

Formaldehid mennyiségi koloriméteres meghatározása
 egyes fenolhomológokkal savas közegben*

KORPÁCZY ISTVÁN

Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Budapest.

Érkezett: 1957. április 24.

Tejben a konzerválási céllal hozzáadott formalint úgy mutatjuk ki, hogy a képződött kazein-formaldehid kondenzációs vegyületet kénsavas megsavanyítással elbontjuk, a formaldehidet vízgőzzel ledesztilláljuk, a desztillátumhoz néhány csepp 1 százalékos vizes fenololdatot adunk és a keverék alá tömény kénsavat rétegezzük. Formaldehid jelenlétében a határretegben fehér zavarodás keletkezik, alatta pedig élénkpiros színű gyűrű jelenik meg (1).

Zsiradékok romlottságának kimutatására a Kreis-féle reakciót is használjuk. A kérdéses zsiradékot kloroformban vagy széntetrakloridban oldjuk, néhány csepp telített benzolos (2) vagy 5 százalékos tömény etanolos rezorcín oldattal (3) elegyítjük, majd tömény sósavval 1 percig erősen rázzuk. Az avasság mértéke szerint azonnal vagy 1—2 percen belül rózsaszíntől erős piros színig terjedő színreakció mutatkozik, aminek okozója *Pritzker* és *Jungkunz* megállapítása szerint (4) az avasodás folyamán keletkezett epihidrinaldehid: $\text{CH}_2 \cdot \underset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO}$

Ezt a reakciót érzékenyebbé tehetjük, ha rezorcín oldat helyett peroxidmentes éterben oldott 1 ezrelékes floroglucin oldatot használunk; ekkor a reakció színe inkább lilás-piros (2).

Újabban közölték, hogy formaldehid mennyileges koloriméteres meghatározására a kromotrópsav is (1,8—dihidroxinaftalin—3,6—diszulfonsavas nátrium, tehát egy polifenol-származék) alkalmas (5), azonban *Schormüller* (6), valamint *Lunt* és *Suthcliffe* (7) nem nyilatkozik róla kedvezően.

Formaldehid súlyszerinti meghatározására a dimedon használatos (8). A dimedon dimetildihidrozorcín (9), tehát rezor-

* Részletek a „Formaldehid koloriméteres meghatározása egyes fenolhomológokkal képezett kondenzációs vegyületei segítségével” című kandidátusi disszertációból. Budapest, 1956. (Szerk.)

cinszármaszék, azonban nem színes, hanem fehér kondenzációs terméket ad formaldehiddel (és más aldehidekkel), azonkívül csak gyenge savas közegben használható. A dimedonaldehyd reakció kutatása terén *Vorländer*-nek vannak nagy érdemei (10).

Jelen munkám már befejezéséhez közeledett, amikor tudomásomra jutott, hogy *Lunt* és *Suthcliffe* (7) rezorcindiszulfonsavat ajánl szénhidrátok, tehát aldózok és ketózok, mellékesen formaldehyd meghatározására. Ők azonban a rezorcint füstölgő kénsavval melegítve diszulfonsavvá alakítják és az így kapott szabad savat vagy kalciumsóját használják reagensül, míg én csak a rezorcinnak szobahőmérsékleten frissen készített tömény kénsavas oldatát, azaz a változatlan rezorcint magát használok és így más színreakciót is kapok.

Feladatomban tűztem ki, hogy az előzőekben felsorolt, nagy részben csak kvalitatív reakciók mutatta úton kikísérletezem a legmegfelelőbb és legérzékenyebb koloriméteres eljárást a fenolok és formaldehyd kondenzációjánál keletkező színes termékek segítségével. Megállapíthattam, hogy akár lúgos, akár erősen savas közeg egyaránt alkalmas egyes fenolhomológoknál a színreakció végzésére. Ebben a cikkemben a fenollal, rezorcinnal és pirogallollal erősen savas közegben végzett kísérleteim eredményéről számolok be és két bevált meghatározási módot közlök.

A fenol viselkedése. Frissen desztillált fenollal tömény kénsavban 1 százalékos oldatot készítettem. E kémszeroldathoz formalin oldatot adva sötétpiros szín áll elő, amelynek vízzel történő hígításakor csapadék nem válik ki, csak az oldat színe megy át a hígítás fokozódásával barnavörösön át sárgába. A kénsavas fenol oldat halvány szalmasárga színű, fényen tartva hetek múltával sem sötétedik meg. A kémszeroldatnak használatba vétele előtt legalább 24 óráig kell állnia. A formalinnal keletkező barna szín extinkciójának mérésére Pulfrich fotométerben az S47 színszűrő a legjobb. A kénsav végső töménysége nagyon fontos szerepet játszik; már 30 n végső kénsav koncentráció esetében a reakció érzékenysége nagy mértékben csökken, 26,3 normalitású kénsavas közeg pedig már nem használható. Megfelelő reakció elérésére a kénsav végső koncentrációjának legalább 34,6 normálnak kell lennie. A reakció sebessége 50 C°-on 30 percig tartó melegítéssel meggyorsítható. Azonban a reakció érzékenysége még e feltételek betartása mellett is csekélynek bizonyult, azonkívül nagy mértékben függ a jelenlevő formaldehyd mennyiségétől, így

tehát a fenol nem alkalmas a formaldehid koloriméteres mennyiségi meghatározására, csak minőségi kimutatására használható. Rezorcinnal együttesen használva a rezorcin hatása érvényesül döntő módon, úgyhogy kimondhatjuk, a fenol jelenléte nem zavarja ugyan a formaldehid mennyileges meghatározását rezorcinnal, de alkalmazása nem is jár semmiféle előnnyel.

A rezorcin viselkedése. Vorländer idézett cikkében a rezorcin és formaldehid közt végbemenő alapreakcióra a következő egyenletet adja meg:
$$\text{HCHO} + 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 = \text{H}\cdot\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}.$$

E szerint 1 molekula formaldehid 2 molekula rezorcinnal reagál. Kísérleteim folyamán megállapíthattam, hogy a színreakciónál sokkal messzebbmenő kondenzáció esete forog fenn. A reakcióegyenlet értelmében ugyanis 30 súlyegység formaldehidre 220 súlyegység rezorcin jelenléte szükséges, azaz a rezorcin tömegének 7,3-szer akkorának kell lennie, mint a formaldehidének, míg én azt találtam, hogy a színreakció csak akkor kvantitatív, ha a rezorcin tömege legalább 11,1-szerese a meghatározandó formalin tömegének. Ennél kisebb rezorcinfesleg esetében a színreakció mindinkább a fehér kondenzációs termék keletkezése irányában tolódik el, vagyis az előálló színreakció nem lesz egyenes arányban a formaldehid koncentrációval. Azután megállapítottam, hogy a végső kénsavkoncentrációnak 19 n-nál nagyobbnak kell lennie és hogy más savak (sósav, brómhidrogénsav, jódhidrogénsav, salétromsav, foszforsav, perklórsav, hangyasav, ecetsav, propionsav, triklórecetsav) nem adnak kolorimetrálnálható oldatokat, a lehető legnagyobb koncentrációkban is színes csapadékok alakjában váltak ki a keletkezett kondenzációs termékek, amelyek számára viszont megfelelő oldószert nem találtam. (A rezorcin-formaldehid kondenzációs vegyület metanolban, etanolban, propanolban, butanolban, amilalkoholban, benzolban, toluolban, xilolban, etiléterben, petroléterben, kloroformban, széntetrakloridban, etilacetátban, acetonban, piridinben oldhatatlannak bizonyult.) Tehát egyedül csak a megfelelő töménységű kénsavas közeg használható koloriméteres meghatározásokra, mert egyedül erős kénsavas közegben oldódik a keletkező színes kondenzációs termék olyan mértékben, ami a koloriméteres meghatározás kivitelét lehetővé teszi.

A rezorcin-formaldehid-kénsav trinér rendszer tanulmányozására számos kísérletet végeztem, ezeknek csak a végeredményét közlöm. Közöséges hőmérsékleten a reakció

színintenzitása 24 óráig állandóan erősödik, azután csökkenni kezd, tehát szobahőmérsékleten dolgozva 24 órai állás után kell az abszorpció mérését elvégezni. Ha azonban a reakcióelegyet melegítjük, akkor a szín kifejlődése meggyorsul. Legjobbnak az 50 C°-on 30 percig tartó hevítés bizonyult, viszont a hevítésnek e hőmérséklet fölé való emelése káros. Sok kísérletet végeztem annak megállapítására is, hogy melyik a legalkalmasabb kénsavkoncentráció. Az eredmény az, hogy a kénsav végső koncentrációjának legalább 30 normálnak kell lennie, hogy a kísérleti körülmények mellett a keletkezett színes kondenzációs termék oldatban maradjon. A rezorcin tömény kénsavban oldható, de az oldat érzékenysége állás közben már másnapra csökkenni kezd, ami további állás folyamán egyre nagyobb mértékben megnyilvánul. E jelenséget szulfonsav lassú keletkezésével magyarázom, ami a színreakciót befolyásolja (7). Tehát csak frissen készített tömény kénsavas rezorcin oldatot lehet használni, ami kémszerpazarlással jár. Ezért úgy jártam el, hogy 20 százalékos vizes rezorcin oldatot készítettem, ami erősebb fényhatástól óva változatlanul hosszú ideig eltartható. A rezorcinnal történő formaldehid meghatározásra a következő munkamódszert dolgoztam ki:

Kémszerek: 1) 20 százalékos vizes rezorcin oldat. 2) Tömény vegytiszta kénsav. 3) Formaldehid törzsoldat a kalibrációs görbe elkészítésére: 2,0 ml vegytiszta, kb. 40 százalékos formalin oldatot desztillált vízzel 100 ml-re hígítunk. E formaldehid-törzsoldat formaldehid tartalmát súly szerint dime-donnal határozzuk meg (8).

Eljárás. Becsiszolt, 10,0 ml-nél jelzett, üveg dugós kémcsőbe mérünk 0,1 ml rezorcin oldatot, bő nyílású pipettából gyors sugárban (a gyors lehűtés és keverés céljából) 9 ml kénsavat folytatunk bele, néhányszori lassú felfordítással elegyítjük, majd a meghatározandó formaldehid oldatot pipettából 0,20 ml-nél nem nagyobb mennyiségben a kénsavas rezorcin oldat tetejére rétegezzük, azonnal bedugaszolva a kémcső tartalmát néhányszori lassú felfordítással összekeverjük, kénsavval a jelig feltöltjük. Ezután 50 C°-ra beállított vízfürdőben 30 percig melegítjük. Az első két percben percenként, azután kb. 5 percenként 2 ízbeni lassú felfordítással a cső tartalmát elegyítjük. 30 perc leteltével a csövet azonnal hideg csapvizet tartalmazó vízfürdőben kb. 10 percig hűtjük, utána ugyancsak kb. 10 percig szobahőmérsékleten állni hagyjuk, ezután hasonlóképpen kezelt reagensvakpróbával szemben Pulfrich f. fotométerrel, S 53 színszűrővel meghatározzuk az extinkcióját.

A kalibrációs görbét a törzsoldat felhasználásával teljesen hasonló módon készítjük el. A kapott extinkciós értékeket mm-papíron ordinátára, a formaldehid tartalmakat abszcisszára vesszük fel, az így kapott görbét használjuk fel ismétlen formaldehidtartalmú oldatokkal nyert extinkciós értékek alapján a formaldehid mennyiségének megállapítására. Már 15 mikrogramm formaldehidnek mérhető abszorpciója van ugyan, de pontos méréseket 300—1500 mikrogramm határok közt végezhetünk. E határok közt az „extinkciós viszonyszám” is annyira állandó (0,0009—0,0007 mg), hogy gyakorlati meghatározások céljaira nem is szükséges a kalibrációs görbe megszerkesztése és használata, elegendő a leolvasott extinkció értékek besorozása az extinkciós viszonyzámmal. Az extinkciós viszonyszám az 1.10^{-3} extinkciós értékek megfelelő formaldehid mennyiségét jelenti mg-okban kifejezve.

A meghatározások átlagos pontossága ± 3 százalék.

A *pirogallol viselkedése*. A vegytiszta pirogallol tömény kénsavas oldata világos olajbarna színű, fényen nem változik, formaldehiddel barna színű reakciót ad. E színnek legnagyobb abszorpciója az S43 színszűrőnél van, de mert ez a színszűrő sok fényt nyel el, azért inkább a csekélyebb abszorpciós képességű, de nagyobb fényerejű S47 színszűrő használata ajánlatos. A reakcióelegyet ugyancsak 50 C°-on 30 percig hevítjük. A pirogallol tömény-kénsavas oldata nagyon érzékeny reagens a formaldehid mennyileges meghatározására, az extinkciós viszonyszám 30—740 mikrogramm formaldehid mennyiség határok közt 0,0003—0,0002 mg. Igen fontos követelmény azonban az, hogy a pirogallol tömény kénsavas oldata mindig friss legyen. Már másnapra érzékenysége jelentősen csökken, ebben a tekintetben hasonlóan viselkedik a rezorcinnal és ellentétesen a fenollal. A kénsavas oldat formaldehiddel csupán színreakciót ad, csapadékot semmiféle arányú keverésnél sem hoz létre. A kénsav töménységének csökkentésével a színreakció érzékenysége is rohamosan csökken. Ugyancsak 20 százalékos vizes pirogallol oldatot készítettem, ami enyhe melegítéssel könnyen előállítható. A sárga színű oldatot levegőtől és fénytől óva hosszú ideig változatlanul eltarthatjuk.

A meghatározás kivitele teljesen hasonló a rezorcinos módszeréhez, csak a vizsgált oldat mennyisége nem haladhatja meg az 0,05 ml-t.

A kalibrációs görbét is teljesen hasonló módon készítjük el, mint a rezorcinnal, csak itt még egy töményebb törzs-

oldatot is kell készíteni és használni, azaz 4 ml kb. 40 százalékos vegytiszta formalinoldatot hígítunk 100 ml-re.

A meghatározások átlagos pontossága ± 2 százalék.

A reakció érzékenysége a rezorcinos és a pirogallolos módszernél valószínűleg lényegesen fokozható lenne spektrofotométer használatával.

I R O D A L O M

- (1) *Vuk M. és Sándor Z*: Élelmiszerchemia. Német József Budapest, 77, 95. 1934.
- (2) Schweizerisches Lebensmittelbuch. IV. Aufl. Eidgen. Drucksachen u. Materialzentrale, Bern, 71. 1937.
- (3) Official and tentative methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. VI. Ed. New York 212. 1950.
- (4) *Pritzker I. és Jungkuz R*: Zschr. U. N. Gm. 52, 195, 1926; 57, 419. 1929.
- (5) *Frisell W. R., Meech L. A. és Mackenzie C. G*: J. Biol. Ch. 207, 709. 1954.
- (6) *Schormüller I., Glathe M. és Huth H*: Z. L. U. F. 103, 14. 1956.
- (7) *Lunt E. és Suthcliffe D*: Bioch. J. 55, 122. 1953.
- (8) *Nicolet B. H. és Shinn L. A*: J. Biol. Ch. 139, 687. 1941.
- (9) *Bauer K. H. és Vollz H*: Die organische Analyse. III. Aufl. Akad. Verlagsges. Geist u. Portig K. G. Leipzig, 1954.
- (10) *Vorländer D*: Z. anal. Ch. 77, 241, 321. 1927. Idézve Bauer és Moll könyve (9) alapján.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ, КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МУРАВИНОГО АЛЬДЕГИДА ПРИ ПОМОЩИ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛГОМОЛОГОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

H. Kornaçi

Автор знакомит с количественным, колориметрическим методом определения муравьиного альдегида при помощи концентрированных растворов фенола, резорцина и пирагаллола в серной кислоте. Цветная реакция под воздействием фенола не достаточно чувствительна. Цветная реакция под воздействием резорцина в пределах 300—1500 микрограммов муравьиного альдегида достаточно чувствительна и содержание можно определить с отклонением $\pm 3\%$ -ов. Цветная реакция под воздействием пирагаллола чувствительна в пределах 30—740 микрограммов содержания муравьиного альдегида и определение можно произвести с точностью $\pm 2\%$ -ов. Поэтому указанные колориметрические методы можно применить для быстрого и легкого количественного определения муравьиного альдегида при помощи «штуфенколориметра Пульфриха».

QUANTITATIVE KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG VON FORMALDEHYD MIT PHENOLHOMOLOGEN IN SAUREM MEDIUM

I. Korpáczy

Der Verfasser berichtet über eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Formaldehyd mit Lösungen von Phenol, Resorcin und Pyrogallol in konzentrierter Schwefelsäure. Die Farbreaktion mit Phenol erwies sich als nicht genügend empfindlich. Die Farbreaktion mit Resorcin zwischen 300—1500 Mikrogramm Formaldehydgehalt mit einer Pünktlichkeit von ± 3 v. H. und diejenige mit Pyrogallol zwischen 30—740 Mikrogramm Formaldehydmengen mit einer Pünktlichkeit

von ± 2 v. H. ermöglicht eine bequeme und schnelle quantitative kolorimetrische Bestimmung des Formaldehyds. Verwendet wurde der Stufenphotometer von Pulfrich.

QUANTITATIVE COLORIMETRIC DETERMINATION OF FORMALDEHYDE IN AN ACIDIC MEDIUM WITH THE USE OF CERTAIN PHENOL HOMOLOGUES

I. Korpáczy

Author gives an account of his experiments in studying the colour reactions of formaldehyde with phenol, resorcinol and pyrogallol solved in concentrated sulphuric acid to get a comfortable and quick quantitative colorimetric method for the determination of formaldehyde. The reaction with phenol proved to be not sensitive enough. The reaction with resorcinol was satisfying in the range of 300—1500 micrograms of formaldehyde content in the portion used to determination, the exactness being ± 3 p. h. That with pyrogallol is yet more sensitive, the range of formaldehyde being from 30 to 740 micrograms, the exactness ± 2 p. h. Author used a Pulfrich Stufenphotometer.

DOSAGE QUANTITATIF ET COLORIMÉTRIQUE DE FORMALDEHYDE AVEC PHÉNOL, RESORCINOL ET PYROGALLOL EN MILIEU ACIDE

I. Korpáczy

L'auteur a étudié la réaction colorée du formaldehyde avec phénol, resorcinol et pyrogallol pour obtenir un méthode applicable au quantitatif dosage de celui-là. La réaction avec phénol n'est pas assez sensible. Avec resorcinol comme une solution dans acide sulphurique concentré on peut doser le formaldehyde entre un contenu de 300—1500 microgramms avec une précision de ± 3 p. c. et avec pyrogallol en une solution semblable entre un contenu de 30—740 microgramms avec une précision de ± 2 p. c. Ce méthode est commode et vite. Ces résultats sont obtenus avec le Stufenphotometre de Pulfrich.