

Piroszénavdietetilésztér spektrofotometriás meghatározása

TÖRÖK GÁBOR, NAGY GYULA, ÉS E. BÁLINT KLÁRA

Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1961. szeptember 6

Az elmúlt két évben több közlemény jelent meg egy új vegyi tartósítósanyag a piroszénavdietetilésztér alkalmazási lehetőségeiről a bor- és gyümölcsle iparban (1), (2), (3). Intézetünkben kísérleteket folytattunk piroszénavdietetilésztér alkalmazására közvetlenül, és hő, illetve hidegkezeléssel való kombinációban gyümölcslevek tartósítására (4). Az eredmények azt mutatják, hogy a piroszénavdietetilésztér ideális vegyi tartósítóanyag lehet, mert csíraölő hatással rendelkezik, ugyanakkor az élelmiszerben jelenlévő víz hatására etilalkoholra és széndioxidra bomlik. Ez a két bomlástermék maga is természetes élelmiszerkomponens, tehát kis mennyiségben való jelenlétük az élelmiszerekben nem kifogásolható. A piroszénavdietetilésztér alkalmazásának körülményeit nagy részben a hidrolízisfolyamat határozza meg, ezért a hidrolízis törvényszerűségeit bővebben tanulmányoztuk és a vizsgálatok eredményeit az alábbiakban ismertetjük.

1. A piroszénavdietetilésztér koncentrációjának meghatározása

Piroszénavdietetilésztér kimutatására, illetve a piroszénavdietetilésztér koncentráció mérésére eddig az alábbi módszereket írták le:

Hennig (5) a piroszénavdietetilésztér nyomok kimutatására 4-aminoazobenzolt használt. Felsőálló kromatográfiás módszerrel választotta szét a piroszénavdietetilésztér és a 4-aminoazobenzol reakciójában képződött sárga színű 4-aminoazobenzolkarbaminsavdietetilésztér, és a változatlanul maradt reagenst. *Kovalenko* (6) a piroszénavdietetilésztér koncentráció mérését indirekt úton, a bomlásnál keletkezett széndioxid mennyiségének volumetrikus meghatározásával oldotta meg. *Mayer és Lüthi* (3) ugyancsak a hidrolízisnél keletkezett széndioxid mennyiségét mérték Warburg-féle manométerben. *Martienssen* (7) mikróbagátláson alapuló módszert ismertetett piroszénavdietetilésztér koncentráció meghatározására.

Egyes élelmiszerkomponensek (karbonsavak, oxisavak, aminok, szénhidrátok stb.) jelenléte a piroszénavdietetilésztér bomlási sebességét befolyásolja. A közeg összetételéből eredő fajlagosságok kiküszöbölése végett a piroszénavdietetilésztér hidrolízisének törvényszerűségeit desztillált vízben tanulmányoztuk és módszereinket is ennek megfelelően választottuk meg.

Vizsgálataink elvégzéséhez olyan analitikai eljárásra volt szükség, amely lehetővé teszi az aktuális piroszénavdietetilésztérkoncentráció gyors és pontos meghatározását vizes oldatban. Kolorimetriás és törésmutató mérésen alapuló módszerek vizsgálása után, a piroszénavdietetilésztér direkt abszorpcióján alapuló spektrofotométeres eljárás kidolgozása mellett döntöttünk. 0,1, 0,2, 0,3% piroszénavdietetilésztér tartalmazó desztillált vizes oldatnak az ultraibolya tartományban 20–50 Angströmönként felvett elnyelési színepe azt mutatta, hogy a piroszénavdietetilésztér extinkció maximuma 1900 Å-nél mérhető desztillált vízzel mint kontrollal szemben. A 0–0,3% koncentráció tartományban (a gátlási kísérleteknél alkalmazott koncentrációtartomány) mért extinkcióértékek a piroszénavdietetilésztér-koncentrációval lineáris összefüggést mutattak.

Piroszénsavdietilészter 20%-os etilalkoholos oldatából 5—5 párhuzamos próbában desztillált vízbe rendre bemértünk 0,05, 0,1, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30% hatóanyagtartalomnak megfelelő piroszénsavdietilésztert. 20 mm-es kvarc küvetában 1900 Å-ön 0,2 mm résnylás mellett mértük a piroszénsavdietilészter oldat extinkcióját desztillált vízzel mint kontrollal szemben. Méréseinket Unicam Sp 500 spektrofotométerben végeztük. A kapott mérési eredményekből statisztikai matematikai módszerekkel meghatároztuk az extinkció (y) és a piroszénsavdietilészter-koncentráció (x) közötti összefüggést, melyet a következő egyenlet fejez ki:

$$y = -0,01357 + 4,6814 x$$

Megállapítottuk, hogy az etilalkohol jelenléte a mérési eredményt nem befolyásolja. A hidrolízisnél felszabaduló széndioxid jelenléte $< + 5\%$ relatív hibát okoz. Ismert széndioxid tartalmú desztillált vizes mintasorozat segítségével a széndioxid okozta eltérés korrekciós görbéje meghatározható. A CO_2 okozta hiba korrekciója után a módszer relatív hibája $< + 1,2\%$. Ezt a módszereinket alkalmaztuk a bomlási sebesség mérésénél az aktuális piroszénsavdietilészter-koncentráció meghatározására.

1.1. A koncentrációmérés kivitele

1.1.1. Szükséges felszerelés:

UV Spektrofotométer
20 mm-es kvarc küvetta sorozat
20 ml-es csiszolt dugós kémcső
csiszolt dugós bemérő edény
20 ml-es beosztott hitelesített pipetta

1.1.2. Szükséges vegyszerek:

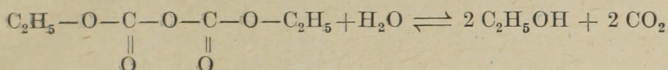
kétszer desztillált víz
etilalkohol MSz. 1632—57
piroszénsavdietilészter (Ue 5908 kísérleti preparátum Bayer)

1.1.3. Eljárás:

Analitikai mérlegén csiszolt dugós bemérő edényben lemérjük a szükséges piroszénsavdietilészter mennyiséget. Ugyancsak analitikai mérlegén hozzámérünk négyzeres mennyiségű etilalkoholt. A bemérő edény tartalmát jól összezázzuk. 20 ml-es beosztott pipetta segítségével a hígításhoz szükséges vízmennyiséget lemérjük és a bemérőedény tartalmához hozzáadva 2 percig rázzuk. Egyidejűleg egy 20 ml-es csiszolt dugós kémcsőben elkészítjük a méréshez szükséges összehasonlító oldatot. Kétszer desztillált vízbe az eredeti minta etilalkohol tartalmának megfelelő etilalkohol mennyiséget lemérjük analitikai mérlegén és a 20 ml-es csiszolt dugós kémcsőben az elegyet rázással homogenizáljuk. Ezután a mérendő mintát és az összehasonlító oldatot egy-egy 20 mm-es kvarc küvetába töltjük. A piroszénsavdietilészter tartalmazó minta extinkcióját a vizes hígítás elkészítésétől számított 5. perc végén mérjük le 20 C°-on, 1900 Å-ön 0,2 mm-es résnylás mellett az etilalkoholt tartalmazó összehasonlító oldattal szemben. A mérés eredményét tekintjük a hatóanyagtartalomnak megfelelő extinkcióértéknek. Az extinkciómérés gyors kivitele lehetővé teszi, hogy a hidrolízisnél az aktuális piroszénsavdietilészter-koncentráció mérését igen rövid időközökben lehessen elvégezni.

2. A piroszénsavdiétilészter hidrolízise

A piroszénsavdiétilészter hidrolízise a következő séma szerint megy végbe:



A bomlástermékeket tekintve kétfázisú rendszerrel kell számolni. *Martienssen* (7) vizsgálatai szerint a Le Chatelier féle principium azonban csak 3,5 ATT felett alkalmazható a folyamatra. Ennél kisebb nyomáson a bomlási sebesség értéke nem változik a nyomás függvényében. Nagyobb nyomáson a reakció a piroszénsavdiétilészter keletkezésének irányában játszódik le. Így *Parfentjev* és *Kovalenko* vizsgálatai (8) szerint a pezsgőnél (10–12 ATT) kimutatható piroszénsavdiétilészter keletkezése.

2.1. A piroszénsavdiétilészter-hidrolízis reakciórendjének meghatározása

A reakciórend meghatározásához két kritériumot vizsgáltunk meg. Megállapítottuk, hogy a bomlási sebesség $\left(\frac{\Delta C}{\Delta t}\right)$ és a piroszénsavdiétilészter-koncentráció (\bar{C}) Δt intervallumban mért átlagértéke között egyenes arányosság áll fenn. Ugyancsak egyenes arányosság van a hatóanyagkoncentráció logaritmus (log C) és a bomlási idő (t) között.

A 20 C°-on kapott mérési eredményeinket az 1. táblázatban foglaltuk össze. Ugyancsak feltüntettük a bomlási sebességi állandó (K) értékeit is.

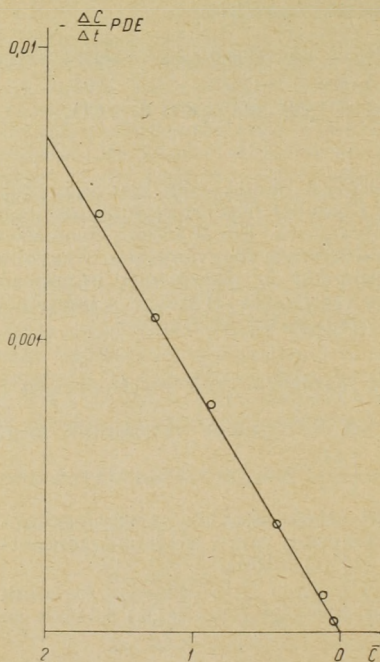
1. táblázat

| tsec | C millimol/100 ml | log C | $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ | \bar{C} | K.10 ⁴ sec ⁻¹ |
|------|-------------------------|--------|-----------------------------|-----------|-------------------------------------|
| 0 | 1,852 | 0,2676 | — | — | — |
| 300 | 1,424 | 0,1535 | 0,001427 | 1,638 | 8,71 |
| 600 | 1,103 | 0,0426 | 0,001070 | 1,263 | 8,47 |
| 1200 | 0,647 | 1,8109 | 0,000760 | 0,875 | 8,69 |
| 2400 | 0,220 | 1,3424 | 0,000356 | 0,434 | 8,20 |
| 3600 | 0,072 | 2,8573 | 0,000123 | 0,146 | 8,42 |
| 4800 | 0,024 | 2,3802 | 0,000040 | 0,048 | 8,33 |

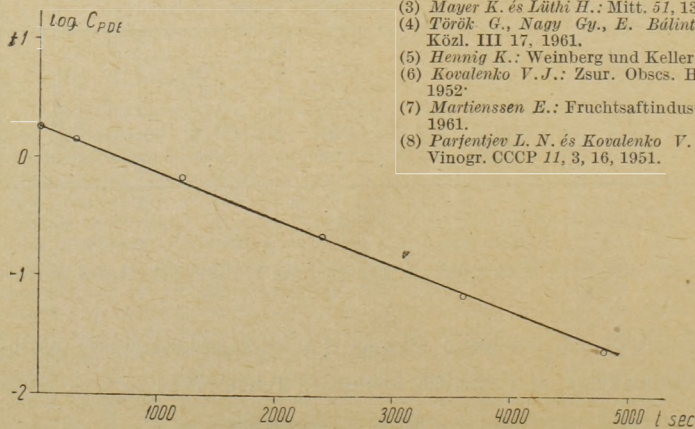
$$\bar{K} = 8,47$$

$A \frac{\Delta C}{\Delta t}$ és \bar{C} valamint log C és t összefüggéseket az 1. illetve 2. ábrán mutatjuk be.

A megvizsgált két kritérium alapján a piroszénsavdiétilészter hidrolízise az első reakciórendbe tartozó folyamat. Tehát érvényes a $-\frac{\Delta C}{\Delta t} = K \cdot \bar{C}$, valamint a $\log C = -\frac{K}{2,303} \cdot t - \frac{\text{konstans}}{2,303}$ összefüggés.



1. ábra



2. ábra

2.2. A bomlási sebesség és a hőmérséklet összefüggése

Vizsgáltuk a hidrolízis sebességi állandójának (K) értékváltozását a hőmérséklet függvényében. 0,3% pirozénsavdiétilesztter tartalmazó vizes oldatban 3, 20, 40, 60, 80, 100 C°-on 5–5 párhuzamos próbában mértük a hatóanyag bomlási sebességét. A minták hőkezelését ultratermosztátos vízfürdőben végeztük és extinkciómérés előtt az anyagot hirtelen +20 C°-ra hűtöttük le, majd jól összeráztuk. A mérési eredményekből kiszámítottuk K értékét a vizsgált hőmérsékleteken. A 3. ábrán ábrázoltuk $\log K$ értékeit a hőmérséklet (T) függvényében.

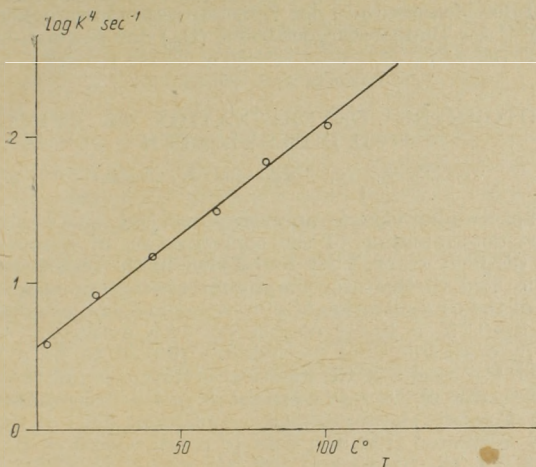
A mérési eredményekből kiszámítottuk a pirozénsavdiétilesztter bomlási sebességének hőmérsékleti koefficiensét $\left(\frac{K_T + 10}{K_T}\right)$ melynek közepes értéke

$$Q_{10} = 1,442$$

tehát 10 C°-onként a bomlási sebesség 1,442-szeresére növekszik.

IRODALOM

- (1) Hennig K.: D. L. R. 297, 1959.
- (2) Kielhöfer E.: Deutsche Wein-Zeitung 96, 35, 820, 1960
- (3) Mayer K. és Lüthi H.: Mitt. 51, 132, 1960.
- (4) Török G., Nagy Gy., E. Bálint K.: KÉKI Köz. III 17, 1961.
- (5) Hennig K.: Weinberg und Keller 7, 351, 1960.
- (6) Kovalenko V. J.: Zsur. Obscs. Him. 22, 1546, 1952.
- (7) Martienssen E.: Fruchtsaftindustrie 5/6, 201, 1961.
- (8) Parjantjev L. N. és Kovalenko V. J.: Vinodi. Vinogr. CCCP 11, 3, 16, 1951.



3. ábra

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭТИЛЭФИРА ПИРОУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Г. Терек, Дь. Надь и К. Балинт

Авторы разработали непосредственный аналитический метод спектрофотометрии для определения концентрации диэтилэфира пироугольной кислоты в дистиллированной воде. Установили, что в спектре поглощения света диэтилэфира пироугольной кислоты имеется максимум при 1900 Å. В интервале 0—0,3% концентрация диэтилэфира пироугольной кислоты зависит линейно от значений поглощения. Установили, что гидролиз диэтилэфира пироугольной кислоты является реакцией первой степени. Из результатов кинетических исследований распада вычисляли значение коэффициента скорости распада К. Из результатов скорости распада при 3, 20, 40, 60, 80, 100° С температурах вычисляли значение температурного коэффициента скорости распада (Q 10).

SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON PYROKOHLEN- SÄUREDÄETHYLESTER

G. Török, G. Nagy und K. Bálint

Die Verfasser arbeiteten ein direktes spektrophotometrisches analytisches Verfahren zur Bestimmung der Pyrokohlensäurediäthylesterkonzentration in destilliertem Wasser aus. Sie stellten fest, dass im Absorptionsspektrum des Pyrokohlensäurediäthylesters bei 1900 Å° eine maximale Absorption auftritt. Die Pyrokohlensäurediäthylesterkonzentrationswerte im Bereich von 0—0,3% weisen einen linearen Zusammenhang mit den Extinktionswerten auf. Es wurde festgestellt, dass die Hydrolyse des Pyrokohlensäurediäthylesters eine Reaktion erster Ordnung ist. Aus den Resultaten der kinetischen Untersuchung des Zersetzungs Vorganges

würde der Wert der Zersetzungsgeschwindigkeitskonstante K berechnet, und auf Grund der Messresultate der Zersetzungsgeschwindigkeit bei 3, 20, 40, 60, 80, 100° C der Temperaturkoeffizient (Q_{10}) der Zersetzungsgeschwindigkeit.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PYROCARBONIC ACID DIETHYLESTER

G. Török, Gy. Nagy and K. Bálint

A direct spectrophotometric analytical method was evolved by the authors for the determination of the concentration of pyrocarbonic acid diethylester in distilled water. They found that in the absorption spectrum of pyrocarbonic acid diethylester maximum absorption appears at 1900 Å. The values of the concentration of pyrocarbonic acid diethylester showed in the region 0–0,3% a linear correlation with extinction values. The hydrolysis of pyrocarbonic acid diethylester proved to be a reaction of first order. From the results of the kinetical investigation of the decomposition process, the value of the rate constant K of the decomposition process was calculated. Further, the temperature coefficient (Q_{10}) of the decomposition rate was calculated from the data of measurement of the decomposition rate at 3, 20, 40, 60, 80 and 100 °C.

ESTIMATION SPECTROPHOTOMETRIQUE DE L'ESTER DIÉTHYLIQUE DE L'ACIDE PYROCARBONIQUE

G. Török, Gy. Nagy et K. Bálint

Les auteurs ont élaboré une méthode analytique directe spectrophotométrique pour l'estimation de la concentration de l'ester diéthylique de l'acide pyrocarbonique dans de l'eau distillée. Ils ont établi, que dans le spectre d'absorption de l'ester diéthylique de l'acide pyrocarbonique il se présente une absorption maximale à 1900. Å. Les valeurs de concentration de l'ester diéthylique de l'acide pyrocarbonique sont lineaires aux valeurs d'extinction dans le domaine de 0–0,3%. Ils ont établi que l'hydrolyse de l'ester diéthylique est un processus d'ordre de première réaction. Partant des résultats de l'étude cinétique du processus de décomposition ils ont calculé la constante de la vitesse de la décomposition K . Ils ont aussi calculé le coefficient thermique de la vitesse de décomposition en partant des observations faites à 3, 20, 40, 60, 80 et 100 °C.