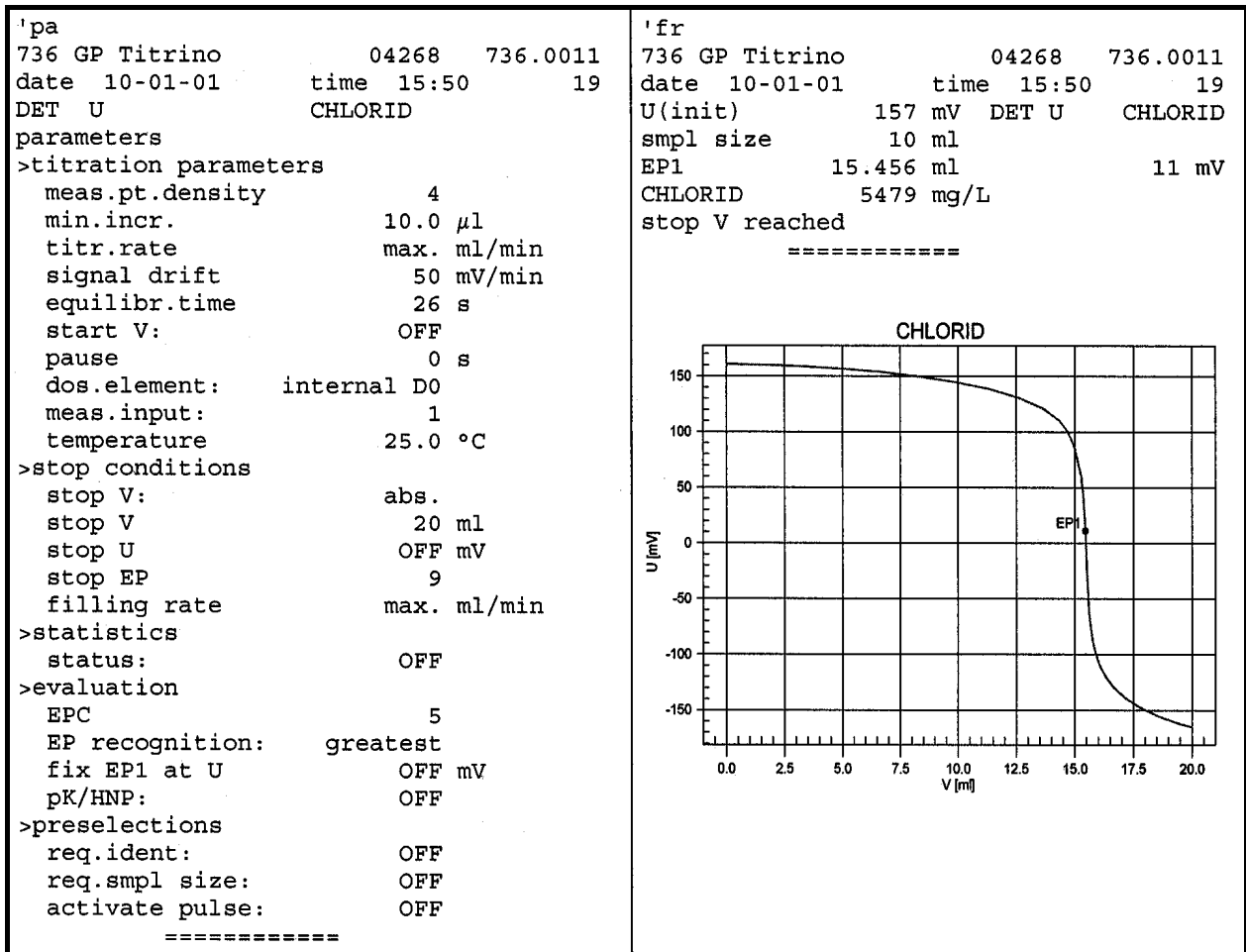


Abb. 4: Parameterreport, Resultatreport und Titrationskurve für die Bestimmung von Chlorid in Tomatensaft.

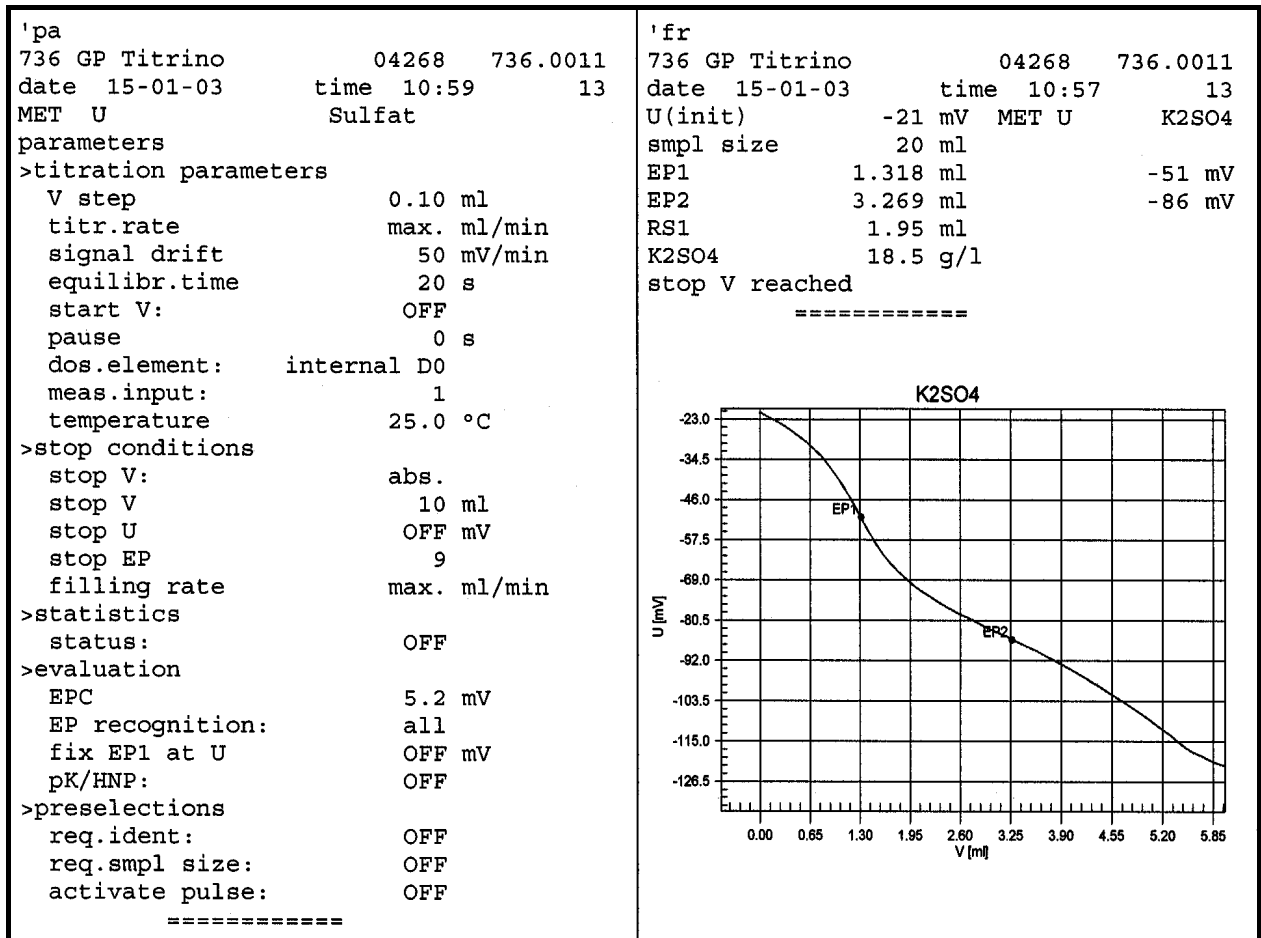
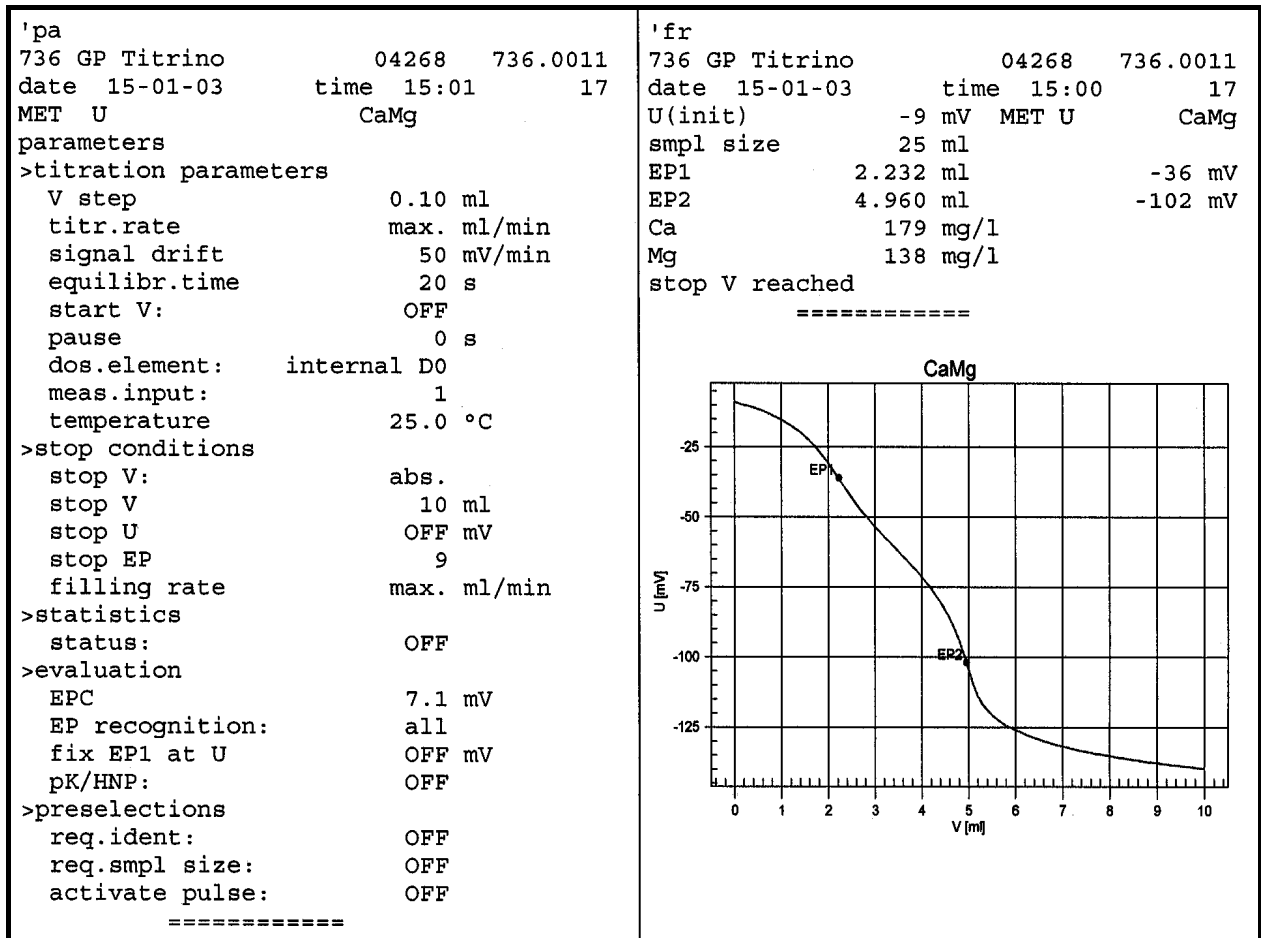


Abb. 5: Parameterreport, Resultatreport und Titrationskurve für die Bestimmung von Sulfat in Traubensaft.



**Abb. 6:** Parameterreport, Resultatreport und Titrationskurve für die Bestimmung von Calcium und Magnesium in Grapefruitsaft.