

JERZY KANIEWSKI

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ALKOHOLU METYLOWEGO

Z Zakładu Badania Środków Spożywczych A.M. w Warszawie

1. WSTĘP

Szybkie i dokładne oznaczenie metanolu stanowi poważne zagadnienie, które interesuje zarówno lekarzy-farmakologów, jak i analityków pracujących w nadzorze produkcji przemysłu fermentacyjnego.

W piśmiennictwie światowym spotyka się wiele publikacji związanych z tematem oznaczania zawartości metanolu w etanolu (1, 2, 3, 4, 5). Celem mojej pracy było dokonanie wyboru najlepszej metody spośród licznych modyfikacji metody Denigèsa. Jako kryteria wyboru metody posłużyły mi następujące wytyczne:

- a) prostota wykonania, możliwie bez skomplikowanej aparatury fizykochemicznej,
- b) duża szybkość oznaczeń,
- c) wysoka wykrywalność b.małych ilości,
- d) odtwarzalność wyników,
- e) mniejsza szkodliwość dla zdrowia analityka przy wykonywaniu prób.

Zasadnicza metoda Denigèsa (6) polega na tym, że metanol przy jednoczesnej obecności etanolu utlenia się nadmanganianem do formaldehydu w środowisku kwasu fosforowego lub siarkowego, zależnie od modyfikacji. Otrzymany formaldehyd wykrywa się kwasem fuksynosiarkowym w obecności kwasu siarkowego. Powstaje fioletowoniebieskie zabarwienie, które porównuje się z zabarwieniem roztworu wzorcowego uzyskanego w identyczny sposób.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Oznaczenia metanolu przerobiłem stosując 3 modyfikacje, a mianowicie wg:

- A. modyfikację — von Fellenberga (7)
- B. „ „ Chapin, Kolthoff, La Wall (8)
- C. „ „ Instytutu Przemysłu Fermentacyjnego — Wójcicka, Duszyk, Białobrzęska (9).

Powyższe modyfikacje różnią się następująco:

a. Środowisko kwaśne, w którym zachodzi utlenianie metanolu KMnO_4 otrzymuje się bądź przez dodatek H_2SO_4 , bądź H_3PO_4 . Kwasy powyższe mają odmienne stałe dysocjacji, co wpływa na przebieg utleniania.

b. W powyższych modyfikacjach te same odczynniki mają różne stężenia i są używane w różnych stosunkach. Odczynniki użyte w metodzie Instytutu Przemysłu Fermentacyjnego (9) są uproszczone przez swoje złączenie — w efekcie skraca to czas pracy.

- c. Poszczególne modyfikacje mają:
- różny czas utleniania KMnO_4 ,
 - różny sposób przyrządzania odcz. Schiffa przez odmienny stopień wysycenia SO_2 i różne stężenie fuksyny.
 - różny czas osiągania optymalnego natężenia barwy, powstały z formaldehydu i odczynnika Schiffa.

2. 1. Wpływ stężenia alkoholu etylowego na oznaczenie alkoholu metylowego

Według *Lapp* i *Reimersa* (8) acetaldehyd, powstający z utleniania alkoholu etylowego, nie wywiera bezpośredniego wpływu na barwną reakcję z odczynnikiem Schiffa, ale pośrednio przez swoją obecność oraz tworzenie się polimerów, z powstającym formaldehydem podczas utleniania, ma decydujący wpływ na wynik analizy. Różni autorzy podają rozmaite wartości dla optymalnego stężenia alkoholu etylowego przy oznaczaniu alkoholu metylowego (od 2 do 30% objętościowych), przy czym najczęściej są proponowane roztwory alkoholu 6,67 i 10%.

2. 2. Wpływ temperatury na oznaczenia alkoholu metylowego

Zauważyłem, że we wszystkich trzech modyfikacjach temperatura jest bez znaczącego wpływu na przebieg samego utleniania, natomiast temperatura analizowanego roztworu ma olbrzymi wpływ na otrzymywanie reakcji barwnej przy sprzęganiu formaldehydu z kwasem fuksyno-siarkowym.

Obserwując wpływ temperatury na reakcję barwną spostrzegłem, że maksimum intensywności zabarwienia pojawia się szybciej w wyższych temperaturach, lecz jednocześnie występuje krótkotrwałość utrzymywania się barwy. Dlatego *Chapin*, *Kolthoff*, *La Wall* (8) proponują w swojej modyfikacji utrzymanie ściśle temp. 30°. *Von Fellenberg* (7) zaś nie zwraca uwagi na powyższe zagadnienie, chociaż temperatura reagującego roztworu z kwasem fuksyno-siarkowym osiąga wskutek reakcji egzotermicznej około 80°.

2. 3. Wpływ składu odczynnika Schiffa na oznaczenia alkoholu etylowego

Odczynnik Schiffa jest bardzo mało trwały, nawet jeśli jest przechowywany w oranżowym szkle i w temp. + 5°. Jego czułość zmniejsza się i wykazuje słabnącą reakcję z tą samą ilością formaldehydu w miarę przechowywania. Nie można przeto posługiwać się krzywą wzorcową. Za każdym razem należy bezpośrednio wykonać oznaczenie i porównać gęstość optyczną badanej próbki o nieznannej ilości metanolu z próbką bezpośrednio zrobioną o znanej ilości metanolu. Przygotowanie odczynnika Schiffa poszczególnymi metodami:

- wg — *Grosse-Bohle* (8).

0,5 fuksyny (*Merck*) rozpuszcza się w 200—300 ml gorącej destylowanej wody, po oziębieniu do 18° i dodaniu 12,5 g kryst. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (do analizy), rozpuszczonych w 100 ml wody oraz 10 ml HCl (1.19) dopełnia się wodą do 500 ml. W powyższy sposób otrzymany niezupełnie

odbarwiony roztwór fuksyny, odbarwia się kilkunastogodzinnym przepuszczeniem gazowego SO_2 .

b) wg — von Fellenberga (7).

1,0 fuksyny kryst. (Merck) rozpuszcza się w 300 ml gorącej wody destylowanej, studzi do 18° , dodaje 12,5 g kryst. $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. (do analizy) rozpuszczonego w 200 ml wody destylowanej, potem 100 ml 1-n w HCl i uzupełnia wodą do litra. Ponieważ odbarwienie roztworu fuksyny ściśle wg przepisu Fellenberga trwa b. długo, przyspieszono odbarwianie kilkunastogodzinnym przepuszczeniem gazowego SO_2 .

c) wg Instytutu Przemysłu Fermentacyjnego.

4,5 g fuksyny (Merck) rozpuszcza się w 350 ml gorącej destylowanej wody i po ostudzeniu do 18° dodaje 9,6 g pirosiarczynu sodowego rozpuszczonego w 200 ml wody oraz 40 ml 6-N HCL. Roztwór fuksyny odbarwia się za pomocą węgla aktywnego przestrzegając, aby czas działania nie był dłuższy niż 3 min. 45 sek.

2. 4. O m ó w i e n i e p o s z c z e g ó l n y c h m e t o d

Przed wszystkim zbadano wpływ stężenia etanolu, stanowiącego środowisko oznaczania, na gęstość optyczną analizowanego metanolu. W zasadniczych zarysach przeprowadzono serię równoległych badań z próbami zawierającymi metanol w stężeniu od 0,25 do 2,0% w 6,67% i 10%-owym etanolu. Wzorce przygotowano ściśle wg podręcznika „Artykuły żywności i przedmioty użytku” — Krauze S. i Nikonorow M. (1953), str. 320, Warszawa.

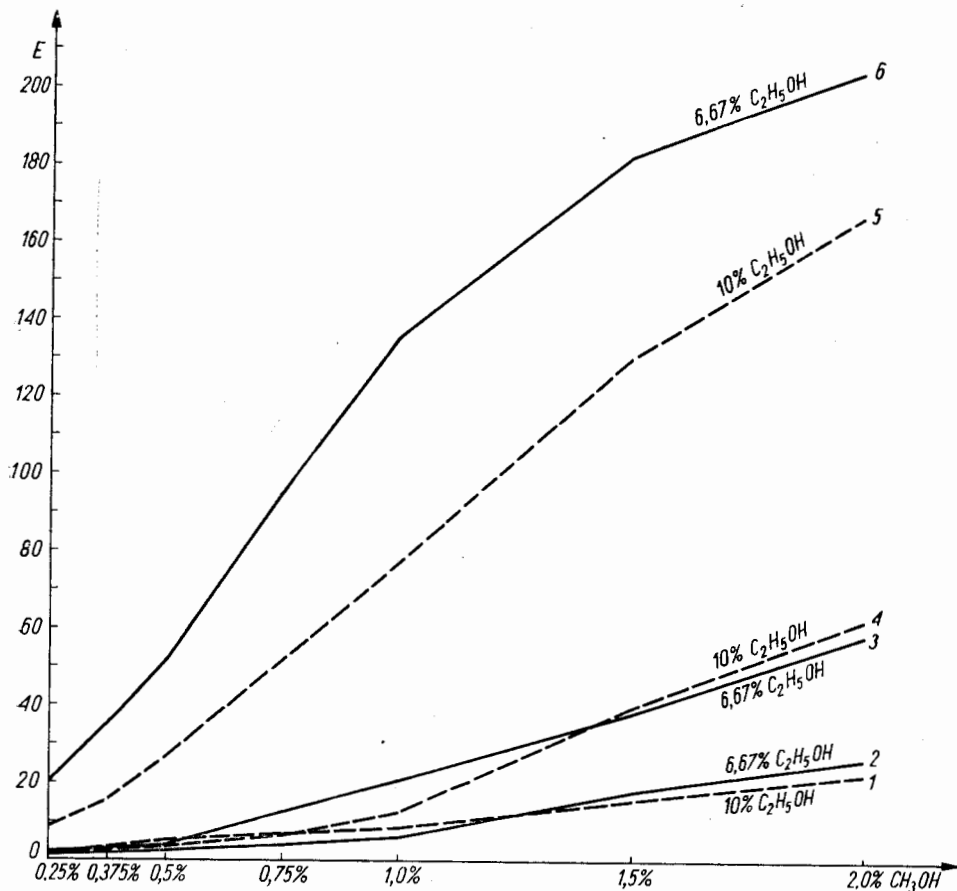
2. 5. O z n a c z a n i e m e t a n o l u w g m e t o d y C h a p i n, K o l t t o f f, L a W a l l z a s t o s o w a n e j p r z e z R a m h o f f, P o p o f f, J o v t s c h e f f (8)

Do cylindrów poj. 100 ml z doszlifowanym korkiem odmierzone po 5 ml płynu wzorcowego i płynu badanego o zawartości 6,67% i 10,0% etanolu. Następnie dodano 0,25 ml kwasu fosforowego (1,7) i 2 ml 3%-owego KMnO_4 . Ściśle po upływie 15 min. odbarwiono badane płyny 1 ml 10%-owego kw. szczawiowego, a następnie po 2 min., gdy roztwór stał się klarowny i bezbarwny, dodano 5 ml H_2SO_4 (1+3). Po upływie 60 sek. do badanego płynu dodano 5 ml kwasu fuksyno-siarkowego i po zmieszaniu umieszczono w termostacie w temp. 30° . Po upływie 3 godzin dokonano pomiarów na fotokolorymetrze Schiltknechta z zielonym filtrem, w temp. 18° . Przeliczone wyniki gęstości optycznej nanesiono na krzywą 1 i 2 (ryc. 1).

2. 6. O z n a c z a n i e m e t a n o l u w g m o d y f i k a c j i v o n F e l l e n b e r g a (7)

Do cylindrów poj. 100 ml z doszlifowanym korkiem odmierzone po 3 ml płynu wzorcowego i badanego, o zawartości 6,67% etanolu, dodano ml rozcieńczonego H_2SO_4 (1+4) oraz 1 ml 5%-owego KMnO_4 , zmieszano i odstawiono na 2 min., licząc dokładnie czas od dodania KMnO_4 do momentu wiania 1 ml 8%-owego kw. szczawiowego; po 1 min., gdy barwa tlenków manganu znikła, dodano 1 ml H_2SO_4 (1,84). Po zmieszaniu dodano 5 ml odcz. Schiffa i zanotowano czas. Po upływie 1 godziny

dokonano pomiarów na fotokolorymetrze Schiltknechta w temp. 18°, przy zielonym filtrze. Przeliczone wartości gęstości optycznej naniesiono na krzywą 5 i 6 (ryc. 1).



Ryc. 1.

1. Krzywa — wyniki otrzymane wg met.: Rankoff, Popoff, Jovtscheff — 10,0% C₂H₅OH
2. Krzywa — wyniki otrzymane wg met.: Rankoff, Popoff, Jovtscheff — 6,67% C₂H₅OH
3. Krzywa — wyniki otrzymane wg met.: Materiały do Pol. Kod. Żywn. 6,67% C₂H₅OH
4. Krzywa — wyniki otrzymane wg met.: Materiały do Pol. Kod. Żywn. 10,0% C₂H₅OH
5. Krzywa — wyn. otrzymane wg met.: Wójcicka, Duszyk, Białobrzeska 10,0% C₂H₅OH
6. Krzywa — wyn. otrzymane wg met.: Wójcicka, Duszyk, Białobrzeska 6,67% C₂H₅OH

2. 7. Oznaczanie metanolu wg modyfikacji Wójcicka H., Duszyk i M. Białobrzeska (9) przyjętej również przez P.K.N. jako norma

PN-56

A-79528

Do cylindrów poj. 100 ml z doszlifowanym korkiem odmierzone po 5 ml płynu wzorcowego i badanego, o zawartości 6,67 i 10,0% etanolu i dodano 2 ml 3,0% KMnO₄ w 12, 75% H₃PO₄. Zawartość skłócono i po-

zostawiono na 10 min. licząc dokładnie czas od dodania KMnO_4 do momentu wiania 2 ml 5%-owego kwasu szczawiowego.

Po całkowitym odbarwieniu tlenków manganu dodano 5 ml odcz. Schiffa. Po upływie 1 godziny dokonano pomiarów przepuszczalności optycznej na fotokolorymetrze Schiltknechta w temp. 18° przy zielonym filtrze. Przeliczone wartości gęstości optycznej naniesiono na krzywą 3 i 4 (ryc. 1).

3. ZESTAWIENIE UZYSKANYCH WYNIKÓW

Z praktycznego porównania wymienionych wyżej 3 modyfikacji metody Denigèsa widać, że najdoskonalsza jest modyfikacja Instytutu Przemysłu Fermentacyjnego, bowiem:

a) jest 10 razy czulsza niż dwie pozostałe, pozwala wykryć 0,03 — 2% obj. alkoholu metylowego;

b) jest najlepsza, gdyż jak podkreśliłem odczynniki w tej metodzie są uproszczone przez swoje złączenie, w efekcie skraca to czas pracy;

c) pracuje się tutaj mało stężonymi roztworami kwasów, przeto temperatura reakcji egzotermicznej jest niższa, a więc maksimum barwy występuje powoli, będąc jednocześnie bardzo trwałe.

d) powyższa modyfikacja jest pod względem zdrowotnym najkorzystniejsza dla analityka, gdyż z odcz. Schiffa nie wydziela się tak intensywnie SO_2 , jak z odczynem Schiffa sporządzonego dwiema pozostałymi metodami.

Poza tym na podstawie zestawienia krzywych w ryc. 1 doszedłem do wniosku, że czułość reakcji na alkohol metylowy zmienia się w zależności od:

a) modyfikacji metody Denigèsa,

b) stężenia roztworu alkoholu etylowego.

Stwierdziłem zupełną zgodność moich wyników z materiałami z piśmiennictwa co do optymalnego stężenia etanolu dla każdej modyfikacji.

Wprawdzie przy mniejszych stężeniach etanolu (6,67%) czułość wykrywania metanolu jest wyższa, lecz wyniki ujęte w postaci krzywej są mniej pewne, gdyż nie są zgodne z prawem Lamberta-Beera, dlatego poleca się stężenie 10% alkoholu etylowego.

Dokładność oznaczania wynosi około 1%.

Е. Каневски

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

Содержание

На основании проделанных исследований количественного определения метилового спирта в этаноле по трем модификациям метода Deniges'a а именно: а) von Fellenberga, б) Chapin, Kolt-hoft, La Wall, в) сотрудников Института Бродильного Промысла: Вуйцицкой Душки и Бялобжеской — автор пришел к заключению, что последняя модификация превышает две первые.

Модификация научных работников Бродильного Института отличается:

1. В десять раз большей чувствительностью.

2. Простотой исследования.

3. Продолжительностью постоянством полученной окраски.
4. Приготавливаемый, для этого метода, реактив не выделяет так интенсивно SO_2 и очень незначительно загрязняет воздух вредным для здоровья газом.

J. Kaniewski

ESTIMATION OF METHYL ALCOHOL CONTENT

Summary

On the basis of the performed investigations concerning the estimation of the content of methanol in ethanol according to 3 modifications of Deniges's method viz.: a) von Fellenberg's; b) Chapin, Kolthoff, La Wall's; c) Institute of Fermentation Industry — Wójcicka, Duszyk, Biało-brzeska's — the author came to the conclusion that the last mentioned modification is superior to the two others. The modification in questions presents:

1. 10-fold greater sensitivity of detecting methanol.
2. Simplification in the procedure of determinations.
3. Lasting quality of the produced colour.
4. Most favourable sanitary conditions for the analyst since with Schiff's reagent prepared according to this modification SO_2 is not discharged so strongly as in the other two modifications.

PIŚMIENNICTWO

1. Referatywnyj Żurnał, 4, 267, 12158, 1957. — 2. Referatywnyj Żurnał, 6, 318, 19701, 1957. — 3. Analyt. Chem., 28, 1021, 1956. — 4. Referatywnyj Żurnał, 13, 246, 44921, 1957. — 5. Referatywnyj Żurnał, 14, 252, 48340, 1957. — 6. Denigès G.: C.R. hebdomadaire des Seances Acad. Sci., 150, 529, 832, 1910. — 7. von Fellenberg T.: Schweizerische Mitf., 32, 53, 1941. — 8. Krauze S.: Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego, str. 313 i 515, 1948. — 9. Rawkoff G., Popoff A., Jovtscheff A.: Die Nahrung, 1, 96, 1957. — 10. Wójcicka H., Duszyk H., Biało-brzeska W.: Przem. Spoż., 8, 361, 1957.
11. Analytical Chemistry, 7, 1076, 1957. — 12. Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna, 1, 415, 1954. — 13. Krauze S., Nikorow M.: Artykuły żywności i przedmioty użytku, Warszawa, str. 318, 1953.

Otrzymano: 19.V.1959 r.

Adres autora: PZH, Warszawa, ul. Chocimska 24.