

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 56 (1965)

Heft: 6

Artikel: Spektralphotometrischer Nachweis von kleinen Mengen Benzol in Spriten und ihre Zulässigkeit im absoluten Alkohol

Autor: Wanger, O.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982206>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 13.03.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE A BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 22.— per Jahrgang (Ausland Fr. 27.—)
Suisse fr. 22.— par année (étranger fr. 27.—)

Preis einzelner Hefte Fr. 4.— (Ausland Fr. 5.—)
Prix des fascicules fr. 4.— (étranger fr. 5.—)

Band - Vol. 56

1965

Heft - Fasc. 6

Spektralphotometrischer Nachweis von kleinen Mengen Benzol in Spriten und ihre Zulässigkeit im absoluten Alkohol

O. Wanger

(Aus dem Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung)

1. Einleitung

Es ist wohl nicht notwendig, näher auf die Tatsache einzugehen, daß sich alkoholische Dämpfe nach den üblichen Methoden der Rektifikation und Destillation nur bis zu einem Gehalt von 95,57 Gew.%, resp 97,2 Vol.% verstärken lassen.

Um aber einen alkoholreicheren oder sogar nahezu wasserfreien absoluten Alkohol zu erzeugen, ist es, abgesehen von den wenig verwendeten physikalischen Methoden, unbedingt notwendig, Chemikalien zu Hilfe zu nehmen, die entweder eine besonders starke wasserentziehende Kraft innehaben oder azeotropische Mischungen bilden (Schleppmittel), die das Wasser mitreißen.

Das für die Herstellung von absolutem Alkohol auszuwählende Verfahren ist in vielen Fällen nicht nur von der Wirtschaftlichkeit desselben, sondern auch weitgehend davon abhängig, welchen Zwecken der Alkohol dienen soll und was für chemische und organoleptische Ansprüche an ihn gestellt werden. In der Regel werden aber stark entwässerte absolute Alkohole bevorzugt.

Eines der wirksamsten Verfahren bezüglich der Entwässerung ist wohl das Benzol- oder auch das Benzol-Benzin-Verfahren. Mit ihnen ist es möglich, sehr hohe Gradstärken bis zu 99,9 Gew.% zu erreichen und dies mit relativ geringem Wärmeverbrauch.

Leider zeigt die Erfahrung, daß das zur Entwässerung verwendete Schleppmittel, das Benzol, oft schwer aus dem Aethylalkohol vollständig zu entfernen ist, was mit dem Bau der Apparatur oder mit der angewandten Arbeitsweise in Zusammenhang gebracht werden kann.

Dieses Benzol ist bei gewissen Spiritqualitäten organoleptisch oft immer noch sehr deutlich wahrnehmbar. Bei andern wieder wird der Benzolgeruch durch den allzu starken Eigengeruch des Alkohols überdeckt. Sehr oft aber kann der organoleptische Benzolnachweis nur noch durch ganz geübte Degustatoren mit Sicherheit bewerkstelligt werden.

Doch diese kleinen Mengen, wenn sie auch durch die Sinnesorgane nur noch schwer wahrgenommen werden können, sind meist unerwünscht, besonders aber deswegen, weil sie mengenmäßig nicht mit Sicherheit erfaßt werden können.

Es ist nicht zu vergessen, daß Benzol ein nicht wenig giftiger Stoff ist. Seine toxische Wirkung ist umso gefürchteter, als er erfahrungsgemäß lange im Organismus verbleibt. Je nach dem Verwendungszweck eines solchen absoluten Alkohols scheint es doch von Wichtigkeit zu sein, genauere Angaben über den verbleibenden Benzolgehalt zu haben. So kann dieser dann je nachdem auch zweckentsprechend eingesetzt werden.

Der absolute Alkohol kann nicht nur zu industriellen, sondern auch zu medizinischen oder pharmazeutischen Zwecken dienen. Seit einigen Jahren wird er auch in relativ großen Mengen zu kosmetischen Zwecken eingesetzt, wo er meist für Sprays Anwendung findet. In dieser Form kann er mit der Atemluft in den Organismus gelangen. Wie weit Benzol und in welchen Mengen er nachteilig auf den menschlichen Körper wirken kann, soll hier nicht erörtert werden. Aufgabe der vorliegenden Studie ist es, über eine brauchbare und besonders empfindliche Untersuchungsmethode zu berichten, die es eindeutig erlaubt, die im absoluten Alkohol evtl. noch vorhandenen kleinen Mengen Benzol quantitativ zu erfassen.

In diesem Zusammenhang ist es angebracht, die Mengenverhältnisse an Benzol festzulegen, welche die eidg. Alkoholverwaltung für die verschiedenen Spiritqualitäten noch duldet, damit letztere zweckentsprechend und ohne Gefahr für den Verbraucher verwendet werden können. Mit andern Worten, es sind Anforderungen aufzustellen, welchen absolute Alkoholqualitäten bezüglich ihres evtl. Benzolgehaltes genügen müssen.

Für Benzolbestimmungen sind sowohl chemische, als auch physikalische Methoden in Gebrauch. Während die chemischen quantitativen Bestimmungsmethoden zeitraubend sind und ihrer Umständlichkeit wegen weniger Interesse finden, sind die physikalischen Arbeitsverfahren sehr beliebt. Die meisten genauen Vorschriften für die quantitative Bestimmung von Benzol sind von der Erdölindustrie behandelt und eingehend studiert worden, während über den quantitativen Nachweis dieses Stoffes im Alkohol in der Literatur relativ wenig zu finden ist.

Die Bestimmungsmethoden sind außerordentlich mannigfaltig. Die wichtigsten Arbeiten behandeln chromatographische, infrarotspektroskopische und Dispersionsmessungen, ferner massenspektroskopische, gaschromatographische, polarographische Bestimmungsmethoden und endlich spektrophotometrische Meßverfahren im ultravioletten Lichtbereich.

H. Ley und *Vanheiden* (1) haben schon im Jahre 1927 eine interessante Studie über die spektroskopische Ermittlung sehr kleiner Benzolmengen publiziert. Ihre Messungen bei 2607 und 2544 Å stimmten mit den von *V. Henri* (2) schon früher vorgenommenen Messungen überein.

Abschließend schreiben die Berichtersteller folgendes: «Verfügt man über Küvetten von genügend großer Schichtdicke, ist es möglich, weniger als 0,001 % Benzol im Alkohol zu bestimmen, eine Empfindlichkeit, die durch keine andere Methode erreicht werden dürfte.»

In einer Publikation über «Beiträge zur analytischen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Extraktionsbenzins II, unter Bestimmung des Benzol- und Naphten-Gehaltes» berichten Dr. *H. Padrun* und *R. Neumann* (3) über die Erfahrungen, die sie bei der Bestimmung des Benzol- und Naphtengehalts in Benzinen mit einfachen physikalischen Methoden machten. In dieser Arbeit behandeln die Autoren einige Verfahren zur Ermittlung des Benzolgehalts, die sie eingehender beschreiben und besprechen. Nach ihren Erfahrungen sind unter den einfachen physikalischen Verfahren nachfolgende besonders beliebt: Die Bestimmung des Benzols mit Hilfe des Anilinpunktes oder auch durch Messung des Brechungsindex oder der spezifischen Dispersion und endlich die spektrophotometrische Bestimmung im ultravioletten Licht. Auch die Ringanalyse nach *Watermann* und Mitarbeiter soll öfters zum quantitativen Nachweis des Benzolgehaltes herangezogen werden. In den Vereinigten Staaten soll sich zur Abtrennung und Charakterisierung des Aromaten-Anteils die Absorption an Silikagel als ein ausgezeichnetes Mittel erwiesen haben.

Allerdings machen die Autoren darauf aufmerksam, daß, mit Ausnahme der spektrophotometrischen Methode, alle diese Verfahren den Nachteil haben, unspezifische zu sein.

Es würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten, wollte man alle diese Bestimmungsmethoden eingehender beschreiben. Leser, die sich aber dafür interessieren, werden in der entsprechenden Fachliteratur* genauere Angaben finden.

Nach den von Dr. *H. Padrun* und *R. Neumann* gemachten Erfahrungen soll zur Zeit die spektrophotometrische Bestimmung von Benzol das genaueste Verfahren sein. Über das Arbeitsverfahren gibt die ASTM D 1017—51 (4) (Benzene and Toluene by Ultraviolet Spectrophotometry) detaillierte Vorschriften. Nach Angaben der Autoren lassen sich Konzentrationen bis zu 2 mg Benzol pro 100 ml, d. h. 20 mg pro Liter mit ausreichender Genauigkeit erfassen.

* Mineralöle und verwandte Produkte von *C. Zerbe*, Handbuch, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

Prof. L. Rosenthaler (5) nimmt Bezug auf die Pharm. Helv. V und macht eine neue Anregung zur Prüfung von absolutem Alkohol der eidg. Alkoholverwaltung auf Benzol. In Anbetracht, daß sich die Formalin-Schwefelsäure-Reaktion nicht verwenden läßt, schlägt er vor, die Perhydrol-Schwefelsäure-Reaktion zu machen. Doch auch dieser Nachweis gibt quantitativ zu wenig genauen Aufschluß. Es war daher von großem Interesse zu prüfen, inwieweit der spektrophotometrische quantitative Nachweis von Benzol in absolutem Alkohol sich anwenden läßt. Wie in einer früheren Arbeit schon gezeigt wurde (6), sind im absoluten Alkohol in der Regel nur geringe Mengen Benzol vorhanden.

2. Experimenteller Teil

2.1 Spektralkurve von Benzol in reinem 94 Gew.-%igem Aethanol.

Benzol hat im ultravioletten Wellenbereich ein sehr charakteristisches Spektrum mit zahlreichen ausgeprägten Maxima, so die Spektrallinien 239, 243, 248,6, 250, 254,6 und 260,7 nm. Diese Wellenlängen eignen sich für die Bestimmung des Benzolgehaltes in Spriten sehr gut.

Spektralkurve von Benzol in Aethylalkohol (Kurve Nr. 1)

Für die Herstellung dieser Spektralkurve wurde thiophenfreies Benzol, Merk, purum cristallisatum, verwendet. Das Aethanol, ein Extrafeinsprit der eidg. Alkoholverwaltung, hatte bei λ 254,6 nm und einer Schichtdicke von 5 cm gegen Luft (= 100 %) gemessen, einen Lichtdurchlässigkeitsgrad von 98 %. Die alkoholische Lösung enthielt 0,3 Vol.-% Benzol.

2.2 Eichkurve von Benzol in reinem Aethanol zu 94 Gew.-%

— Zur Konzentrationsbestimmung von Benzol-Spritolösungen wurden Modelllösungen bekannter Konzentrationen hergestellt. Diese Lösungen wurden dann, mit Luft (= 100 %) verglichen, bei konstanter Schichtdicke gemessen. Aus später noch zu erwähnenden Gründen ist für die Messungen die Wellenlänge 254,6 nm gewählt worden.

— Die Messung wurde mit 2 Konzentrationsreihen durchgeführt:

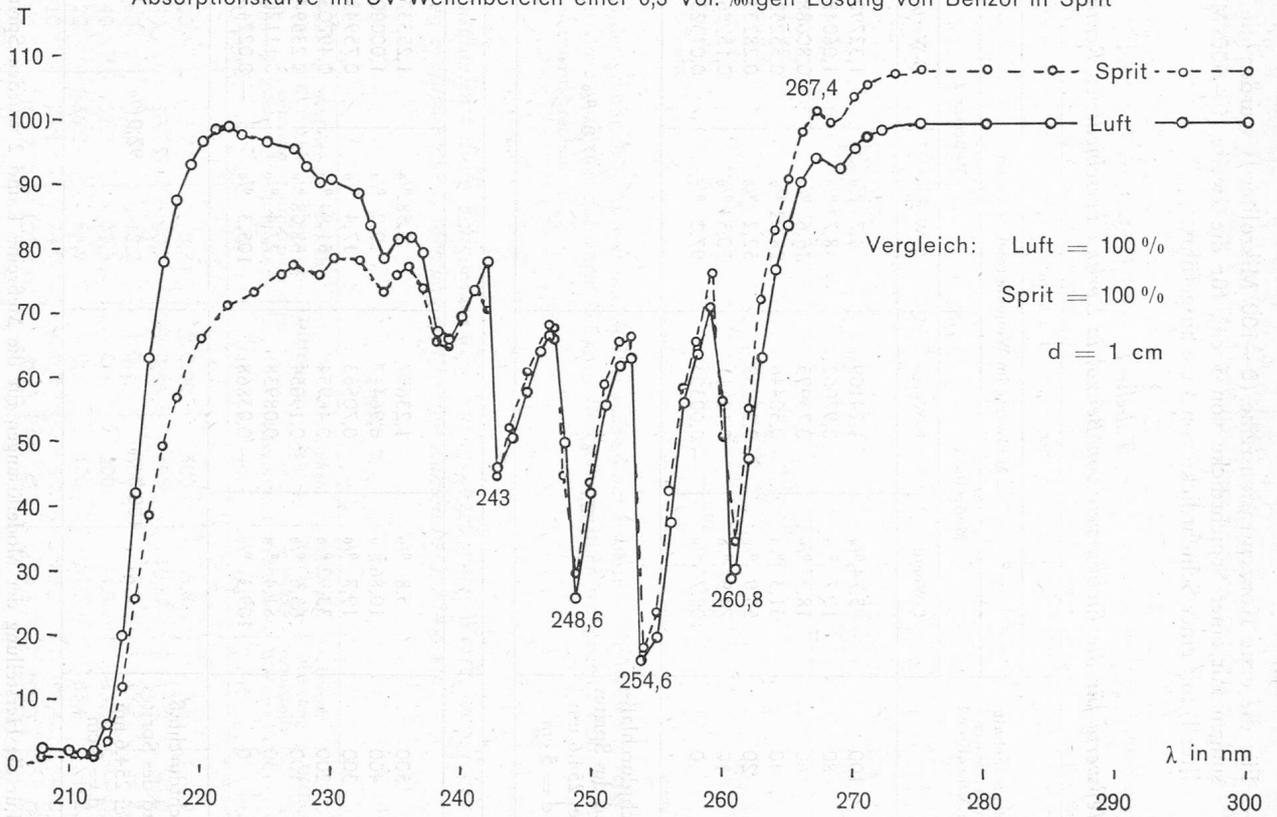
a) Eine Konzentrationsreihe mit einem Benzolgehalt von 0—100 Mikroliter/l,

b) eine Konzentrationsreihe mit einem solchen von 0—500 Mikroliter/l.

— Die für die Messung bestimmten Lösungen wurden, ausgehend von einer 5 Vol.-%igen Sprit-Benzollösung, durch entsprechende Verdünnung hergestellt. Es sei ganz besonders erwähnt, daß der zur Lösung und zur Verdünnung verwendete Alkohol ein Maximum an Reinheit aufwies, d. h. 100—101,2 % Lichtdurchlässigkeit.

— Zur Illustration der zahlenmäßigen Auswirkung der Reinheit des zur Messung verwendeten Sprites wurde parallel eine zweite gleiche Meßreihe mit einem weniger reinen Sprit hergestellt und gemessen.

Absorptionskurve im UV-Wellenbereich einer 0,3 Vol.-%igen Lösung von Benzol in Sprit



— Für die erste Konzentrationsreihe (0—100 Mikroliter/l) wurden die Messungen mit einer Schichtdicke von 5 cm, für die zweite (0—500 Mikroliter/l) mit einer Schichtdicke von 1 cm ausgeführt.

Tabelle 1
Meßwerte für die Eichkurven von Benzol in Spriten verschiedener Reinheit

Benzolgehalt des Sprites in Mikroliter/l	d = 5 cm			
	Meßwerte im Wellenbereich 254,6 nm			
	Meßreihe 1		Meßreihe 2	
	T-Werte	E-Werte	T-Werte	E-Werte
100	5,74 ‰	1,24109	4,7 ‰	1,32790
80	10,7 ‰	0,97062	8,7 ‰	1,06048
60	18,2 ‰	0,73993	15,6 ‰	0,80688
40	31,3 ‰	0,50446	28,02 ‰	0,55253
20	55,9 ‰	0,25259	52,2 ‰	0,28233
10	74,97 ‰	0,12511	70,54 ‰	0,15956
0	100,7 ‰	— 0,00303	97,0 ‰	0,01323
Lichtdurchlaß- grad des Sprites bei 254,6 nm d = 5 cm	100,7 ‰		97,0 ‰	

	d = 1 cm			
500	5,8 ‰	1,23657	5,58 ‰	1,25337
400	10,86 ‰	0,96417	10,0 ‰	1,00000
300	19,7 ‰	0,70553	17,4 ‰	0,75945
200	33,92 ‰	0,46954	31,84 ‰	0,49703
100	63,6 ‰	0,19654	58,08 ‰	0,23597
50	81,4 ‰	0,08938	77,4 ‰	0,11126
0	109,3 ‰	— 0,03868	105,3 ‰	— 0,02243
Lichtdurchlaß- grad des Sprites bei 254,6 nm d = 5 cm	100,7 ‰		97,0 ‰	

— Für die Herstellung der Modellösungen für die Meßreihe 1 und 2 wurden Sprite mit verschiedenen Durchlaßgraden gewählt.
— Jeder Einzelwert ist der Durchschnitt vieler verschiedener Messungen.

Tabelle 2

Meßwerte von Benzol in Spriten verschiedener Reinheitsgrade bei 267,4 nm

Benzolgehalt des Sprites in Mikroliter/l	d = 5 cm		Benzolgehalt des Sprites in Mikroliter/l	d = 1 cm	
	Meßwerte im Wellenbereich 267,4 nm			Meßwerte im Wellenbereich 267,4 nm	
	Meßreihe 1	Meßreihe 2		Meßreihe 1	Meßreihe 2
100	99,9 ‰	95,3 ‰	500	99,4 ‰	97,2 ‰
80	100,8 ‰	97,4 ‰	400	102,9 ‰	99,3 ‰
60	103,1 ‰	98,8 ‰	300	104,7 ‰	101,0 ‰
40	105,2 ‰	99,8 ‰	200	106,9 ‰	102,6 ‰
20	107,6 ‰	103,7 ‰	100	108,9 ‰	103,8 ‰
10	108,0 ‰	104,5 ‰	50	109,1 ‰	105,1 ‰
0	109,9 ‰	105,7 ‰	0	110,6 ‰	107,0 ‰
Lichtdurch- laßgrad des Sprites bei 254,6 nm d = 5 cm	100,7 ‰	97,0 ‰	Lichtdurch- laßgrad des Sprites bei 254,6 nm d = 5 cm	100,7 ‰	97,0 ‰

— Bei der graphischen Auswertung der bei λ 254,6 nm gemessenen E-Meßwerte zeigt sich, daß diese praktisch auf einer Geraden liegen und daher weitgehend dem Beerschen Gesetz entsprechen.

2.3 Zusammenstellung einiger aus der Kurve abgelesener Werte, verglichen mit den praktisch durch Messung ermittelten Zahlen bei λ 254,6 nm.

Tabelle 3

Benzol- gehalt in Mikroliter/l	Auf der Kurve ab- gelesene T-Werte ‰	Durch Messung ermittelte T-Werte ‰	Differenz ‰	Benzol- gehalt in Mikroliter/l	Auf der Kurve ab- gelesene T-Werte ‰	Durch Messung ermittelte T-Werte ‰	Differenz ‰
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
100	5,74	5,74	± 0,00	500	5,8	5,8	0
80	10,24	10,7	+ 0,46	400	10,87	10,8	— 0,07
60	18,0	18,2	+ 0,2	300	18,2	19,7	+ 1,5
40	31,7	31,3	— 0,4	200	34,3	33,9	— 0,4
20	56,2	55,9	— 0,7	100	61,3	63,6	+ 2,3
10	74,1	74,9	+ 0,8	50	82,2	81,4	— 0,8
0	100,7	100,7	0	0	109,3	109,3	0
Kurve d = 5 cm				Kurve d = 1 cm			

- a) *Konzentrationsreihe 0 bis 100 Mikroliter/l Benzol bei 5 cm Schichtdicke*

Die aus der Geraden abgelesenen Werte, verglichen mit den durch Messung erhaltenen Zahlen, differieren praktisch unwesentlich. Die Differenz bewegt sich zwischen $-0,7$ und $+0,8$ % (siehe Kolonne 4).

- b) *Konzentrationsreihe 0 bis 500 Mikroliter/l Benzol bei 1 cm Schichtdicke*

Hier sind die Differenzen zwischen dem abgelesenen und dem gemessenen Wert wesentlich größer. Sie bewegen sich zwischen $-0,8$ und $+2,3$ % (Kolonne 8).

- Praktisch gesehen, wie aus den späteren Versuchen ersichtlich sein wird, haben diese Differenzen auf die Genauigkeit des Endresultates keinen ausschlaggebenden Einfluß. Die vorliegenden Eichkurven können somit unseres Erachtens für die quantitative Bestimmung des Benzols in reinen Spriten als genügend geeignet betrachtet werden.

2.4 *Maßgebend für die Wahl der Wellenlänge* des monochromatischen Lichtes für die Bestimmung des Benzolgehaltes in den Spriten war die Tatsache, daß Luft bei λ 254,6 nm und bei einer Einstellung des Galvanometers auf 100 Skalteile nahezu den gleichen Durchlässigkeitsgrad aufwies, wie die bis heute u. E. erzeugten reinsten Spritqualitäten. Bei dieser Wellenlänge wird Benzol besonders stark absorbiert, was sich somit für die Bestimmung sehr günstig auswirken mußte. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß bei dieser Wellenlänge der Wert der Vergleichssubstanz Luft gegenüber reinen Spriten unverändert bleibt und daher die Reproduzierbarkeit der Messungen verbürgt wird.

2.5 *Für die Berechnung des Benzolgehaltes in ganz reinen Spriten* können somit folgende Geradengleichungen aufgestellt werden:

- a) *Konzentrationsreihe*

Benzolgehalt 0—100 Mikroliter/l; $d = 5$ cm

$$= \frac{E_{254,6}}{0,01225}$$

- b) *Konzentrationsreihe*

Benzolgehalt 0—500 Mikroliter/l; $d = 1$ cm

$$= \frac{E_{254,6}}{0,00252} + 16$$

3. Bestimmung des Benzolgehaltes bei verunreinigten Spriten

Die eben beschriebene Bestimmungsmethode von Benzol in Spriten ist in erster Linie nur für ganz reine Sprite bestimmt, die praktisch keine Verunreinigungen enthalten. Auch dürfen diese nur relativ kleine Mengen Benzol enthalten. Wie in einer früheren Arbeit schon besprochen wurde, enthalten die meisten Sprite eine gewisse Menge anderer in diesem Wellenband (λ 254,6 nm) absorbierende Verunreinigungen. Der Lichtdurchlässigkeitsgrad eines Sprites kann daher zur Charakterisierung dieses Sprites herangezogen werden.

Die Absorption oben erwähnter Verunreinigungen kann daher Benzol vortäuschen. So durchgeführte spektroskopische Benzolbestimmungen würden sehr unsichere Werte liefern. Um möglichst genaue Resultate zu bekommen, ist es daher notwendig, den Gehalt an störenden Verunreinigungen, ohne das Benzol mit einzubeziehen, durch genaue Messungen zu ermitteln und in Abzug zu bringen; oder es müssen, soweit möglich, diese erwähnten Verunreinigungen durch Destillation abgetrennt werden.

3.1 Messung der in Spriten vorhandenen Verunreinigungen ohne das Benzol mit einzubeziehen.

— Die direkte Bestimmung der Verunreinigungen in Spriten ohne vorherige Destillation des Meßgutes gelingt nur dann, wenn diese Verunreinigungen nicht «*abnormaler*» Art sind. Unter normalen Verunreinigungen versteht man die üblichen, im Rahmen guter Sprite vorkommenden Stoffe, so z. B. Aldehyde, Ester, Säuren, höhere Alkohole, sowie gewisse reduzierende Bestandteile usw. Als *abnormale* Verunreinigungen sind Farbstoffe, Gummi, gelöster Kunstharz, große Mengen an Aldehyden, höheren Alkoholen usw. zu bezeichnen.

Die genaue quantitative Bestimmung der störenden «*normalen*» Stoffe wird nur gelingen, wenn im UV-Spektrum eine Lichtwelle zu finden ist, bei welcher diese Verunreinigungen absorbieren, Benzol aber im Rahmen der vorgesehenen maximalen Mengen, so bei 100 resp. 500 Mikroliter/l, nicht mehr oder nur unwesentlich anspricht. Die Summe der Verunreinigungen aber muß einwandfrei meßbar sein.

— Betrachtet man das Absorptionsspektrum des Benzols, so wird auffallen, daß unter anderem nach den kurz aufeinander folgenden Maxima mit λ 248,6, 254,6 und 260,7 nm ein starkes ausgesprochenes Minimum festgestellt werden kann, das bei der Spektrallinie 267,4 nm am tiefsten ist.

— Vergleichende Messungen haben gezeigt, daß diese Absorptionsdifferenz zwischen 254,6 und 267,4 nm zu sehr interessanten und brauchbaren Resultaten führen kann.

Nachfolgend einige vergleichende Messungen:

Lichtdurchlässigkeit *

Von Extrafeinsprit mit 100 Mikroliter/l Benzol d = 5 cm	λ	Von Extrafeinsprit mit 500 Mikroliter/l Benzol d = 1 cm
5,8 ‰ 99,9 ‰	254,6 nm 267,4 nm	5,8 ‰ 99,4 ‰
Von Extrafeinsprit ohne Benzol ; d = 5 cm	λ	Von Extrafeinsprit ohne Benzol ; d = 1 cm
100,7 ‰ 109,9 ‰	254,6 nm 267,4 nm	109,3 ‰ 110,6 ‰

* Nach Tabellen 1 und 2.

Aus obigen Meßwerten ist folgendes ersichtlich:

- Mißt man 100 Mikroliter/l Benzol in Extrafeinsprit bei 267,4 nm, so entspricht das Resultat (99,9 ‰), abgesehen von einigen $\frac{1}{10}$ ‰, dem gleichen Wert, den man erhält, wenn reinster Extrafeinsprit (100,7 ‰) bei 254,6 nm gemessen wird.
- Vergleicht man die Meßwerte von reinstem Extrafeinsprit bei λ 254,6 nm mit denen von 267,4 nm miteinander, so stellt man eine Meßdifferenz von rund 10 Teilstrichen fest.
- Anders verhält es sich bei der 500 Mikroliter/l Meßreihe mit 1 cm Schichtdicke. Reiner Extrafeinsprit zeigt bei 267,4 nm einen Meßwert von 110,6 ‰. Es sollte zu erwarten sein, daß sich bei 254,6 nm wie bei der 100 Mikroliter/l Meßreihe die gleiche Zahl ergeben würde. Dem ist nicht so, denn hier vermindert der hohe Benzolgehalt bei 1 cm Schichtdicke den Lichtdurchlässigkeitsgrad um rund 10 Teilstriche.
- So muß diese Differenz von 10 Teilstrichen, die bei der ersten Meßreihe durch den Extrafeinsprit bei großer Schichtdicke verursacht und bei der zweiten Meßreihe bei 1 cm Schichtdicke durch den hohen Benzolgehalt bewirkt wird, bei der Berechnung berücksichtigt werden.
- Die erhaltenen Meßwerte bei 267,4 nm beider Meßreihen zeigen eine Differenz von 10 Teilstrichen.

3.2 Obige Messungen wurden mit dem allerreinsten Extrafeinsprit ausgeführt. Kontrolliert man nun auf diese Art im Handel vorkommende Sprite, so werden sie ihrer Verunreinigung wegen ganz andere Zahlen ergeben.

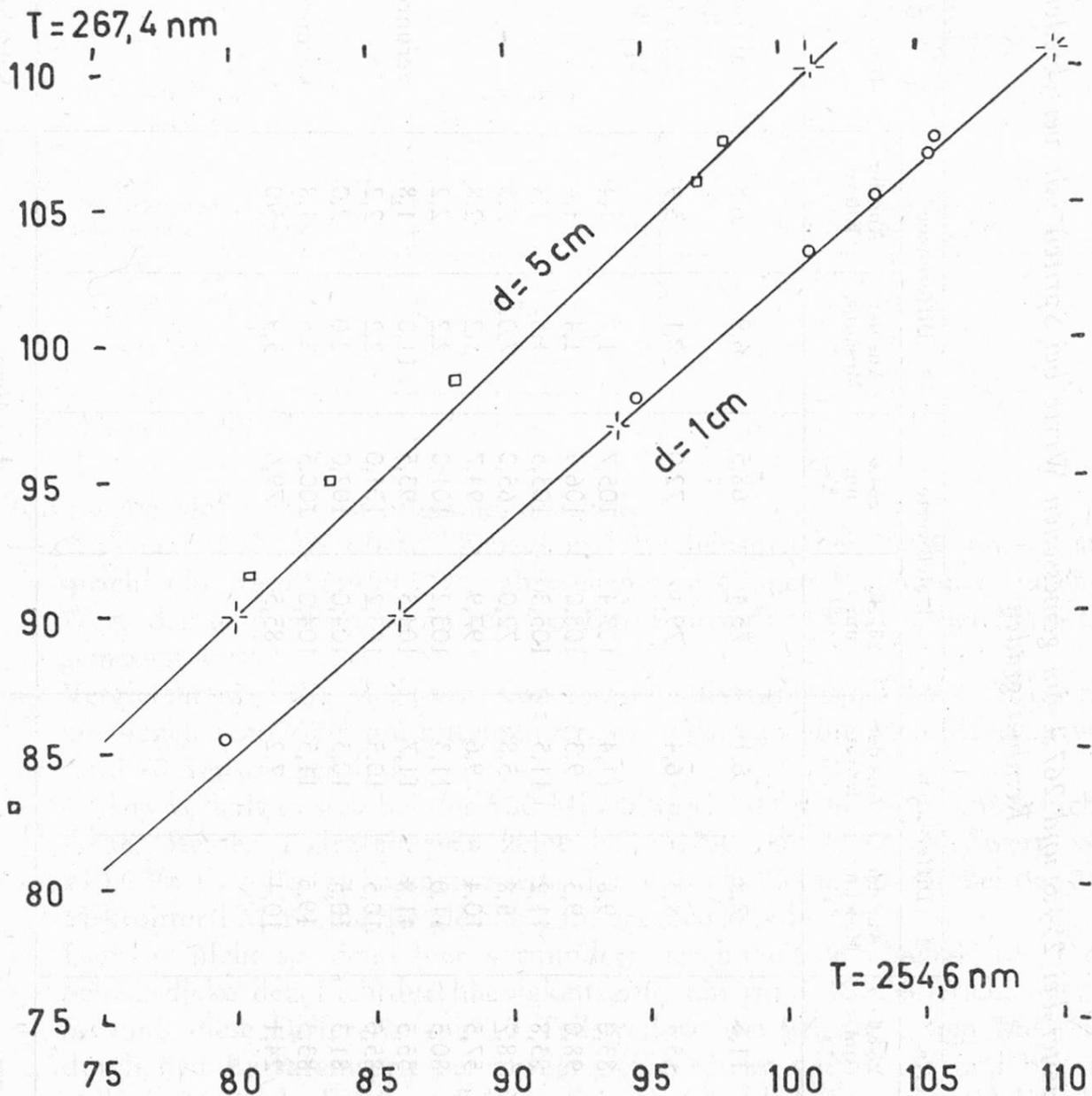
- Mißt man den Lichtdurchlaßgrad «normaler» Sprite bei 254,6 nm und bei 267,4 nm und trägt die Meßwerte auf Millimeterpapier ein, so liegen in der Regel die Werte der «normalen» Sprite nahezu auf einer Geraden, während die «abnormalen» eine große Streuung zeigen.

Tabelle 4

Zusammenstellung verschiedener bei 254,6 und 267,4 nm gemessenen Werte bei Spriten mit verschiedenen Reinheitsgraden

Muster Nr.	Gradstärke Gew. %	T-Meßwerte		Differenzen		T-Meßwerte		Differenzen		Bemerkungen	
		267,4 nm %	254,6 nm %	Aus der Messung %	Aus der Kurve %	267,4 nm %	254,6 nm %	Aus der Messung %	Aus der Kurve %		
1	99,8	18,4	11,5	7,5	6,1	75,4	68,5	6,9	6,5	absolutus Sp. Benzol absolutus Sp. Benzol	
2	99,8	23,8	15,5	8,3	6,4	79,1	72,0	7,1	5,9		
3	94,7	92,8	83,0	9,8	11,4	107,4	105,7	1,7	1,4	verunreinigt	
4	94,7	107,3	98,0	9,3	9,3	108,0	106,6	1,4	1,4		
5	94,7	95,0	83,8	11,2	11,5	105,3	103,5	1,8	1,8		
6	94,7	14,5	8,7	5,8	5,8	72,0	65,0	7,0	7,0		
7	94,7	67,9	57,5	10,4	9,6	97,9	94,7	3,2	2,8		
8	94,7	91,5	80,5	11,0	11,3	103,2	101,0	2,2	2,2		
9	94,7	97,3	55,5	41,8	11,7	104,5	93,5	11,0	1,8		
10	94,7	95,5	85,0	10,5	10,5	103,2	101,0	2,2	2,2		
11	94,7	92,0	81,3	10,5	10,3	104,0	102,0	2,0	2,0		
12	94,0	103,1	83,3	19,5	11,5	104,0	100,5	3,5	1,8		
13	92,5	34,5	24,1	10,4	7,2	85,5	79,6	5,9	5,0		
d = 5 cm						d = 1 cm					Schichtdicke

3.3 Zur Illustration wurde eine Reihe von 13 verschiedenen Spriten untersucht und das Ergebnis graphisch verarbeitet (siehe auch Kurven 2 und 3).



Kurve 2 ($d = 1 \text{ cm}$) und 3 ($d = 5 \text{ cm}$):

Graphische Darstellung der bei 267,4 nm erhaltenen T-Meßwerte von normalen benzolfreien Spriten und der dazugehörigen, bei 254,6 nm gemessenen T-Werten.

Aus praktischen Gründen konnten aber nicht alle in Tabelle 4 aufgezeichneten Werte in obige Darstellung eingetragen werden.

3.4 Zusammenfassend kann aus obigen Feststellungen folgendes gesagt werden: Sehr reine Sprite können direkt bei 254,6 nm gemessen und der Benzolgehalt nach der unter 2.5 angegebenen Formel errechnet werden.

- Bei Spriten mit «normalen» Verunreinigungen muß vorerst bei 254,6 nm das «*Bruttobenzol*», d. h. Benzol + Verunreinigungen gemessen werden. Die im Sprit enthaltenen andern Verunreinigungen werden bei 267,4 nm

bestimmt und nach der weiter unten angegebenen Formel in Benzol-Mikroliter/l umgerechnet. Die erhaltene Menge wird dann vom «Bruttobenzolgehalt» abgezogen, was den wahren Benzolgehalt ergibt.

- Zur Bestimmung der in Spriten vorhandenen Verunreinigungen, ohne das Benzol miteinzubeziehen, genügt es nicht, den bei 267,4 nm gemessenen Wert im Benzol umzuwandeln und vom «Bruttobenzolgehalt» abzuziehen, sondern es müssen auch die unter 3.1 aufgeführten Korrekturen vorgenommen werden.
- «Abnormale» oder stark verunreinigte Sprite müssen vor der optischen Messung einer Vorreinigung durch Destillation unterzogen werden.

3.5 Berechnungen der Verunreinigungen und deren Umwandlung in Benzolwerte.

Bezeichnet man die Summe der Absorption der Verunreinigungen bei $d = 1$ cm mit E_{V_1} und bei $d = 5$ cm mit E_{V_5} , die Korrekturen nach 3.1 mit K_1 resp. K_5 , dann ergeben sich folgende Formeln:

a) Konzentrationsreihe 0—100 Mikroliter/l Benzol bei $d = 5$ cm

T_{V_5} = die bei λ 267,4 nm gemessene und auf λ 254,6 nm umgerechnete Lichtdurchlässigkeit des Meßgutes unter Ausschaltung des Benzolgehaltes bei $T_{267,4}$.

$$T_{V_5} = T_{267,4} - 10 + K_5 \text{ wobei}$$

$$K_5 = \frac{\text{Bruttobenzolgehalt}}{10} = \frac{1}{10} \cdot \frac{E_{254,6}}{0,01225}$$

$$E_{V_5} = \log \frac{100}{T_{V_5}}$$

Durch Verunreinigungen
vorgetäuschter Benzolgehalt } = $\frac{E_{V_5}}{0,01225}$; somit

$$\frac{E_{V_5}}{0,01225} = \frac{\log \frac{100}{(T_{267,4} + K_5 - 10)}}{0,01225}$$

V_5 resp. V_1 = Verunreinigungen bei $d = 5$ cm, resp. $d = 1$ cm gemessen.

b) Konzentrationsreihe 0—500 Mikroliter/l Benzol bei $d = 1$ cm

T_{V_1} entspricht T_{V_5}

$$T_{V_1} = T_{267,4} - ([110 - T_{267,4}] \cdot 0,158 + 1) + K_1$$

$$\text{wobei } K_1 = \frac{\text{Bruttobenzolgehalt}}{50}$$

$$E_{V_1} = \log \frac{100}{T_{V_1}}$$

Durch Verunreinigungen
vorgetäuschter Benzolgehalt } = $\frac{EV_1}{0,00252} + 16$; somit

$$\frac{EV_1}{0,0252} + 16 = \frac{\log \frac{100}{T_{267,4} - ([110 - T_{267,4}] \cdot 0,158 + 1) + K_1}}{0,00252} + 16$$

3.6 Vorreinigung von stark verunreinigten, qualitativ schlechten Spriten durch Destillation.

Wie schon beschrieben, müssen Sprite, die stark verunreinigt sind, vor der optischen Messung einer Vorreinigung unterworfen werden.

- Solche Verunreinigungen können in der Regel schon mit der normalen Analyse nach den konventionellen Methoden bestimmt werden. Eine direkte Benzolbestimmung mit solchen Spriten würde sehr ungenaue Resultate ergeben. Deshalb müssen vor allem die schwer- oder nicht flüchtigen Bestandteile durch Destillation eliminiert werden.
- Benzol bildet mit Aethylalkohol und Wasser ein azeotropes Gemisch, das schon bei 64,85 ° C siedet. Das binäre Gemisch Benzol/Aethanol destilliert bei 68,25 ° C, während der Kochpunkt von absolutem Aethylalkohol erst bei 78,35 ° C ist.
- Aus diesem Grund wird bei der Vorreinigung des für die optische Messung bestimmten Alkohols das Benzol quantitativ mit den Vorlaufprodukten hinübergetrieben. Es genügt deshalb, nur soviel in die Vorläufe hinüber zu treiben, bis sämtliches Benzol überdestilliert und aufgefangen worden ist. Das so erhaltene Spritvolumen wird dann mit benzolfreiem Extrafeinsprit auf die Initialmenge ergänzt. Das durch guten Sprit qualitativ verbesserte Meßgut kann dann nach oben erwähntem Bestimmungsverfahren auf den Benzolgehalt geprüft werden.
- Bei genauen Messungen von kleinen Mengen Benzol unter 5,0 Mikroliter/l kann der Gehalt des letzteren bei der Destillation konzentriert werden. 500 ml Meßgut werden durch Destillation auf 100 oder 50 ml konzentriert. Allerdings ist hier vor allem eine gute Verstärkerkolonne zu empfehlen. Das Meßresultat wird so 5-, resp. 10mal größer, ist gut abzulesen und leicht umzurechnen.

3.7 Wasser ist ein weiterer Stoff, über welchen in diesem Zusammenhang nichts Eingehendes gesagt wurde und der bis zu einem gewissen Grad in allen Spriten vorhanden ist. Benzolbestimmungen wird man in der Regel in absolutem Alkohol durchführen. Allerdings wird es auch vorkommen, daß diese Bestimmung in Spriten mit geringerer Gradstärke, so 94 Gew.°/o oder noch

weniger, durchgeführt werden muß. Endlich sei daran erinnert, daß bei der Vorreinigung des Aethanol für die Messung das abdestillierte Volumen mit 94 Gew.-%igem Extrafeinsprit ergänzt wird, d. h. daß nach dieser Operation die Gradigkeit eines absoluten Alkohols abnehmen wird. Es ist daher auch der Grund, warum es von Interesse ist, zu wissen, wie sich der Wassergehalt des Alkohols bei der spektrophotometrischen Benzolbestimmung verhalten wird.

— Endlich sei erinnert, daß aus schon erwähnten Gründen die Benzol-eichkurve mit Benzol und Sprit zu 94 Gew.-% erstellt wurde.

— Versuche haben gezeigt, daß mit der Abnahme der Gradstärke des Alkohols, d. h. mit der Zunahme des Wassergehaltes des Meßgutes, die Lichtdurchlässigkeit zu-, resp. der Benzolgehalt scheinbar abnimmt. Rechnet man sowohl bei $d = 5$ cm, als auch bei $d = 1$ cm die T-Meßwerte des Alkohols zu 96 Vol.-% und desjenigen zu 20 Vol.-% auf Benzol um, ergeben sich folgende Zahlen:

Gradstärke des Alkohols in Vol.-%	T-Meßwerte	E-Werte	*Brutto-benzol Mikroliter/l	Differenz in Mikroliter/l Benzol	Gemessen bei $d = 5$ cm
1	2	3	4	5	6
96,0	20,9 %	0,67985	55,49	— 42,85	5
20,0	70,0 %	0,15490	12,64		
96,0	77,5 %	0,11070	59,92	— 43,40	1
20,0	99,7 %	0,00130	16,52		

* Berechnungen nach 2.5.

Tabelle 5

Gradstärke des Alkohols in Vol.-%	Ohne Benzol		Mit Benzol*		Ohne Benzol		Mit Benzol*	
	Meßwert **	Differenz mit 96,0 V.-%	Meßwert	Differenz mit 96,0 V.-%	Meßwert	Differenz mit 96 V.-%	Meßwert	Differenz
96,0	98,0%	0	20,9%	0	106,6%	0	77,5%	0
80,0	99,7%	+ 1,7%	25,5%	+ 4,6%	—	—	81,2%	+ 3,7%
60,0	101,8%	+ 3,8%	39,0%	+ 18,1%	—	—	87,8%	+ 10,3%
40,0	104,0%	+ 6,0%	46,9%	+ 26,0%	—	—	91,0%	+ 13,2%
20,0	106,2%	+ 8,2%	70 %	+ 49,1%	—	—	99,7%	+ 22,2%
Wasser (dest.)	108,2%	+ 10,2%	—	—	108,2%	1,6	—	—
$d = 5$ cm					$d = 1$ cm			

* Benzolgehalt 50 Mikroliter/l, (Menge, die auch für die Verdünnungen verwendet wurde).

** Aus der graphischen Darstellung abgelesen (4).

Bei näherer Betrachtung obiger Zusammenstellung ist ersichtlich:

- daß der bei 20 Vol.% ermittelte Bruttobenzolwert mehr als 70 % weniger ausmacht, als derjenige, der bei 90 % errechnet worden ist,
- daß die Meßresultate bei $d = 5$ cm, resp. $d = 1$ cm, nahezu miteinander identisch sind (siehe Kolonne 5) und
- daß kleinere Gradstärkeschwankungen von ± 1 % praktisch wenig ausmachen werden (1 % = ca. 0,55 Mikroliter/l). Größere Gradstärkedifferenzen müssen daher vermieden und durch entsprechende Maßnahmen korrigiert werden. Am einfachsten geschieht dies durch Rektifikation nach 4.2.

4. *Praktische Durchführung der Messungen*

4.1 *Meßprinzip*

- Nach der sicheren qualitativen Feststellung, ob Benzol in Aethanol wirklich vorhanden ist, (Absorption bei 243; 248,6; 254,6; 260 nm und den korrespondierenden Minima, siehe Kurve) wird der Lichtdurchlässigkeitsgrad des Sprites gegen Luft bei 254,6 nm und einer Schichtdicke von 5 cm oder 1 cm gemessen und nach Arbeitsmethode unter 4.3 gearbeitet.

4.2 *Apparatur*

- Spektrophotometer PMQ II von Carl Zeiss.
- Lichtquelle: Wasserstofflampe.
- Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 5 resp. 1 cm.
- 200 ml resp. 700 ml fassenden Rundkolben mit Schliff.
Birektifikator und Kühler beide mit Schliff.
Diverse Meßkolben.

4.3 *Arbeitsmethode*

- Einstellung der Wellenlängen (λ 254,6 nm resp. 267,4 nm).
- Einstellung der Spaltbreiten (0,4 mm).
- Eine leere Küvette als Vergleichstyp und je zwei Küvetten mit dem zu messenden Sprit werden in den Küvettenhalter eingeordnet.
- Der Küvettenhalter wird in das Küvettengehäuse eingesetzt, nachdem der elektrische 0-Punkt der Apparatur kontrolliert worden ist.
- Dann wird die leere Küvette mittels des Probewechslers in die Lichtbahn geschoben und das Galvanometer auf 100 Teilstriche eingestellt.
- Die Küvetten mit dem Sprit werden nun in die Lichtbahn geschoben und die Messungen auf Wellenlängen 254,6 nm und anschließend auf 267,4 nm vorgenommen.
- Die Meßwerte der beiden Küvetten müssen identisch sein. Sollten allzu große Differenzen entstehen, so liegt es in der Regel daran, daß sich ein ganz feiner Feuchtigkeitsbeschlag auf den Küvetten gebildet hat, was leicht zu beheben ist.

- Die Doppelmessungen werden 3mal wiederholt und daraus der Durchschnittswert errechnet.
- Auswertung der Meßresultate siehe nachstehend.

4.4 Vorreinigung verunreinigter Sprite

- 100 ml des auf Benzol zu untersuchenden Sprites werden in einem geeichten Meßkolben abgemessen und unter Zugabe von Siedesteinchen in einen 200 ml fassenden Destillierkolben eingefüllt.
- Nun setzt man den Birektifikator, der an einen Kühler angeschlossen ist, auf und destilliert langsam und vorsichtig.
- Nachdem ca. 60 ml des Sprites in den 100 ml fassenden geeichten Meßkolben übergetrieben wurden, unterbricht man die Destillation.
- Das Destillat im Meßkolben wird mit reinem Extrafeinsprit à 94 Gew.‰ bis zur Marke ergänzt und gut durchgeschüttelt.
- Das so erhaltene Meßgut kann nach 4.3 weiterbehandelt werden.

4.5 Die Verstärkung des Benzolgehaltes bei der Bestimmung von ganz kleinen Mengen Benzol geschieht wie unter 3.6 beschrieben. Das so erhaltene Meßgut wird nach 4.3 weiterbehandelt.

5. Auswertung der Meßresultate und Beispiele zur Berechnung des Benzolgehaltes in Spriten

5.1 Da die bei λ 254,6 nm erhaltenen Meßresultate nicht nur den Benzolgehalt des Sprites angeben, sondern auch die noch vorhandenen absorbierenden Verunreinigungen, so sollen diese Meßwerte als «*Bruttobenzolablesungen*» bezeichnet werden. Zieht man von dieser Bruttobenzolablesung die bei λ 267,4 nm ermittelten und in Benzolwerte umgerechneten Verunreinigungen ab, so erhält man den «*wahren Benzolgehalt*».

Der wahre Benzolgehalt eines Sprites kann somit nach folgender Formel errechnet werden:

a) Konzentrationsreihe 0—100 Mikroliter/l Benzol bei $d = 5$ cm

$$\text{Bruttobenzolgehalt} = \frac{E_{254,6}}{0,01225}$$

$$\text{Wahrer Benzolgehalt} = \frac{E_{254,6}}{0,01225} - \frac{E_{V_5}}{0,01225}$$

$$= \frac{E_{254,6}}{0,01225} - \frac{\log \frac{100}{(T_{267,4} + K_5 - 10)}}{0,01225}$$

$$K_5 = \frac{\text{Bruttobenzolgehalt}}{10}$$

b) Konzentrationsreihe 0—500 Mikroliter/l Benzol bei $d = 1$ cm

$$\text{Bruttobenzolgehalt} = \frac{E_{254,6}}{0,00252} + 16$$

$$\text{Wahrer Benzolgehalt} = \left(\frac{E_{254,6}}{0,00252} + 16 \right) - \left(\frac{E_{V_1}}{0,00252} + 16 \right)$$

$$= \left(\frac{E_{254,6}}{0,00252} + 16 \right) -$$

$$\left(\frac{\log \frac{100}{T_{267,4} - ([110 - T_{267,4}] \cdot 0,158 + 1) + K_1}}{0,00252} + 16 \right)$$

$$K_1 = \frac{\text{Bruttobenzolgehalt}}{50}$$

5.2 Beispiele für Berechnungen:

a) *Trinkfeinsprit: ohne vorherige Destillation, direkt gemessen*

bei $d = 1$ cm ermittelte Meßwerte: $T_{254,6} = 5,6$ ‰; $T_{267,4} = 97,8$ ‰
 $E_{254,6} = 1,25181$; $K_1 = 10,2$

$$\text{Bruttobenzolgehalt} = \frac{E_{254,6}}{0,00252} + 16 = \frac{1,25181}{0,00252} + 16 = 512,8 \text{ Mikrol/l}$$

Verunreinigungen:

$$E_{V_1} = \log \frac{100}{97,8 - ([110 - 97,8] \cdot 0,158 + 1) + 10,2} = -0,0212$$

$$\frac{E_{V_1}}{0,00252} + 16 = \frac{-0,0212}{0,00252} + 16 = (-8,4 + 16) = 7,6 = \underline{7,6 \text{ Mikrol/l}}$$

Wahrer Benzolgehalt 505,2 Mikrol/l

Eingewogenes Benzol 500,0 Mikrol/l

b) *Sekundasprit: nach vorheriger Reinigung durch Destillation*

bei $d = 1$ cm ermittelte Meßwerte: $T_{254,6} = 23,0$ ‰; $T_{267,4} = 101,2$ ‰
 $E_{254,6} = 0,63827$; $K_1 = 5,4$

$$\text{Bruttobenzolgehalt} = \frac{E_{254,6}}{0,00252} + 16 = \frac{0,63827}{0,00252} + 16 = 269,3 \text{ Mikrol/l}$$

Verunreinigungen:

$$EV_1 = \log \frac{100}{101,2 - ([110 - 101,2] \cdot 0,158 + 1) + 5,4} = - 0,01787$$

$$\frac{EV_1}{0,00252} + 16 = \frac{- 0,01787}{0,00252} + 16 = 8,9 \text{ Mikroliter/l} = \underline{8,9 \text{ Mikrol/l}}$$

Wahrer Benzolgehalt	260,4 Mikrol/l
Eingewogenes Benzol	250,0 Mikrol/l

c) *Absolutus: direkte Messung ohne vorherige Reinigung*

bei d = 5 cm ermittelte Meßwerte: $T_{254,6} = 19,4 \text{ ‰}$; $T_{267,4} = 94,0 \text{ ‰}$
 $E_{254,6} = 0,71220$; $K_5 = 5,8$

$$\text{Bruttobenzolgehalt} = \frac{E_{254,6}}{0,01225} = \frac{0,71220}{0,01225} = 58,0 \text{ Mikrol/l}$$

Verunreinigungen:

$$EV_5 = \log \frac{100}{T_{267,4} + K_5 - 10} = 0,95328$$

$$\frac{EV_5}{0,01225} = \frac{0,95428}{0,01225} = 7,8 = \underline{7,8 \text{ Mikrol/l}}$$

Wahrer Benzolgehalt	50,2 Mikrol/l
Eingewogenes Benzol	50,0 Mikrol/l

6. Organoleptischer Nachweis von Benzol in Spriten

6.1 Die Geruchs- und Geschmacksprüfungen sind rein subjektive Prüfungen, deren Resultate daher, je nach der die Degustation ausführenden Person, starken Schwankungen unterstellt und ungenau sind. Es genügt für die Degustation nicht, einen guten Geruchs- und Geschmackssinn zu haben, sondern man muß das Gedächtnis für Geruchsempfindungen haben, damit ein einwandfreies Urteil abgegeben werden kann. Ferner müssen die wahrgenommenen Geruchs- und Geschmacksempfindungen auch richtig gedeutet werden. Demnach erlauben organoleptische Prüfungen keine zahlenmäßige Schätzung, da erwiesen ist, daß es zwischen Empfindung und Menge eines Stoffes zu der des zu bestimmenden Stoffes keine reelle Proportionalität gibt.

Die nachfolgende Zusammenstellung über den organoleptischen Nachweis von Benzol in Spriten ist daher eine rein subjektive Prüfung ohne feste Annahme. Je nach der Empfindlichkeit der Person wird diese die in der Tabelle angegebenen Geschmacksempfindungen anders deuten. Sie diene deshalb lediglich als Anhaltspunkt für die mengenmäßige Beurteilung des Benzols in Spriten.

6.2 Die zur organoleptischen Prüfung benzolhaltiger Sprite angewandte Degustation ist nach den analytischen Untersuchungsmethoden der eidg. Alkohol-

verwaltung durchgeführt worden. 15 ml Sprit werden mit reinem Trinkwasser von 25 ° C auf 45 ml verdünnt und in einem Degustierglas auf seinen Geruch und Geschmack geprüft. Diese Prüfung ist mit jedem Sprit zweimal vorzunehmen. Bei den nachfolgenden Prüfungen wurde zur Herstellung der mengenmäßig abgestuften Serien von Geruchsproben unter E₁ ein Extrafeinsprit verwendet, der organoleptisch rein und neutral war und unter F₂ ein Industrie-feinsprit, der einen deutlichen Nebengeruch und Beigeschmack aufwies.

— Geruchsprüfung

Tabelle 6

In Sprit vorhandenes Benzol in Mikroliter/l	Organoleptische Wahrnehmungen (Geruch)		In Sprit vorhandenes Benzol in Mikroliter/l	Organoleptische Wahrnehmungen (Geruch)	
	E ₁	F ₂		E ₁	F ₂
100	****	****	40	**	*
90	****	****	30	*	*
80	***	***	20	*	—
70	***	***	10	*	—
60	***	**	5	—	—
50	**	**	0	—	—
* sehr schwach	** schwach		*** deutlich	**** stark	
— nicht wahrnehmbar			E ₁ = Extrafeinsprit F ₂ = Industrie-feinsprit		

— Wie aus vorstehender Geruchsprüfung hervorgeht, können bei der Extrafeinspritserie schon relativ kleine Mengen Benzol festgestellt werden. 10 Mikroliter/l, d. h. 10 mm³ Benzol in einem Liter Sprit gelöst sind schon sehr schwach wahrnehmbar. Beim Industrie-feinsprit hingegen muß mehr als die doppelte Menge Benzol im Sprit vorhanden sein, um dieses noch sehr schwach geruchlich erkennen zu können.

— Bei reinen Spriten ist daher Benzol leichter in kleinen Mengen geruchlich nachzuweisen, als in weniger reinen Spriten, wo der typische Benzolgeruch durch den deutlichen, sehr deutlichen oder sogar starken Eigengeruch des Sprites überdeckt wird. Dazu kommen noch die großen Schwankungen in der Bewertung, die in der subjektiven Methode selber liegen und zu Fehlurteilen führen können.

In diesem Sinn ist die organoleptische Beurteilung von Spriten auf ihren effektiven Benzolgehalt nur als ein Hilfs- oder Palliativmittel zu betrachten.

6.3 *Genau Normen* über den Gehalt an Benzol, welchen die verschiedenen Qualitäten absoluten Alkohols entsprechen müssen und die auf bestimmten meßbaren Mengen beruhen, sind bis zur Zeit von der eidg. Alkoholverwaltung nicht aufgestellt worden. Der Grund hiefür lag vielleicht am Mangel an einer einfachen, aber genauen Bestimmungsmethode, die es erlaubte, sehr kleine Mengen an Benzol zahlenmäßig zu erfassen.

In Anbetracht aber, daß überall immer mehr und mehr auf die schädliche Einwirkung dieses Stoffes auf den menschlichen Organismus hingewiesen wird und auch in der eidgenössischen Lebensmittelverordnung neue Erlasse über die Zulässigkeit des Benzolgehaltes verschiedener in den Handel kommender Gebrauchsartikel, z. B. Fleckenwasser, Stoffreinigungsmittel, sowie für Lederbehandlungspräparate usw. herausgegeben wurden, ist es angebracht, den Benzolgehalt auch in Spriten in gewissen Normen festzulegen. Die eidg. Alkoholverwaltung läßt daher folgende diesbezügliche Maximalmengen Benzol in Spriten zu:

- Absoluter Alkohol für kosmetische und pharmazeutische Zwecke, A₁ maximum 10 Mikroliter/l (d. h. mm³ pro Liter).
- Absoluter Alkohol für industrielle Zwecke, A₂ max. 50 Mikroliter/l.

7. *Kritische Betrachtung der beschriebenen Benzolbestimmungsmethode in Spriten und deren Meßresultate.*

7.1 Die Bestimmung des Benzols in Spriten kann, je nach dem Reinheitsgrad des vorliegenden Sprites, auf verschiedene Arten durchgeführt werden.

- Durch direkte Messung des Benzolgehaltes, wenn es sich um relativ reinen Sprit handelt.
- Oder die Messung erfolgt nach vorheriger Reinigung durch Destillation, wenn der Alkohol stark verunreinigt oder niedergrädig ist.
- Sprite mit sehr hohem Benzolgehalt, d. h. über 500 Mikroliter/l, müssen vorher mit reinem Sprit vor der Bestimmung entsprechend verdünnt werden.

Zur genauen Überprüfung obiger Methoden und für die Bewertung des Genauigkeitsgrades der Meßwerte wurde eine Reihe von 94 verschiedenen Benzolbestimmungen durchgeführt. Diese Bestimmungen wurden absichtlich, sowohl in bezug auf den Benzolgehalt, als auch in bezug auf die zusätzlichen Verunreinigungen der Sprite in einem extremen Rahmen gehalten.

Die Benzolbestimmungen wurden daher nicht nur in relativ reinen Spriten durchgeführt, sondern es wurden Sekundasprit und sogar Vor- und Nachläufe, deren Verunreinigungsgrad nicht mehr zu erwähnen ist, verwendet. Nachfolgend eine Zusammenstellung der Analysenzahlen der zu den Versuchen verwendeten Spritqualitäten.

Tabelle 7

7.2 Analysenzahlen der für die Versuche verwendeten Sprite

Prüfung auf:	Vor- und Nachlauf	Sekundasprit	Industriefeinsprit	Trinkfeinsprit	** Absolutus A
Aussehen:	klar, farblos	klar, farblos	klar, farblos	klar, farblos	klar, farblos
Gradstärke:	94,4 Gew.‰	94,2 Gew.‰	94,3 Gew.‰	94,4 Gew.‰	99,4 Gew.‰
Aldehyd Vol.‰*	2,5	0,2	0,02	0	0,03
Furfurol Vol.‰*	0	0	0	0	0
Methylalkohol * Vol.‰	15	6,5	0,25	0,2	0,35
Säure g/l (als Essigsäure)	0,0126	0,0144	0,006	0,0072	0,006
höhere Alkohole n. Komarowski	schwarz	schwarz	bräunlich	hellgelb	bräunlich
KMnO ₄ -Probe	0	4'	27'	60'	26'
Lichtdurchlaß- grad (254,6 nm) (Luft = 100 ‰)	4,05 ‰	14,6 ‰	81,5 ‰	97,5 ‰	89,5 ‰
Geruch und Geschmack	Nach Vor- und Nach- läufen unangenehm stechend	Sehr deutlich unangenehm	deutlich	sehr schwach	schwach

* Auf absoluten Alkohol berechnet.

** Benzolfrei.

7.3 Der Benzolgehalt der Analysenproben wurde so abgestuft, daß Benzolmengen zwischen 500 Mikroliter/l und 10 Mikroliter/l bestimmt werden mußten und somit mit Küvetten von 5 cm und 1 cm Durchmesser gearbeitet werden konnte. Diese Variation, sowohl der Spritqualität, als auch des Benzolgehaltes, erlaubt die Empfindlichkeit der Messung und die Genauigkeit der Methode zu überprüfen.

Durch das Verdünnen des Meßgutes mit reinem Alkohol ist es nicht nur möglich, das erste Meßresultat des Ausgangssprites zu kontrollieren, sondern auch evtl. Folgen, die eine ungenaue Messung von verdünnten Proben haben könnten, vor Augen zu führen.

7.4 Mit der nachträglichen Destillation und nachfolgender optischen Bestimmung sämtlicher Meßproben sollte gezeigt werden, daß ein erheblicher Teil der Verunreinigungen durch dieses Verfahren eliminiert werden kann und daß bei richtiger Arbeitsweise der Verlust an Benzol sehr unwesentlich ist.

Tabelle 8 Analysenresultate von benzolhaltigen Spriten verschiedener Qualität

Benzolgehalt	Vor- und Nachlauf		Sekundasprit		Industriesprit		Trinkfeinsprit		Absolutus Ems	
	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5	d = 1	d = 5
500 Mikroliter/l										
Direkte Messung	578,0	—	538,6	—	507,8	—	506,7	—	513,1	—
Messung nach erf. Reinigung	501,6	—	493,9	—	495,2	—	493,2	—	493,6	—
1:10 verd. nach der Reinigung	—	51,74	—	51,11	—	51,72	—	51,36	—	51,56
250 Mikroliter/l										
Direkte Messung	323,0	—	287,5	—	257,2	—	256,0	—	255,3	—
Messung nach erf. Reinigung	260,0	—	259,4	—	243,4	—	254,9	—	248,0	—
1:10 verd. nach der Reinigung	26,3	27,67	26,7	27,4	24,15	25,7	26,1	26,0	25,7	26,9
100 Mikroliter/l										
Direkte Messung	174,2	175,0	135,3	138,4	105,6	108,0	105,7	104,0	104,7	106,5
Messung nach erf. Reinigung	102,9	105,9	101,2	104,0	101,5	101,7	101,95	102,4	100,4	101,5
1:5 verd. nach der Reinigung	20,8	22,1	20,1	20,9	19,3	20,9	18,3	21,6	19,3	21,6
50 Mikroliter/l										
Direkte Messung	126,8	—	77,6	87,0	52,8	53,8	53,6	51,5	52,7	50,2
Messung nach erf. Reinigung	47,8	51,0	48,4	50,0	49,6	51,5	50,5	50,1	49,8	51,3
1:5 verd. nach der Reinigung	10,5	10,5	10,5	10,1	10,5	10,2	9,1	10,5	11,5	10,3
Ohne Benzol	Lichtdurchlaßgrad in %					Analysenwerte mit Benzol in Mikroliter/l				
Vor der Destillation = 267,4 nm	87,4	37,5	88,5	40,5	105,0	92,5	108,0	107,0	105,7	99,7
= 254,6 nm	56,0	4,05	72,5	14,6	102,0	81,5	106,0	97,5	104,0	89,5

7.5 Aus den vorstehenden Analysenwerten kann folgendes abgeleitet werden:

- *Direkte Messungen* sollen in der Regel nur an reinen Spriten durchgeführt werden, wenn genaue Werte erhalten werden sollen (siehe eingerahmte Zahlen). Der prozentuale Fehler bei der direkten Messung von stark verunreinigten Spriten nimmt mit der Abnahme des Benzolgehaltes zu. Hingegen sind diese Messungen als orientierende Bestimmungen sehr wertvoll, da sie doch gewisse Anhaltspunkte geben können. Reinere Ware kann, wie die Versuche zeigen, ohne Bedenken für Direktmessungen verwendet werden.
- *Die Messungen nach Reinigung des Meßgutes* durch Destillation geben sichere Analysenwerte, vorausgesetzt, daß die Destillation vorschriftsgemäß durchgeführt und zur Ergänzung des Volumens ein reiner Sprit verwendet wird. Die erhaltenen Meßwerte variieren meistens nur um wenige Mikroliter/l gegenüber der zugesetzten Menge Benzol. Die größten hier festgestellten Differenzen betragen bei 500 Mikroliter/l Benzol — 8 Mikroliter/l, bei 250 Mikroliter/l ebenfalls + 10 Mikroliter/l, bei 100 Mikroliter/l + 6 Mikroliter/l und bei 50 Mikroliter/l — 3 Mikroliter/l.
- *Bei den verschiedenen Verdünnungen* liegen die gemessenen effektiven Werte nicht weit von den reellen Werten. Leider werden die Differenzen, mit 5 oder 10 multipliziert, je nach der Verdünnung etwas größer, was nicht zu vermeiden ist. Was hier einwandfrei bestätigt wird, ist, daß 10 Mikroliter/l Benzol noch sehr genau gemessen werden können und daß auch kleinere Mengen mit der 5 cm Küvette ebenfalls noch sehr gut erfaßbar sind.
- Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Analysenresultate mit den effektiv zugegebenen Mengen Benzol verglichen, als recht befriedigend bezeichnet werden können.
- Fehlerquellen spielen bei hohen Ansprüchen an Genauigkeit relativer Messungen sehr oft eine große Rolle.
- Die Genauigkeit der Methode ist in erster Linie von der Arbeitsweise und vom Instrument, das zu den Messungen verwendet wird, abhängig. In Anbetracht der außerordentlich kleinen Mengen Benzol, die nach dieser Methode noch erfaßt werden können, sind die festgestellten Differenzen immer noch im Rahmen der Zulässigkeit.
Bei Absorptionsmessungen, speziell im ultravioletten Licht, ist besondere Vorsicht vor geringen Verunreinigungen an den optischen Flächen im Strahlengang geboten.
- Der Benzolgehalt bei λ 254,6 nm muß mit dem Maximum der Absorption gemessen werden.

Zusammenfassung

Es wird über eine spektrophotometrische Arbeitsmethode berichtet, die es erlaubt, kleine Mengen Benzol in Spriten zu messen. Benzol hat im ultravioletten Wellenbereich ein ausgesprochen charakteristisches Spektrum mit ausgeprägten Maxima und Minima.

Für die Konzentrationsbestimmung von Benzol in Spriten wurde die Wellenlänge λ 254,6 nm gewählt und mit Luft = 100 % verglichen. Zwei Eichkurven wurden aufgestellt, mit welchen es möglich ist, Benzolmengen zwischen 0 bis 100 und 0 bis 500 Mikroliter/l zu bestimmen.

Da aber die meisten Sprite noch andere Verunreinigungen in mehr oder weniger großen Mengen enthalten können, die im gleichen Wellenband absorbieren und Benzol vortäuschen können, muß der Gehalt dieser Verunreinigungen getrennt erfaßt werden können. Dies geschieht durch Messungen bei λ 267,4 nm, wo Benzol ein ausgesprochenes Minimum aufweist.

Durch mathematische Auswertung der Meßresultate mittels aufgestellten Formeln errechnet man den scheinbaren Benzolgehalt oder Bruttobenzolgehalt nach dem Gehalt an Verunreinigungen. Den effektiven, resp. den wahren Benzolgehalt erhält man, indem von dem bei λ 254,6 nm gemessene «Bruttobenzolgehalt» der auf Benzol umgerechnete Wert der Verunreinigungen abgezogen wird.

An einer Reihe von Benzolanalysen wird die Empfindlichkeit und die Genauigkeit der Methode gezeigt und darauf hingewiesen, daß es möglich ist, selbst mit stark verunreinigten Spriten gute Analysenresultate zu erzielen, allerdings unter der Bedingung, daß die Sprite vorher einer Reinigung durch Destillation unterzogen werden.

Résumé

La présente étude a pour objet la mise au point d'une méthode spectrophotométrique qui doit permettre de mesurer exactement des petites quantités de benzène dans les alcools. Dans l'ultraviolet le benzène possède un spectre très caractéristique avec des maxima et des minima très prononcés.

Pour la détermination de la concentration du benzène dans les alcools on a choisi la longueur d'onde de λ 254,6 nm et comparée à l'air = 100 %. On a établi deux courbes d'étalonnage qui permettent de déterminer des quantités de benzène de 0 à 100 et de 0 à 500 microlitre/l.

Comme la plupart des alcools contiennent d'autres impuretés qui absorbent également la lumière de la dite longueur d'onde, il est nécessaire de les déterminer séparément. Ceci se fait à la longueur d'onde de λ 267,4 nm où le benzène montre un minimum d'absorption très prononcé.

D'après les valeurs d'extinction obtenues on détermine, au moyen de formules, la teneur apparente en benzène correspondant aux impuretés. La teneur effective en benzène est obtenue en déduisant la quantité d'impuretés transformée en valeur benzène de la quantité brute de benzène déterminée à λ 254,6 nm.

Enfin la sensibilité et l'exactitude de la méthode ont été précisées par une série d'analyses. Il est également démontré qu'il est possible d'obtenir de bons résultats même avec des alcools souillés, à la condition qu'ils aient été préalablement purifiés par distillation.

Summary

In the present paper a spectrophotometric method for the determination of small quantities of benzene in alcohols is described.

To determine the benzene concentration, the wave-length 254,6 nm is chosen and compared with air = 100 %. The benzene content can be read from a calibration curve.

There are impurities in alcohols, which absorb at λ 254,6 nm; they are therefore determined at λ 267,4 nm (with this wave-length benzene does practically not absorb any more) and subtracted from the gross benzene content.

The results obtained by this method are good. Measuring range: 0—100 and 0—500 microlitre/l, according to the layer-length.

Literatur

1. *H. Ley und Vanheiden*: Ber. deutsch-chem. Ges. **60**, 2341, (1927).
2. *V. Henri*: Photochimie, 1919.
3. *Padrun H. und Neumann R.*: Beiträge zur analytischen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Extraktionsbenzins Fette — Seifen — Anstrichmittel, Jahrgang 56/Nr. 283, Nr. 7/463 (1954).
4. ASTM D 1017—51 detaillierte Vorschrift: Benzene and Toluene by Ultraviolet Spectrophotometry.
5. *Rosenthaler L.*: Zur Prüfung von Petroläther, Benzin und Weingeist auf Benzol. Ph. Acta H. **33**, 858—859 (1958).
6. *Wanger O.* Spektrophotometrische Messungen der Lichtdurchlässigkeit bei reinen und verunreinigten Spriten im ultravioletten Wellenbereich. Diese Mitt. **54**, 496 (1963).
Löwe Fritz: Optische Messungen, 3. Auflage. Technische Fortschrittsberichte. Fortschritte der chemischen Technologie in Einzeldarstellungen. Band 6.

Bestimmung des α -Aminostickstoffs freier Aminosäuren durch Decarboxylierung mit Ninhydrin

P. Schenk und R. Scherz

Betriebsanalytisches Laboratorium der Knorr Nahrungsmittel AG, Thayngen

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung des Aminostickstoffs sind in der Lebensmittelanalytik vor allem die folgenden von Bedeutung:

1. Gasvolumetrische Bestimmung des N_2 nach Desaminierung mit HNO_2 nach *van Slyke* (1).
2. Formoltitration nach *Sørensen* (2).
3. Titration in alkoholischer Lösung nach *Martens* (3).
4. Kolorimetrische Bestimmung mit Ninhydrin nach *Yemm und Cocking* (4, 5, 6).
5. Decarboxylierung mit Ninhydrin nach *van Slyke* (7).

Jedes dieser Verfahren ist mit gewissen Unzulänglichkeiten behaftet, so daß die Resultate, die die einzelnen Methoden liefern, oft beträchtlich voneinander abweichen. Dies wird durch Tabelle 1 anhand eigener Untersuchungen illustriert.