

Benzoésav és szorbinsav egymás melletti meghatározása UV-fotometriás módszerrel

Kreutz Attiláné és Tóthné Aranyos Irén

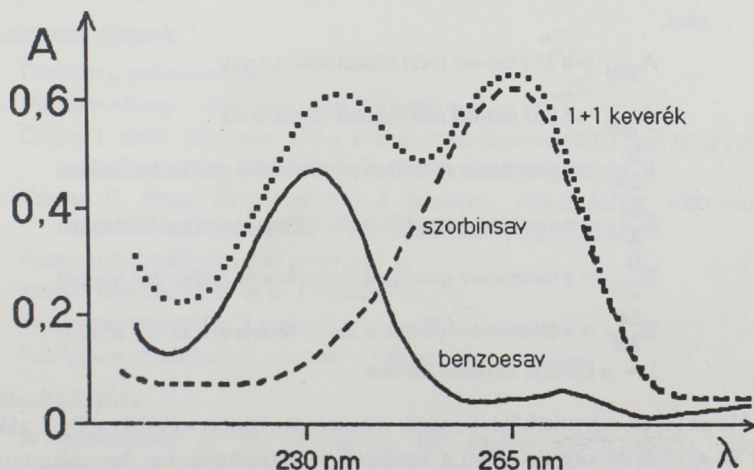
Hajdú-Bihar megyei Állategészségügyi és Élelmiszer Ellenőrző Állomás,
Debrecen

Érkezett: 1990. november 29.

A benzoésav és szorbinsav meghatározása egymás mellett nem újkeletű probléma. Azt, hogy laboratóriumunkban foglalkoztunk ennek megoldásával, gyakorlati igény váltotta ki. Az 1987. január 1-én hatályba lépett adalékanyag-szabvány [1] megengedi a benzoésav és szorbinsav együttes alkalmazását élelmiszerekben. A termék csomagolásán az előállító nem köteles feltüntetni csak a benzoésav használatát. Az ellenőrző laboratóriumok szakemberei jelenleg nem rendelkeznek egyszerűen végrehajtható szabványosított módszerrel e két tartósítószer egymás melletti meghatározására. Munkánk célja arra irányult, hogy a jelenlegi átlagos laboratóriumi feltételek mellett elvégezhető módszert dolgozzunk ki e két tartósítószer egy előkészítési folyamatban történő meghatározására.

Anyagok és módszerek

Az UV-fotometria az irodalomban ismert eljárás az egyes tartósítószerek meghatározására külön-külön [2]. A jellegzetes UV-abszorbancia maximumok (1. ábra) a benzoésav esetén 230 nm-nél és a szorbinsav esetében 265 nm-nél találhatók.



1. ábra: Benzoésav és szorbinsav, valamint 1+1 arányú keverékük UV-spektruma

Amint látható a sávok kismértékben átfedik egymást, ezért nem számolhatunk a Lambert-Beer törvény alapján levezetett egyszerű koncentráció-abszorbancia összefüggéssel. Ilyen keverék-spektrumok kiértékelése nem okoz problémát olyan fotométerekkel felszerelt laboratóriumokban, amelyekkel a spektrumok első, illetve második deriváltját lehet képezni [3,4]. Irodalmi adatok szerint azonban matematikai módszerekkel is jól használható közelítő eredményt érhetünk el [5]. Ennek az un. iterációs számítási módszernek az egyenletei benzooesav és szorbinsav elegyre alkalmazva az alábbiak szerint fogalmazhatók meg:

$$A_{230} = E_{230}^B \cdot C_B \cdot l + E_{230}^{Sz} \cdot C_{Sz} \cdot l \quad (1)$$

$$A_{265} = E_{265}^{Sz} \cdot C_{Sz} \cdot l + E_{265}^B \cdot C_B \cdot l \quad (2)$$

$$C_B = \frac{A_{230}}{E_{230}^B} - \frac{E_{230}^{Sz}}{E_{230}^B} \cdot C_{Sz} \quad (3) \quad C_{Sz} = \frac{A_{265}}{E_{265}^{Sz}} - \frac{E_{265}^B}{E_{265}^{Sz}} \cdot C_B \quad (4)$$

$$C_B = \frac{A_{230}}{E_{230}^B} \quad (5) \quad C_{Sz} = \frac{A_{265}}{E_{265}^{Sz}} \quad (6)$$

ahol:

A_{230} = a 230 nm-nél mért abszorbancia érték

A_{265} = a 265 nm-nél mért abszorbancia érték

E_{230}^B = a benzooesav specifikus abszorbancia értéke 230 nm-nél

E_{230}^{Sz} = a szorbinsav specifikus abszorbancia értéke 230 nm-nél

E_{265}^B = a benzooesav specifikus abszorbancia értéke 265 nm-nél

E_{265}^{Sz} = a szorbinsav specifikus abszorbancia értéke 265 nm-nél

l = a kűvetta élhossza cm-ben

Ha az (1) sz. egyenletből kifejezzük a benzooesav koncentrációját a C_B -t, akkor a (3) sz. egyenletet kapjuk. Mivel a méréshez a hullámhosszokat úgy választottuk meg, hogy az E_{230}^B - azaz a benzooesav specifikus abszorbanciája - a rá jellemző

maximumnál nagy és az E_{230}^{Sz} - azaz a szorbinsav specifikus abszorbanciája - ugyanitt kicsi legyen, akkor a (3) sz. egyenlet második tagja első közelítésben elhanyagolható, és a benzoésav koncentrációt (C_B) első közelítésben az (5) sz. egyenlettel kiszámíthatjuk.

Hasonló egyenlet írható fel a szorbinsav koncentrációjára is, amennyiben a (2) sz. egyenletből a C_{Sz} -t kifejezzük. Ha a szorbinsav koncentrációra első közelítésben kapott értéket behelyettesítjük a (3) sz. egyenletbe és ismét kiszámoljuk a benzoésav koncentrációját, akkor most már pontosabb értéket kapunk. A pontosított benzoésav koncentráció értéket (C_B -t) behelyettesítve a (4) sz. egyenletbe ismételten kiszámíthatjuk a C_{Sz} -értékeket. Ez a második közelítés a szorbinsav koncentrációra is megadja a pontos értéket.

A fentiekben ismertetett eljárás alkalmazhatóságára modellkísérleteket végeztünk. Különböző benzoésav:szorbinsav arány mellett vizsgáltuk a keverék-spektrumok lefutását, illetve mértük a két kiválasztott hullámhossznál - 230 nm-nél és 265 nm-nél - az abszorbancia értékeket.

A mintaoldatok előkészítését az UV-fotometriáláshoz a benzoésav szabvány 2. pontja szerint végeztük el [6].

Készülékek, eszközök:

Spektrofotométer, Zeiss UV-VIS
Kvarcküvetta, 1 cm-es
Választótölcsér, 250 cm³-es
Pipetták
Mérőlombikok

Vegyszerek, oldatok:

Dietiléter, peroxidmentes
Nátrium-hidrogén-karbonát oldat 0,5 g/100 cm³-es
Carrez I. oldat, készítése: 150 g kálium-[hexaciano-ferrát(II)]-ot 1000 cm³-es mérőlombikban feloldunk és desztillált vízzel jelig töltjük.
Carrez II. oldat, készítése: 300 g kristályos cink-szulfátot 1000 cm³-es mérőlombikba feloldunk és desztillált vízzel jelig töltjük.
Nátrium-hidroxid oldat, 10 g/100 cm³-es
Kénsav oldatok, 25 %-os és 1 mol/dm³-es
Benzoésav törzsoldat: 1 mg/cm³-es desztillált vizes oldat
Szorbinsav törzsoldat: 0,5 mg/cm³-es desztillált vizes oldat

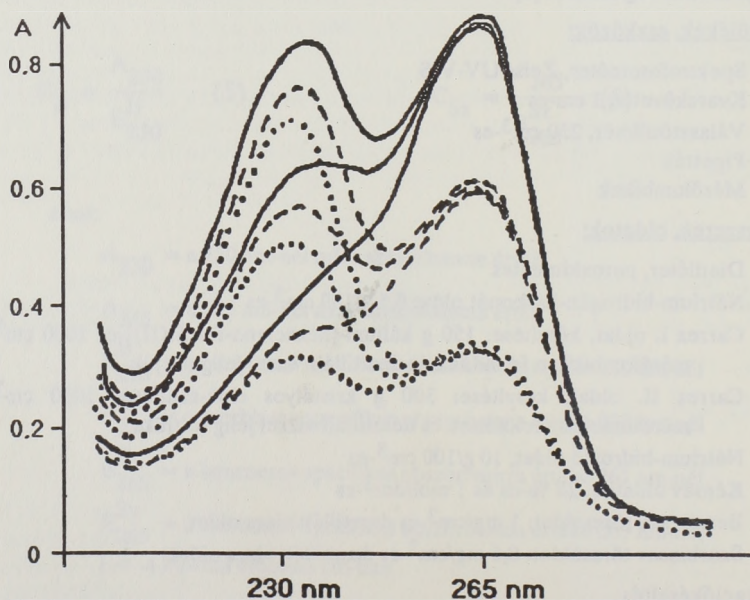
Mintaelőkészítés:

A törzsoldatok 5, 10, 15 cm³-ét 100 cm³-es mérőlombikba mérjük, hozzáöntöttünk kb. 50 cm³ desztillált vizet. Nátrium-hidroxid oldattal gyengén meglugosítottuk, hozzáadtunk 2 cm³ Carrez I. oldatot, majd 2 cm³ Carrez II. oldatot

és jól összekevertük. Desztillált vízzel jelig töltöttük a lombikokat, homogenizáltuk, majd 30 perc állás után megszűrtük. A szűrlet 50 cm^3 -ét 2 cm^3 25 %-os kénsavoldattal megsavanyítottuk, majd kétszer 40 cm^3 dietiléterrel kiextraháltuk a tartósítószereket. Az egyesített éteres fázisokat háromszor 25 cm^3 nátrium-hidrogén-karbonátoldattal kiráztuk és a vizes fázist egy 100 cm^3 -es mérőlombikban gyűjtöttük, majd jelig töltöttük desztillált vízzel. Homogenizálás után $5\text{-}5 \text{ cm}^3$ -t egy 50 cm^3 -es mérőlombikba pipettáztunk, 5 cm^3 1 mol/dm^3 -es kénsavoldattal megsavanyítottuk, majd desztillált vízzel jelig törtöttük. Az így kapott oldatokat fotometráltuk.

Fotometrállás

A fentiekben ismertetett módon előkészített oldatokat fotometráltuk és leolvastuk az abszorbancia értékeket 230 nm -nél és 265 nm -nél összehasonlítva oldattal szemben. Összehasonlító oldatként: 5 cm^3 nátrium-hidrogén-karbonát oldatot egy 50 cm^3 -es mérőlombikba pipettáztunk, hozzáadtunk 5 cm^3 1 mol/dm^3 -es kénsav oldatot és desztillált vízzel jelig törtöttük. Az UV-spektrumok a 2. ábrán láthatók.



2. ábra: Különböző arányú és koncentrációjú benzoésav- és szorbinsav-keverékek spektrumai: — Benzoésav: 0,25; 0,5; 0,75 + Szorbinsav: 0,375 $\text{mg}/100 \text{ cm}^3$
 - - - - - Benzoésav: 0,25; 0,5; 0,75 + Szorbinsav: 0,250 $\text{mg}/100 \text{ cm}^3$
 ······ Benzoésav: 0,25; 0,5; 0,75 + Szorbinsav: 0,125 $\text{mg}/100 \text{ cm}^3$

Mérési eredmények, értékelés

A mért abszorbancia értékekből az előzőekben ismertetett iterációs módszerrel kiszámítottuk az egyes benzooesav-szorbinsav keverékek összetételét. A számításhoz szükséges specifikus abszorbancia értékekre a következő értékeket találtuk:

$$E_{230}^B = 890 \qquad E_{265}^B = 200$$

$$E_{230}^{Sz} = 2288 \qquad E_{265}^{Sz} = 36$$

A kapott adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat adataiból kitűnik, hogy a vizsgált keverékarányok esetén a visszanyerési százalékok megfelelőek, kivéve a benzooesav : szorbinsav = 3 : 1 arányt.

1. táblázat:

Iterációs számítással végzett modell-kísérletek eredményei

Bemért mennyiségek		Visszanyert mennyiségek			
Benzooesav	Szorbinsav	Benzooesav		Szorbinsav	
mg/100 cm ³	mg/100 cm ³	mg/100 cm ³	%	mg/100 cm ³	%
0,25	0,125	0,245	101,6	0,124	99,2
0,50	0,125	0,480	96,0	0,118	94,4
0,75	0,125	0,710	94,7	0,122	97,6
0,25	0,25	0,258	103,2	0,262	104,8
0,50	0,25	0,524	104,8	0,253	101,2
0,75	0,25	0,720	96,0	0,240	96,0
0,25	0,375	0,220	88,0	0,368	98,1
0,50	0,375	0,460	92,0	0,360	96,0
0,75	0,375	0,700	93,3	0,360	96,0

A módszert szórása a benzooesav : szorbinsav = 2 : 1 arányú keveréke esetén (5 párhuzamos mérésből számolva):

benzooesavra: $s = \pm 0,02 \text{ mg/100 cm}^3$ (0,5 mg/100 cm³ koncentrációban) és
 szorbinsavra: $s = \pm 0,006 \text{ mg/100 cm}^3$ (0,25 mg/100 cm³ koncentrációban).

A módszer pontossága ilyen arány esetén megfelel a jelenleg alkalmazott UV-fotometriás mérések átlagos pontosságának.

A módszert alkalmasnak tartjuk a benzoésav és szorbinsav egymás melletti meghatározására olyan laboratóriumok számára, amelyek nem rendelkeznek korszerű műszerekkel, például nagy hatékonyságú folyadékkromatográfval vagy speciális fotométerrel.

IRODALOM

- [1.] MSZ 14476-86 Élelmiszer-adalékanyagok és -technológiai segédanyagok
- [2.] Schweizerisches Lebensmittelbuch III/44. Fünfte Auflage, Bern 1969
- [3.] Lopez, J., Simal, J.: Determination of sorbic and benzoic acids by second derivative UV-spectroscopy, *An. Bromatol.* **34** (1982) 113-121.
- [4.] Almela, L., Lopez-Roca, J.M.: Simultaneous determination of sorbic and benzoic acids by diferencial ultraviolet spectrophotometry. Application to fruit juices, *Sci. Aliments*, **4** (1984) 37-44.
- [5.] Kissné dr. Erőss K.: Az infravörös spektroszkópia analitikai alkalmazása, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1974.
- [6.] MSZ 3636-86: Tartósított élelmiszerek benzoésav tartalmának meghatározása

Benzoésav és szorbinsav egymás melletti meghatározása UV-fotometriás módszerrel

Kreutz Attiláné és Tóthné Aranyos Irén

Szerzők módszert dolgoztak ki benzoésav és szorbinsav egymás melletti meghatározására UV-fotometriás mérésel. A minták tartósítószer-tartalmát éteres, majd vizes nátrium-hidrogénkarbonátos kivonás és visszasavanyítás után 230 nm és 265 nm hullámhossznál fotometrálták. A benzoésav, illetve szorbinsav mennyiségét iterációs számítási módszerrel határozták meg. A módszer alkalmas a tartósítószeres gyors közelítő meghatározására olyan laboratóriumokban is, ahol nem rendelkeznek korszerű műszerekkel.

Simultaneous Determination of Benzoic and Sorbic Acid by UV Photometric Method

Kreutz, A. and Tóth-Aranyos, I.

A method was developed by the authors for the simultaneous determination of benzoic and sorbic acid by UV photometric measurement. The preservative content of samples was extracted first with diethyl ether, followed by aqueous sodium hydrogen carbonate solution. After reacidification, the preservative content was measured by photometry at 230 and 265 nm wavelengths. The amount of benzoic and sorbic acids was calculated by iterative method. The procedure is useful for the proximate determination of preservatives in laboratories, that are not equipped with modern instruments.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОВМЕСТНО СОДЕРЖАЩИХСЯ БЕНЗОЙНОЙ И СОРБИНОВОЙ КИСЛОТ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

А. Креуц и И. Тотнэ Аранёш

Авторы разработали фотометрический метод определения совместно содержащихся бензойной и сорбиной кислот в ультрафиолетовой области спектра. Определение содержания консервантов в пробах проводилось путем экстракции проб эфиром и водным раствором гидрокарбоната натрия, затем после подкисления экстракта проводилось фотометрическое измерение при длине волн λ 230 нм и 265 нм. Количества бензойной и сорбиновой кислот определялись методом итерационного расчета. Метод является пригодным также для быстрого приблизительного определения консервантов в таких лабораториях, которые не оснащены современными большими измерительными приборами.

Bestimmung von Benzoesäure und Sorbinsäure nebeneinander mit einer UV photometrischer Methode

Kreutz, A. und Tóthné Aranyos I.

Verfasser haben eine UV photometrische Methode zur Bestimmung von Benzoesäure und Sorbinsäure nebeneinander ausgearbeitet. Der Konservierungsmittelgehalt der Proben wurde nach Extraktion mit Äther und wässrigem Natriumbicarbonat sowie nach Zurücksäuerung bei einer Wellenlänge von 230 nm und 265 nm photometrisch gemessen. Die Menge von Benzoe- und Sorbinsäure wurde mit einem Iterationsberechnungsverfahren bestimmt. Die Methode ist geeignet, den Gehalt dieser Konservierungsmittel annähernd exakt und schnell auch in solchen Laboratorien zu bestimmen, wo man nicht über moderne Instrumente verfügt.