

Adatok az etilalkohol (víztelenített szesz) kozmaolaj tartalmának meghatározásához

KOLOS EDE és FERSCH ILONA
Reanal Finomvegyszergyár, Budapest

Az erjedéses eljárással előállított etilalkohol az élesztőből keletkező aminosavak bomlása következtében mindig tartalmaz ún. kozmáz vagy kozmaolajat, melytől a reletifikáció során szabadul meg. A kozmaolaj magasabb alkoholok elegye, melyben a komponensek mennyisége az erjesztéshez felhasznált nyersanyagtól és az erjesztés lefolyásától függ. Így *Torbágyi - Novák (1) Windisch-re* hivatkozva, az 1. táblázatba megadott összetételt közli.

1. táblázat

Megnevezés	Szemes termékből súly %	Burgonyából súly %
n-propilalkohol (propán-1-ol)	3,69	6,85
izo-butilalkohol (2-metil-propán-1-ol)	15,16	24,35
izo-amilalkohol (3-metil-bután-1-ol)	79,85	68,76
hexilalkohol (hexán-1-ol)	0,13	0,—
szabad zsírsav	0,16	0,01
észter	0,30	0,02
terpének	0,03	—
terpénhidrát	0,05	—
fuszfurool és bázisok	0,02	0,05

Hazánkban az alkoholt melaszból, burgonyából és tengeriből állítják elő (2).

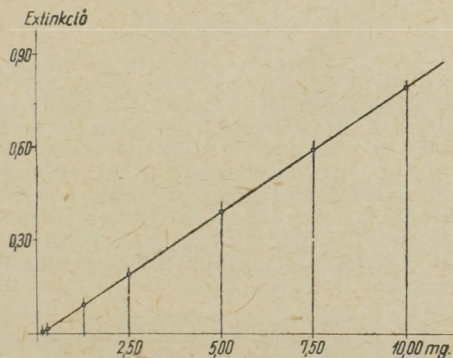
Az abszolút alkohol tisztítása során merült fel a kozmaolaj-tartalom meghatározásának szükségessége. Az V. Magyar Gyógyszerkönyvben (3) két módszert találunk: a szalicilaldehides *Komarowsky* által 1903-ban bevezetett színreakciót (4), és az alkohol lúgos bepárlása után kénsavval savanyított próba szagát. A külföldi gyógyszerkönyvek (5, 6) és vegyszervizsgálati előírások (7, 8) a glicerín-víz elegy próbát szűrőpapíron elpárologtatják, és nem engedik meg eközben az alkoholtól eltérő szagot. Az Angol Gyógyszerkönyv (9) a kozmaolajat kénsavpróbával zárja ki. A Magyar Szabványokban a *Komarowsky* próba (MSZ 1632-57, 9585-55) és a lúgos bepárlás utáni kénsavval savanyított próba is megtalálható (MSZ 5958-56). Az organoleptikus vizsgálati módszert összehasonlíthatatlansága és szubjektív volta miatt eleve nem alkalmazhattuk. A szalicilaldehides reakció részletesebb tanulmányozása során pedig az derült ki, hogy a kénsav adagolása kapcsán keletkező hő befolyásolja legjobban a szín intenzitását. Ezenkívül az aldehid-tartalom és a kénsavkoncentráció is hatással van a színintenzitásra. Arra is gondoltunk *Kiszljicina* munkája alapján (10), hogy az is károsan befolyásolhatja méréseinket, hogy a szalicilaldehid meglehetősen régi készítmény, és a tisztítása nehézkes.

Az irodalom áttanulmányozása során standard módszerként az Amerikai Mezőgazdasági Kémiai Társaság által 1955-ben közzétett módszergyűjtemény (11) előírását tekintik. Ennél a magasabb tagszámú alkoholokat kloroformmal rázák ki, kálium-bikromáttal a megfelelő savvá oxidálják, melyet ledesztillálnak, és nátriumhidroxiddal titrálják. Más szerzők (12) gázkromatográfiás módszert, míg mások (13) 4-hidroxibenzaldehid-3-szulfonsavval, p-dimetil-amino-benzaldehiddel (14,15) kolorimetriás eljárást közölnek.

Egyszerűsége és gyorsasága miatt figyelmünk az 1888-ból származó *Udranszky-féle* (16) furfurolos reakcióra terelődött, melyet az „Analar” Standards 1957-es kiadásában (17) ismét közöltek – a már említett glicerines bepárlási

próbán kívül – a magasabb alkoholok mennyiségének megállapítására. A felhasznált reagenst frissen desztillált furfuralból készítettük (1%-os vizes oldat). A leírás szerint csak a frissen készített oldatot szabad felhasználni. Ennek ellenére az egy éves reagens, melyet sötét helyen szobahőmérsékleten tartottunk, nem mutatott különbséget a felhasználás során annak ellenére, hogy a kezdetben szintelen oldat enyhén megsárgult.

Eljárásunk a következő: 5,00 ml (4 g) vizsgálandó alkoholt 5 ml desztillált vízzel hígítunk, majd 10 ml tömény kénsavat adunk hozzá jeges hűtés közben olyan ütemben, hogy a hőmérséklet a 20°-ot ne haladja meg. Majd 0,5 ml furfurolos reagens hozzáadása után 80°-os vízfürdőbe helyezzük 6 percre. Ezen idő alatt a színintenzitás a maximumot éri el és négy órán át nem változik. Az oldatot lehűtés után 25 ml-es mérőlombikba öntjük és a térfogatot 1 : 1 arányú tömény kénsav-víz eleggyel jelig töltjük. (Azért célszerű az 50%-os kénsav erre a célra, mert a víz alkalmazásakor nagy méretű a felmelegedés.) A keletkezett szín abszorpcióját spektrofotométeren meghatározva, azt tapasztaltuk, hogy a 440 nm-en csekély 540 nm maximum mutatkozik. (1. ábra). Ennek alapján méréseinket 540 nm-es hullámhosszon végeztük.

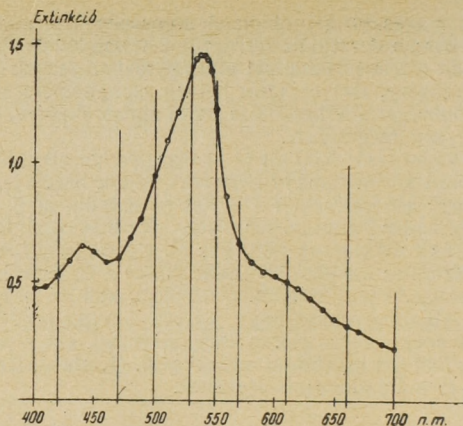


1. ábra

A kalibrációs görbe felvétele céljából megvizsgáltuk, hogy az ismertetett módszer segítségével az „Analar” Standard által közölt standard elegyet alkotó alkoholok mennyiben befolyásolják az abszorpciós görbét és a színintenzitást. Az elegy 1 rész n-propilalkoholból (propán-1—ol), 2 rész izo-butilalkoholból (2-metil-propán-1—ol), 3 rész izo-amilalkoholból (3-metil-bután-1—ol) és 1 rész kaprilalkoholból (oktán-1—ol) áll. A 2. táblázat a specifikus extinkció értékeit adja meg 540 nm-es hullámhosszon.

2. táblázat

Alkohol	$E_{1\%}^{1\text{ cm}}$
n-propil	2,59
izo-butil	5,00
izo-amil	20,50
kapril	0,76



2. ábra

A 2. táblázatban feltüntetett alkoholok csak mennyiségi eltérést mutattak, az abszorpciós görbe lefutása a hibahatárokon belül azonos az 1. ábrán feltüntetett izo-amilalkohol-éval. Az 1. és 2. táblázat adatai indokolták a kalibrációs görbe izo-amilalkohollal való felvételét. A kalibrációs görbét a 2. ábrán mutatjuk be. Ebből az tűnik ki, hogy az extinkció-koncentráció összefüggés követi a Lambert – Beer-törvényt, és így lehetőség van arra, hogy a specifikus extinkcióból számítsuk ki az ismeretlen koncentrációt. A különféle koncentrációknál mért specifikus extinkció értékeit a 3. táblázatban tüntetjük fel. A táblázatban a 2. ábrához viszonyítva több értéket adunk meg. Több mérési érték ábrázolása az áttekinthetőséget zavarná.

3. táblázat

A bemérés mg-ban	$E_{1\%}^{1\text{ cm}}$	Középérték	Eltérés a középértéktől	Az eltérés %-ban
0,100	20,00	20,14	-0,14	-0,7
0,200	20,00		-0,14	-0,7
0,300	20,00		-0,14	-0,7
0,400	20,00		-0,14	-0,7
0,500	20,50		+0,36	+2,3
0,625	19,60		-0,46	-2,7
1,250	20,40		+0,26	+1,3
2,500	20,20		+0,06	+0,3
5,000	20,45		+0,31	+1,5
10,000	20,25		+0,11	+0,5

A hőmérséklet hatását a színintenzitásra 10–30°-ig vizsgáltuk meg. E határok között a színintenzitás csak a leolvasás hibájával tért el. A módszer 25 μg -2,5 mg/g határok között alkalmas a kozmaolaj-tartalom meghatározására.

Az ismertett módszerrel öt minta kozmaolaj-tartalmát határoztuk meg, és azt izo-amilalkoholban kifejezve

0,0013, 0,0018, 0,0021, és 0,0027%-nak

találtuk. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy biztonsággal gyártható a 0,005% izo-amilalkoholban kifejezett kozmaolajtartalmú abszolút alkohol.

A reakciót természetesen fotométer nélkül is elvégezhetjük oly módon, hogy színösszehasonlító hengerben vagy kémlőcsőben hasonlítjuk össze a vizsgálandó alkohollal keletkezett színt. Amennyiben maximális szennyezésésként az általunk megadott értéket fogadjuk el, az összehasonlító oldat 0,2 mg izo-amilalkoholt tartalmaz.

A kozmaolajmentes alkohol a furfúrolos reagenssel sárga színeződést ad, mely a 440 nm-es kisebb maximumban jelentkezik.

A méréseket az aldehid-tartalom ebben az esetben is zavarja, az extinkció csökken. Az aldehid-tartalom meghatározására az ammóniás ezüstnitrát-oldatot, és a kénsavas-fukszin-oldatot (Schiff-reagens) használtuk. A két reakció érzékenysége azt találtuk, hogy az előbbi 500 $\mu\text{g/ml}$, míg az utóbbi 10 $\mu\text{g/ml}$ acet-aldehid kimutatására alkalmas. A 10–20 $\mu\text{g/ml}$ acetaldehid még nem változtatja meg a színintenzitást.

Aldehidmentesítésre ajánlhatjuk Winkler (18) ezüstoxidos, vagy az Angol Gyógyszerkönyv (9) 2,4-dinitrofenilhidrazinos módszerét.

I R O D A L O M

- (1) *Torbágyi – Novák L.*: Az égetett szeszecskék. (Hernádi Árpád Kiadó. Budapest, 1948. 322.
- (2) *Telegdy-Kováts L., Holló J.*: Élelmezési iparok. (Tankönyvkiadó. Budapest, 1952.) II. 289.
- (3) V. Magyar Gyógyszerkönyv. (Egészségügyi Kiadó. Budapest, 1954.) II. 477.
- (4) *Komarowszky, A.*: Chem. Ztg. 27, 807, 1086 (1903).
- (5) VIII. Szovjet Gyógyszerkönyv, 1952.
- (6) XVI. Amerikai Gyógyszerkönyv, 1960.
- (7) Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, 1960.
- (8) *Rosin, J.*: Reagent Chemicals and Standards. (D. Van Nostrand N. Y. 1961.
- (9) Angol Gyógyszerkönyv 1958.
- (10) *Kiszljicina, L. N.*: Vinogyelije i Vinogradorstvo 18, 10, 1958.
- (11) Official Methods of Analysis of the Assoc. of Off. Agr. Chem. (1955) 140.
- (12) *Bouthilet, R. I., Lowrey, W. J.* Assoc. Off. Agr. Chem. 42, 634, 1959.
- (13) *Mathers, A. P., Schoenemann, R. L.*: Uo. 39, 834, 1956.
- (14) *Boruff, C. S.*: Uo. 42, 331, 1959.
- (15) *Mecke, R., de Vries M., Schindler, R.*: Branntweinwirtschaft 100, 479, 1960.
- (16) *V. Udranszky L.*: Z. physiol. Chem 13, 260, 1888.
- (17) „Analar” Standards (The British Drug Houses LTD and Hopkin-Williams LTD, Chadwell Heath, Essex, 1957).
- (18) *Winkler L.*: Gyógyszerész Közlöny 21, 608, 1905.

ДАнные ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СИВУШНЫХ МАСЕЛ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

Э. Уолош и И. Ферш

Авторы разработали спектрофотометрический метод для определения сивушных масел в безводном этиловом спирте. Допускаемая концентрация сивушных масел от 25 микрог. до 2,5 мг/г. Присутствие уксусного алдегида 10–20 микрог/мл. Добавляется 10 водный раствор фурфурола, измерение оптической плотности производится при 540 миллималуропов. Из 10 измерений получили специфичную экстинкцию (E---), 20,14; ошибка определения Ж1,10.

BEITRÄGE ZUR BESTIMMUNG DES FUSELÖLGEHALTES VON ATHYLALKOHOL (ENTWASSERTER SPRIT)

E. Kolos und I. Fersch

Verfasser bestimmten den Fuselölgehalt von Alkohol (entwässertes Sprit) in Isoamylalkohol ausgedrückt, zwischen den Grenzen 25 μg -2,5 mg/g in Anwesenheit von 10–20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Acetaldehyd mittels einem 1%-igen wässrigen Furfurol-Reagens. Bei einer Wellenlänge von 540 nm die spezifische Extinktion (E) ergibt sich aus dem Mittelwert von 10 Messungen für 20,14. Fehlergrenze der Bestimmung $\pm 1,1\%$.

CONTRIBUTIONS TO THE DETERMINATION OF THE CONTENT OF FUSEL OILS IN ETHANOL (ANHYDROUS SPIRIT)

E. Kolos and I. Fersch

The content of fusel oils in ethanol (anhydrous spirit) within the limits from 25 μg to 2.5 mg per gram, expressed as isoamylalcohol were determined by the authors in the presence of 10 to 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of acetaldehyde at the wave-length 540 nm with the aid of a 1% aqueous furfural reagent. The specific extinction ($E_{1\%}^1$ cm) ranged 20.14 (average of 10 measurements). The error of the determination was $\pm 1.1\%$.

DCNNÉES SUR LE DOSAGE EN FUSEL DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE (ALCOOL DÉHYDRATÉ)

E. Kolos, I. Fersch

Les auteurs ont déterminé la teneur en fusel des l'alcool éthylique (alcool déhydraté), entre les limites de 25 à 2,5 mg/g en présence de 10 à 20 ml d'aldehyde acétique, par une solution aqueuse de furfurol à 1%, sur la longueur d'onde de 540 nm. L'extinction spécifique est 20,14, la moyenne de 10 déterminations. L'erreur de la détermination est $\pm 1,1\%$.