

**NORMA
VENEZOLANA**

**COVENIN
986-82**

**ALIMENTOS.
DETERMINACION DE CALCIO Y
MAGNESIO.
METODO COMPLEXOMETRICO**

(1^{ra.} REVISION)



PROLOGO

La presente norma sustituye a la Norma COVENIN 986-77. Alimentos. Determinación de calcio y magnesio del año 77.

TRAMITE

COMITE: CT10 ALIMENTOS

PRESIDENTE: Dr. HORACIO ROSALES

SECRETARIA: Ing. MILAGROS DIAZ

SUBCOMITE: SC1 ALIMENTOS PARA NIÑOS

COORDINADORA: Lic OMAIRA GUAITA

PARTICIPANTES

ENTIDAD

REPRESENTANTES

TECNI-ALIMENTOS C.A

Carín Soulavý

INDUSTRIAS WYETH

Wenceslao Montserrat

PRODUCTOS ALIMENTICIOS VENEZOLANOS

María Julia Alvarez

(PRALVEN)

ALIMENTOS HEINZ

Douglas Bruce
Jaime Romero

MINISTERIO DE SANIDAD Y ASISTENCIA
SOCIAL

DIVISION HIGIENE DE LOS ALIMENTOS

Horacio Rosales

ASOCIACION DE FABRICANTES DE
ALIMENTOS CONCENTRADOS PARA ANIMALES

Javier Ferradas

(AFACA)

INSTITUTO NACIONAL DE NUTRICION

José Félix Chávez

CAMARA VENEZOLANA DE LA INDUSTRIA
DE ALIMENTOS (CAVIDEA)

Manuel Cols Páez

ASOCIACION DE INDUSTRIALES DE LA
CARNE (AICAR)

Emigdio Rojas

MINISTERIO DE AGRICULTURA Y CRIA

Elsa Milagros key

INSTITUTO NACIONAL DE HIGIENE

Gladys Villalba de Anderson
Manuela Rios de Selgrad
María Luisa Novoa

ACEITES "EL AGUILA"

Joaquín Meneses

ORMAECHEA HNOS C.A.

María Cristina de Martínez

ESPECIALIDADES ALIMENTICIAS S.A
(ESPALSA)

Rosmarie de Boer

UNIVERSIDAD SIMON BOLIVAR

José Luis Vidaurreta

BRANCA

Idda Pérez Rojas

ALIMENTOS LACTEOS C.A. (ALACA)

Carlos Bocaranda

ALFONZO RIVAS Y CIA.

Irma Herrera

DISCUSION PUBLICA:

FECHA DE ENVIÓ: 15-09-82

DURACION: 45 días

FECHA DE APROBACION POR EL COMITE: 19-08-82

FECHA DE APROBACION POR COVENIN: 14-10-82

Horacio Rosales
Javier Testada
José Félix Chávez
Manuel Ruiz Pérez
Felipe Rojas
Elin Miranda Key

MINISTERIO DE SALUD Y ASISTENCIA SOCIAL
DIVISION HIGIENE DE LOS ALIMENTOS
ASOCIACION DE FABRICANTES DE ALIMENTOS CONCENTRADOS PARA ANIMALES (AFACA)
INSTITUTO NACIONAL DE NUTRICION
CAMARA VENEZOLANA DE LA INDUSTRIA DE ALIMENTOS (CAVIDA)
ASOCIACION DE INDUSTRIALES DE LA CARNE (AICAR)
MINISTERIO DE AGRICULTURA Y CRIA

NORMA VENEZOLANA
ALIMENTOS
DETERMINACION DE CALCIO Y MAGNESIO (1^{ra} revisión)
METODO COMPLEXOMETRICO

COVENIN

986-82

1 NORMAS COVENIN A CONSULTAR

COVENIN 254-77 Cedazos de ensayo.

2 OBJETO Y CAMPO DE APLICACION

Esta norma contempla el método de ensayo para la determinación de calcio y magnesio en alimentos.

3 RESUMEN DEL ENSAYO

El método consiste en reducir la muestra a cenizas, eliminar los fosfatos presentes en ella mediante una resina intercambiadora de aniones y titular los cationes calcio y magnesio presentes en el eluido con etilendiamino-tetra acetato disódico deshidratado (sal sódica del EDTA), en presencia de un indicador.

4 EQUIPO DE ENSAYO

- 4.1 PIPETA VOLUMETRICA, de 10 ml.
- 4.2 PIPETA GRADUADA, de 10 ml.
- 4.3 CILINDROS GRADUADOS, de 50 y 100 ml.
- 4.4 EMBUDO DE VIDRIO, de 60 mm de diámetro.
- 4.5 VASO DE PRECIPITADO de forma alta, de 250 y 400 ml.
- 4.6 BURETA, de 25 y 50 ml.
- 4.7 MATRACES AFORADOS, de 100, 500 y 1000 ml.
- 4.8 COLUMNA, para cromatografía con llave de vidrio.
- 4.9 CAPSULA, de cuarzo o platino, de fondo plano.

- 4.10 PAPEL INDICADOR UNIVERSAL
- 4.11 PAPEL DE FILTRO, de 11 cm de diámetro, exento de cenizas.
- 4.12 MORTERO, de 75 mm de diámetro.
- 4.13 CRONOMETRO, con precisión de 0,2 s.
- 4.14 BALANZA ANALITICA, con apreciación de 0,1 mg.
- 4.15 HORNILLA DE CALENTAMIENTO O MECHERO
- 4.16 BAÑO - MARIA
- 4.17 CEDAZOS DE ENSAYO, (ver anexo).

5 REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico y el agua a menos que se indique lo contrario debe ser bidestilada.

- 5.1 ACIDO CLORHIDRICO (HCl, $d = 1,19$ g/ml).
- 5.2 SOLUCION DE ACIDO CLORHIDRICO (1N)
Se diluyen 82,89 ml de HCl concentrado (5.1) en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 1000 ml.
- 5.3 SOLUCION DE ACIDO CLORHIDRICO, al 10 %.
- 5.4 HIDROXIDO DE SODIO (NaOH).
- 5.5 SOLUCION DE HIDROXIDO DE SODIO (0,25N).
Se disuelven 10 g de NaOH(5.4) con agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 1000 ml.
- 5.6 SULFATO DE SODIO ANHIDRO, (Na_2SO_4).
- 5.7 INDICADOR PARA METALES: 2 hidroxil-1-(2'hidroxil-4'(Sulfonaftil-1' azo) naftalin ACIDO CARBONICO ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (comercialmente se conoce como calcon).

5.8 MEZCLA INDICADORA

Se prepara mezclando en un mortero 0,1 g del indicador para metales (5.7) con 9,9 g de Na_2SO_4 (5.6) y se conserva en un frasco ámbar.

5.9 TETRABORATO DISODICO, (bórax) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).5.10 SULFURO DE SODIO NONAHIDRATADO ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

5.11 SOLUCION TAMPON DE BORATO DE SODIO E HIDROXIDO DE SODIO
Se disuelven 4 g de bórax (5.9) en 80 ml de agua, se agrega 1 g de hidróxido de sodio (5.4) y 0,5 g de sulfuro de sodio (5.10). Se disuelve completamente y se lleva a volumen en un matraz aforado de 100 ml.

5.12 CLORURO DE SODIO (NaCl).

5.13 NEGRO DE ERIOCROMO T

5.14 INDICADOR DE NEGRO DE ERIOCROMO T

Se trituran 0,5 g de negro de eriocromo T (5.13) con 100 g de cloruro de sodio (5.12).

5.15 ACETATO DE SODIO CRISTALIZADO TRIHIDRATADO, ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

5.16 SOLUCION DE ACETATO DE SODIO (1M)

Se disuelven 136 g de acetato de sodio (5.15) en agua y se lleva a volumen en un matraz aforado de 1000 ml.

5.17 RESINA INTERCAMBIADORA DE ANIONES III en forma de acetato, fuertemente alcalina con granulación de malla 20/50 que pase por un cedazo Nº 20 y sea retenido en un cedazo Nº 50 (Ver anexo).

5.18 ETILENDIAMINA TETRA-ACETATO DISODICO DIHIDRATADO,

($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sal sódica del EDTA)

5.19 CARBONATO DE CALCIO, (CaCO_3). Estándar de Referencia desecado hasta peso constante a 110°C .

5.20 SOLUCION DE HIDROXIDO DE SODIO, al 5 %.

5.21 AZUL DE HIDROXINAFTOL

5.22 SOLUCION DE EDTA (0,1M).

5.22.1 Preparación.

Se pesan 37,22 g de EDTA (5.18), se transfiere a un matraz aforado de 1000 ml y se lleva a volumen.

5.22.2 Valoración de la solución

- a) Se pesan 400 mg de CaCO_3 (5.19) y se transfieren cuantitativamente a un vaso de precipitado de 400 ml, se añaden 10 ml de agua y se agita suavemente para formar una pasta. El vaso se tapa con un vidrio de reloj.
- b) Se añade lentamente solución de ácido clorhídrico (5.3) hasta disolver el carbonato mediante una pipeta que se coloca entre el labio del vaso de precipitado y el vidrio de reloj, se enjuaga la parte externa de la pipeta, se agita el vaso de precipitado con cuidado, se lavan sus paredes y el vidrio de reloj con agua y se lleva a 100 ml.
- c) Mientras se agita la solución, preferentemente con un agitador magnético se añaden desde una bureta de 50 ml, 30 ml de la solución de EDTA. Se añaden 15 ml de solución de hidróxido de sodio al 5 % (5.20) y 300 mg de azul de hidroxinaftol y se continúa la titulación con el EDTA hasta obtener una coloración azul.
- d) La molaridad de la solución se determina mediante la siguiente fórmula:

$$M = \frac{P}{100,09 \times V}$$

Donde:

M = Molaridad de la solución de EDTA

P = Masa de carbonato de calcio, en gramos

V = Volumen de solución de EDTA usado, en mililitros.

100,09 = Peso molecular del CaCO_3 .

e) La solución es estable si se guarda en envases de polietileno.

NOTA:

Esta solución también puede prepararse de la siguiente manera:

- 1) A partir de ampollas comerciales de EDTA 0,1 M
- 2) A partir del reactivo puro, pesando exactamente 37,224 g de EDTA y diluyendo a volumen de un litro. En este caso no hace falta valorar la solución.

5.23 SOLUCION DE EDTA (0,02M)

Con una pipeta volumétrica se transfieren 100 ml de solución de EDTA 0,1M (5.22) a un matraz aforado de 500 ml y se lleva a volumen.

6 PREPARACION DE LA MUESTRA

6.1 El material a ensayar es una muestra representativa del alimento.

6.2 La cantidad de muestra recomendada es la siguiente:

6.2.1 Pescados y sus derivados: la cantidad de muestra debe ser tal que produzca al menos 2 g de materia seca. (muestra desprovista de humedad).

6.2.2 Cereales, leche y queso: de 3 a 5 g de muestra o una cantidad suficiente para obtener de 0,20 a 0,30 g de cenizas.

6.2.3 Azúcares y sus derivados, carne y sus derivados y productos vegetales: de 5 a 10 g de muestra.

6.2.4 Jugos de frutas: 25 ml de muestra.

6.2.5 Jaleas, jarabes y mermeladas: 10 g de muestra.

NOTA:

Según las características del alimento de que se trate puede que haya alguna variación en cuanto al método, lo cual será contemplado en la norma respectiva.

6.3 OBTENCIÓN DE LAS CENIZAS

6.3.1 En una cápsula previamente incinerada y tarada se pesa la cantidad adecuada de muestra (en el caso de materia vegetal con alto contenido de hierro deben usarse crisoles de porcelana y hacer determinaciones en blanco).

6.3.2 Se seca en estufa de 100°C a 110°C , durante la noche, a fin de eliminar el agua presente en la muestra.

6.3.3 Se agregan unas gotas de aceite de oliva o ajonjolí, se calienta cuidadosamente en el mechero con la llama muy suave al comienzo y luego con la llama más fuerte y el crisol inclinado, hasta que la muestra se carbonice completamente. Se tapa el crisol, se coloca en la mufla a 525°C y se incinera durante la noche, hasta que se obtenga un residuo (cenizas) blanco, gris pálido o amarillento.

6.3.4 Las cenizas frías se humedecen con un poco de agua, se secan en baño María y luego en la hornilla. Se incinera de nuevo en la mufla a 525°C hasta obtener peso constante (aproximadamente 4 horas)

7. PROCEDIMIENTO

7.1 PREPARACIÓN DE LAS COLUMNAS INTERCAMBIADORAS

7.1.1 Se prepara una suspensión de 13 g de la resina (5.17) en agua bidestilada.

7.1.2 Se introduce un pequeño tapón de lana de vidrio en el fondo de la columna.

7.1.3 Se transfiere la suspensión a la columna evitando la formación de burbujas y asegurándose de que la columna esté constantemente recubierta de agua.

7.1.4 Se hacen pasar por la columna 250 ml de la solución de acetato de sodio 1 M (5.16), se lava con agua bidestilada hasta que desaparezcan los iones cloruro y fosfato en el filtrado. Después de 15 análisis, la columna debe regenerarse siguiendo este mismo procedimiento.

7.2 DETERMINACION DE CALCIO

7.2.1 Se pesa una cantidad de cenizas tal que contenga al menos 40mg de calcio (0,15g-0,30g) en una cápsula de cuarzo o platino y se disuelven con 2 ml de solución de ácido clorhídrico 1N (5.2) y agua bidestilada

7.2.2 Se coloca la cápsula sobre un baño-maría para facilitar la disolución.

7.2.3 El contenido de la cápsula se transfiere cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml (incluyendo las aguas de lavado), se lleva a volumen con agua y se mezcla bien.

7.2.4 Se toman 10 ml de la mezcla y se vierten en el depósito de la columna, de manera que la solución pase por la misma en 12 - 15 min.

7.2.5 Seguidamente se lava la columna 4 veces con agua destilada y a la misma velocidad, de la siguiente forma: 3 lavados con 10 ml y 1 lavado con 50 ml. La solución y las aguas del lavado libres de fosfatos, se recogen en un vaso de precipitado de 250 ml.

7.2.6 A los 90 ml obtenidos se agregan 50 ml de agua y solución de hidróxido de sodio 0,25N (5.5) hasta obtener un pH entre 12,0 y 12,5 (se verifica con papel indicador).

7.2.7 Se añade la punta de una espátula de mezcla indicadora (5.8) y se titula con solución de EDTA 0,02M (5.23) hasta que se obtenga viraje del indicador de morado a azul. Se anota el volumen (V).

7.3 DETERMINACION DE CALCIO Y MAGNESIO

7.3.1 Se hacen pasar por la columna 10 ml de la solución obtenida en 7.2.3 Y se procede como se indica en 7.2.4 y 7.2.5.

7.3.2 A los 90 ml recogidos a la salida de la columna, se agregan 50 ml de agua y 5 ml de solución tampón de borato de sodio e hidróxido de sodio (5.11). El pH final debe ser entre 9,0 y 10,0 (se verifica con papel indicador).

7.3.3 Se agrega la punta de una espátula de indicador de negro de eriocromo T (5.14). Se titula con solución de EDTA 0,02M (5.23) hasta que se obtenga viraje del indicador de morado a azul. Se anota el volumen (V_1).

B EXPRESION DE LOS RESULTADOS

8.1 CONTENIDO DE CALCIO

B.1.1 El contenido de calcio presente en la muestra se calcula usando la siguiente expresión:

$$\text{mgCa}/100 \text{ g de muestra} = 0,8016 \times f \times \frac{V \times C \times 10}{p}$$

Donde:

$f = \frac{\text{molaridad real}}{\text{molaridad nominal (0,02)}}$ del EDTA

$V =$ Volumen de EDTA 0,02M gastado en la titulación, en mililitros.

$C =$ Porcentaje de cenizas en la muestra (g/100 g)

$P =$ Masa de cenizas utilizada (7.2.1), en gramos.

Factor: 1 ml de solución de EDTA 0,02M = 0,8016 mg de Ca.

8.2 CONTENIDO DE MAGNESIO

8.2.1 El contenido de magnesio en la muestra se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{mg de Mg/100 g de muestra} = 0,4864 \times f \times \frac{(V_1 - V) \times C \times 10}{P}$$

Donde:

V_1 = Volumen de EDTA 0,02M gastado para la titulación de calcio y magnesio, en mililitros.

V = Volumen de EDTA 0,02M gastado para la titulación del calcio, en mililitros.

C = Porcentaje de cenizas en la muestra (g/100 g)

p = Masa de cenizas utilizada (7.2.1) en gramos.

factor: 1 ml solución de EDTA 0,02M = 0,4864 mg de Mg.

9 INFORME

El informe del ensayo debe contener como mínimo la siguiente información:

- 9.1 Ensayo realizado según la Norma COVENIN Nº 986
- 9.2 Fecha en la cual se realizó el ensayo
- 9.3 Identificación de la muestra
- 9.4 Resultados del ensayo
- 9.5 Observaciones
- 9.6 Realizado por:

BIBLIOGRAFIA

West, T.S and Sykes, A.S. 1960 "Analytical Applications of Diamino Ethane - Tetra Acetic Acid".

Edited by. British Drug Houses LTD. 2nd Ed. BDH Lab.

Chemicals División. Poole - England. pag. 59 - 61.

SCHORMULLER, J. (1967). HANDBUCH DER LEBENSMITTEL-CHEMIE TOMO II PARTE 2.: ANALYTIK DER LEBENSMITTEL. Pag. 59.

Schwarzenbach, G. 1960

"Die Komplexometrische Titration". Edited by Sardinand.

Enke. Verlag, Stuttgart. Germany pag 61 - 62 , 65 - 67.

REFERENCIAS

A N E X O

- Cedazos de ensayo
COVENIN N° 20 (abertura 0,841 mm)
COVENIN N° 50 (abertura 0,297 mm)
- Resinas intercambiadoras de iones III (intercambiadora de aniones, fuertemente alcalina).

COVENIN
986-82

CATEGORIA
C

COMISION VENEZOLANA DE NORMAS INDUSTRIALES
MINISTERIO DE FOMENTO
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575. 41. 11 Fax: 574. 13. 12
CARACAS

publicación de:



FONDONORMA

CDU: 543.062 : 546.41/
.46

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS .
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.
