

Stanovení kyanidů v peckových destilátech

683.551
683.551.634

Ing. LUBOŠ PROCHÁZKA, CSc. — Výzkumný ústav konzerváren a lihovarů, Praha
Ing. JOZEFA POLAKOVIČOVÁ, CSc. — Geologický ústav, UK Bratislava
Ing. JOZEF POLAKOVIČ, CSc. — Katedra fyzikální chemie ChTF SVŠT, Bratislava
RNDr. FRANTIŠEK OPEKAR, CSc. — Ústav fyzikální chemie a elektrochemie ČSAV, Praha

Klíčová slova: destilát, kyanid, stanovení

ÚVOD

V jádrech různých druhů peckového ovoce jsou obsaženy kyanogenní glykosidy. Nejrozšířenějším je amygdalin (β -gentiobiosyl-D-mandelonitril), který snadno hydrolyzuje. Hydrolyzou, která může být kyselá nebo enzymově katalyzovaná emulsinem (směs enzymů hořkých mandlí), vznikají z amygdalinu 2 molekuly D-glukosy, benzaldehyd a kyanovodík. Tímto mechanismem se vysvětluje přítomnost kyanidů v peckových kompo-

tech i v peckových destilátech. V souvislosti se zvyšujícími se požadavky na kontrolu obsahu cizorodých látek ve výrobcích potravinářského průmyslu je nutno věnovat pozornost také obsahu kyanidů v kompozech a destilátech, vyrobených z peckového ovoce (švestky, meruňky, třešně, višně, popř. i jablka a hrušky).

Nejvyšší přípustný obsah celkového množství kyanidů v pravých destilátech je stanoven ČSN 56 7005 — „Lihoviny, společná ustanovení“, která je v platnosti od roku 1976. Jeho hodnota je $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

OBEČNÁ ČÁST

Závažný postup stanovení kyanidů v destilátech je dán čl. 39 ČSN 56 0210 — „Metody zkoušení lihovin“, která je v účinnosti od roku 1965. Normovaná metoda je založena na nepřímém stanovení stříbra ve vysráženém kyanidu stříbrném. Tento klasický analytický postup, zahrnující filtraci, následné rozpouštění sraženiny AgCN a konečnou titraci roztokem NH_4SCN , je jednak náročný na preciznost provedení a čistotu chemikálií, jednak není prakticky použitelný pro koncentrace kyanidů do $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

S rozšiřujícím se uplatněním přístrojové techniky se pro stanovení malých množství kyanidů začaly používat metody spektrofotometrické, nejčastěji s kyselinou barbiturovou [1]. Kyanovodík se po oddestilování s vodní párou převede chloraminem na chlorkyan, který následně reaguje s pyridinem za vzniku kyanidu a glutakon-aldehydu. Aldehyd kondenzuje s kyselinou barbiturovou za vzniku modrofialového polymethinového barviva. Intenzita zbarvení je úměrná obsahu kyanidů. Metoda je poměrně přesná, i když přístrojově náročnější. Nevýhodou je nutnost čištění pyridinu, v potřebné kvalitě nedostupného. Nejnižší stanovitelné množství v destilátech je $0,1 \text{ mg CN}^-$ v litru, v ostatních materiálech, vyžadujících předchozí separaci destilací s vodní párou, asi 1 mg CN^- v kilogramu.

V posledních letech se ke stanovení kyanidů stále více využívá elektrochemických metod, které se vyznačují vysokou citlivostí, selektivitou, jednoduchostí a přístrojovou nenáročností. Z přehledu uplatnění elektrochemických metod pro stanovení kyanidů v různých materiálech [2] vyplývá, že ze 160 zaznamenaných prací se pouze dvě zabývaly stanovením kyanidů v peckových destilátech. Jejich autoři — Light., Swatz [3] a Goörgey, André, Stehli [4] v nich publikovali výsledky, získané použitím iontové selektivních elektrod s homogenní membránou z halogenidu stříbrného.

Pro účely předkládané práce byly pro stanovení kyanidů v peckových destilátech použity tři různé metody:

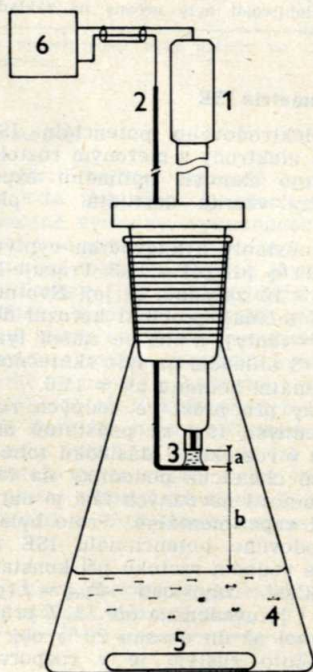
1. rovnovážné potenciometrie elektrodou I. druhu,
2. přímé potenciometrie iontové selektivní elektrodou,
3. spektrofotometrie jako metody srovnávací.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1. Rovnovážná potenciometrie elektrodou I. druhu

Stanovení je založeno na principu měření změny rovnovážné koncentrace iontů Ag^+ v roztoku $\text{KAg}(\text{CN})_2$. Přítomnost nadbytečného množství iontů CN^- způsobí pokles aktivity iontů Ag^+ . K měření velikosti změny rovnovážného stavu bylo použito air-gap detektoru, popsaného *Fligierem, Czichonem a Gregorowitzem*. [5], který je konstrukčně charakteristický oddělením elektrodového systému od analyzovaného roztoku. Ze vzorku destilátu se okyselením uvolní HCN , který difunduje vrstvou vzduchu a je absorbován v alkalickém roztoku $\text{KAg}(\text{CN})_2$. Disociované CN^- ionty mění rovnovážný stav systému. Odpovídající změna potenciálu měrné elektrody je úměrná koncentraci CN^- iontů ve vzorku podle Nernstovy rovnice.

Air-gap detektor, schematicky znázorněný na obr. 1, je tvořen referentní nasycenou Ag/AgCl elektrodou a měrnou indikační elektrodou Ag (ve formě drátku průměru 0,65 mm). Elektrody jsou zatmeleny v zábrusové zátce NZ 14. Před každým měřením se v mezeře



Obr. 1. Air-gap detektor pro stanovení kyanidů

1 — referentní elektroda, 2 — indikační elektroda, 3 — kapka roztoku $\text{KAg}(\text{CN})_2$, 4 — analyzovaný roztok, 5 — magnetické míchadlo, 6 — milivoltmetr, a — vzdálenost elektrod 2–3 mm, b — vrstva vzduchu 25–30 mm.

mezi elektrodami vytvoří (dotekem hladiny) kapka roztoku $\text{KAg}(\text{CN})_2$. Po měření se kapka odstraní oplachem vodou a vysušením proužkem buničité vaty. Roztok $\text{KAg}(\text{CN})_2$ se připraví rozpuštěním 0,2 g této látky ve 100 ml roztoku tetraboritanu disodného $[0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}]$, který má funkci tlumiče ($\text{pH} = 9,5$).

Postup stanovení: Do 100 ml odměrné baňky se odpipetuje 20 ml destilátu a doplní vodou po značku. 15 ml tohoto roztoku se převede do Erlenmayerovy baňky obsahu 25 ml, přidá se 1 ml roztoku kyseliny vinné $[1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}]$, baňka se uzavře zátkou s detektorem a zapne se elektromagnetické míchadlo. Po ustálení stavu se na digitálním voltmetru odečte hodnota potenciálu elektrody. Výsledná hodnota potenciálu se vypočte jako průměr tří měření, jejichž rozdíl nepřesahuje 5 mV. K měření bylo použito digitálního voltmetru HP 3476 fy Hewlett Packard (USA). Nejnižší stanovitelná koncentrace CN^- v daném uspořádání je $0,03 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Hodnoty detekčních limitů všech tří použitých metod byly sta-

noveny na základě průsečíků lineární části kalibrační křivky s koncentrační osou [10].

2. Přímá potenciometrie iontově selektivní elektrodou (ISE)

Metoda náleží mezi potenciometrické metody za nulového proudu. Potenciál iontově selektivní indikační elektrody je přímo úměrný aktivitě iontů CN^- v měřeném roztoku. Jelikož elektroda pro přímé stanovení kyanidových iontů nebyla dosud připravena, provádí se stanovení CN^- nepřímo, s využitím AgI , resp. $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$ elektrod. Princip odezvy těchto elektrod spočívá v rozpouštění AgI na základě reakce: $\text{AgI} + 2 \text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{I}^-$. V Československu vyrábí CN-ISE CRYTUR fa Monokrystaly Turnov.

Pro účely této práce byly použity elektrody CN-ISE a I-ISE CRYTUR v kombinaci s referentní nasycenou kalomelovou elektrodou K 401 fy Radiometer (Dánsko) se solným můstkem, tvořeným roztokem K_2SO_4 $[0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}]$. Měření byla prováděna na zařízení, zajišťujícím odstranění vlivu vnějších elektrických a magnetických polí. Podrobnější popis tohoto zařízení je uveden v dokumentaci autorského osvědčení [6].

Postup stanovení: Do 100 ml odměrné baňky se odpipetuje vypočtené množství destilátu, výpočet se provede na základě měření obsahu ethanolu tak, aby lihovitost měřených vzorků byla stejná (asi 18 % obj). Přidá se několik kapek thymolftaleinu $[0,1 \text{ \%}$ alkoholický roztok] nebo tropeolinu $[0,1 \text{ \%}$ vodný roztok] a roztokem NaOH $[1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ se upraví pH z původní hodnoty 5–6 na hodnotu 11–12 (intenzivně modré zbarvení thymolftaleinu nebo žlutozelené tropeolinu). Dále následuje přidávek 10 ml tlumivého roztoku, obsahujícího v 1 litru 35,5 g Na_2HPO_4 , 101,1 g KNO_3 a 4,44 g NaOH . Před přidávkem se pH tlumivého roztoku upraví na 11,6 (měřeno pH -metrem), tuto hodnotu pak roztok udržuje při vlastním stanovení. Odměrná baňka se po přidávku tlumivého roztoku doplní vodou po značku a celý její obsah se převede do PE-nádoby, umístěné v zařízení pro odstranění vlivu vnějších polí. Do roztoku se ponoří dvojice elektrod a po ustálení stavu se odečte hodnota potenciálu ISE. K měření potenciálu se použilo digitálního pH -metru PHM-64 fy Radiometer (Dánsko). Nejnižší stanovitelná koncentrace CN^- v daném uspořádání je $0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Měření pH bylo prováděno stejným přístrojem za použití kombinované skleněné elektrody GK 2401C fy Radiometer (Dánsko).

Obsah ethanolu v destilátech (lihovitost) byl stanovován postupem podle čl. 19–20 ČSN 56 0210 — „Metody zkoušení lihovin“.

Uvedenými postupy se určuje obsah volných kyanidů. Pro úplnost získaných informací byl ve vybraných vzorcích stanoven také obsah celkového množství kyanidů. Použilo se tohoto postupu: Do destilační baňky se převede stejné množství destilátu jako při stanovení volných kyanidů. Přidá se 5 ml roztoku EDTA (roztok $7,44 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ s upraveným $\text{pH} = 4$) a pod zpětným chladičem se zahřívá 5 minut při teplotě 50°C . Za těchto podmínek dojde ke kvantitativní tvorbě komplexů přítomných kationtů s EDTA, a tím k uvolnění vázaných kyanidů [7]. Po ochlazení se roztok převede do odměrné baňky, přidá se indikátor, upraví se pH a dále se postupuje jako při stanovení volných kyanidů.

3. Spektrofotometrické stanovení

Princip spektrofotometrického stanovení kyselinou barbiturovou byl již uveden. Pracovalo se podle tohoto postupu: Do 50 ml odměrné baňky se odpipetuje 10 ml destilátu, přidá se 1 ml 1 % vodného roztoku chloraminu T baňka se uzavře, protřepe a nechá se 3 minuty stát. Potom se zapne elektromagnetické míchadlo, za stálého míchání se přidají 3 ml směsného činidla, doplní se vodou po značku a baňka se uzavře. Po 8 minutách se měří intenzita vzniklého zbarvení při vlnové délce 582 nm. Měření musí být ukončeno do 15 minut po přidávku směsného činidla. Paralelně s každým vzorkem se provádí slepý pokus. Výsledná hodnota absorbance se získá jako rozdíl absorbance vzorku a slepého pokusu. K mě-

ření bylo použito spektrofotometru Spekol 221 fy Carl Zeiss Jena (DDR) s květami šířky 5 cm. Nejnižší stanovitelná koncentrace CN^- v daném uspořádání je $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Příprava směsného činidla: Do 50 ml odměrné baňky se naváží 3 g kyseliny barbiturové, přidá se 15 ml předestilovaného pyridinu a doplní vodou asi na 45 ml. Po 10 minutách intenzivního míchání se přidají 3 ml konc. HCl , v míchání se pokračuje ještě 1 min, potom se baňka doplní destilovanou vodou. Připravený roztok je slabě nažloutlý.

VYHODNOCOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

Obsah kyanidů ve vzorcích destilátů byl na základě změřených elektrodových potenciálů, resp. absorbancí stanovován

- metodou kalibrační křivky,
- metodou standardního přídávku,
- Granovou metodou opakovaných přídávků.

Pro účely kvantitativní analýzy byly nejprve připraveny standardní roztoky rozpuštěním vypočteného množství KCN v NaOH [$0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$] — jejich přibližná koncentrace byla $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{CN}^-$ a $0,074 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{CN}^-$ (obsah $2 \text{ mg} \text{CN}^-$ v 1 ml). Přesná koncentrace těchto roztoků byla zjištěna argentometrickou titrací s indikací bodu ekvivalence Ag-ISE elektrodou.

a) Ředěním standardních roztoků byla připravena řada kalibračních roztoků pro uvažovaný rozsah koncentrací. Na základě měření kalibračních roztoků, prováděných stejným postupem jako měření vzorků, byly sestaveny kalibrační křivky závislosti elektrodového potenciálu, resp. absorbance na koncentraci kyanidových iontů v roztoku: $E = f(c_{\text{CN}^-})$, resp. $A = f(c_{\text{CN}^-})$. Z kalibračních grafů byly odečteny hodnoty obsahu kyanidů v jednotlivých vzorcích.

b) Měření vzorků destilátů podle uvedených postupů se získaly hodnoty elektrodových potenciálů, resp. absorbance (E_x , resp. A_x). Potom byl ke každému vzorku přidán definovaný objem standardního roztoku známé koncentrace a zopakován celý postup stanovení. Byly získány hodnoty E_1 , resp. A_1 . Obsah kyanidů ve vzorku byl zjištěn výpočtem.

Při aplikaci metody (1), resp. (2) byl obsah kyanidů ve vzorku počítán ze vztahu:

$$c_x = \frac{c_s \cdot V_s}{(V_x + V_s) \cdot 10^{\frac{\Delta E}{S}} - V_x}$$

kde c_x je koncentrace CN^- ve vzorku destilátu,
 c_s je koncentrace CN^- ve standardním roztoku,
 V_x je objem vzorku,
 V_s je objem standardního přídávku,
 ΔE je rozdíl elektrodových potenciálů $E_1 - E_x$
 S je konstanta = $2,3 \cdot R \cdot T \cdot F^{-1} \cdot z_{\text{CN}^-}^{-1}$, (určuje se experimentálně).
 R je plynová konstanta, T — absolutní teplota, F — Faradayova konstanta.

c) Princip Granovy metody spočívá ve vícenásobném standardním přídávku a numerickém zpracování dat, získaných měřením po každém provedeném přídávku. Tato metoda je velmi pracná, avšak poskytuje nejsprávnější výsledky. Data je však nutno vyhodnocovat s použitím počítače.

Koncentrace kyanidů ve vzorku destilátu se v případě použití metody stanovení (1) nebo (2) a následné aplikace Granovy metody vypočítá použitím lineární regrese závislosti Granovy funkce:

$$G = f(n \cdot V_s).$$

Pro elektrodový potenciál E_n , zjištěný měřením po n -tém standardním přídávku, vychází numerické zpracování dat ze vztahu (8):

$$G = (V_x + n \cdot V_s) \cdot 10^{\frac{E_n - E_x}{S}} = V_x + \frac{c_s}{c_x} \cdot n \cdot V_s$$

VÝSLEDKY A DISKUSE

1. Rovnovážná potenciometrie elektrodou I. druhu

Měření bylo provedeno u vzorků pravých rektifikovaných destilátů, připravených pro účely zkoušky. Vzorky nebyly pro analýzu ředěny, obsah ethanolu byl v rozmezí 50–62 % obj. Hodnoty nalezených obsahů volných kyanidů jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Výsledky měření obsahu volných kyanidů elektrodou I. druhu ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Vzorek	Metoda kalibrační křivky	Metoda standardního přídávku
Meruňkový destilát I	$1,4 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
Švestkový destilát I	$0,3 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,05$
Višňový destilát I	$2,9 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$
Třešňový destilát I	$2,1 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$
Hruškový destilát I	$< 0,1$	$< 0,1$

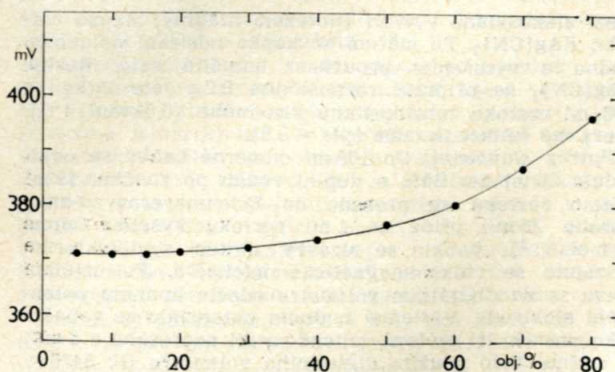
Pozn.: Interval spolehlivosti byly určeny na základě 5 paralelních stanovení.

2. Přímá potenciometrie ISE

Při měření elektrodového potenciálu ISE dochází k přímému styku elektrody s měřeným roztokem. Nejprve je proto nutno stanovit optimální experimentální podmínky analýzy vzorků destilátů — pH a obsah ethanolu.

Z disociační konstanty kyanovodíku vyplývá, že HCN je disociován z 99 % při $\text{pH} = 11,3$. Pracuje-li elektroda v prostředí o $\text{pH} > 12$, zkracuje se její životnost, protože v této oblasti již začínají probíhat korozní děje (reakce membrány s OH^- ionty), a tím se změni fyzikálně-chemické vlastnosti. S ohledem na tyto skutečnosti byla stanovena jako optimální hodnota $\text{pH} = 11,6$.

ISE jsou určeny pro práci ve vodných roztocích. Za přítomnosti nevodných fází se podstatně mění aktivní koeficienty iontů v roztoku. V důsledku toho se výrazně změni i fyzikálně-chemické podmínky na fázovém rozhraní. Vliv přítomnosti nevodných fází je nutno pro každý systém zjistit experimentálně. Proto byla proměřena závislost elektrodového potenciálu ISE na koncentraci ethanolu ve vodném roztoku při konstantním obsahu kyanidů. Graf závislosti $E_{\text{ISE}} = f(c_{\text{etOH}})$ pro $c_{\text{CN}^-} = 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ je uveden na obr. 2. Z průběhu křivky je vidět, že ethanol až do obsahu 20 % obj. neovlivňuje hodnotu E_{ISE} . (Toto zjištění je v rozporu s údajem Györgyho et al. [4], podle kterých E_{ISE} nezávisí na obsahu ethanolu až do 60 % obj.). Aby nebylo nutno uvažovat závislost E_{ISE} také jako funkci c_{etOH} , byla pro experimenty zvolena jako optimální hodnota $c_{\text{etOH}} = 18 \%$ obj. Na tento obsah ethanolu byly všechny vzorky i kalibrační



Obr. 2. Závislost potenciálu ISE na koncentraci ethanolu v roztoku pro koncentraci $c_{\text{CN}^-} = 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

roztoky před analýzou upraveny (ředění destilátů asi 3krát).

Za zvolených experimentálních podmínek byla proměřena řada vzorků pravých surových destilátů, odebraných z běžné lihovarské produkce. Výsledky měření obsahu volných kyanidů jsou souhrnně uvedeny v tabulce 2. [Vzorky meruňkového a švestkového destilátu byly odebrány ze dvou výrobních závodů.]

Tabulka 2. Výsledky měření obsahu volných kyanidů použitím ISE ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Vzorek	Metoda kalibrační křivky	Metoda standardního přídávku	Granova metoda
Meruňkový destilát IIa	$12,1 \pm 0,3$	$13,6 \pm 0,7$	$13,6 \pm 0,7$
Meruňkový destilát IIb	$7,1 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,3$	$7,9 \pm 0,3$
Švestkový destilát IIa	$3,9 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$
Švestkový destilát IIb	$3,8 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$
Višňový destilát II	$2,4 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$
Třešňový destilát II	$1,1 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
Hruškový destilát II	$< 0,06$	$< 0,06$	$< 0,06$

Pozn.: Intervaly spolehlivosti byly určeny na základě 5 paralelních stanovení.

3. Spektrofotometrie

Kontrolní měření volných kyanidů spektrofotometrickou metodou bylo provedeno u všech vzorků z části (1) a (2). Získané výsledky, vyhodnocené metodou kalibrační křivky, jsou uvedeny v tabulce 3.

Kromě stanovení obsahu volných kyanidů bylo, na podkladě Windischem [9] publikovaných údajů o přítomnosti větších množství kyanidů vázaných, provedeno stanovení jejich celkového množství metodou (2). Zjištěná hodnota celkového množství kyanidů však byla u všech vzorků shodná s hodnotou obsahu volných kyanidů. Na základě této skutečnosti byl učiněn závěr, že ve vzorcích destilátů nejsou přítomny vázané kyanidy, alespoň ne ve formě, ze které lze vytěsnit reakcí s EDTA. A protože touto reakcí nelze kyanidy vytěsnit kvantitativně pouze z komplexů železa [7], je přítomnost vázaných kyanidů v destilátech nepravděpodobná.

Tabulka 3. Výsledky spektrofotometrického měření obsahu volných kyanidů ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Vzorek	Metoda kalibrační křivky
Meruňkový destilát I	5,9
Švestkový destilát I	5,8
Višňový destilát I	3,0
Třešňový destilát I	2,0
Hruškový destilát I	Ø
Meruňkový destilát IIa	16,4
Meruňkový destilát IIb	9,3
Švestkový destilát IIa	6,2
Švestkový destilát IIb	5,8
Višňový destilát II	3,7
Třešňový destilát II	1,7
Hruškový destilát II	Ø

Podle způsobu vyhodnocení se nejsprávnější i nej přesnější výsledky získají aplikací Granovy metody, popř. metody standardního přídávku, která v daném případě poskytla hodnoty s Granovou metodou srovnatelné (tabulka 2). Metodou kalibrační křivky byly vyhodnoceny hodnoty obsahů při použití Ag-elektrody vyšší, při použití ISE nižší než při metodě standardního přídávku. Tato skutečnost je podmíněna rozdílností kalibračních a měřených roztoků, která může způsobit odchylku ve správnosti odečtených hodnot. Při vyhodnocení dat na základě standardního přídávku je tato možnost eliminována a získané výsledky jsou přesnější.

Ze získaných výsledků analýz vzorků destilátů (tabulka 1–3) lze učinit tyto závěry:

a) Obsah kyanidů v žádném z analyzovaných vzorků nedosáhl ani poloviny hodnoty povolené normou.

b) Obsah kyanidů v surových destilátech je vyšší než v destilátech rektifikovaných, zvláště u meruňkových a švestkových.

c) Nejvyšší obsah kyanidů byl zjištěn v meruňkových, nejnižší ve višňových a třešňových destilátech. Hruškové destiláty kyanidy neobsahovaly. Tato skutečnost může souviset s poměrem velikosti pecek jednotlivých druhů ovoce. Nelze ji však brát jako obecné pravidlo, protože obsah kyanidů je závislý mimo jiné také na zralosti ovoce, jeho zpracování, průběhu kvašení, destilaci apod. V jednotlivých destilátech se může pohybovat v širších rozmezích, jak je vidět z rozdílnosti hodnot destilátů z různých závodů. Každou vyrobenou partii je proto nutno analyzovat zvlášť.

d) V rozsahu kolísání obsahu kyanidů v destilátech různé produkce korespondují získané výsledky s hodnotami uvedenými Györgym et al. [4], zatímco hodnoty, publikované Windischem [9] jsou podstatně vyšší, navíc s údajem o přítomnosti vázaných kyanidů.

e) Kontrolním spektrofotometrickým stanovením byly zjištěny hodnoty obsahu kyanidů poněkud vyšší než metodami elektrochemickými. Vzájemné poměry stanovených obsahů však byly v dobré shodě. Příčina rozdílu je způsobena vyhodnocením výsledků metodou kalibrační křivky. Okamžitý průběh kalibrační křivky, kterou je nutno sestavovat před každou sérií měření, závisí jednak na čistotě chemikálií, jednak na způsobu přípravy směsného činidla a délce analýzy.

ZÁVĚR

Použití elektrochemických metod pro stanovení kyanidů v peckových destilátech lze vzhledem k jejich jednoduchosti a přístrojové nenáročnosti doporučit. Rovnovážná potenciometrie Ag-elektrodou sice vyžaduje konstrukci poměrně jednoduchého detektoru, avšak tento detektor má dlouhou životnost, analýza je rychlá, není nutno měřit a upravovat obsah ethanolu ve vzorcích a zařízení je použitelné i pro měření obsahu kyanidů v jiných materiálech. Detektor není ve styku se vzorkem, takže při stanovení interferují pouze ty látky, které oxyselením poskytují plynný produkt, měnící koncentraci Ag^+ iontů roztoku $\text{KAg}(\text{CN})_2$. Při použití indikačních ISE je zase složitější příprava vzorku pro měření a kratší doba životnosti elektrod vyvážena jejich běžnou komerční dostupností, což je důležité zvláště pro provozní uplatnění.

Lektoroval Ing. Karel Štulík, CSc.

Literatura

- [1] DAVÍDEK, J. et al.: Laboratorní příručka analýzy potravin SNTL, 1981, 177–8
- [2] STARÁ, V.: Chemické listy 77, 1983, 1–15
- [3] LIGHT, T. S., SWATZ, J. L.: Anal. Lett. 1, 1968, 825
- [4] GYÖRGY, B., ANDRÉ, L., STEHLI, L.: Anal. Chim. Acta 46, 1969, 318
- [5] FLIGIER, J., CZICHON, P., GREGOROWITZ, Z.: Anal. Chim. Acta 118, 1980, 145
- [6] POLAKOVIČ, J., POLAKOVIČOVÁ, J.: AO 233323, 1985
- [7] FRANT, M. S., ROSS, J. W., RISEMAN, J. H.: Anal. Chem. 44, 1972, 2227
- [8] MASCINI, M.: Ion-selective Rev. 2, 1980, 17–71
- [9] WINDISCH, K., RÜGIGER, M.: Obstbrennerei, Eugen Elmer Stuttgart, 1960
- [10] DURST, R. A.: Anal. Lett. 10, 1977, 981

Procházká, L. — Polakovičová, J. — Polakovič, J. — Opekar, F.: Stanovení kyanidů v peckových destilátech. Kvas. prům. 32, 1986, č. 12, s. 312–316.

Pro stanovení kyanidů v peckových destilátech se použila metoda rovnovážné potenciometrie elektrodou I. druhu, přímé potenciometrie iontově selektivní elektrodou a spektrofotometrie. Obsah kyanidů se vyhodnotil metodou kalibrační křivky, metodou standardního přídávku a Granovou metodou.

Bylo zjištěno, že veškeré kyanidy jsou v destilátech přítomny jako volné — jejich celkové množství se po

vytěsnění vázaných (reakcí s EDTA) nezměnilo. Hodnota nalezených obsahů nedosáhla u žádného vzorku $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Surové destiláty obsahují větší množství kyanidů než destiláty rektifikované. Obsah kyanidů v destilátech různé produkce závisí nejen na druhu ovoce, nýbrž i na způsobu jeho zpracování a průběhu kvašení i destilace. Každou vyrobenou partii je proto nutno analyzovat zvlášť.

Elektrochemické metody stanovení kyanidů lze pro jejich jednoduchost, rychlost i přesnost doporučit zvlášť pro provozní účely.

Прохазка, Л., Полаковичова, И., Полакович, И., Опекар, Ф.: Определение цианидов в плодово-ягодных дистиллятах. Квас. прум. 32, 1986, № 12, стр. 312—316.

Для определения цианидов в плодово-ягодных дистиллятах были применены методы равновесной потенциометрии электродом I вида, прямой потенциометрии ионо-селективным электродом и спектрофотометрии. Обработка содержаний была проведена методом калибровочной кривой, методом стандартного добавка и методом Грана.

Было найдено, что все цианиды в дистиллятах присутствуют в свободном виде — их суммарное количество после вытеснения связанных (реакцией с EDTA) не изменилось. Величина найденных содержаний никакого образца не достигла $20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Непереработанные дистилляты содержат большее количество цианидов, чем очищенные дистилляты. Содержание цианидов в дистиллятах разного производства зависит не только от сорта плодов, а также и от способа его переработки и хода брожения и дистилляции. Каждую произведенную партию поэтому необходимо анализировать отдельно.

Электрохимические методы определения цианидов можно ввиду их простоты, быстрого действия и точности рекомендовать особенно для производственных целей.

Procházka, L. - Polakovičová, J. - Polakovič, J. - Opekar, F.: Cyanide Determination in Stone Distillates. Kvas. prŭm. 32, 1986, No. 12, pp. 312—316.

For the cyanide determination in stone distillates the following methods were used: the balance potentiometry, the direct potentiometry with an ion selective

electrode and spectrophotometry. For an evaluation the following methods were used: the method of a calibration curve, the method of a standard addition and the Gran method. It was found that all cyanides in distillates are present in a free form (their quantity after a displacement of the bounded ones-reaction with EDTA remained unchanged). The cyanide quantity was in all the samples below $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. The raw distillates contain a higher quantity of cyanides than the rectified ones. The quantity of cyanides in distillates of a various kinds depends on the kind of a fruit, a procedure of its treatment, a course of fermentation and distillation. Each charge produced has to be analyzed separately. Electrochemical methods are suitable for the cyanide determination especially due to their simplicity, rapidity and accuracy for production scale laboratories.

Procházka, L. - Polakovičová, J. - Polakovič, J. - Opekar, F.: Bestimmung der Kyanide in Kernobstdestillaten. Kvas. prŭm. 32, 1986, Nr. 12, S. 312—316.

Für die Bestimmung der Kyanide in Kernobstdestillaten wurden folgende Methoden benützt: Gleichgewichts-Potentiometrie durch Elektrode der I. Art, direkte Potentiometrie durch Ionen-selektive Elektrode und Spektrophotometrie. Zur Auswertung der Kyanidgehalte wurden die Methoden der Kalibrationskurve, der Standardzugabe und die Gran-Methode appliziert.

Es wurde festgestellt, daß die gesamten Kyanide in den Destillaten als freie anwesend sind — ihre Gesamtmenge änderte sich nach Vergrängung der gebundenen (durch Reaktion mit EDTA) nicht. Der Wert der festgestellten Kyanidgehalte überstieg in keiner der analysierten Proben $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Rohdestillate enthalten grössere Kyanidemengen als die rektifizierten Destillate. Der Gehalt an Kyaniden in Destillaten verschiedener Produktion ist nicht nur von der Obstart, sondern auch von dem Verfahren der Obstverarbeitung, weiter auch von dem Verlauf der Gärung und Destillation abhängig. Jede produzierte Partie muß deshalb gesondert analysiert werden.

Die elektrochemischen Methoden der Kyanidebestimmung können wegen ihrer Einfachheit, Genauigkeit und Geschwindigkeit vor allem für Betriebszwecke empfohlen werden.