

Gyümölcspálinkák cianidtartalmának közvetlen merkurimetriás meghatározása

BÁTYAI JENŐ és NOVÉ LÁSZLÓ
Szegedi Városi Minőségvizsgáló Intézet

Érkezett: 1968. március 9.

A merkurimetriának az élelmiszerkémiai analitikában történő alkalmazásáról Intézetünk gyakorlata alapján eddig több munkában [1, 2, 3, 4, 5] beszámoltunk. Jelen közleményünkben gyümölcspálinkák cianidtartalmának közvetlen merkurimetriás, káliumjodát indikátor jelenlétében történő meghatározásáról adunk beszámolót.

A magyar szabvány (MSZ 9589) [6], a cinaidtartalmat a Volhard-féle argentometriás módszerrel határozza meg. Az argentometriás módszer a csapadék szűrése miatt hosszadalmas és kissé nehézkes. Különösen sorozatvizsgálatoknál a gyakorló szakember gyorsabb módszert keres. Egyik korábbi munkánkban [2] gyümölcspálinkák cianidtartalmának meghatározására, közvetett titrálással, merkurimetriás módszer jó alkalmazhatóságáról már beszámoltunk.

Az irodalomból ismert cianidmeghatározási eljárások eléggé szerteágazóak. *Sullivan* módszerre [7] pikrinsavval képzett színes vegyület fotometrálása után ad eredményt. Növényi anyagok cianidtartalmának meghatározására *Nicholson* [8] ftaleinmódszert dolgozott ki.

Szennygázokban és szennyvizekben előforduló cianidot *Fisher* és *Brown* [9] szintén a pikrátos módszerrel mérik. A barbitursavas színreakción alapuló fotometriás eljárást *Asmus* és *Garschagen* [10] dolgozták ki. *Pulls* módszere [11] növényi anyagokból vizsgálódesztillációval hajtja ki a cianidot és kolorimetriásan méri. Mikrogramm mennyiségű cianid meghatározására *Murty* és *Visvanathan* [12] szintén kolorimetriás eljárást használ. *Bányai*, *Szabadvány* és *Erdey* [13] munkájukban a cianidnak ²⁰³Hg-nyal jelzett radiometriás titrálásáról számolnak be. Papirkromatográfiai módszert dolgozott ki *Ganchev* és *Koer* [14]. Igen kis mennyiségű cianid polarográfiai meghatározásáról számol be *Miller* és munkatársai [15] dolgozata. *Aldridge* munkája [16], amit *Higson* és *Bark* [17] spektrofotometriás módszerrel módosított, a cianidnak benzidinpiridinnel képzett vörös színű vegyületét használja fotometriás meghatározásra. Variaminkékkel képzett színreakción alapul *Gregorowicz* és *Buhl* [18] módszere. Élelmiszerek cianidtartalmának minőségi és mennyiségi meghatározására alkalmas *Jedička* és *Pašek* [19] josztillo-polarográfiai eljárása. *Uhlig* és *Berndt* munkája [20] cianidnak merkurimetriás úton, 2,5 bis (β -hidroxi-etilamino)-tereftálsav indikátor jelenlétében történő, közvetlen meghatározásáról számol be.

Erdey és *Bányai* [21] a higany(II)jodát oldékonysági viszonyainak tanulmányozása közben tették azt a megállapítást, hogy a vegyület keletkezése merkurimetriás titrálások végpontjának jelzésére alkalmas. A higany(II)jodát ugyanis semleges vagy gyengén savas közegben cianid ionok hatására feloldódik, amikor nagyon kevés disszociáló higany(II)cianid keletkezik. Tehát, ha cianid ionok oldatához jodát ionok jelenlétében higany(II)nitrát oldatot adagolunk, a higany(II)jodát csapadék leválása csak akkor indul meg, amikor a cianid ionokat a higany(II)ionok disszociálatlan higany(II)cianid keletkezése közben

teljesen megkötötték. Jodát indikátor jelenlétében tehát, a mérőoldat főlegesen hatására megindul a higany(II)jodát csapadék leválása fehér zavarosodás formájában. Erdey és Bányai [21] részletesen megvizsgálták a reakció lefutásának optimális körülményeit, foglalkoznak az indikátorhibával, a hőmérséklet és az oldat alkoholkoncentráció hatásával.

Kísérleti rész

Szükséges vegyszerek:

0,1 n Hg(II)-nitrát mérőoldat, amit legcélszerűbb az általunk leírtak szerint [3] elkészíteni.

0,1 n HNO₃

0,1 n NaOH

Metilnarancs indikátor oldat.

Telített, 7,5%-os KJO₃ oldat (kloridmentes!).

2 n NH₄OH

2 n HNO₃

Aceton pa.

Munkamenet

Az általunk javasolt módszernek az alábbi munkamenetet ajánljuk: a minta hitelesített pipettával mért 50 milliliterét 250 vagy 300 ml-es Erlenmeyer-lombikba mérjük, majd metilnarancs indikátor jelenlétében 0,1 n NaOH-dal vagy 0,1 n HNO₃-val semlegesítjük. Mivel a cianid a pálinkákban nem teljes egészében szabadon, hanem részben aldehidekhez kötötten van jelen, az összes cianidtartalmat úgy határozhatjuk meg, hogy a kötöttet felszabadítjuk. Ennek érdekében úgy járunk el, hogy a már előzőleg semlegesített oldathoz 5 ml 2 n NH₄OH-t adunk, és 30–60 másodperces várakozási idő után 5 ml 2 n HNO₃-al a lombik tartalmát semlegesítjük. Ezután hozzáadunk 5 ml 0,1 n HNO₃-at és kb. 15–20 ml pa. tisztaságú acetont. Az aceton hozzáadására azért van szükség, hogy a pálinka hígulásakor bekövetkezett zavarosodást kiküszöböljük. Ez nagyon fontos, hiszen kristálytisza oldatra van szükségünk, hogy az egyenértékponthoz a mérőoldat első cseppjének feleslegétől beálló zavarosodást észlelni tudjuk. A lombik tartalmát vízcsep alatt lehűtjük, mert az indikátor működése 15–20 °C hőmérsékleten a legideálisabb. Ezután hozzáadunk 5 ml telített káliumjodát indikátort, és 0,1 n Hg(II)-nitrát mérőoldattal az összes cianidtartalmát meghatározzuk. A mérőoldatot folyamatos keverés közben, gyors cseppekben vagy vékony sugárban adagoljuk. Minden csepp mérőoldat zavarosságot okoz, amely átkeveréssel mindaddig megszűnik, ameddig cianidionok jelen vannak az oldatban. Maradandó zavarosodás fellépése a titrálási reakció befejeződését jelzi, ami egyben az egyenértékponthoz is jelenti. Hogy az első zavarosodást minél pontosabban észlelhessük, a titráló edényt fekete alapra helyezzük. A mérőoldat 1 milliliterre 2,6026 mg cianidot, ill. 2,7027 hidrogén-cianidot mér.

Az eredmények értékelése

Az 1. táblázatban közölt adatok számot adnak a különböző pálinkaminták vizsgálatakor kapott cianidtartalmakról. Végeztünk méréseket az idevonatkozó magyar szabvány argometriás módszerével, továbbá az általunk korábban

kidolgozott [2] közvetett merkurimetriás eljárással is. A háromféle módszerrel kapott eredmények jó megegyezést mutatnak.

1. táblázat

Sor-szám	A minta megnevezése	Alkohol térf. %	Összes cianid mg/liter					
			MSZ szerint 1.	közvetett 2.	közvetlen 3.	különbség		
				merkurimetriásan	3-1	3-2	2-1	
1	Kecskeméti barackpálinka	44,2	21,8	22,9	22,0	+0,2	-0,9	+1,1
2	Kisústi vegyes gyümölcspálinka ...	50,4	10,6	12,5	11,0	+0,4	-1,5	+1,9
3	Kisústi almapálinka ..	49,6	8,0	9,6	8,4	+0,4	-1,2	+1,6
4	Törkölypálinka	49,9	27,3	28,6	27,6	+0,3	-1,0	+1,3
5	Kisústi szilvapálinka ..	49,6	16,2	16,7	16,6	+0,4	-0,1	+0,5
6	Kisústi almapálinka ..	50,1	10,2	10,9	10,5	+0,3	-0,4	+0,7
7	Szatmári szilvapálinka	50,6	15,9	16,5	15,7	-0,2	-0,8	+0,6
8	Kisústi vegyes gyümölcspálinka ...	51,0	14,6	15,2	14,5	-0,1	-0,7	+0,6
9	Törkölypálinka	50,3	30,0	31,5	30,2	+0,2	-1,3	+1,5
10	Kisústi szilvapálinka ..	49,8	18,4	19,2	18,6	+0,2	-0,6	+0,8
11	Kisústi szilvapálinka ..	50,2	17,4	18,3	17,6	+0,2	-0,7	+0,9
12	Kisústi szilvapálinka ..	49,3	18,2	19,5	18,5	+0,3	-1,0	+1,3

Megjegyzés: a közölt adatok 3-3 mérés középértékei.

A közvetlen merkurimetriás módszer igazolására végeztünk modell-kísérleteket is, amikor a pálinkaminták eredeti cianidtartalma mellett ismert mennyiségű káliumcianid bemérése után határoztuk meg az összes cianid mennyiségét. A most talált összes, eredeti + hozzáadott cianidtartalomra vonatkozó eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat

Sor-szám	A minta megnevezése	A mintában talált összes HCN mg/liter	A próbába		Különbség
			bemért	talált	
			HCN μ g		
1	Kecskeméti barackpálinka	22,0	13,5	13,3	-0,2
2	Kisústi vegyes pálinka	10,6	13,5	13,3	-0,2
3	Kisústi almapálinka	8,0	13,5	12,9	-0,6
4	Törkölypálinka	27,3	13,5	13,2	-0,3
5	Kisústi szilvapálinka	16,2	13,5	13,0	-0,5
6	Kisústi vegyes pálinka	14,6	13,5	13,4	-0,1
7	Kisústi szilvapálinka	18,4	13,5	13,6	+0,1
8	Törkölypálinka	30,0	13,5	13,4	-0,1

Megjegyzés: a táblázatban megadott értékek a jó összehasonlítás végett tized milligramm pontosan szerepelnek. Gyakorlati méréseknél természetesen elégséges egész milligrammokban megadni az eredményt.

Vizsgálataink kiterjedtek a pálinkákban jelenlevő természetes fémionok zavaró hatásának megismerésére is. Tekintettel arra, hogy a kisústi pálinkák rendszerint tartalmaznak Cu(II)-ionokat, megvizsgáltuk ezek hatását a módszer pontosságára. Ezen méréseknél úgy jártunk el, hogy előbb meghatároztuk a

minta eredeti cianidtartalmát, majd ismert mennyiségű cianid és változó mennyiségű Cu(II)-ionok jelenlétében ismételten elvégeztük a meghatározásokat. Az így kapott eredményeinkről a 3. táblázat számol be. A táblázat adatai szerint Cu(II)-ionok jelenléte a meghatározást nem zavarja. Ezen méréseinket úgy rendeztük be, hogy a bevitt Cu(II)-ionok mennyisége elegendő a idevonatkozó magyar szabvány követelményének megengedhető felső határát, illetve annak tizedrészét.

3. táblázat

Sor-szám	A minta megnevezése	Eredeti összes HCN mg/liter	A próbába			Különb-ség
			bemért Cu(II) mg	bemért	talált	
1	Kecskeméti barackpálinka	22,0	0,10	13,5	13,3	-0,2
			0,20	13,5	13,2	-0,3
			0,30	13,5	13,4	-0,1
			0,50	13,5	13,5	0,0
			0,75	13,5	13,4	-0,1
2	Törkölypálinka	30,0	1,00	13,5	13,7	+0,2
			0,10	13,5	13,3	-0,2
			0,20	13,5	13,2	-0,3
			0,30	13,5	13,6	+0,1
			0,50	13,5	13,7	+0,2
			0,75	13,5	13,5	0,0
			1,00	13,5	13,4	-0,1

Tekintettel arra, hogy a természetes úton készített gyümölcspálinkák vas(III)-ionokat is tartalmazhatnak, az idevonatkozó magyar szabvány szerint; 1–5 mg/liter mennyiségben, fontos volt eldönteni, hogy a vas(III)-ionok mennyire vannak hatással a jodátos indikációra. Ezen méréseknél is úgy jártunk el, mint a Cu(II)-ionok hatásának vizsgálatánál. Az így kapott eredményekről a 4. táblázat ad felvilágosítást, s egyben megállapíthatjuk, hogy vas(III)-ionok jelenlétében elég jelentős túlfogyás áll be.

4. táblázat

Sor-szám	A minta megnevezése	Eredeti összes HCN mg/liter	A próbába			Különb-ség
			bemért Fe(III) mg	bemért	talált	
1	Kecskeméti barackpálinka	22,0	0,10	13,5	13,7	+0,2
			0,20	13,5	13,8	+0,3
			0,30	13,5	14,0	+0,5
			0,40	13,5	14,1	+0,6
			0,50	13,5	14,3	+0,8
.1	Kecskeméti barackpálinka	22,0	0,10	13,5	13,4	-0,1
.2			0,20	13,5	13,4	-0,1
1.1.3			0,30	13,5	13,3	-0,2
.4			0,40	13,5	13,5	0,0
.5			0,50	13,5	13,6	+0,1

Megjegyzés: az 1.1.1–5 méréseknél a Fe(III)-ionok zavaró hatásának kiküszöbölésére a titrálás megkezdése előtt az oldathoz még hozzáadtunk 1 ml mólos nátriumpirofoszfátot és 4 ml 2 n salétromsavat.

Erdey és Bátyai javaslatára ez a zavaró hatás nátriumpirofoszfát jelenlétében nem jelentkezik. Erről tanúskodnak az 1·1·1–5 méréseink is, amelyek szerint álcázószer jelenlétében, a vas(III)-ionok hatását kiküszöbölhetjük, s a cianid pontosan meghatározható.

A teljesség kedvéért megvizsgáltuk az Al(III)-ionok hatását is, és eredményeinkről az 5. táblázat ad számot. Innen megállapítható, hogy Al(III)-ionok zavaró hatást nem fejtenek ki, jelenlétükben a cianid pontosan meghatározható.

5. táblázat

Sor-szám	A minta megnevezése	Eredeti összes HCN mg/liter	A próbába			Különb-ség
			bemért Al(III) mg	bemért HCN mg	talált HCN mg	
						1
2	Törkölypálinka	30,0	0,10 0,20 0,30 0,40 0,50	13,5 13,5 13,5 13,5 13,5	13,5 13,4 13,4 13,5 13,3	0,0 -0,1 -0,1 0,0 -0,2

Végeztünk méréseket a Cu(II)- és Al(III)-ionok, a Cu(II)- és Fe(III)-ionok, valamint a Cu(II)-, Fe(III)- és Al(III)-ionok együttes hatásának vizsgálatára is, s azt az általános vélelmet alakítottuk ki, hogy mindama próbáknál, amelyek vas(III)-ionokat is tartalmaztak, mindenkor túlfogyást tapasztaltunk. Ugyanakkor azt is megállapítottuk, hogy a vas(III)-ionok által kiváltott túlfogyást a jelenlevő más ionok nem növelik, tehát akceptor hatás nem jelentkezik. Mérési eredményeink alapján megjegyezni kívánjuk, hogy a káliumjódátos indikációnál a vas(III)-ionok zavaró hatását mindenkor figyelembe kell vennünk, s kiküszöbölésére legjobb, ha az előbbieken megadott álcázószert alkalmazzuk, így a túlfogyás elkerülhető.

Eredményeink azt mutatják, hogy a káliumjódátos indikáció alkalmazásával, gyümölcs-pálinkák cianidtartalmának merkurimetriás meghatározása közvetlen úton is elvégezhető. Itt jegyezzük meg, hogy az alkalmazott vegyszereknek mindenkor haloid-ionoktól menteseknek kell lenniük, mert ellenkező esetben ezek is fogyasztanak mérőoldatot. A káliumjódátos indikáció nagy előnye, hogy – s ez az adott esetben nem elhanyagolható szempont – réz(II)-ionok jelenlétében is jól alkalmazható.

Eredményeink közlésével az volt a célunk, hogy felhívjuk a figyelmet a merkurimetriának e területen is kiváló alkalmazhatóságára, a káliumjódátos indikációnak az élelmiszerkémiai analitikában való hasznosítására.

E helyen is köszönetünket fejezzük ki dr. Sarudi Imre igazgatónak, aki értékes tanácsaival dolgozatunk megjelenését elősegítette.

I R O D A L O M

- [1] Sarudi I.: Tejgazdaság 7, 171, 1949.
- [2] Bátyai J.: ÉVIKE 6, 340, 1960.
- [3] Bátyai J. és Sarudi I.: ÉVIKE 12, 14, 1966.
- [4] Bátyai, J. and Sarudi, I.: Abstracts of papers. 2nd. Int. Congr. of Food Sci. and Technol. Warszawa – Poland, 1966, 393. p.
- [5] Bátyai J. és Miklya J.: ÉVIKE 13, 304, 1967.

- [6] Szabványgyűjtemények 6. Élelmiszeripari termékek szabványos vizsgálati módszerei. Bp., 1954. Tervgazdasági Könyvkiadó. 271. p.
- [7] Sullivan, J. T.: Assoc. off Agricult. Chemists 22, 781, 1939.
- [8] Nicholson, R.: Analyst 66, 189, 1941.
- [9] Fisher, F. B. és Brown, J. S.: Analyt. Chem. 24, 1440, 1952.
- [10] Asmus, E. és Garschagen, H.: Z. analyt. Chem. 738, 414, 1953.
- [11] Pulls, G.: Z. analyt. Chem. 190, 402, 1962.
- [12] Murty, G., V., L., N. és Visvanathan, T., S.: Analyt. chim. Acta 25, 293, 1961.
- [13] Bányai, É., Szabadvary, F. és Erdey L.: Talanta 10, 499, 1963.
- [14] Ganchev, N. és Koer, K.: Microchem. Acta 1964, 92.
- [15] Miller, G., W., Long, L., E., George, G., M. és Sikes, W., L.: Analyt. Chemistry 36, 980, 1964.
- [16] Aldridge, W., N.: Analyst 69, 262, 1944.
- [17] Higson, H., G. és Bark, L., S.: Analyst 89, 338, 1964.
- [18] Gregorowicz, Z. és Buhl, F.: Z. analyt. Chem. 187, 1, 1962.
- [19] Jedlička, V. és Pašek, A.: Českoslov. Farmac. 8, 138, 1959. ref.: Z. analyt. Chem. 172, 442, 1960.
- [20] Uhlig, E. és Berndt, H.: Z. analyt. Chem. 203, 241, 1964.
- [21] Erdey L. és Bányai É.: MTA VII. Oszt. Közl. 3, 525, 1953.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИАНИДА В ФРУКТОВЫХ ВОДКАХ

Е. Батяи и Л. Новэ

Авторы предлагают непосредственное меркуриметрическое определение содержания всех цианидов в фруктовых водках. При этом методе авторы применяют индикацию иодноватокислого калия. Опалесцирование (помутнение) образующееся при разжижении водки — которое впрочем мешает наблюдению конечной точки — прекращается дозировкой ацетона. Для устранения мешающего действия случайно присутствующих ионов окиси железа (3) с хорошим результатом применяли маскировочное вещество пирофосфат натрия. Присутствие ионов прочих тяжелых металлов не мешает иодноватокислой индукции.

UNMITTELBARE MERKURIMETRISCHE BESTIMMUNG DES CYANIDGEHALTES VON OBSTBRANNTWEIN

J. Bányai und L. Nové

Die Verfasser empfehlen die unmittelbare merkurimetrische Bestimmung des Gesamtcyanidgehaltes von Obstbranntwein. Im Laufe ihres Verfahrens wenden sie die Indikation mit Kaliumjodat an. Die bei der Verdünnung der Branntweine entstehende Opaleszenz — welche sonst die genaue Beobachtung des Endpunktes verhindern würde — kann durch Zugabe von Aceton behoben werden. Zur Ausschaltung der störenden Wirkung der eventuell anwesenden Eisen (III)-Ionen wurde Natriumpyrophosphat als Maskierungsmittel erfolgreich verwendet. Die Indikation vermittels Jodat wird durch Anwesenheit anderer Schwermetallionen nicht gestört.

DIRECT MERCURIMETRIC DETERMINATION OF THE CYANIDE CONTENTS OF FRUIT BRANDIES

J. Bányai and L. Nové

A direct mercurimetric method is suggested by the authors for the determination of the total cyanide contents of fruit brandies. In the course of the determination, indication by potassium iodide is applied. The opalescence formed on the dilution of brandies which otherwise interferes with the accurate observation

of the end point of titration, can be inhibited by addition of acetone. In order to prevent the interfering effect of iron(III) ions which may be eventually present, sodium pyrophosphate was successfully used as masking agent. The presence of other heavy metal ions did not interfere with the indication by iodate.

DOSAGE DIRECT PAR MERCURIMÉTRIE DE LA TENEUR EN CYANU- J. RES DES EAUX-DE-VIE DE FRUITS

Bily ai et I. Nové

Les auteurs préconisent le dosage direct par mercurimétrie de la teneur totale en cyanures des eaux-de-vie de fruits. Au cours de leur procédé ils emploient l'indication à l'iodate de potassium. L'opalescence occurring à la dilution, ce qui trouble l'observation précise du point final, est liminable par addition d'écétone. Pour éliminer l'effet des ions de fer (III)éventuellement présents ils ont employé avec bon résultat du pyrophosphate de sodium. La présence des ions des autres métaux lourds ne trouble pas l'indication l'iodate.