Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 60 (1969)

Heft: 6

Artikel: Determinazione di alcoli monovalenti inferiori mediante spettrofotometria infrarossa

Autor: Coppini, D. / Albasini, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982500

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um mittels Infrarot-Spektrophotometrie im Wein vorhandene Cyclamate nachzuweisen und mengenmäßig zu bestimmen. Voraus geht Trockenevaporation, Klärung der wässerigen Lösung, Reaktion mit salpetriger Säure und Extraktion der Reaktionsprodukte mit Petroläther.

Die Mengen, die quantitativ bestimmt werden können, bewegen sich zwischen 1,2 und 6,0 mg, entsprechend 150—750 mg pro Liter.

Summary

A method allowing the detection and determination of cyclamates in wine by IR-spectrophotometry has been developed. The preparatory procedure consists of evaporating the sample to dryness, taking the residue up in water, clarifying the aqueous solution, reacting it with nitrous acid and extracting the reaction products with petroleum ether.

Quantities which can be determined run from 1,2 to 6,0 mg, corresponding to concentrations of 150 to 750 mg/liter.

Bibliografia

1. *Coppini D.* e *Albasini A.:* Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., **59**, 239 (1968).
2. *Giordano M. T.* e *Pennati V.:* Riv. Vit. Enol. (Conegliano), **18**, 357 (1965).
3. *Rees D. I:* Analyst, **90**, 568 (1965).
4. *Woidich H., Gnauer H.* e *Galinovsky E.:* Z. Lebensm. Untersuch. Forsch., **139**, 142 (1969).

Determinazione di alcoli monovalenti inferiori mediante spettrofotometria infrarossa *

D. Coppini e *A. Albasini*

Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università di Modena

Come abbiamo già riferito in una precedente nota (1), i sali dell'acido ciclo-esilsulfamico possono venire facilmente determinati, previa reazione con acido nitroso, utilizzando la spettrofotometria infrarossa, alla frequenza di 1650 cm^{-1}.

Nel corso di ricerche aventi lo scopo di applicare la tecnica citata al dosaggio dei ciclamati nel vino, constatammo che, se la reazione veniva effettuata su vini, contenenti o no ciclamati, ma evaporati a un terzo del volume iniziale

* Ricerche eseguite con il contributo del CNR.

anzichè e secco, lo spettro IR dell'estratto petroletereo presentava un picco a circa 1660 cm^{-1}, che avrebbe potuto interferire con quello a 1650 cm^{-1} (2). Come già abbiamo messo in evidenza nella nota citata, la sostanza responsabile dell' assorbimento attorno a 1660 cm^{-1} era volatile e dava tale assorbimento solo dopo aver reagito con l'acido nitroso. Si presentava pertanto di notevole interesse stabilire a quale dei numerosi componenti volatili del vino o a loro prodotti di trasformazione doveva attribuirsi questo picco.

Abbiamo pertanto cominciato con l'indagare sul comportamento dei componenti volatili del vino nei confronti dell'acido nitroso e siamo stati in grado di dimostrare che la sostanza responsabile della banda di assorbimento attorno a 1660 cm^{-1} (esattamente 1659 cm^{-1} in soluzione petroleterea) è l'estere nitroso dello etanolo. Come è infatti noto l'etanolo dà facilmente con l'acido nitroso, come altri alcoli monovalenti inferiori, il nitroso estere il cui spettro IR, allo stato gassoso, presenta una forte banda di assorbimento a 1660 cm^{-1}, dovuta alla vibrazione di valenza del legame —N=O (3).

Per dimostrare la validità della nostra osservazione abbiamo effettuato la reazione con acido nitroso su soluzioni acquose di etanolo allo 0,1 % e, in parallelo, su campioni di vino preventivamente concentrati ad un terzo del volume iniziale e defecati con piombo acetato basico. Gli spettri IR degli estratti petroleterei persentano in tutti i casi una banda, esattamente sovrapponibile, a 1659 cm^{-1}. Raccogliendo inoltre i prodotti volatili della reazione, mediante un flusso di azoto, in una cella a gas (come è noto l'estere nitroso dell'etanolo ha p. e. 17 ° C) è risultata in ogni caso una perfetta sovrapponibilità per tutto il campo spettrale da 2 a 16 μ e corrispondenza con lo spettro riportato in letteratura (3).

Dato che tutti gli esteri nitrosi danno una forte banda di assorbimento nella zona attorno a 1660 cm^{-1}, abbiamo pensato di prendere in esame la possibilità di mettere a punto un metodo di determinazione di alcuni alcoli monovalenti inferiori di interesse alimentare o farmaceutico basandolo appunto sulla reazione di esterificazione con acido nitroso e sulla valutazione quantitativa delle rispettive bande di assorbimento.

La reazione di esterificazione, che secondo *Fischer* e *Schmidt* (4) porta facilmente alla formazione quantitativa di alchilnitriti, è già stata utilizzata da questi AA. e più recentemente da *Wacek* e *Zeisler* (5) per la determinazione di quantità dell'ordine di 15—60 mg di alcuni alcoli, attraverso l'idrolisi acida dei loro esteri nitrosi in presenza di ioduro di potassio e titolazione con sodio tiosolfato dello iodio liberatosi. I metodi elaborati dagli AA. citati richiedono peraltro apparecchiature piuttosto complesse e numerose manipolazioni.

Il metodo da noi messo a punto consiste invece nel far reagire, alla temperatura di 20 ° C, l'acido nitroso su soluzioni idroalcoliche, nell'estrarre con etere di petrolio l'estere nitroso formatosi e nel tracciare lo spettro di assorbimento della soluzione petroleterea nella zona attorno a 1660 cm^{-1}. Abbiamo così potuto ottenere le curve di taratura per quantità di etanolo fino ad un massimo di 35 μl, di 2-propanolo fino a 17,5 μl, di 1-propanole e fenilcarbinolo fino a 10 μl, di 1-butanolo, 2-butanolo, 1-pentanolo e 3-metil-1-butanolo fino a 5 μl (vedi figure 1 e 2).

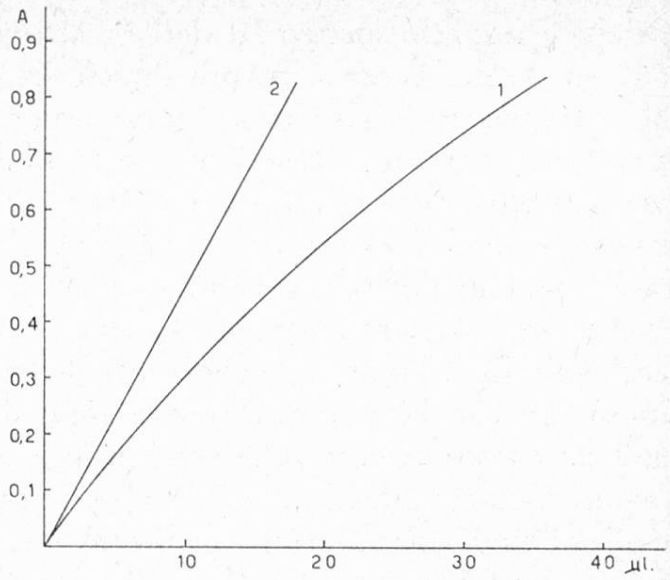

Fig. 1 1) Etanolo; 2) 2-propanolo

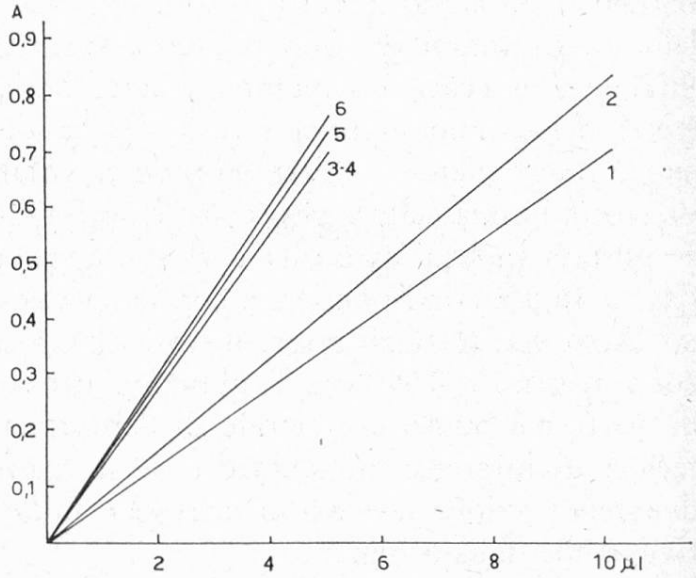

Fig. 2 1) Fenilcarbinolo; 2) 1-propanolo; 3) 1-butanolo; 4) 2-butanolo; 5) 3-metil-1-butanolo; 6) 1-pentanolo

Nelle condizioni di esperienza su esposte non ci è stato possibile ottenere dei risultati ripoducibili per il metanolo probabilmente a causa della forte volatilità del suo estere nitroso (p. e. —12 ° C).

Per la determinazione dell'etanolo, data la volatilità del suo estere nitroso, è necessario eseguire la reazione con particolari cautele, come verrà detto nella parte sperimentale. In tale modo si ottengono dati riproducibili, ma si ha una flessione negativa della curva di taratura. L'errore peraltro non supera il ± 2 %.

Per gli altri alcoli si ottengono curve di taratura che seguono la legge di *Lambert-Beer* per tutto l'intervallo considerato. L'errore massamo è del ± 2,5 %.

Pertanto il metodo da noi elaborato risulta più vantaggioso rispetto ai metodi citati (4, 5) per la determinazione di piccole quantità di singoli alcoli, in quanto

pur presentando praticamente la stessa precisione, rispetto a questi è di applicazione più generale, estremamente più semplice, di rapida esecuzione e abbassa il limite di rilevabilità specie per gli alcoli butilici ed amilici.

Parte sperimentale

1. Reattivi

Acido cloridrico concentrato
Soluzione di sodio nitrito 0,5 M
Etere di petrolio (p. e. 30—50 ° C)
Soluzione di etanolo allo 0,5 % v/v a 20 ° C
Soluzione di 2-propanolo allo 0,2 % v/v a 20 ° C
Soluzioni di 1-propanolo e fenilcarbinolo allo 0,1 % v/v a 20 ° C
Soluzioni di 1-butanolo, 2-butanolo, 1-pentanolo e 3-metil-1-butanolo allo 0,05 % v/v a 20 ° C

2. Apparecchiature

Spettrofotometro Perkin-Elmer Mod 257
Celle per liquidi con finestre in CaF_2, spessore 0,25 mm
Matracci tarati da ml 25

3. Curve di taratura

Per tracciare le curve di taratura si introducono nei matracci tarati quantità comprese tra 1 e 10 ml delle soluzioni alcooliche di cui al n. 1. Si riportano tutti i volumi a 10 ml con acqua distillata, si aggiungono ml 2 di acido cloridrico (l'aggiunta di acido cloridrico innalza leggermente la temperatura, per cui è necessario riportarla a 20 ° C prima di procedere oltre), 1 ml, esattamente misurato, di etere di petrolio e 1 ml di soluzione di sodio nitrito. Si tappa, si agita dolcemente per tre minuti e si porta a volume con acqua. Mediante siringa si preleva una porzione della soluzione petroleterea che si introduce nella cella di misura. Si traccia lo spettro di assorbimento tra 1800 e 1500 cm^{-1} usando come riferimento una identica cella contenente etere di petrolio (velocità slow, fenditura N).

Col metodo della linea di base si misura l'assorbimento al massimo delle curve rispettivamente a 1652 cm^{-1} per 2-propanolo, a 1658 cm^{-1} per 1-butanolo, a 1659 cm^{-1} per etanolo, 1-propanolo, 1-pentanolo e 3-metil-1-butanolo, a 1660 cm^{-1} per 2-butanolo e 1670 cm^{-1} per fenilcarbinolo.

Come già si è detto, dato il punto di ebollizione relativamente basso dell'estere nitroso dell'etanolo, la reazione di esterificazione deve essere condotta esattamente alla temperatura di 20 ° C e la valutazione spettrofotometrica deve essere eseguita non appena terminata la reazione.

Per la determinazione degli altri alcoli non è indispensabile osservare le suddette cautele dato che il punto di ebollizione piuttosto elevato dei rispettivi ni-

trosoesteri non può portare ad eventuali perdite sia durante la reazione di esterificazione che prima della valutazione spettrofotometrica.

4. *Applicazione del metodo*

Seguendo il procedimento suesposto abbiamo effettuato una serie di determinazioni su soluzioni idroalcoliche di singoli alcoli in quantità compresa tra quelle impiegate per tracciare le curve di taratura (vedi tabella). I risultati ottenuti confermano la validità del metodo da noi elaborato.

Etanolo		1-propanolo		2-propanolo		fenilcarbinolo	
Dato μl	Trov. μl	Dato μl	Trov. μl	Dato μl	Trov. μl	Dato μl	Trov. μl
8,00	8,10	2,50	2,55	4,00	3,95	2,00	2,02
10,00	9,95	4,00	4,05	5,00	5,10	3,00	2,97
15,00	14,90	5,00	5,05	7,50	7,45	4,00	3,98
17,00	17,20	6,00	6,10	10,00	10,10	5,00	5,05
20,00	20,00	7,50	7,50	12,50	12,45	6,00	5,98
25,00	25,20	8,50	8,40	15,00	14,85	7,00	7,04
30,00	30,10	9,00	8,90	16,00	16,10	8,00	8,00
35,00	35,30	10,00	9,85	17,50	17,45	10,00	10,00

1-butanolo		2-butanolo		1-pentanolo		3-metil-1-butanolo	
Dato μl	Trov. μl	Dato μl	Trov. μl	Dato μl	Trov. μl	Dato μl	Trov. μl
1,50	1,52	1,50	1,48	1,50	1,52	1,50	1,47
2,00	2,04	2,00	2,05	2,00	1,98	2,00	2,04
2,50	2,56	2,50	2,55	2,50	2,50	2,50	2,52
3,00	3,04	3,00	3,05	3,00	2,97	3,00	2,99
3,50	3,46	3,50	3,47	3,50	3,45	3,50	3,56
4,00	3,96	4,00	4,04	4,00	4,03	4,00	3,98
4,50	4,48	4,50	4,49	4,50	4,45	4,50	4,52
5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	4,98	5,00	4,90

Riassunto

Viene descritto un metodo spettrofotometrico IR per la determinazione di piccole quantità di alcoli monovalenti inferiori, di interesse alimentare o farmaceutico.

Il metodo si basa sulla esterificazione degli alcoli con acido nitroso e successiva valutazione degli esteri nitrosi attraverso l'intensità della banda di assorbimento nella regione attorno a 1660 cm^{-1}, dovuta alla vibrazione di valenza del legame —N=O.

La tecnica da noi messa a punto si è dimostrata molto semplice e sensibile e permette di dosare quantità dell'ordine di pochi μl di: etanolo, 1-propanolo, 2-propanolo, 1-butanolo, 2-butanolo, 1-pentanolo, 3-metil-1-butanolo e fenilcarbinolo.

Zusammenfassung

Es wird eine spektrophotometrische IR-Methode zur Bestimmung von sehr kleinen, monovalenten Alkoholmengen beschrieben, die für Lebensmittel und Pharmazeutika ein Interesse findet. Die Methode beruht vorerst auf der Veresterung des Alkohols mit salpetriger Säure, hernach aber auch auf der Bestimmung des Esters, indem die Intensität der Absorptionsbande des — N = O bei ungefähr 1660 cm^{-1} gemessen wird.

Die von uns entwickelte Technik hat sich als sehr einfach und empfindlich erwiesen und erlaubt es, sehr kleine Mengen von Aethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 3-Methyl-1-Butanol und Phenylcarbinol in der Größenordnung von wenigen μl zu bestimmen.

Résumé

On décrit une méthode spectrophotométrique IR pour le dosage de petites quantités d'alcools monovalents inférieurs, qui ont un intérêt alimentaire et pharmaceutique. La méthode se base sur l'estérification des alcools avec l'acide nitreux et successivement le dosage des esters nitreux est atteint en mesurant l'intensité de la bande d'absorption du — N = O dans la région environnante de 1660 cm^{-1}.

La technique mise au point par nous-même s'est démontrée très simple et sensible et permet de doser des quantités très petites de l'ordre de peu μl de: éthanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-penthanol, 3-méthyl-1-buthanol et phenilcarbinol.

Summary

A method for the determination of small amounts of lower monohydric alcohols of pharmaceutical or alimentary interest, is proposed. The method is based on esterification of alcohols with nitrous acid, and alkyl nitrites are evaluated by the intensity of the —N=O stretching band in the 1660 cm^{-1} region.

Our very simple, sensitive and accurate technique is applicable to: ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 3-methyl-1-butanol and phenylcarbinol.

Bibliografia

1. *Coppini D.* e *Albasini A.:* Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., **59**, 239; 1968.
2. *Coppini D.* e *Albasini A.:* ibid., **60**, 456; 1969.
3. *Tartre P.:* Bull. Soc. Chim. Belges, **60**, 240; 1951.
4. *Fischer W. M.* e *Schmidt A.:* Chem. Ber., **57**, 693; 1924 e **59** 679; 1926.
5. *Wacek A.* e *Zeisler F.:* Mikrochim. Acta, 1955; 29.