

Н. С. АРУТЮНЯН, Е. А. АРИШЕВА

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ ЖИРОВ

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования **Министерства** в качестве
учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по специальности «Технология
жиров»

МОСКВА «ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ» 1979

35.78

A79

УДК 664.3.014(076.5)

Арутюнян Н. С., Аришева Е. А.

A79

Лабораторный практикум по химии жиров. — М.: Пищевая пром-сть, 1979. — с. 176.

30 коп.

В руководстве приведены наиболее важные физические и химические методы анализа жиров и масел, структурных элементов и веществ, сопутствующих жирам; методы определения степени окисленности. Даны некоторые приемы выделения отдельных составляющих липидов. Изложены принципы использования хроматографии, спектроскопии и колориметрии для разделения и идентификации липидов.

A	<u>31704—001</u>	01—79	2905000000	35.78
	044(01)—79			6П7.57

Рецензенты: кафедра Харьковского политехнического института, д-р техн. наук, проф. **Б. Н. Тютюнников**, кафедра Всесоюзного заочного института пищевой промышленности, канд. хим. наук **И. Б. Чекмарева**.

© Издательство «Пищевая промышленность», 1979 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие построено в соответствии с программой теоретического курса «Химия жиров», а также на основе опыта проведения лабораторного практикума на кафедре технологии жиров Краснодарского политехнического института.

При изложении методик использовали материалы, включенные в сборники «Руководство по методам исследования, технoхимическому контролю и учету производства в масло-жировой промышленности», издаваемые ВНИИЖем*. Кроме того, описание некоторых работ приведено с учетом разработок, выполненных на кафедрах технологии жиров и аналитической химии.

Учебное пособие включает не только работы, определяемые учебной программой, но и другие методы. Это позволяет проводить лабораторные занятия по курсу «Химия жиров» более разнообразно, с использованием элементов учебно-исследовательской работы студентов (УИРС), позволяет студенту делать выводы и давать характеристику используемым методам.

Книга состоит из восьми разделов и приложения.

В начале каждого раздела приведены положения, относящиеся к определению общей задачи; в каждую работу включены общие понятия, принцип метода, техника выполнения и расчет определяемого показателя. В некоторых работах даны примеры практического использования полученных результатов.

В разделе I изложены наиболее широко используемые методы определения физических показателей жиров и масел; в разделе II описаны химические показатели, характеризующие их качество. В разделе III приведены методы определения некоторых структурных элементов жира; в разделе IV даны основные характе-

* Руководство по методам исследования, технoхимическому контролю и учету производства в масло-жировой промышленности. Л., Т. I, кн. I, II, 1967; Т. III, 1964; Т. IV, 1963; Т. V, 1969.

ристики оценки степени окисленности жиров и масел. Поскольку на качественную характеристику жиров значительно влияют сопутствующие вещества, то в разделе V описаны методы определения неомыляемых веществ, восков, госсипола и приведено несколько приемов выделения фосфатидов из масла и метод их количественного определения. Далее в разделе VI даны некоторые приемы хроматографических методов исследования: колоночная, тонкослойная и газожидкостная хроматографии, в разделе VII описаны работы по абсорбционной спектроскопии, а в разделе VIII — колориметрические методы исследования.

В приложении дан справочный материал, включающий характеристику физико-химических показателей и состава жирных кислот основных жиров и масел, используемых в масло-жировой промышленности и получаемых в нашей стране; некоторые показатели основных растворителей, применяемых в анализах липидов и т. д.

Авторы выражают благодарность рецензентам за ценные замечания при подготовке рукописи и с благодарностью примут все критические замечания и пожелания читателей.

ВВЕДЕНИЕ

Производственный процесс на любом масло-жировом предприятии связан с необходимостью проведения анализов состава и качества исходного сырья, полуфабрикатов, готовой продукции и определения выходов, отходов и потерь.

Целью и задачей настоящего пособия является ознакомление студентов с основными приемами анализов, используемых в масло-жировой и других отраслях пищевой промышленности.

Выполняя лабораторные работы, студент должен научиться выделять из жиров как основные составляющие, так и сопутствующие вещества, в значительной степени определяющие качественную характеристику жира и масла. Кроме того, студент должен ознакомиться с влиянием некоторых внешних факторов на качественную оценку жиров и изучить методы анализа, позволяющие характеризовать изменения в жирах под влиянием этих факторов.

Каждая работа выполняется студентами после изучения и ознакомления с теоретическим введением, химизмом процесса и практическими указаниями. Перед выполнением работы студент должен побеседовать с преподавателем и показать знание не только данной работы, но и основного состава кислот, жиров и масел, имеющих практическое значение XXXXXXXXXX, знать структурную формулу той или иной жирной кислоты, охарактеризовать ее свойства и назвать конкретно, в каких жирах и маслах она преимущественно встречается. После этого студент приступает к выполнению работы. Предполагается, что каждому студенту выдается зашифрованный образец жира или масла. После выполнения всех указанных в программе работ студент составляет заключение, с каким жиром работал, и представляет в отчете таблицу полученных качественных и количественных показателей в сравнении с литературными данными.

Рабочий журнал, где фиксируются все результаты работы, на протяжении всего лабораторного практикума студент ведет четко со всеми необходимыми записями. По каждой работе вначале излагаются общие понятия, цель анализа, значение определяемого показателя, краткое описание используемой установки, принцип метода с указанием, на чем он основан и какие химические реакции протекают при проведении определения (приводятся уравнения реакций). В отчете должна быть описана та методика, которая использовалась. Затем приводятся записи результатов определений, все взвешивания, расход реагентов на титрование и т. д.

Работа завершается расчетами, графиками, применяемые формулы расшифровываются с указанием характеристик используемых коэффициентов, показателей. В заключение отмечается особенность полученного показателя и делается вывод о качестве исследуемого образца.

В некоторых работах на основании полученных данных требуется провести расчеты, привести примеры практического использования показателя и т. д. Не допускается ведение черновых записей. Все операции во избежание переделки следует выполнять тщательно и аккуратно.

В заключение следует подчеркнуть, что при работе в лаборатории студент должен строго соблюдать правила техники безопасности и требовать их соблюдения от других.



ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ ПО ХИМИИ ЖИРОВ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

При проведении различных лабораторных работ студенты, в основном не имеющие достаточных практических навыков, производят измерения, наблюдения, собирают приборы, используют механическое и электрическое оборудование, кислоты, щелочи, горючие и взрывоопасные растворители и др. Поэтому студент должен твердо знать и выполнять все правила по технике безопасности, соблюдать тишину, чистоту и точность в работе.

Преподаватель обязан допускать студентов к работе в лаборатории только после прохождения инструктажа и обучения правилам техники безопасности и пожарной безопасности, проверки усвоения правил безопасности работ и соответствующего оформления в специальном журнале.

Инструктирование заключается в показе безопасных приемов труда, ознакомлении с опасностями и вредностями работ, мерами предосторожности, назначением имеющегося в лаборатории противопожарного инвентаря, вентиляции и т. д.

Для того чтобы уберечь себя и товарищей от несчастного случая, а государственное имущество от порчи, каждый студент обязан хорошо знать и беспрекословно выполнять в лаборатории правила внутреннего распорядка, техники безопасности и противопожарной техники.

ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

Все лабораторные опыты следует проводить строго в соответствии с учебными руководствами. Отклонение от них можно допустить только после разрешения преподавателя. Поэтому перед началом каждой работы студент должен внимательно прочесть методику и уточнить все особенности ее проведения.

Химические реакции необходимо выполнять с таким количеством и концентрацией вещества, в такой посуде и приборах и в тех условиях, как это указано в руководстве.

При возникновении каких-либо неточностей надо прекратить работу и обратиться за разъяснениями к преподавателю.

Взяв вещество для опыта, нужно убедиться по записи на этикетке, что наименование его соответствует требуемому.

В основном следует работать стоя; сидя разрешается выполнять работы, которые не связаны с опасностью воспламенения, взрыва и разбрызгивания жидкостей.

При работе в вытяжном шкафу в целях более эффективного действия вентиляции требуется приподнять дверцу вытяжного шкафа на $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ ее подъема. По окончании работы необходимо плотно прикрыть дверцу шкафа.

При переносе горячих стаканов, колб, тиглей надо подложить под дно асбестовую подкладку и держать их вдали от себя. Тигли следует придерживать щипцами.

Запрещается использовать в работе грязную посуду.

Запрещается проводить на рабочих столах опыты, связанные с выделением летучих веществ, выпариванием и кипячением растворов, содержащих аммиак, бром и т. д., использованием растворителей (диэтиловый и петролейный эфир, хлороформ, ледяная уксусная кислота). Подобные работы нужно проводить только в вытяжных шкафах.

Кислоты или другие вещества, выделяющие вредные для здоровья газы, необходимо выпаривать также только в вытяжном шкафу.

При отборе проб концентрированных или разбавленных кислот и щелочей, а также других ядовитых жидкостей следует пользоваться специальными пипетками или резиновой грушей, предотвращающими попадание опасного вещества в рот.

Надо помнить, что определение йодного числа и метилирование образцов жирных кислот связано с использованием сильных ядов: сулемы, метанола, брома, уксуснокислой ртути.

При перегонке жидкостей нужно следить за установкой и состоянием холодильника, регулируя подачу

охлаждающей воды, и не оставлять ее без наблюдения даже на короткое время.

При работе с электроплитками склянки с огнеопасными жидкостями следует держать на расстоянии не менее 1 м от места работы.

Экстракцию органическими растворителями необходимо проводить только в вытяжном шкафу.

Образующиеся при лабораторных работах отходы — растворители, кислые воды, кислоты, щелочи и т.п. нельзя сливать в канализацию, их надо слить в предназначенные для этой цели склянки с соответствующими этикетками.

Нагревательные приборы и другую аппаратуру студенты могут включать и выключать только с разрешения преподавателя или лаборанта.

По окончании работы в лаборатории нужно тщательно промыть использованную посуду, убрать рабочее место, помыть руки с мылом, закрыть краны, подающие воду или газ, выключить подачу электроэнергии на приборы и на освещение.

При всех опытах, представляющих опасность самовозгорания и взрыва, необходимо выполнять перечисленные ниже меры предосторожности: надевать предохранительные очки, сетчатый шлем или маску из органического стекла; ограждать рабочее место толстостенными стеклянными экранами.

В случае воспламенения горючих жидкостей или других веществ следует быстро погасить горелку, выключить электронагревательные приборы, отставить сосуды с огнеопасными жидкостями в безопасное место и принять меры к тушению пожара.

Горящие жидкости надо накрыть асбестовым одеялом, а затем, если это необходимо, засыпать песком. В других случаях (за исключением воспламенения щелочных металлов), нужно пользоваться огнетушителем. О возникновении пожара требуется сообщить в пожарную охрану по телефону 01.

Если загорится одежда — не бегите, гасите пламя обертыванием одеялом, войлоком, пальто и т.д. Огнетушители в этом случае применять нельзя.

Если загорятся электрические провода, следует обесточить линию, выключив рубильник, и принять меры к

тушению пожара при помощи песка, воды, асбестового одеяла, огнетушителя.

В случае возгорания в вытяжном шкафу или в лаборатории необходимо немедленно выключить вентиляционные устройства и приступить к пожаротушению имеющимися средствами.

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ДЕЙСТВИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА

В табл. 1 приведены симптомы отравлений и лечебные мероприятия до прибытия врача, а в табл. 2 — первая помощь при ожогах.

Т а б л и ц а 1

Химические вещества	Симптомы	Доврачебная помощь
Пары соляной и серной кислот (при нагревании выше 200° С) Пары азотной кислоты — окислы азота	Сильное раздражение дыхательных путей, кашель, удушье Сухость дыхательных путей, удушье, после сильного приступа может наступить временное улучшение, которое через 2—12 ч может смениться резким ухудшением, сильной слабостью, нарастанием кашля	Свежий воздух, покой. Немедленная врачебная помощь Абсолютный покой даже при умеренном отравлении. Вдыхание кислорода. Врачебная помощь
Аммиак (из баллонов)	Сильное раздражение дыхательных путей, слезотечение, насморк, кашель, слюноотделение, потери голоса	Чистый воздух, покой. Врачебная помощь. При потере сознания — искусственное дыхание
Пары брома	Кашель, носовое кровотечение, головокружение, головная боль. При больших концентрациях: коричневая окраска языка, характерный запах выдыхаемого воздуха, насморк, кашель, охриплость, удушье	Вдыхание 3—5%-ного раствора аммиака, промывание раствором соды глаз, рта и носа. Покой, вдыхание кислорода. Оказание врачебной помощи

Т а б л и ц а 2

Химические вещества	Симптомы	Доврачебная помощь
Азотная, серная, соляная кислоты, окислы азота, бром	Тяжелые ожоги, сопровождающиеся сильным жжением и болями	Немедленно в течение 10 мин смыть большим количеством воды, затем 5 %-ным раствором двууглекислого натрия. Во всех случаях, когда появляется на месте ожога краснота, немедленно обращаться к врачу
Едкие щелочи	Болезненный ожог, переходящий в глубокую язву При попадании в глаза	Немедленно в течение 10 мин смыть большим количеством воды, затем 3 %-ным раствором уксусной кислоты Обильное в течение 10 мин промывание 2 %-ным раствором борной кислоты, затем обязательно обратиться к врачу
Уксусная кислота	При длительном воздействии — болезненные ожоги, экзема	Смыть водой и смягчить пораженное место раствором соды

РАЗДЕЛ I

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Физические методы исследования жиров и масел применяются уже давно. Если раньше они имели значения лишь для качественной характеристики того или иного вещества или смеси их, то теперь успешно используются для количественного анализа.

В большинстве случаев при физических методах исследования требуется значительно меньше жира, чем при химических. Исследование выполняется быстро и точно. В некоторых случаях создается возможность решать такие аналитические задачи, которые химическим путем выполнить невозможно.

Работа № 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ

Общие понятия. Плотностью ρ называют массу единицы объема тела

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где m — масса тела;
 V — объем тела.

В Международной системе единиц СИ размерность плотности — кг/м^3 .

Плотность жиров и масел зависит от состава жирных кислот, входящих в состав триглицеридов*, их молекулярной массы и степени ненасыщенности. Она колеблется в пределах 0,9000—0,9500.

На практике определяют относительную плотность. Величина плотности зависит от температуры исследуемого жира и температуры воды. Поэтому в опыте определяют плотность масла при температуре t_1 и плот-

* Согласно *sn*-номенклатуре триглицерид называется триацилглицерином. Поскольку тривиальное название полного сложного эфира глицерина и жирных кислот — триглицерид — прочно вошло в научный и практический обиход, то в дальнейшем в книге эти соединения будут называться триглицеридами или глицеридами.

ность воды при температуре $t_2(\rho_{t_2}^{t_1})$. Для получения сравнимых результатов плотность пересчитывают на точно установленные температуры: для масла 20°C , для воды 4°C . Вначале делают пересчет на температуру жира 20°C по формуле (1)

$$\rho_{t_2}^{20^\circ} = \rho_{t_2}^{t_1} + \beta(t_1 - 20), \quad (1)$$

где $\rho_{t_2}^{20^\circ}$ — плотность масла при 20°C и воды при t_2 ;

$\rho_{t_2}^{t_1}$ — плотность при температуре опыта;

t_1 — температура масла в опыте, $^\circ\text{C}$;

t_2 — температура воды в опыте, $^\circ\text{C}$;

β — коэффициент объемного расширения анализируемого жира (величина изменения объема при изменении температуры на 1°C).

Затем приводят плотность масла к температуре воды при 4°C по формуле (2)

$$\rho_4^{20^\circ} = \rho_{t_2}^{20^\circ} \Delta, \quad (2)$$

где Δ — плотность воды при температуре опыта t_2 (см. приложение, табл. 8).

Для обычных жиров и масел в жидком состоянии изменение коэффициента объемного расширения β в интервале $15\text{—}100^\circ\text{C}$ находится в пределах $0,00063\text{—}0,00070$.

Для растительных масел принимают среднее значение $\beta=0,00068$, для обычных расчетов допускается $\beta=0,00070$. Для жирных кислот β на $0,00002\text{—}0,00003$ выше, чем для глицеридов.

Плотность определяют в зависимости от назначения определения и требуемой точности пикнометром вместимостью 10, 20, 25 мл, гидростатическими весами или ареометром. Наиболее точен пикнометрический метод.

Реактивы: смесь спирта с диэтиловым эфиром* (1 : 1).

Приборы и химическая посуда: пикнометр на 25 мл, стакан на 500 мл, термометр, пипетка на 1 мл.

Техника выполнения. Тщательно очищенный и высушенный пикнометр (рис. 1) взвешивают на аналитических весах вместе с наполняющим его воздухом. Чтобы установить истинную массу пустого пикнометра m ,

* В лабораторной практике диэтиловый эфир также называют этиловый, серный.

вводят поправку. Для этого из полученной массы вычисляют массу находящегося в нем воздуха, принимая, что 1 мл воздуха соответствует 0,0013 г. Затем пикнометр заполняют дистиллированной водой до метки. Для приведения температуры воды t_2 к постоянной (близкой к комнатной) пикнометр помещают в стакан с водой на 25—30 мин и опускают термометр.

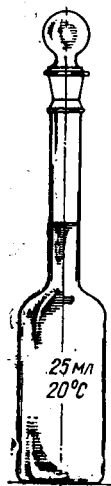


Рис. 1.
Пик-
нометр.

По истечении указанного времени пикнометр вынимают из стакана, тщательно вытирают и проверяют уровень воды по метке, устанавливая его по верхнему мениску. Излишек воды удаляют кусочком фильтровальной бумаги. При недостатке ее доливают до метки пипеткой. Пикнометр с водой взвешивают на аналитических весах (m_2), после чего промывают смесью спирта с диэтиловым эфиром и высушивают в сушильном шкафу (после охлаждения в эксикаторе на внутренней поверхности пикнометра не должно быть влаги). Затем медленно наполняют испытуемым маслом, не допуская образования стойких пузырьков воздуха и попадания его на наружные стенки пикнометра. Погружают его на 25—30 мин в стакан с водой и с термометром для приведения масла к постоянной температуре t_1 и проверяют уровень масла в пикнометре по верхнему мениску. Избыток отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой, свернутой тонкой трубочкой. После этого горлышко внутри вытирают таким же образом, а пикнометр тщательно обтирают снаружи мягкой тканью и взвешивают (m_1).

Плотность вычисляют по формуле

$$\rho_{t_2}^{t_1} = \frac{m_1 - m}{m_2 - m},$$

где m — масса пустого пикнометра (без воздуха), г;

m_1 — масса пикнометра с маслом, г;

m_2 — масса пикнометра с водой, г;

t_1 — температура масла, °C;

t_2 — температура воды, °C.

Плотность, найденную при условиях опыта, пересчи-

тывают на стандартные температуры (ρ_4^{20}) по формулам (1) и (2).

При исследовании твердого жира плотность определяют при температуре на $10-15^\circ\text{C}$ выше его температуры плавления с последующим пересчетом на стандартную.

Точность определения равна $\pm 0,0002$.

Работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

Вязкость, или внутреннее трение, зависит от сил сцепления молекул и может быть выражена силой, которую надо приложить, чтобы переместить один слой жидкости относительно другого. Наличием внутреннего трения объясняется сопротивление, которое развивается при движении жидкостей по трубопроводам, этим же объясняется различие в скоростях истечения разных жидкостей из узких отверстий и т. д.

Вязкость жирных кислот и жиров зависит от температуры. Знание такой зависимости для растительных масел необходимо при проведении гидродинамических и тепловых расчетов, для проектирования аппаратуры, маслопроводов, теплообменников и т. п. Снижение вязкости при нагревании облегчает процесс отжима растительного масла из масличных семян, отделение примесей при отстаивании, фильтрации и т. д.

Для различных растительных масел зависимость вязкости от температуры носит одинаковый характер: при повышении от 0 до 50°C вязкость очень быстро падает, а при дальнейшем повышении температуры скорость снижения вязкости уменьшается.

Большинство жидкостей значительно различается между собой по вязкости. Например, при 20°C вязкость воды почти в 1000 раз меньше вязкости касторового масла и в 850 раз меньше вязкости глицерина.

При температуре $80-100^\circ\text{C}$ вязкости многих растительных масел сближаются настолько, что практически оказываются одинаковыми.

Различают динамическую и кинематическую вязкости. В системе единиц СИ размерность динамической вязкости — паскаль-секунда ($\text{Па}\cdot\text{с}$). Паскаль-секунда — динамическая вязкость среды, касательное напряжение в которой при ламинарном течении и при разности

скоростей слоев, находящихся на расстоянии 1 м по нормали к направлению скорости равной 1 м/с, равно 1 Па. Эта единица значительна по своему размеру, поэтому часто применяют дольную единицу — миллипаскаль-секунда (мПа·с), $\text{мПа} \cdot \text{с} = \frac{1}{1000} \text{Па} \cdot \text{с}$. В единицах СГС (дин·с/см²) — пуаз (П); на практике чаще используют величину его в 100 раз меньшую — сантипуаз (сП).

Вязкость воды при 20°С почти точно равна 1 сП.

При переводе динамической вязкости, выраженной в пуазах, в единицы СИ пользуются переводным множителем: 1 П = 0,1 Па·с.

Кинематическая вязкость ν представляет собой отношение динамической вязкости к плотности, определяемых при той же температуре

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}.$$

В системе единиц СИ кинематическую вязкость выражают в м²/с, в СГС (см²/с) — стокс (Ст) или сантистокс (сСт).

При переводе кинематической вязкости, выраженной в стоксах, в единицы СИ пользуются переводным множителем: 1 Ст = $1 \cdot 10^{-4}$ м²/с.

Как динамическая, так и кинематическая вязкости выражаются в абсолютных единицах.

Для практических целей вязкость часто выражают в относительных единицах. Обычно пользуются так называемой удельной вязкостью, показывающей во сколько раз динамическая вязкость данной жидкости больше или меньше динамической вязкости воды. Кроме того, в практике принято измерять вязкость как отношение времени истечения определенного объема испытуемой жидкости ко времени истечения такого же объема воды при всех прочих равных условиях. Это так называемая условная вязкость, она выражается в градусах Энглера (°Е).

Для определения вязкости применяют различные приборы. В масло-жировой промышленности наиболее распространены вискозиметры с падающим шариком (Гепплера), Энглера и др.

Определение вязкости в вискозиметре с падающим шариком

Принцип метода. Определение основано на законе Стокса. Измерение вязкости заключается в установлении времени падения шарика в испытуемой жидкости, находящейся в наклонной прозрачной трубке.

Этот вискозиметр позволяет определять вязкость в пуазах или сантипуазах в широких температурных интервалах от -60 до $+150^{\circ}\text{C}$. Выпускается несколько моделей вискозиметров. Наиболее распространенная модель вискозиметра — с интервалом измерения от 0,01 до 1000 000 сП.

Одной из основных частей этого вискозиметра (рис. 2) является полая прозрачная трубка 7 диаметром 20 мм, которая сверху и снизу закрывается навинчивающимися крышками-затворами 1 с пробками 2. Трубка помещена в прозрачный цилиндрический корпус 8, закрытый с обоих концов латунными крышками. На верхней крышке укреплен термометр 6, а на нижней — два штуцера 3 для ввода и вывода термостатирующей жидкости. Вискозиметр закреплен на штативе 10, который устанавливается по уровнемеру 9. С помощью регулирующего винта 11 вискозиметр устанавливается под определенным углом. Температуру в системе поддерживают с помощью термостата, который подключают к штуцерам 3 резиновыми шлангами.

В качестве термостатирующей жидкости применяют дистиллированную воду при измерениях в интервалах температур от 1 до 98°C , глицерин в интервалах 100 — 150°C , метиловый спирт при минусовых температурах.

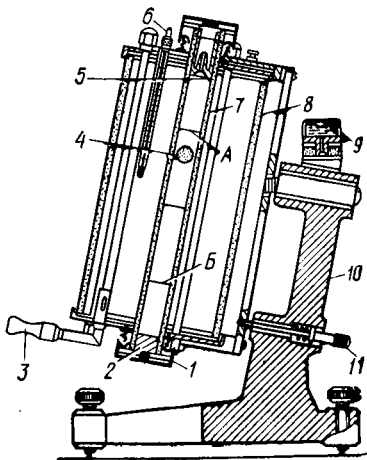


Рис. 2. Вискозиметр с падающим шариком.

К каждому прибору прилагается набор шариков и таблица их характеристик: диаметр, масса, плотность и постоянный коэффициент (константа шарика). Подбирая подходящий для данной жидкости шарик, пользуются приложенным шаблоном, исходя из того, что время перемещения шарика между двумя отметками не должно быть менее 25 с. Для жидкостей с небольшой вязкостью применяют самый большой шарик, для масел — шарик с меньшим диаметром.

Реактивы: петролейный или диэтиловый эфир, бензин.

Приборы: вискозиметр, секундомер.

Техника выполнения. Внутреннюю полую прозрачную трубку 7, выбранный в соответствии с предполагаемой вязкостью шарик 4 и пробки 2 протирают мягкой тряпочкой, смоченной петролейным или диэтиловым эфиром, проверяют плотность нижнего затвора и через рабочий цилиндр пропускают термостатирующую жидкость заданной температуры.

Далее внутреннюю трубку 7 на 17 мм ниже верхнего края заполняют испытуемой жидкостью, предварительно профильтрованной. Для этого требуется 50 мл жира. Образующимся пузырькам воздуха внутри трубки дают возможность всплыть на поверхность, так как они искажают результат, после чего в трубку вводят шарик и дают ему свободно погрузиться. Если на шарике появятся пузырьки воздуха, то их удаляют, слегка постукивая по нему стеклянной палочкой. Затем в трубку вводят полый затвор 5. Вводить его следует медленно и осторожно во избежание образования пузырьков воздуха. Шарик, затвор и пробку предварительно смачивают испытуемой жидкостью. При погружении затвора избыток жидкости вытесняется. Далее на затвор накладывают пробку и навинчивают крышку 1. Рабочий цилиндр переворачивают на 180° С, при этом шарик опускается вниз. Вновь переворачивают цилиндр и устанавливают в рабочем положении. В момент касания нижней точки опускающегося шарика верхней кольцевой отметки А на трубке 7 включают секундомер и останавливают его в момент касания шарика нижней кольцевой отметки Б.

Фиксируют время падения шарика на расстоянии между двумя отметками, которое равно 100 мм. Для

лучшей видимости за трубкой устанавливают экран, который освещают неярким светом. В случае темных, непросвечивающихся жидкостей отсчет времени падения шарика между двумя отметками производят не по нижней или верхней точке шарика, а по его экватору. Отсчет производят несколько раз, для чего, перевернув прибор, приводят шарик в начальное положение, а затем прибор вновь переворачивают.

Динамическую вязкость вычисляют по формуле

$$\eta_{20^\circ} = t (\rho_1 - \rho_2) K \cdot 10^{-3},$$

где η_{20° — динамическая вязкость, Па·с;

t — время падения шарика (среднее арифметическое 10 измерений), с;

ρ_1 — плотность шарика, г/см³;

ρ_2 — плотность испытуемой жидкости, г/см³;

K — константа шарика.

Плотность испытуемой жидкости устанавливают ареометром в трубке вискозиметра при той же температуре, при которой определяли вязкость. Величины ρ_1 и K находят по прилагаемой к прибору таблице. Погрешность определения составляет $\pm 1\%$.

По окончании работы прибор разбирают и все детали его тщательно промывают бензином, диэтиловым или петролейным эфиром и насухо протирают сухой и чистой тряпкой. Для перевода показаний динамической вязкости в градусы Энглера пользуются формулой

$$^\circ E_{20^\circ} = \frac{0,132\eta_{20^\circ}}{\rho_2},$$

где η_{20° — динамическая вязкость испытуемой жидкости, Па·с;

ρ_2 — плотность этой жидкости, г/см³;

0,132 — постоянный коэффициент.

Определение вязкости в вискозиметре Энглера

Принцип метода. Метод основан на определении времени вытекания 200 мл масла и такого же объема воды.

Вискозиметр (рис. 3) состоит из двух вставленных один в другой металлических сосудов 3 и 7. Внешний сосуд 7 является термостатирующей баней (Б), куда наливают воду или минеральное масло. Для равномерного поддержания температуры жидкость в сосуде 7

перемешивают мешалкой 5. Внутри резервуара 3 опускают термометр 1. На внутренней поверхности резервуара имеются три указателя уровня 6, которые находятся в одной плоскости и служат отметкой для измерения объема жидкости и контроля вертикального положения прибора. Правильным считается положение, когда все три указателя уровня 6 будут едва видны над поверхностью жидкости. В нижней части сосудов имеется сточное отверстие 8 для слива испытуемой жидкости, которое закрывается стержнем 2, проходящим через крышку 4 прибора. Для приема сливаемой жидкости имеется измерительная колба 9 с двумя отметками: одна — на объеме 100 мл, другая — 200 мл.

Реактивы: спирт, бензин.

Приборы и химическая посуда: вискозиметр Энглера, пипетка на 10 мл, секундомер.

Техника выполнения. Перед началом работы прибор устанавливают с помощью регулирующих винтов так, чтобы три указателя уровня 6 находились в горизонтальной плоскости. Перед каждым определением прибор и его сточное отверстие 8 следует тщательно промыть спиртом, бензином и высушить продуванием воздуха.

Прежде чем приступить к определению вязкости масла, устанавливают с помощью вискозиметра Энглера время истечения дистиллированной воды. Для этого в тщательно промытый и высушенный резервуар 3 для испытуемой жидкости при закрытом сточном отверстии 8 немного выше указателей уровня 6 наливают дистиллированную воду при температуре 20° С. Нагревая термостатирующую баню 7, во внутреннем резервуаре 3 в течение 10 мин поддерживают температуру 20° С; затем слегка поднимают стержень 2 и выпускают немного воды. Таким образом, все сточное отверстие заполняется водой. Излишек воды отсасывают из сосуда пипет-

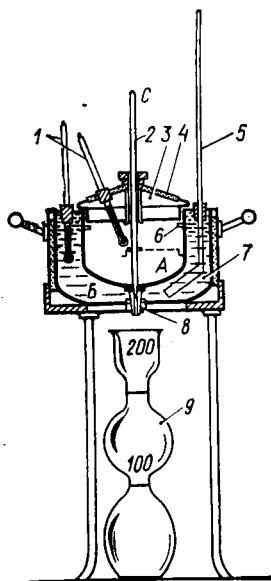


Рис. 3. Вискозиметр Энглера.

кой, чтобы уровень ее находился как раз на высоте указателей уровня 6. Под сточное отверстие прибора ставят измерительную колбу 9. Установив прибор, закрывают его крышкой 4, придерживая при этом рукой стержень 2, закрывающий сточное отверстие 8.

Убедившись, что температура воды равна 20°C , быстро, не толкая прибора, поднимают рукой запирающий стержень 2 и по секундомеру точно отмечают время заполнения колбы 9 до черты, указывающей объем 200 мл. Это время должно быть равно не менее 50 и не более 52 с (t_1). Среднее для данного прибора время, принимаемое за единицу, определяют из трех последовательных наблюдений, разница между которыми должна быть равна не более 0,5 с. Такую проверку делают перед каждым новым опытом.

Затем в резервуар 3 (А) немного выше указателей уровня наливают испытуемое масло, подогретое на $2-3^{\circ}\text{C}$ выше температуры, при которой требуется проводить опыт. В термостатирующую баню 7 (Б) наливают воду на $0,2-0,3^{\circ}\text{C}$ выше температуры опыта и поддерживают ее, перемешивая содержимое специально приспособленной мешалкой 5 при легком подогреве бани кольцевой горелкой или электроподогревателем.

Подняв немного стержень 2, дают стечь излишку масла настолько, чтобы его уровень совпал с верхними точками указателей уровня 6 и сточная труба 8 была вся заполнена маслом. Если масла спущено больше, то его осторожно пипеткой прибавляют по каплям до концов указателей уровня, следя за тем, чтобы не оставалось пузырьков воздуха. После этого прибор закрывают крышкой 4 и под сточное отверстие 8 ставят измерительную колбу 9.

Температуру испытуемого масла проверяют при перемешивании. Для этого вращают вокруг стержня 2 крышку прибора 4 с термометром 1. Когда будет достигнута требуемая температура, выжидают еще 5 мин, а затем быстро поднимают стержень 2, закрывающий сточное отверстие 8, одновременно включив секундомер. Останавливают его в тот момент, когда в измерительной колбе 9 уровень масла достигает метки 200 мл (пена в расчет не принимается).

Отметка 100 мл на измерительной колбе служит ориентировочно для контроля времени истечения.

Определение повторяют 2—3 раза, из полученных результатов выводят среднее арифметическое t_2 .

Вязкость в градусах Энглера $^{\circ}E_{20^{\circ}}$ вычисляют по формуле

$$^{\circ}E_{20^{\circ}} = \frac{t_2}{t_1},$$

где t_1 — время истечения воды, с;
 t_2 — время истечения масла, с.

В случае определения вязкости масел при 100°C поступают аналогичным образом, но в баню вместо воды наливают минеральное масло, нагретое примерно на $1\text{--}2^{\circ}\text{C}$ выше 100°C . Во внутренний сосуд помещают испытуемое масло, предварительно нагретое также несколько выше 100°C .

Для перевода градусов Энглера в Па·с существует следующая эмпирическая формула

$$\eta^{20^{\circ}} = \left(6,922E - \frac{5,9806}{E} \right) \rho,$$

где $\eta^{20^{\circ}}$ — вязкость, Па·с;
 E — вязкость при температуре опыта, $^{\circ}E$,
 ρ — плотность жидкости при температуре опыта, г/см³.

Работа № 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Температурой плавления жира называется температура, при которой он из твердого состояния переходит в жидкое.

Натуральные жиры представляют собой смеси глицеридов, имеющие различные температуры плавления. Поэтому переход в капельно-жидкое состояние для них совершается не мгновенно, а в пределах некоторого интервала температур, в котором плавятся отдельные компоненты смеси.

Специфические особенности самих глицеридов и их жирнокислотный состав отражаются на температурах плавления того или иного жира.

У насыщенных жирных кислот температуры плавления возрастают с увеличением молекулярной массы. У ненасыщенных жирных кислот на температуру плавления влияют не столько двойные связи, сколько их положение в цепи и пространственное расположение отдельных частей молекулы.

Определенное влияние на изменение температуры плавления оказывает полиморфизм.

Температура плавления имеет большое значение в практике. Этим показателем пользуются для контроля процесса гидрогенизации жиров, контроля качества полуфабрикатов и готовой продукции при производстве маргарина.

Методы определения температуры плавления заключаются в постепенном нагревании твердого в определенных условиях жира до момента расплавления, который характеризуют по прозрачности, подвижности, освещенности и т.п. В масло-жировой промышленности температуру плавления на практике устанавливают по температуре, при которой жир становится подвижным.

В отечественной масло-жировой промышленности приняты два метода определения температуры плавления: по сползанию капли жира в капилляре с расширением и по поднятию жира в открытом капилляре.

Определение температуры плавления в капилляре с расширением

Принцип метода. Метод основан на фиксировании температуры плавления жира по стеканию его капли из расширенной капиллярной трубочки в узкую часть.

Реактивы: лед.

Приборы и химическая посуда: капилляр с расширением, термометр, штатив с кольцом, стакан на 500 мл, мешалка, фарфоровая чашка, пипетка.

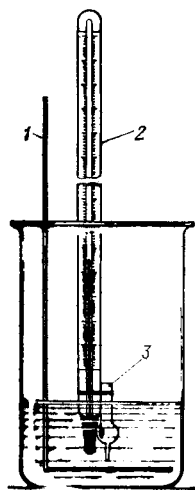
Техника выполнения. Исследуемый образец жира нагревают на водяной бане в фарфоровой чашке до полного расплавления и фильтруют. В чистый сухой капилляр с расширением помещают пипеткой 1—2 капли полностью расплавленного жира.

Капилляр выдерживают на льду в течение 10 мин или же оставляют на 24 ч при комнатной температуре.

Капилляр 3 с застывшим жиром (рис. 4) прикрепляют к термометру 2 резиновым кольцом таким образом, чтобы проба жира была на одном уровне с ртутным шариком термометра (цена делений шкалы $0,1^{\circ}\text{C}$). Термометр прикрепляют к кольцу на штативе и помещают в стакан с водой, верхний конец трубочки остается выше уровня воды. Стакан устанавливают на на-

гревательном приборе (электрическая плитка, газовая горелка). Температура воды в стакане должна быть $15-18^{\circ}\text{C}$. При непрерывном перемешивании мешалкой 1 (механической или магнитной) постепенно нагревают воду в стакане со скоростью вначале около 2°C в минуту, а с приближением к ожидаемой температуре плавления — 1°C в минуту.

За температуру плавления принимают ту, при которой жир начинает стекать в нижнюю часть капилляра, а за результат — среднее арифметическое из двух определений, различающихся не более чем на $0,5^{\circ}\text{C}$.



Определение температуры плавления в капилляре, открытом с двух концов

Принцип метода. Метод основан на фиксировании температуры плавления по поднятию столбика жира в капилляре, открытом с двух концов.

Реактивы: лед.

Приборы и химическая посуда: фарфоровая чашка, капилляр, открытый с двух концов, термометр, штатив с кольцом, стакан на 500 мл, мешалка.

Техника выполнения. Исследуемый образец жира нагревают на водяной бане в фарфоровой чашке до полного расплавления и фильтруют. Чистую, сухую, открытую с двух концов капиллярную трубочку из тонкого стекла с внутренним диаметром $1-1,2$ мм (длина капилляра $50-60$ мм, толщина $0,2-0,3$ мм) погружают одним концом в расплавленный жир так, чтобы высота его в капилляре была равна 10 мм. Капилляр с жиром выдерживают на льду в течение 10 мин или же оставляют на 24 ч при комнатной температуре.

После этого капилляр 3 прикрепляют к термометру 2 (цена делений шкалы $0,1^{\circ}\text{C}$) тонким резиновым коль-

цом (рис. 5) так, чтобы столбик жира находился на одном уровне с ртутным шариком термометра. Затем термометр с капилляром опускают в стакан с водой на такую глубину, чтобы он был погружен в воду на 3—4 см. Температура воды в стакане составляет 15—18°С. Следят, чтобы в незаполненный конец капилляра не попала вода. При непрерывном перемешивании мешалкой 1 (механической или магнитной) воду в стакане нагревают вначале со скоростью приблизительно на 2°С в минуту, а по мере приближения к ожидаемой температуре плавления — не более чем на 1°С в минуту.

Температурой плавления считают ту, при которой жир в капилляре начинает подниматься.

Определение производят 2 раза, за результат принимают среднее арифметическое из двух параллельных опытов, которые должны различаться не более чем на 0,5°С.

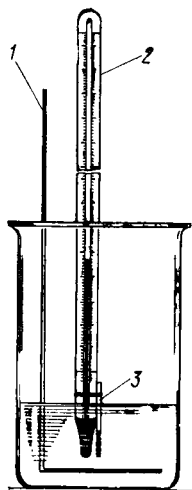


Рис. 5. Прибор для определения температуры плавления в капилляре, открытом с двух концов.

Работа № 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ ЖИРА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ (ТИТР)

При охлаждении жидкого тела протекает процесс, обратный наблюдаемому при нагревании твердого тела. С понижением температуры средняя энергия движения молекул жидкости уменьшается, в определенный момент возникает кристаллическая структура и жидкое тело переходит в твердое состояние. Следовательно, плавление и застывание представляет собой обратимый процесс и для химически чистых индивидуальных веществ температуры плавления и застывания совпадают. Но для смеси жирных кислот и глицеридов температура застывания на несколько градусов ниже температуры плавления. Это обусловлено различными температу-

рами застывания разнокислотных триглицеридов или жирных кислот; явлением переохлаждения; полиморфизмом; разными методами определения температуры плавления и застывания.

В зависимости от состава жирных кислот и глицеридов кривые кинетики застывания могут иметь разный

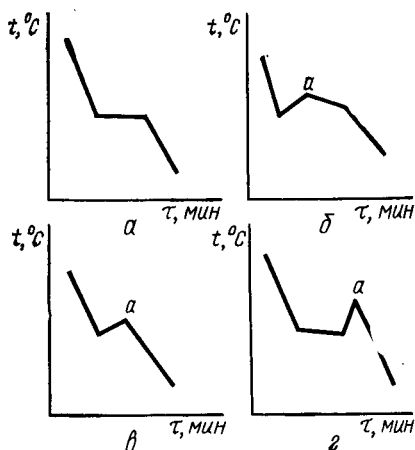


Рис. 6. Кривые температур застывания.

характер, связанный с кристаллизацией отдельных компонентов. При охлаждении расплавленного жира или жирных кислот вначале наблюдается падение температуры, а затем, когда они начнут кристаллизоваться, падение температуры приостановится, а в некоторых случаях она даже начнет подниматься в результате выделения скрытой теплоты кристаллизации. В зависимости от состава жир-

ных кислот и глицеридов величина теплового эффекта различна. После полной кристаллизации наблюдается дальнейшее понижение температуры (рис. 6).

Общее количество тепла, выделяющееся при кристаллизации, зависит от величины образца жира, а кривая подъема температуры или продолжительность ее остановки связаны с условиями кристаллизации (с конструкцией аппарата и температурой окружающей среды). В заводской практике, особенно в мыловаренном производстве, большее значение имеет температура застывания не жира, а выделенных из него жирных кислот (титр жирных кислот). Определение титра требует большего времени, чем определение температуры застывания жира, но результат получается более точным. Это объясняется тем, что жиры состоят из значительного числа различных глицеридов, тогда как общее число жирных кислот, выделенных из такого жира, гораздо меньше.

Температуру застывания жира или жирных кислот определяют в приборе Жукова.

Принцип метода. Определение основано на постоянном снижении температуры жира в приборе с тепловой изоляцией. За температуру застывания принимают температуру (рис. 6, *a*), полученную при охлаждении жира или жирных кислот, дальнейшее снижение которой временно приостанавливается вследствие выделения скрытой теплоты кристаллизации, или ту максимальную температуру, до которой нагревается застывший жир или жирные кислоты в результате выделения ее (рис. 6, *б, в, г*, точка *a*).

Прибор представляет собой двустенный стеклянный сосуд, между стенками которого создано разрежение (рис. 7), обеспечивающее высокую тепловую изоляцию и минимальные потери тепла в окружающую среду.

Химическая посуда: фарфоровая чашка.

Приборы: прибор Жукова с термометром, секундомер.

Техника выполнения. Расплавленный в фарфоровой чашке на водяной бане жир при температуре на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ выше ожидаемой температуры застывания наливают в прибор так, чтобы уровень был ниже отверстия на 2 см. Положение термометра регулируют так, чтобы ртутный шарик находился приблизительно в середине объема жидкости. Жир в приборе перемешивают термометром до помутнения. Затем перемешивание прекращают и наблюдают за изменением температуры. Показания термометра и время записывают через каждую минуту. По этим записям строят график в координатах температура — время, по которому определяют температуру застывания.

Если необходимо определить титр жирных кислот, входящих в состав глицеридов, то для анализа предварительно выделяют их из анализируемого жира методом омыления (см. работу № 14).



Рис. 7. Прибор Жукова для определения температуры застывания.

Рефрактометрия как быстрый метод, требующий для исследования небольшого количества вещества, широко применяется для идентификации некоторых видов жиров, для определения содержания жира в масличных семенах, жмыхах и шротах, бензина в шроте, контроля процесса фракционирования хлопкового масла, определения содержания глицерина в его водных растворах, быстрого определения йодных чисел при контроле процесса гидрогенизации и для многих других целей.

Если луч света пересекает границу раздела двух прозрачных сред, то направление луча изменяется в соответствии с законом преломления, согласно которому отношение синусов углов падения i_1 и преломления i_2 есть величина постоянная:

$$n_0 = \frac{\sin i_1}{\sin i_2} . \quad (3)$$

Константа n_0 называется относительным показателем преломления.

Согласно волновой теории показатель преломления есть отношение скорости распространения световых волн в двух средах C_1 и C_2 :

$$n_0 = \frac{C_1}{C_2} . \quad (4)$$

Если одной из сред является воздух, то показатель преломления показывает отношение скорости света в воздухе к скорости света в исследуемом веществе.

Абсолютным показателем преломления n_a называют отношение скорости света в пустоте к скорости света в веществе

$$n_a = \frac{C}{C_n} , \quad (5)$$

где $C = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (точно $299792 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$).

Измерение показателя преломления может быть произведено путём определения предельного угла преломления или угла полного внутреннего отражения.

Этот принцип лежит в основе конструкции большинства рефрактометров, где в окуляр наблюдают границу раздела света и тени.

Рассмотрим возможные случаи преломления луча на границе двух сред.

I случай: луч 1 падает из одной среды в другую, причем угол падения его i_1 равен углу преломления i_2 луча 1', т. е. $i_1 = i_2$ — оптическая плотность сред одинакова, тогда

$$n_0 = \frac{\sin i_1}{\sin i_2} = 1,$$

т. е. луч не преломляется (рис. 8).

II случай: луч 1 падает из среды менее плотной в более плотную. При этом его угол падения i_1 больше угла преломления i_2 луча 1', т. е. $i_1 > i_2$. Из многих лучей, падающих на границу раздела сред, один луч 2 идет из среды первой во вторую под углом 90° к вертикали. Преломляясь во вторую среду, луч 2 образует предельный угол $i_{\text{пр}}$, делящий поле зрения в окуляре рефрактометра на темную и светлую зоны. Тогда относительный коэффициент преломления будет равен

$$n_0 = \frac{\sin 90^\circ}{\sin i_{\text{пр}}} = \frac{1}{\sin i_{\text{пр}}},$$

т. е. $n_0 > 1$ (рис. 9).

III случай: луч 1 падает из среды более плотной в менее плотную. В этом случае угол его падения i_1 будет меньше угла преломления i_2 луча 1': $i_1 < i_2$. Из мно-

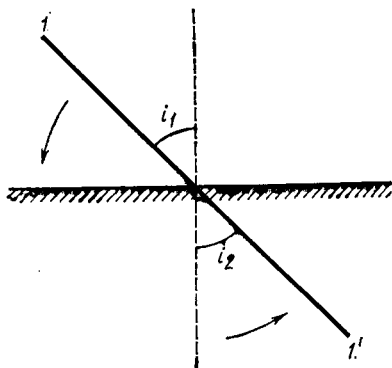


Рис. 8. Преломление лучей на границе двух сред: плотность сред одинакова ($i_1 = i_2$).

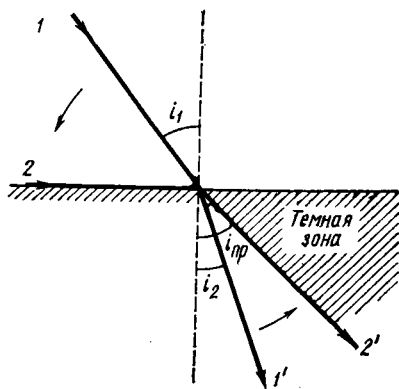


Рис. 9. Преломление лучей на границе двух сред: луч падает из среды менее плотной в более плотную ($i_1 > i_2$).

гих лучей будет один (2), падающий на границу раздела сред с углом $i_{\text{пр}}$, который не отразится во вторую среду, а пойдет под углом 90° к вертикали — луч $2'$. Дальнейшее увеличение угла падения приведет к тому, что он не попадет в менее плотную среду, а отразится в той же самой (луч 3 и $3'$); тогда угол падения i_3 будет равен углу отражения i_4 .

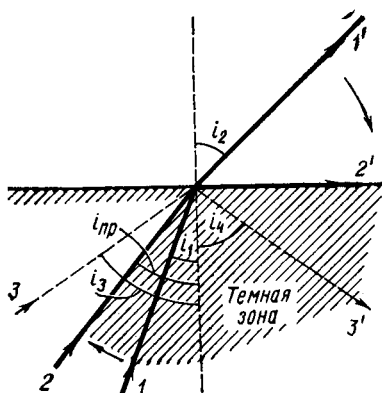


Рис. 10. Преломление лучей на границе двух сред: луч падает из среды более плотной в менее плотную ($i_1 < i_2$).

Наблюдаемое явление называется полным внутренним отражением. При этом относительный показатель преломления будет равен

$$n_0 = \frac{\sin i_{\text{пр}}}{\sin 90^\circ} = \sin i_{\text{пр}},$$

т. е. $n_0 > 1$ (рис. 10).

При измерении показателя преломления жидких и твердых тел обычно определяют их относительные показатели

преломления по отношению к воздуху в лаборатории.

Для получения абсолютных показателей преломления следует относительный показатель преломления вещества умножить на абсолютный показатель преломления воздуха, который при атмосферном давлении и комнатной температуре равен

$$n_a = 1,00027.$$

Это приближенный коэффициент, он зависит от давления, температуры и влажности.

Изменение внешних условий приводит к изменению плотности вещества, а следовательно, и показателя преломления. Обычно он возрастает при увеличении плотности и снижается при повышении температуры. Колебания атмосферного давления незначительно отражаются на показателе преломления и обычно не принимаются во внимание.

Показатель преломления зависит от длины волны, падающего луча.

Для всех прозрачных и бесцветных веществ в видимой области спектра характерно уменьшение показателя преломления с увеличением длины волны. У интенсивно окрашенных веществ вблизи их полос поглощения наблюдается повышение показателя преломления с увеличением длины волны. Такая зависимость называется дисперсией.

Принцип метода. Определение основано на измерении показателя преломления жира по предельному углу преломления или полного внутреннего отражения.

Для этой цели используют приборы, называемые рефрактометрами. В масло-жировой промышленности применяют следующие рефрактометры: универсальный рефрактометр РЛУ — пределы измерения от 1,8 до 1,7; точность измерения 0,001; универсальный рефрактометр ИРФ-22 — пределы измерения в проходящем свете 1,8—1,7, в отраженном — 1,3—1,57; точность измерения 0,0002.

Существенной деталью почти всех рефрактометров, основанных на измерении предельного угла, является измерительная призма из оптического стекла с точно известным показателем преломления. Эта призма служит границей раздела, на которой происходит преломление или полное внутреннее отражение. На одну из граней, называемой входной, наносится испытуемое вещество. Вторая грань называется выходной, с помощью ее наблюдают в зрительной трубе преломление или отражение света на входной грани. Ход лучей в рефрактометре ИРФ-22 приведен на рис. 11.

На шкале рефрактометра нанесены показатели преломления.

Ниже приводится описание устройства рефрактометра ИРФ-22 (рис. 12).

На корпусе прибора 2 имеется головка 6, состоящая из измерительной и осветительной призм, укрепленных в двух литых полушариях, через камеры которых пропускают воду для термостатирования образца. Подачу и отвод воды осуществляют при помощи резиновых шлангов, надеваемых на штуцеры 4, 5, 8, 9. Для наблюдения за температурой в оправу призмы вмонтирован термометр 7. Внутри корпуса измерительной голов-

ки расположена шкала для отсчета показателей преломления. Для устранения окрашенности на границе раздела фаз имеется компенсатор, состоящий из двух призм. Маховичком компенсатора 10 можно вращать призмы одновременно и в разные стороны и тем самым

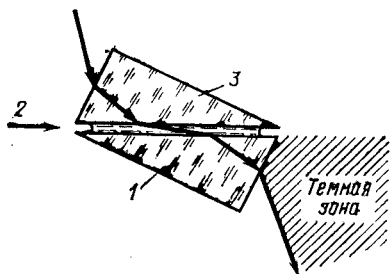


Рис. 11. Схема хода лучей в рефрактометре ИРФ-22:

1 — измерительная призма; 2 — слой измеряемой жидкости; 3 — осветительная призма.

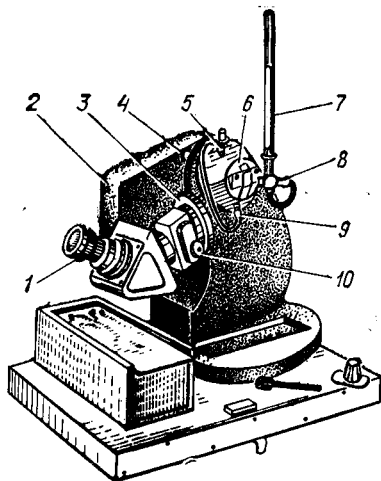


Рис. 12. Общий вид рефрактометра ИРФ-22.

В измерительную головку подают термостатирующую жидкость и по термометру 7 наблюдают за температурой.

устранять окрашенность на границе раздела. Вместе с компенсатором вращается и барабан 3 со шкалой, по которой можно определить среднюю дисперсию вещества. Снятие измерений производится с помощью зрительной трубы 1.

Реактивы: диэтиловый эфир.

Приборы и химическая посуда: рефрактометр, стеклянная палочка.

Техника выполнения. На поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой, не касаясь призмы, наносят несколько капель испытуемой жидкости, осторожно опускают осветительную призму и закрывают головку 6. Следят за тем, чтобы жидкость полностью заполняла зазор между призмами. Осветительное зеркало устанавливают так, чтобы свет поступал в осветительную призму и равномерно освещал поле зрения.

Вращая маховичок, расположенный на левой стороне рефрактометра, перемещают узел осветительной и измерительной призм и, наблюдая в зрительную трубу 1, находят границу света и тени. Вращая маховичок компенсатора дисперсии 10, устраняют окрашенность границы раздела. Затем маховичком, расположенным на левой стороне корпуса рефрактометра, точно совмещают границу раздела с точкой пересечения нитей и отсчитывают по шкале прибора показатель преломления. Опыт повторяют 2—3 раза с точностью до 0,0002 после 5 мин с момента установления определенной температуры и берут среднее значение полученных величин.

Шкала прибора градуирована для температуры 20° С.

Если при определении показателя преломления температура опыта была не 20° С, а другая, то полученную величину приводят к 20° С по формуле

$$n_D^{20} = n_D^t + (t - 20) 0,00035,$$

где n_D^{20} — показатель преломления при 20° С;

n_D^t — то же при температуре t ;

0,00035 — среднее изменение показателя преломления жира при изменении температуры на 1° С.

По окончании определения поверхность призм очищают ватой, сначала смоченной диэтиловым эфиром, затем сухой.

РАЗДЕЛ II

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Химические исследования проводят для определения качества, состава, структурных элементов жиров, масел и веществ, им сопутствующих.

Многие химические показатели, характеризующие качество товарных жиров и масел, строго регламентируются и определяют направление использования жирового сырья в народном хозяйстве. Важнейшими являются кислотное и йодное числа, число омыления, число Генера и др. Некоторые из них используются

для контроля производства при получении и переработке жиров и масел и на основе отдельных показателей регулируются параметры технологических процессов и определяются исходные данные при составлении балансов и технико-экономических показателей работы масло-жировых производств. Определение этих показателей также широко применяется в научно-исследовательской работе.

Работа № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

Кислотным числом (к. ч.) называют количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира.

Кислотное число непостоянно и зависит от качества сырья, способа получения масла или жира, условий их хранения и других факторов, поэтому оно отражает качество масла или жира.

Однако кислотное число не дает количественного содержания в жире свободных жирных кислот. Для их определения используют другой показатель — число нейтрализации (ч. н.).

Числом нейтрализации называют количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации 1 г жирных кислот, следовательно, число нейтрализации соответствует 100%-ному содержанию свободных жирных кислот. На основании этого можно составить отношение

$$X = \frac{100}{\text{ч. н.}} \text{ к. ч.,}$$

где X — содержание свободных жирных кислот в жире, %.

Число нейтрализации индивидуальных жирных кислот есть величина постоянная. Число нейтрализации смеси кислот — величина, характерная для каждого жира. Но для таких растительных масел, как подсолнечное, хлопковое, соевое, являющихся основными в нашей стране, числа нейтрализации практически можно считать одинаковыми и близкими к числу нейтрализации олеиновой кислоты — 198,75 мг КОН. Поэтому содержание свободных жирных кислот (в %) в этих мас-

лах (кислотность) в условном пересчете на олеиновую кислоту можно рассчитать по формуле

$$X = \frac{100}{198,75} \text{ к. ч.} = 0,503 \text{ к. ч. или округленно } X = 0,5 \text{ к. ч.}$$

Если пересчет ведут не на олеиновую кислоту, а на какую-либо другую, характерную для данного жира, то вводят другой коэффициент.

В приложении (табл. 7) представлены коэффициенты пересчета для некоторых жиров и масел.

Кислотное число растительных масел является одним из основных качественных показателей и регламентируется ГОСТом.

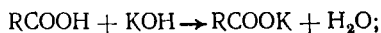
Кислотное число при анализе нерафинированных жиров и масел, содержащих кроме свободных жирных кислот еще другие продукты кислого характера, например фосфатиды, госсипол и др., будет несколько выше.

Определение кислотного числа светлых масел

Принцип метода. Этот метод основан на титровании пробы жира раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина.

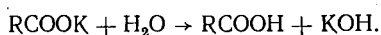
В качестве растворителя для жира применяют нейтральную смесь спирта с диэтиловым эфиром или бензолом.

Необходимость введения спирта при определении кислотного числа обусловлена следующими причинами: обеспечение растворения мыла в реакционной среде, которое образуется по реакции



в отсутствии спирта мыло не растворяется ни в эфире, ни в бензине и выпадает в осадок, что затрудняет правильное определение конца реакции;

подавление реакции гидролиза мыла, которая проходит при отсутствии спирта или при его недостатке в растворе



При этом, как видно из уравнения, появляется свободная щелочь, что приводит к преждевременному изменению окраски индикатора, хотя в среде еще нахо-

дятся свободные жирные кислоты. Поэтому найденная величина кислотного числа будет заниженной. Установлено, что, если в реакционной среде содержится воды менее 20%, гидролиз мыла практически отсутствует.

Реактивы: диэтиловый эфир, 96%-ный этиловый спирт, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, 0,1 н. спиртовой раствор КОН или NaOH.

Химическая посуда: коническая широкогорлая колба на 100 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают 3—5 г жира в коническую колбу, приливают 50 мл заранее приготовленной нейтральной смеси, диэтилового эфира и 96%-ного этилового спирта (2 : 1) и взбалтывают. Сюда же добавляют несколько капель фенолфталеина.

Полученный раствор при постоянном перемешивании титруют из бюретки 0,1 н. спиртовым раствором едкой щелочи до слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Кислотное число (к. ч. в мг КОН на 1 г масла) вычисляют по формуле

$$\text{к. ч.} = \frac{5,611aK}{m},$$

где 5,611 — титр 0,1 н. раствора едкого кали, мг/мл;

a — количество 0,1 н. раствора едкой щелочи, затраченное на титрование, мл;

K — поправка к титру;

m — масса исследуемого масла, г.

Допускаемые расхождения между двумя параллельными определениями при исследовании нерафинированных масел — не более 0,1 мг КОН, рафинированных — не более 0,06 мг КОН.

Определение кислотного числа темноокрашенных масел

Принцип метода. Этот метод основан на титровании пробы жира раствором щелочи в присутствии индикатора тимолфталеина.

В качестве растворителя для жира применяют нейтральную смесь спирта с диэтиловым эфиром. Необходимость использования указанных растворителей аналогична описанной выше.

Количество масла для анализа зависит от интенсивности его окраски, которую определяют цветомером ВНИИЖ-16 при толщине слоя 1 см (см. работу № 34).

Ниже приведены соотношения между величиной пробы масла и его цветом.

Цвет масла в красных единицах при 35 желтых				Проба масла на анализ, г
	До	20		5,0
От	20	до	30	4,5
»	30	»	40	4,0
»	40	»	50	3,0
»	50	»	60	2,5
»	60	»	70	2,0
»	70	»	80	1,5
Выше	80			1,0

Реактивы: диэтиловый эфир, 96%-ный этиловый спирт, 1%-ный спиртовой раствор тимолфталена, 0,1 н. водный раствор КОН.

Химическая посуда: коническая широкогорлая колба с боковой отводной трубкой.

Техника выполнения.

На технических весах с точностью $\pm 0,01$ г отвешивают от 1 до 5 г исследуемого масла, помещают в коническую колбу с боковой отводной трубкой (рис. 13), куда приливают 50 мл нейтральной смеси диэтилового эфира и 96%-ного этилового спирта (2:1). Добавляют 2 мл раствора тимолфталена и быстро титруют 0,1 н. водным раствором едкого кали при постоянном перемешивании так, чтобы жидкость перемешалась в отводной трубке. Следят за изменением окраски и титрование прекращают при переходе окраски жидкости в трубке от желтой или красноватой к зеленовато-бурой или слабо-синей.

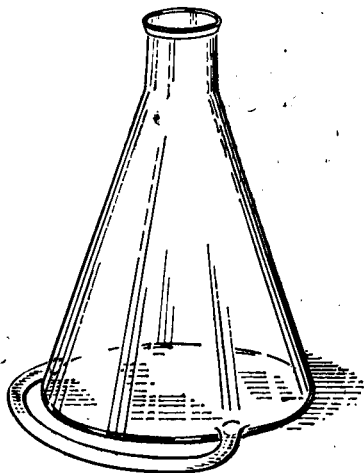


Рис. 13. Коническая колба с боковой отводной трубкой.

Кислотное число вычисляют по приведенной выше формуле.

Допустимые расхождения между параллельными определениями 0,3 мг КОН.

Определение кислотного числа темноокрашенных масел солевым методом

Принцип метода. Особенностью метода является то, что не применяют растворитель для жира. Для четкого разделения фаз в жир вводят насыщенный нейтральный водный раствор хлористого натрия. Титрование производят в присутствии индикатора фенолфталеина. После связывания всех находящихся в жире свободных жирных кислот избыточное количество щелочи, содержащее индикатор, переходит в раствор хлористого натрия и окрашивает его в светло-розовый цвет.

Присутствие хлористого натрия подавляет гидролиз мыла и устраняет возможность образования стойких эмульсий при титровании.

Реактивы: насыщенный нейтральный раствор хлористого натрия, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, 0,1 н. раствор едкого кали.

Химическая посуда: коническая колба с притертой пробкой на 250 мл.

Техника выполнения. В коническую колбу на технических весах отвешивают около 10 г масла с точностью $\pm 0,01$. Сюда же приливают 50—60 мл насыщенного нейтрального раствора хлористого натрия и 0,5 мл раствора фенолфталеина. Колбу закрывают пробкой, встряхивают и затем титруют 0,1 н. раствором едкого кали (при более высоком кислотном числе можно применять 0,25 н. раствор). При титровании встряхивание повторяют всякий раз после прибавления 4—5 капель щелочи до тех пор, пока не исчезнет окраска нижнего слоя жидкости. Если после очередного встряхивания окраска начинает медленно исчезать, колбу встряхивают после прибавления 1—2 капель раствора щелочи. Титрование ведут до появления устойчивого розового окрашивания нижнего слоя жидкости.

Кислотное число вычисляют по приведенной выше формуле. Этот метод дает менее точные результаты, чем предыдущие.

На основании кислотного числа и числа нейтрализации можно провести некоторые расчеты.

1. Определить количество натровой щелочи, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в жире:

$$\text{Щ} = \frac{40 \text{ к. ч.}}{56,11} A = 0,714 \text{ к. ч. } A,$$

где Щ — количество щелочи, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, мг, г, кг;

A — количество жира или масла, которое должно быть нейтрализовано, г, кг, т;

40 — молекулярная масса NaOH ;

56,11 — молекулярная масса KOH .

2. Определить по известному кислотному числу и числу нейтрализации содержание свободных жирных кислот (в %) в жире

$$X = \frac{100}{\text{ч. н.}} \text{ к. ч.}$$

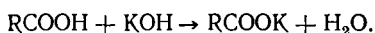
3. Определить по известному кислотному числу рафинированного масла и по среднему числу нейтрализации содержание глицеридов (в %)

$$X = 100 - \frac{100 \text{ к. ч.}}{\text{ч. н.}}.$$

В этом расчете не учитывается содержание неомыляемых и других сопутствующих веществ.

4. Определить по известному числу нейтрализации среднюю молекулярную массу свободных жирных кислот $M_{\text{к}}$.

Расчет ведут, исходя из химической реакции



$$M_{\text{к}} = \frac{1 \cdot 1000 \cdot 56,11}{\text{ч. н.}} = \frac{56 \ 110}{\text{ч. н.}}.$$

Работа № 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ОМЫЛЕНИЯ

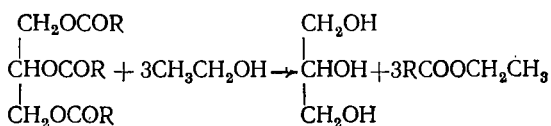
Числом омыления (ч.о.) называют количество миллиграммов едкого кали, необходимое как для омыления глицеридов (связанных жирных кислот), так и для нейтрализации свободных жирных кислот, входящих в состав 1 г исследуемого жира.

Число омыления — характерный показатель и колеблется для одного и того же сорта масла или жира в узких пределах, а для восков оно значительно ниже, чем для глицеридов.

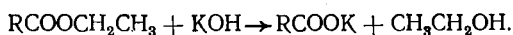
В табл. 1 и 2 (см. приложение) приведены пределы колебаний чисел омыления для некоторых масел и жиров с различной средней молекулярной массой жирных кислот, входящих в состав глицеридов.

Число омыления моно- и диглицерида ниже числа омыления соответствующего триглицерида, следовательно, повышение количества моно- и диглицеридов влечет за собой понижение числа омыления жира.

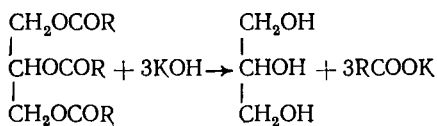
Принцип метода. Этот метод основан на обработке жира определенным количеством 0,5 н. раствора щелочи до полного омыления глицеридов и жирных кислот, избыток щелочи титруется кислотой. При омылении рекомендуется использовать спиртовые растворы щелочи. Большинство жиров кроме касторового масла плохо растворяются в спирте, поэтому вначале при добавлении к пробе жира спиртового раствора щелочи образуется два слоя, а затем при нагревании на водяной бане постепенно происходит полная гомогенизация раствора. Это объясняется тем, что жиры при нагревании с низкомолекулярным спиртом в присутствии щелочи вступают с ним в реакцию алкоголиза, которая идет по стадиям:



В результате образуются этиловые эфиры жирных кислот, которые хорошо растворяются в спирте и в дальнейшем легко и полностью омыляются щелочью



Ниже приведена суммарная реакция



Для полного омыления глицеридов избыток щелочи должен быть не менее 100%. Время омыления — не менее 1 ч.

Поскольку воски омыляются труднее, чем жиры, то вначале их растворяют в ксилоле или бензине (температура кипения 100° С) при нагревании. В дальнейшем поступают, как при анализе масла, только продолжительность омыления увеличивают до 2 ч.

Реактивы: 0,5 н. спиртовой раствор едкого кали, 0,5 н. водный раствор соляной кислоты, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, алкалиблау или тимолфталеина.

Химическая посуда: колба с воздушным холодильником на 250 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах в колбу отвешивают 1,0—1,5 г исследуемого жира, приливают из бюретки точно 25 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали, присоединяют воздушный холодильник и омыляют на водяной бане в течение 1 ч, не допуская улетучивания спирта. Для этого периодически наблюдают за состоянием верхней части воздушного холодильника. При улетучивании спирта она будет горячей; если это обнаружено, то под донышко колбы на водяной бане следует подложить дополнительную конфорку. Содержимое колбы после окончания омыления должно представлять собой однородный и прозрачный раствор.

Одновременно в тех же условиях в другой колбе кипятят 0,5 н. спиртовой раствор едкого кали в количестве, равном взятому на омыление жира. Это — контрольный опыт. Затем титруют в горячем состоянии содержимое обеих колб 0,5 н. раствором соляной кислоты. При титровании рабочего опыта оттитровывается избыточная щелочь, не использованная при реакции омыления жира.

В случае омыления светлых жиров и масел при титровании применяют в качестве индикатора фенолфталеин, при омылении темных масел — алкалиблау или тимолфталеин.

Рекомендуется титровать еще не остывший мыльный раствор, так как спиртовой раствор едкого кали постепенно насыщается из воздуха углекислотой, образуя карбонат и бикарбонат. Карбонат при титровании с фенолфталеином оттитровывается до бикарбоната, а по-

следний в таких условиях не титруется. Это вносит ошибку в определение.

Расчет (в мг КОН на 1 г жира) ведут по формуле

$$\text{ч. о.} = \frac{(a - b) 28,05K}{m},$$

где a — количество 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование щелочи в контрольном опыте, мл;

b — количество той же кислоты, израсходованной на титрование свободной щелочи, оставшейся после омыления в опыте с пробой, мл;

m — масса исследуемого жира, г;

28,05 — титр 0,5 н. раствора соляной кислоты по едкому кали, мг/мл;

K — фактор 0,5 н. раствора соляной кислоты.

Точность метода составляет $\pm 0,5$ мг КОН/г.

На основании числа омыления можно провести следующие расчеты.

1. Определить необходимое количество раствора натровой щелочи X (в мг, г, кг) для омыления жира

$$X = \frac{40 \text{ ч. о.} \cdot 100}{56,11 \text{Щ}_p} A,$$

где A — количество омыляемого жира, г, кг, т;

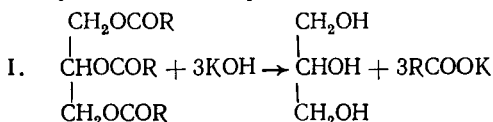
40 — молекулярная масса едкого натра;

56,11 — молекулярная масса едкого кали;

Щ_p — заданная концентрация раствора щелочи, %.

2. Определить среднюю молекулярную массу три- (M'''), ди- (M'') и моноглицеридов (M') при незначительном кислотном числе.

Расчет ведут, исходя из реакции I



Отсюда можно получить для триглицерида M'''

$$M''' = 3 \cdot 56,11 \frac{M'''}{\text{ч. о.}'''} \cdot 1 \cdot 1000 = \text{ч. о.}'''$$

Соответственно для диглицерида M'' :

$$M'' = \frac{2 \cdot 56110}{\text{ч. о.}''};$$

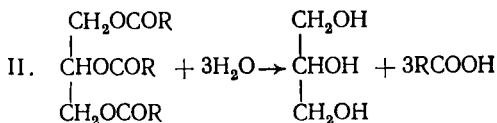
для моноглицерида M' :

$$M' = \frac{1.56110}{\text{ч. о.}'},$$

где ч.о.'', ч.о.', ч.о.' — числа омыления три-, ди- и моноглицеридов соответственно, мг КОН.

3. Определить среднюю молекулярную массу смеси жирных кислот M_k , входящих в состав триглицеридов, при незначительном кислотном числе.

Расчет ведут, исходя из реакции II:



$$M''' + 3 \cdot 18,017 = 92,06 + 3M_k.$$

Отсюда

$$3M_k = M''' - 38,01.$$

В результате получают три молекулы жирной кислоты, которые весят меньше одной молекулы триглицерида на остаток $-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}$, молекулярная масса которого 38,01:

$$M_k = \frac{M''' - 38,01}{3}.$$

4. Определить теоретический выход глицерида Гл и жирных кислот M_k из жира.

Расчет ведут, исходя из реакции II.

Теоретический выход глицерина (в %) равен

$$\text{Гл} = \frac{M_{\text{Гл}} \cdot 100}{M'''},$$

где $M_{\text{Гл}}$ — молекулярная масса глицерина;
 M''' — молекулярная масса триглицерида.

Выход жирных кислот (в %) будет

$$\text{Ж}_k = \frac{3M_k \cdot 100}{M'''},$$

где M_k — молекулярная масса жирных кислот;
 M''' — молекулярная масса триглицерида.

Недостатком такого расчета является то, что здесь не учитывается кислотное число жира; увеличение кислотного числа приводит к уменьшению выхода глицерина.

Более точно выход глицерина можно определить по эфирному числу (см. работу № 8).

5. Определить количество мыла, получаемое при омылении жира натровой щелочью

$$B_m = \frac{3M_m}{M'''} A,$$

где B_m — количество мыла, г, кг, т;
 A — количество жира, израсходованное для получения мыла, г, кг, т;
 M_m — молекулярная масса мыла;
 M''' — молекулярная масса триглицерида.

Работа № 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРНОГО ЧИСЛА

Общие понятия. Эфирным числом (э. ч.) называют количество миллиграммов едкого кали, необходимое для омыления сложных эфиров, находящихся в 1 г жира.

Таким образом, если число омыления показывает расход едкого кали на нейтрализацию свободных жирных кислот и омыление глицеридов, а кислотное — расход едкого кали на нейтрализацию только свободных жирных кислот, то эфирное число показывает расход едкого кали на омыление жирных кислот, связанных только в глицеридах. Оно не учитывает содержание свободных жирных кислот.

Принцип метода. Эфирное число определяют по разности между числом омыления и кислотным числом

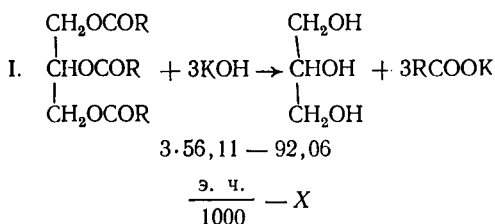
$$\text{э. ч.} = \text{ч. о.} - \text{к. ч.}$$

Эфирное число не является постоянной величиной и зависит от изменения кислотного числа.

На основании эфирного числа можно провести следующие расчеты.

1. Определить содержание глицерина X (в %), получаемого при омылении жира.

Расчет ведут, исходя из реакции I, откуда



Тогда содержание глицерина (в %) будет

$$X = \frac{92,06 \text{ э. ч.}}{3 \cdot 56,11 \cdot 1000} \cdot 100 = 0,0547 \text{ э. ч.}, \quad (1)$$

где 92,06 — молекулярная масса глицерина;
56,11 — молекулярная масса едкого кали.

Расчет дает правильные результаты, если жир состоит только из триглицеридов. Если же в его составе содержатся ди- и моноглицериды, как это бывает в действительности, то подсчет по формуле (1) дает лишь ориентировочные данные, так как при омылении диглицеридов расходуется две молекулы едкого кали, а при омылении моноглицеридов — одна, а не три, как это принято при выведении формулы (1).

2. Определить содержание в жире триглицеридов $T_{\text{ж}}$ в %.

Расчет ведут, исходя из реакции I, откуда

$$M''' - 3 \cdot 56,11$$

$$T_{\text{ж}} = \frac{\text{э. ч.}}{1000}$$

$$T_{\text{ж}} = \frac{M''' \text{ э. ч.}}{3 \cdot 56,11 \cdot 1000} \cdot 100,$$

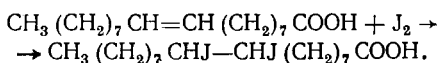
где M''' — молекулярная масса триглицерида, определяемая по числу омыления.

Работа № 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДНОГО ЧИСЛА

Йодным числом (й.ч.) называют количество граммов йода, эквивалентное галоиду, присоединившемуся по месту двойных связей к 100 г исследуемого жира.

Таким образом, йодное число выражают в процентах йода.

Йодное число каждого жира колеблется в определенных пределах и является одной из важнейших характеристик масел и жиров. По этому показателю можно судить о степени непредельности жира, способности его к окислению, высыханию, присоединению водорода и т. д. При действии галоида на каждую двойную связь расходуется одна его молекула



Создав определенные условия, можно добиться количественного насыщения непредельных связей в жире или в жирной кислоте. В лабораторной практике для насыщения двойных связей используют обычно бром и йод, реже хлор, или соединения галоидов друг с другом: хлористый йод (ClJ) или бромистый йод (BrJ). Эти соединения ведут себя более энергично, чем йод, и не так активны, как хлор.

Присоединение галоидов к двойным связям зависит от положения их в углеродной цепи: с приближением к карбоксильной группе насыщение может происходить не полностью.

Йодное число изменяется в зависимости от длины углеродной цепи жирных кислот и от их молекулярной массы. С удлинением цепи йодное число уменьшается при одном и том же числе двойных связей. С увеличением количества двойных связей в ненасыщенных жирных кислотах йодное число возрастает.

При наличии в молекулах жирных кислот нескольких изолированных двойных связей они насыщаются галоидом постепенно. Продолжительность полного насыщения кислот с увеличением числа двойных связей возрастает.

Насыщение жирных кислот с сопряженными двойными связями идет не полностью и определяемое йодное число ниже теоретического; йодные числа таких кислот определяют специальным методом, обеспечивающим присоединение галоида ко всем сопряженным связям.

Для определения йодного числа жиров и жирных кислот было предложено много методов. Наибольшее

распространение получили методы Гюбля, Гануса, Кауфмана и Вобурна.

Все методы основаны на использовании для полного насыщения непредельных связей одного из указанных галоидов или их соединений друг с другом.

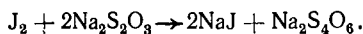
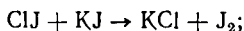
Для количественного насыщения двойных связей необходимо соблюдение определенных условий — 100%-ного избытка галоида, строго ограниченного времени насыщения двойных связей, проведения реакции в темноте — в колбах с притертыми пробками.

Для получения сопоставимых результатов и для того, чтобы имелся всегда необходимый избыток галоида, количество жира на анализ рекомендуется брать в соответствии с ожидаемым йодным числом.

Йодное число, % йода			Количество жира, г
От	5	до 20	1,0
»	20	» 50	0,6
»	50	» 100	0,3
»	100	» 150	0,2
»	150	» 200	0,15
	200		0,10

Неприсоединившийся избыток галоида оттитровывается тиосульфатом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) * после предварительного введения в реакционную среду раствора йодистого калия и воды. Введение йодистого калия приводит к выделению эквивалентного количества йода избыточным количеством галоида, неиспользованным на насыщение двойных связей.

К примеру, протекают следующие реакции:



Точность определения йодного числа любым методом зависит от многих факторов, поэтому для получения надежных результатов необходимо строго соблюдать все детали методики. Определение желательно проводить дублетом.

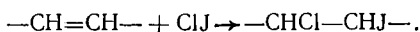
* Тиосульфат натрия в лабораторной практике имеет следующие наименования: гипосульфит, серноватистокислый натрий, тиосернокислый натрий, тиосульфат.

Метод Гюбля

Принцип метода. Особенностью метода является применение в качестве реагента хлористого йода ClI (раствор Гюбля), образующегося при взаимодействии спиртовых растворов сулемы (HgCl_2) и йода по реакции



Хлористый йод присоединяется по двойным связям количественно, насыщая их

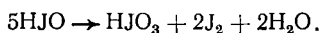


Недостатки метода следующие:

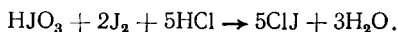
1. Применение в качестве растворителя для галоида этилового спирта, который всегда содержит около 4% воды, повышает вероятность гидролиза галоида по реакции



Выделившаяся йодноватистая кислота (HJO) — соединение нестойкое и частично распадается при реакции



Йодноватая кислота HJO_3 в присутствии йода и соляной кислоты вновь образует хлористый йод и воду



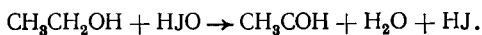
Следовательно, в растворе Гюбля находятся в равновесии йод, хлористый йод, йодноватистая и йодноватая кислоты. Эти вещества сами по себе влияют на устойчивость раствора, так как при дальнейшей обработке его йодистым калием выделяется йод в количестве, эквивалентном затраченному на их образование.

Равновесие устанавливается примерно на вторые сутки. Поэтому после приготовления раствора им можно пользоваться только через двое суток.

2. Титр раствора Гюбля со временем падает. Поэтому при хранении может наступить момент, когда избыток галоида в растворе окажется малым, тогда результаты экспериментов будут заниженными.

Снижение титра раствора происходит вследствие того, что йодноватистая кислота, образовавшаяся в результате гидролиза хлористого йода, является хорошим

окислителем и легко окисляет этиловый спирт до уксусного альдегида



В результате этого активный галоид превращается в неактивную в данных условиях йодистоводородную кислоту HJ, которая не присоединяется по месту двойных связей и не оттитровывается тиосульфатом.

3. Скорость реакции насыщения двойных связей у жирных кислот в растворе Гюбля невелика, отсюда продолжительность насыщения составляет 18—20 ч. Из-за длительности анализа этот метод не используется для оперативного контроля в промышленности.

Приготовление раствора Гюбля. 30 г сулемы растворяют в 500 мл 96%-ного этилового спирта. К полученному раствору прибавляют 25 г йода, растворенного в 500 мл 96%-ного этилового спирта. Растворы сулемы и йода смешивают за двое суток до того, как предполагают ими пользоваться.

Реактивы: хлороформ, раствор Гюбля, 10%-ный раствор йодистого калия, 0,1 н. раствор тиосульфата, 1%-ный раствор крахмала.

Химическая посуда: колба для определения йодного числа на 250 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают в колбу необходимое количество исследуемого жира, прибавляют 10—15 мл хлороформа и осторожно взбалтывают содержимое до полного растворения. Затем приливают из бюретки точно 25 мл раствора Гюбля, перемешивают, закрывают колбу притертой пробкой, смоченной йодистым калием, и оставляют для насыщения двойных связей в темном месте при температуре 20° С на 18—20 ч.

Одновременно ставят контрольный опыт. Для этого в колбу наливают такое же, как и в основном опыте, количество хлороформа, 25 мл раствора Гюбля и оставляют на то же время в темноте.

Перед титрованием в колбы вливают по 20 мл 10%-ного раствора йодистого калия и 50—60 мл дистиллированной воды, взбалтывают и выделившийся йод титруют, перемешивая, 0,1 н. раствором тиосульфата до получения светло-желтой окраски. После этого прибавляют 5—6 капель раствора крахмала и продолжают

титрование до полного исчезновения синего окрашивания.

Йодное число й. ч. (в % йода) рассчитывают по формуле

$$\text{й. ч.} = \frac{0,01269 (a - b) K}{m} \cdot 100 = \frac{1,269 (a - b) K}{m},$$

где a — количество 0,1 н. раствора тиосульфата, израсходованное в контрольном опыте, мл;

b — количество 0,1 н. раствора тиосульфата, израсходованное в рабочем опыте, мл;

0,01269 — титр 0,1 н. раствора тиосульфата по йоду, г/мл;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора тиосульфата;

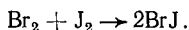
m — масса исследуемого жира или жирных кислот, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать $\pm 1\%$ йода.

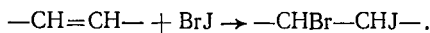
Метод рекомендуется для исследовательских целей, идентификации жиров и как арбитражный, так как дает результаты, близкие к теоретическим.

Метод Гануса

Принцип метода. Особенностью метода является то, что для насыщения двойных связей используется бромистый йод (BrJ — раствор Гануса), образующийся при смешении брома и йода в безводной уксусной кислоте



Бромистый йод присоединяется к двойным связям ненасыщенных жирных кислот



Для полного насыщения требуется 1 ч.

Приготовление раствора Гануса. 13 г возогнанного тонко растертого в фарфоровой ступке йода растворяют в мерной колбе на 1 л в 700—800 мл безводной уксусной кислоты и приливают 8,2 г брома. Содержимое колбы встряхивают и объем жидкости доводят до метки уксусной кислотой. Такое соотношение йода и брома является оптимальным, ибо свободный бром вызывает замещение водорода в углеродной цепи жирной кислоты.

Реактивы: хлороформ, раствор Гануса, 10%-ный раствор йодистого калия, 0,1 н. раствор тиосульфата, 1%-ный раствор крахмала.

Химическая посуда: колба для определения йодного числа на 250 мл.

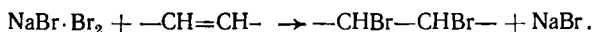
Техника выполнения. Взятую пробу жира растворяют в колбе в 10—15 мл хлороформа. Затем из бюретки приливают точно 25 мл раствора Гануса и, перемешав реакционную смесь, закрывают колбу пробкой и ставят в темное место на 1 ч. Затем прибавляют 20 мл 10%-ного раствора йодистого калия и 50—60 мл дистиллированной воды, выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата. К концу титрования прибавляют в качестве индикатора несколько капель крахмала.

Одновременно в тех же условиях ставят контрольный опыт без навески жира. Йодное число вычисляют по формуле, приведенной в методе Гюбля.

Метод Гануса рекомендуется для исследовательских целей, идентификации жиров и при контроле производства. Он дает результаты, совпадающие с методом Гюбля, при отсутствии в исследуемом жире кислот с сопряженными двойными связями.

Метод Кауфмана

Принцип метода. Особенностью метода является то, что для насыщения двойных связей используется непрочное соединение, которое образуется при растворении в метиловом спирте брома и бромистого натрия (раствор Кауфмана). В присутствии ненасыщенных жирных кислот бром из соединения $\text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$ отщепляется и присоединяется к двойным связям жирных кислот



Растворы брома в метиловом спирте, содержащем бромистый натрий, существенно отличаются от растворов, не содержащих его. У последних резкий характерный запах брома и свойственный ему цвет. В случае, если же в растворе есть бромистый натрий, цвет из-

меняется, он делается желтым со слабо-оранжевым оттенком. Запах брома в таких растворах отсутствует, бром перестает испаряться, не раздражает слизистые оболочки.

Для полного насыщения двойных связей для масел с йодным числом до 100 требуется 1 ч, с йодным числом более 100—1,5 ч.

Приготовление раствора Кауфмана. В 1 л метилового спирта (перегнанного над окисью кальция) растворяют 140 г бромистого натрия (высушенного при 130°С). Раствор хорошо взбалтывают и оставляют на 24 ч. По истечении указанного срока прибавляют 5,1 мл брома. Через 10—15 мин раствор готов к использованию в анализах.

Реактивы: хлороформ, раствор Кауфмана, 10%-ный раствор йодистого калия, 0,1 н. раствор тиосульфата, 1%-ный раствор крахмала.

Химическая посуда: колба для определения йодного числа на 250 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают в колбу необходимое количество исследуемого жира, прибавляют 10—15 мл хлороформа и осторожно взбалтывают содержимое до полного растворения. Затем прибавляют из бюретки точно 25 мл раствора Кауфмана, перемешивают, закрывают колбу притертой пробкой, смоченной йодистым калием, и оставляют для насыщения двойных связей в темном месте при температуре 20°С на 1—1,5 ч.

Одновременно в аналогичных условиях ставят контрольный опыт без навески жира.

Перед титрованием в колбы приливают по 20 мл 10%-ного раствора йодистого калия и 50—60 мл дистиллированной воды, взбалтывают и выделившийся йод титруют, перемешивая, 0,1 н. раствором тиосульфата до получения светло-желтой окраски. Затем прибавляют 5—6 капель раствора крахмала и продолжают титрование до полного исчезновения синего окрашивания.

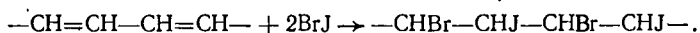
Йодное число вычисляют по формуле, приведенной в методе Гюбля.

Метод Кауфмана применяется в исследовательской работе, при идентификации жиров и при контроле производственных процессов. Результаты определений обычно на 1—3% выше, чем по методу Гюбля.

Метод Вобурна

Принцип метода. Метод применяется для определения общей ненасыщенности или истинного йодного числа жира, структурными элементами которого являются полиеновые кислоты с сопряженными двойными связями, например, тунговое и ойтисиковое масла.

Особенностью метода является то, что для насыщения двойных связей используется бромистый йод (BrJ — раствор Вобурна), имеющий концентрацию в 1,6 раза большую, чем концентрация раствора Гануса. При этом присоединение галоида к сопряженным двойным связям идет количественно



Для полного насыщения требуется 1 ч.

Приготовление раствора Вобурна. Раствор представляет собой 0,32 н. ($\pm 0,01$ н.) раствор бромистого йода в ледяной уксусной кислоте. Для его приготовления растворяют 24,5 г дважды возогнанного йода в 925 мл химически чистой ледяной уксусной кислоты (99,5%-ной). Из полученного раствора отбирают пипеткой 25 мл и титруют 0,17 н. раствором тиосульфата.

Количество миллилитров ледяной уксусной кислоты X , необходимое для доведения титра раствора до 0,32 н., вычисляют по формуле

$$X = 1733a - 900.$$

Затем рассчитывают необходимое количество брома Y (в г)

$$Y = 22,7ap,$$

где a — количество 0,17 н. раствора тиосульфата, пошедшее на титрование, мл;
 p — количество йода, эквивалентное 1 мл раствора тиосульфата, г.

Затем в цилиндр приливают примерно 25 мл ледяной уксусной кислоты и рассчитанное количество брома Y .

Бром удобнее приливать пипеткой, переводя граммы в миллилитры (плотность брома 3,14). Сюда же добавляют уксусную кислоту до объема, равного X мл. Полученный раствор переносят в литровый цилиндр и доводят до 900 мл приготовленным раствором йода.

Раствор Вобурна при хранении в темноте не меняет своей концентрации в течение нескольких месяцев.

Реактивы: хлороформ, раствор Вобурна, 15%-ный раствор йодистого калия, 0,17 н. раствор тиосульфата, 1%-ный раствор крахмала.

Химическая посуда: колба на 250 мл для определения йодного числа.

Техника выполнения. Отвешивают на аналитических весах 0,06—0,16 г жира (в зависимости от предполагаемой величины йодного числа), растворяют в 10 мл хлороформа. Затем добавляют точно 25 мл 0,32 н. раствора Вобурна, перемешивают, закрывают колбу пробкой и ставят в темное место при 20° С на 1 ч. Затем в колбу добавляют 25 мл 15%-ного раствора йодистого калия, смывая бромистый йод, осевший на стенках и горлышке колбы. Раствор перемешивают и титруют 0,17 н. раствором тиосульфата, применяя в качестве индикатора крахмал. В таких же условиях ставят контрольный опыт без навески жира.

Расчет (в %) ведут по формуле

$$\text{й. ч.} = \frac{(a - b) 0,02157K}{m} \cdot 100,$$

где a — количество 0,17 н. раствора тиосульфата, пошедшее на титрование в контрольном опыте, мл;
 b — количество 0,17 н. раствора тиосульфата, пошедшее на титрование в рабочем опыте, мл;
0,02157 — титр 0,17 н. раствора тиосульфата по йоду, г/мл;
 K — поправка к титру 0,17 н. раствора тиосульфата;
 m — масса исследуемого жира или жирных кислот, г.

Метод на основе реакции эпоксимеркурирования

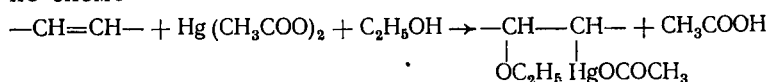
Принцип метода. Во всех изложенных выше методах определения йодных чисел используют растворы различных галоидов в органических растворителях. Большинство методов связано с применением ядовитых реагентов: сулемы, брома, метанола и т. д., использование которых желательно ограничивать.

Метод на основе реакции эпоксимеркурирования позволяет определять йодные числа косвенным способом, исключая присоединение галоида к двойным связям.

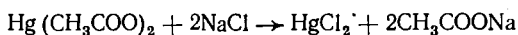
Он отличается тем, что для насыщения двойных связей применяют раствор, содержащий уксусную кислоту и уксуснокислую ртуть $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в этиловом

спирте. В качестве катализатора применяют раствор приблизительно 0,15 моль/л азотнокислого кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Реакция насыщения непредельных связей протекает по схеме



Выделившуюся уксусную кислоту после связывания избытка ртути в хлоридный комплекс добавлением водного приблизительно 2 М раствора хлористого натрия по реакции



оттитровывают 0,1 н. спиртовым раствором едкого кали с использованием в качестве индикатора фенолфталеина



Количество жира для исследования берут согласно ожидаемому йодному числу

Йодное число, % йода	Количество жира, г
185—40	0,03—0,09
40—10	0,09—0,40
10—1	0,40—1,5

Приготовление раствора для насыщения. К 150 мл этанола-ректификата добавляют 0,5—0,6 мл ледяной уксусной кислоты, 5 г уксуснокислой ртути, 2,5 г азотнокислого кальция и тщательно перемешивают. Раствор фильтруют через бумажный фильтр и используют для определения.

Реактивы: хлороформ, раствор для насыщения, 2 М водный раствор хлористого натрия, 0,1 н. раствор едкого кали.

Химическая посуда: колба на 250 мл для определения йодного числа.

Техника выполнения. Отвешивают на аналитических весах в колбу пробу исследуемого жира, добавляют 10 мл хлороформа, вводят из бюретки 30 мл раствора для насыщения двойных связей, тщательно перемешивают и оставляют на 30 мин. Затем прибавляют 20 мл водного раствора приблизительно 2 М хлористого нат-

рия. Поскольку избыток уксусной кислоты значителен, то для сокращения времени анализа большую часть ее нейтрализуют, вводя предварительно 10 мл 0,1 н. раствора едкого кали. Остаток уксусной кислоты оттитровывают из микробюретки тем же раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

Параллельно в тех же условиях ставят контрольный опыт.

Расчет (в %) ведут по формуле

$$\text{й. ч.} = \frac{(a - b) 0,02538K}{m} \cdot 100,$$

где a — количество раствора едкого кали, пошедшее на титрование в рабочем опыте, мл;
 b — количество раствора едкого кали, пошедшее на титрование в контрольном опыте, мл;
 0,02538 — титр раствора едкого кали по йоду, г/мл;
 K — фактор 0,1 н. раствора едкого кали;
 m — масса исследуемого жира, г.

Поскольку избыточное количество уксусной кислоты как в рабочем, так и в контрольном опыте нейтрализуют одним и тем же количеством 0,1 н. раствора едкого кали (10 мл), то в расчетной формуле оно не учитывается.

Результаты определения йодных чисел данным методом в сравнении с методом Кауфмана приведены в табл. 3.

Таблица 3

Масла	Значения й. ч. (в % йода), найденные по методам	
	Кауфмана	эпоксимеркурирования
Льняное	182,3	180,9
Подсолнечное	128,3	129,5
Соевое	134,0	133,4
Кориандровое	93,5	100,6
Кокосовое	9,5	10,6

На основании йодного числа можно провести следующие расчеты.

1. Определить расход водорода в м³, необходимый

для гидрирования 1 т жира при известном исходном (й. ч.) и конечном (й. ч.₁) йодном числе.

Массу водорода X (в %), необходимую для насыщения двойных связей, определяют из пропорции

$$253,8 \text{ г} - 2,016 \text{ г}$$

$$(\text{й. ч.} - \text{й. ч.}_1) - X$$

$$X = \frac{2,016 (\text{й. ч.} - \text{й. ч.}_1)}{253,8} = 0,0079 (\text{й. ч.} - \text{й. ч.}_1) \text{ г/100 г жира,}$$

где 253,8 — молекулярная масса йода;

2,016 — молекулярная масса водорода.

Количество водорода в граммах, необходимое для гидрирования 1 т жира, равно

$$\frac{0,0079 (\text{й. ч.} - \text{й. ч.}_1) 1000 \cdot 1000}{100} = 79 (\text{й. ч.} - \text{й. ч.}_1) \text{ г/т.}$$

Чтобы пересчитать расход водорода в метры кубические на 1 т жира, исходят из того, что грамм-моль водорода (молекулярная масса 2,016) при нормальных условиях занимает объем, равный 22,415 л. Тогда расход водорода будет

$$\frac{79 (\text{й. ч.} - \text{й. ч.}_1) 22,415}{2,016 \cdot 1000} = 0,88 (\text{й. ч.} - \text{й. ч.}_1) =$$

$$= \frac{(\text{й. ч.} - \text{й. ч.}_1)}{1,136} \text{ м}^3/\text{т.}$$

2. Определить содержание (в %) каждой из жирных кислот (A и B) в двухкомпонентной смеси при известном ее йодном числе (й. ч._{см}).

Для этого составляют два уравнения

$$A + B + H = 100;$$

$$\text{й. ч.}_A A + \text{й. ч.}_B B = 100 \text{ й. ч.}_{\text{см}},$$

где й. ч._A и й. ч._B — теоретические йодные числа кислот A и B ;

H — содержание насыщенных жирных кислот, % (находится по методу Бертрама, см. работу № 16).

Решая эти уравнения, получим содержание (в %) в смеси каждой из жирных кислот.

В настоящее время все большее распространение получают хроматографические методы исследования состава жиров. Так, состав жирных кислот определяют газожидкостной хроматографией. Однако химические

методы не утратили своего назначения и, в том числе, метод на основании йодных чисел.

Определение состава жирных кислот газовой хроматографией приведено ниже.

Работа № 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДАНОВОГО ЧИСЛА

Общие понятия. Родановым числом (р. ч.) называют количество граммов йода, эквивалентное родану, присоединившемуся по месту двойных связей к 100 г исследуемого жира, и выражают в процентах йода.

Родановое число, как и йодное, является характеристикой, показывающей степень ненасыщенности жира, но по числовому значению оно не всегда совпадает с йодным числом. Это связано с тем, что родан (SCN)₂ насыщает двойные связи избирательно.

Так, олеиновая кислота и большинство ее гомологов насыщаются роданом полностью. В этом случае родановые и йодные числа равны.

При двух двойных связях в молекуле жирной кислоты, например линолевой, родановое число вдвое меньше йодного, так как родан насыщает только одну связь. В случае трех двойных связей в молекуле жирной кислоты, например линоленовой, родановое число составляет $\frac{2}{3}$ ее йодного числа, так как родан из трех связей насыщает две.

В табл. 4 приведены теоретические йодные и родановые числа некоторых жирных кислот.

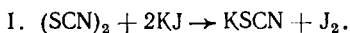
Таблица 4

Кислоты	Йодное число	Родановое число
Олеиновая	89,87	89,87
Линолевая	181,14	90,57
Линоленовая	273,51	182,34

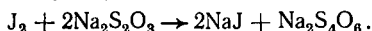
В дальнейшем было установлено, что присоединение родана к этим кислотам не идет строго количественно и в некоторых случаях отклоняется от описанного правила.

Принцип метода. Определение основано на избирательном присоединении к непредельным связям жирных кислот родана.

На избыток родана действуют йодистым калием

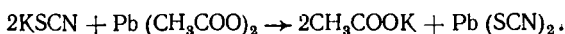


Выделившееся эквивалентное количество йода оттитровывают тиосульфатом



Приготовление раствора. Для приготовления роданового раствора необходимы абсолютно сухие и чистые роданистый свинец, бром, четыреххлористый углерод, ледяная уксусная кислота и уксусный ангидрид.

Приготовление роданового свинца. Он может быть получен из роданистого калия и уксуснокислого свинца по уравнению



На 100 г уксуснокислого свинца берут 62—63 г роданистого калия и 150—200 мл воды. Осадок роданистого свинца профильтровывают и хорошо промывают сначала водой, затем спиртом и эфиром. После этого его тщательно высушивают сначала в сушильном шкафу при температуре не выше 60—65° С, а затем в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом в темноте в течение нескольких дней.

Приготовление роданового раствора. К безводной уксусной кислоте прибавляют 10% свежеперегнанного уксусного ангидрида. Если родановое число определяют для твердых жиров, растворимость которых в ледяной уксусной кислоте ограничена, то добавляют еще 30% четыреххлористого углерода.

Полученный раствор разливают по склянкам с хорошо пришлифованными пробками. На каждые 200 мл этого раствора добавляют по 6 г совершенно сухого химически чистого роданистого свинца и хранят в темноте. Перед проведением анализа на каждые 6 г роданистого свинца добавляют из микробюретки 0,6 мл химически чистого сухого брома и затем начинают энергично встряхивать до полного обесцвечивания раствора. Между роданистым свинцом и бромом идет реакция



После этого осадку дают осесть, раствор профильтровывают через двойной бумажный фильтр.

Количество жира для анализа берут такое, чтобы обеспечить наличие в реакционной среде 70—80% избытка роданового раствора (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

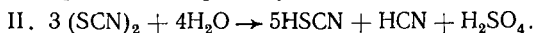
Ожидаемое родановое число	Количество жира, г	Количество роданового раствора, мл
До 30	0,40—0,50	25
30—50	0,25—0,30	25
50—70	0,15—0,20	25
70—100	0,09—0,12	25
100—150	0,12—0,15	50
Больше 150	0,20—0,25	50

Реактивы: 10%-ный водный раствор йодистого калия, родановый раствор, 0,1 н. раствор тиосульфата, 0,5%-ный раствор крахмала.

Химическая посуда: колба на 250 мл для определения йодного числа.

Техника выполнения. Отвешивают на аналитических весах пробу жира непосредственно в колбу, приливают из бюретки точно 25—50 мл роданового раствора, закрыв пробку, смесь тщательно перемешивают и оставляют в темноте на 24 ч.

Перед титрованием быстро вливают 20 мл 10%-ного раствора йодистого калия и сейчас же энергично перемешивают. Затем добавляют 50 мл дистиллированной воды и выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата. Такая последовательность введения раствора йодистого калия и воды имеет существенное значение, так как родан очень быстро реагирует с водой, подвергаясь гидролизу



Реакция I идет быстрее реакции II, что дает возможность применять водный раствор йодистого калия.

Титрование производят до соломенно-желтой окраски водяной фазы, затем добавляют 1—2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски и полного обесцвечивания раствора.

Одновременно в аналогичных условиях ставят контрольный опыт без жира.

Родановое число (в %) вычисляют по формуле

$$\text{р. ч.} = \frac{(a - b) 0,01269 K \cdot 100}{m},$$

где a , b — количество 0,1 н. раствора тиосульфата, израсходованное на титрование, соответственно в контрольном и рабочем опыте, мл;

0,01269 — титр 0,1 н. раствора тиосульфата по йоду, г/мл;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора тиосульфата;

m — масса исследуемого жира или жирных кислот, г.

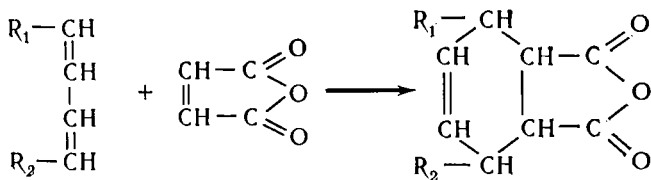
Работа № 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЕНОВОГО ЧИСЛА

Общие понятия. Диеновым числом (д.ч.) называют количество диенофильного реагента, выраженное в эквивалентном количестве йода, которое может присоединиться в определенных условиях к 100 г жира.

Диеновое число дает количественную характеристику содержания в исследуемом масле сопряженных двойных связей.

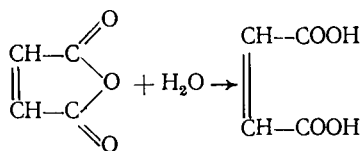
К таким маслам относятся тунговое (содержит элестеариновую кислоту), ойтисиковое (содержит ликановую кислоту с кетогруппой и тремя сопряженными связями) и дегидратированное касторовое масло. Кроме того, небольшое количество жирных кислот с сопряженными связями образуется в жире в результате окисления и при щелочной изомеризации.

Принцип метода. В основу химических методов определения диенового числа положен так называемый диеновый синтез, основанный на взаимодействии кислот, содержащих сопряженные связи с диенофильными соединениями, к которым относятся малеиновый ангидрид, парабензохинон, акролеин и др. Присоединение диенофилов происходит в том месте молекулы, где находится система из двух сопряженных связей с образованием шестичленного кольца, в результате чего одна из связей насыщается



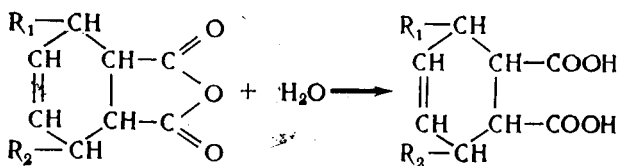
Присоединение малеинового ангидрида идет медленно. Эту реакцию выполняют в течение нескольких часов при нагревании раствора, содержащего исследуемое вещество и малеиновый ангидрид, который берется в избытке.

Существует несколько способов определения диенового числа. Все они основаны на определении избытка малеинового ангидрида. В одном варианте он учитывается путем титрования щелочью, в другом — йодометрически. В обоих методах не вошедший в реакцию малеиновый ангидрид подвергают гидролизу с целью превращения его в малеиновую кислоту



Для этого после окончания взаимодействия малеинового ангидрида с исследуемым веществом в реакционную среду вводят воду. Гидролиз малеинового ангидрида идет легко и заканчивается уже в процессе дальнейшей обработки реакционной смеси.

Продукт реакции между малеиновым ангидридом и исследуемым веществом тоже является ангидридом. Он также подвергается гидролизу и образует почти нерастворимую в воде кислоту



При йодометрическом методе удалять эту кислоту не обязательно.

При осуществлении щелочного метода эта кислота легко реагирует со щелочью подобно малеиновой кислоте, поэтому ее необходимо предварительно удалять фильтрованием.

Метод титрования щелочью более прост в исполнении и дает достаточно точные результаты.

Реактивы: малеиновый ангидрид, толуол, пемза, диэтиловый эфир, 96%-ный этиловый спирт, 0,1 н. раствор едкого кали, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, метиловый оранжевый.

Химическая посуда: колба с воздушным холодильником на 250 мл, пипетка на 25 мл, делительная воронка на 500 мл, коническая колба на 500 мл.

Техника выполнения. Отвешивают в сухую колбу на аналитических весах около 3 г жира, добавляют из пипетки 25 мл толуолового раствора малеинового ангидрида (6 г тонко растертого малеинового ангидрида растворяют в 94 г сухого химически чистого толуола). В колбу добавляют несколько кусочков пемзы для равномерного кипения и ставят на электроплитку. Смесь нагревают и медленно кипятят с воздушным холодильником в течение 3 ч. В тех же условиях ставят контрольный опыт без навески жира. Затем в каждую колбу добавляют через холодильник 5 мл воды и кипятят еще 15 мин. Смесь охлаждают, затем холодильник, не отсоединяя от колбы, промывают последовательно один раз 5 мл диэтилового эфира и 2 раза водой в количестве 10 мл на каждую промывку. Промывные воды собирают в колбу. Ее содержимое переносят в делительную воронку. Колбу промывают 3 раза диэтиловым эфиром по 15 мл и 3 раза водой также по 15 мл каждый раз. Воронку закрывают и энергично встряхивают в течение 1 мин. Если образуется эмульсия, то добавляют несколько капель спирта и осторожно перемешивают. После разделения фаз нижний водный слой фильтруют через влажный фильтр в колбу вместимостью 500 мл. Эфирный раствор промывают водой, собирая ее в ту же колбу. В последней порции воды определяют реакцию среды по метиловому оранжевому. В случае необходимости промывку водой повторяют до получения нейтральной реакции последней порции воды по метиловому оранжевому.

Объединенные водные вытяжки титруют 0,1 н. раствором едкого кали, используя в качестве индикатора фенолфталеин.

Диеновое число д.ч. (в %) вычисляют по формуле

$$\text{д. ч.} = \frac{(a - b) K \cdot 0,01269 \cdot 100}{m},$$

где a — количество 0,1 н. раствора едкого кали, пошедшее на титрование контрольного опыта, мл;

- b — количество 0,1 н. раствора едкого кали, пошедшее на титрование рабочей пробы, мл;
 0,01269 — титр малеинового ангидрида, выраженный по йоду, г/мл;
 K — поправка к титру 0,1 н. раствора едкого кали;
 m — масса исследуемого жира, г.

Недостатки метода. В целом метод определения диеновых чисел дает лишь ориентировочную оценку количественного содержания сопряженных двойных связей.

Во-первых, реакция присоединения малеинового ангидрида идет, очевидно, не до конца, так как, например для элеостеариновой кислоты, получить путем аналитического определения величины диеновое число, близкое к теоретическому, практически не удастся. Диеновое число, найденное опытным путем, всегда меньше теоретического.

Во-вторых, малеиновый ангидрид может реагировать не только по двойным связям, но и по гидроксильным группам, например при анализе окисленных жиров.

На основании диенового числа можно определить содержание жирных кислот X (в %) с сопряженными связями для жиров, содержащих

только элеостеариновую кислоту $X = 1,095$ д. ч.;

только ликановую кислоту $X = 1,151$ д. ч.;

наряду с другими и кислоты с сопряженными связями
 $X = 1,092$ д. ч.

Работа № 12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТИЛЬНОГО ЧИСЛА

Общие понятия. Ацетильным числом (а. ч.) называют количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, которая появляется при омылении 1 г ацетилированного продукта.

Ацетильное число — мера свободных гидроксильных групп.

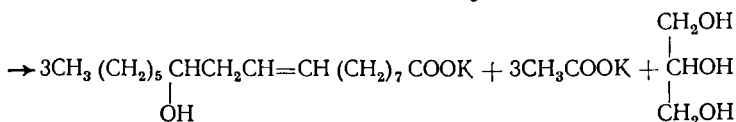
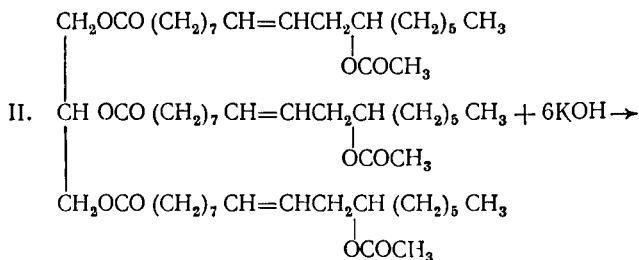
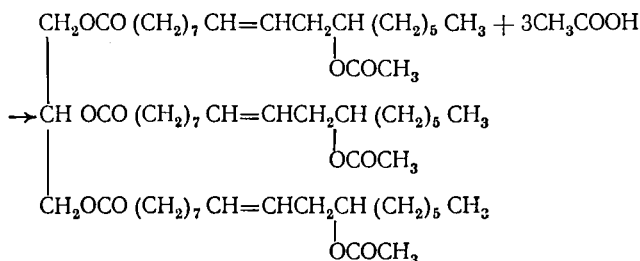
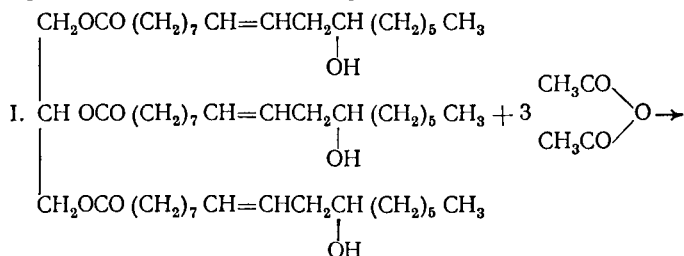
При анализе жиров ацетилирование применяется для исследования оксикислот, образующихся при окислении жира, содержащего ненасыщенные жирные кислоты, алкоголей, касторового масла и в других случаях.

Величина ацетильного числа зависит от числа гидроксильных групп и от величины молекулы исследуемо-

го вещества. Среди известных жиров только касторовое масло имеет ацетильное число, равное 146—154 мг КОН, благодаря большому содержанию рицинолевой кислоты.

Принцип метода. Определение основано на том, что жиры, содержащие гидроксильные группы, при кипячении с уксусным ангидридом ацетируются по месту гидроксильных групп, превращаясь в сложные эфиры уксусной кислоты.

Например, при ацетилировании триглицеридов рицинолевой кислоты, из которых в основном состоит касторовое масло, протекают реакции I



Образовавшийся ацетилованный триглицерид после освобождения от избытка уксусного ангидрида и уксусной кислоты омыляется едким кали II.

Из этого уравнения видно, что расход щелочи по сравнению с расходом ее на омыление первоначально неацетилованного триглицерида увеличился: вместо трех молекул едкого кали теперь необходимо шесть. При определении ацетильных чисел этот повышенный расход учитывают, а затем вычисляют ацетильное число.

Реактивы: уксусный ангидрид, бензин с температурой кипения ниже 80°C , 50%-ный раствор уксусной кислоты, метиловый оранжевый, прокаленный сульфат натрия.

Химическая посуда: круглодонная колба с воздушным холодильником на 250 мл, делительная воронка на 500 мл.

Техника выполнения. В круглодонную колбу отвешивают на технических весах около 10 г исследуемого жира, добавляют 20 г уксусного ангидрида и присоединяют воздушный холодильник.

Смесь нагревают при энергичном кипячении в течение 2 ч на песчаной бане. Затем в колбу с охлажденным ацетилованным продуктом вводят 50 мл бензина, перемешивают для растворения и переносят в делительную воронку, приливают 25 мл 50%-ной уксусной кислоты для удаления избыточного уксусного ангидрида после отстаивания. Смесь обрабатывают 3 раза, беря каждый раз по 25 мл. Промывку считают законченной, когда в нижнем слое при добавлении десятикратного количества воды не наблюдается помутнения. Для удаления уксусной кислоты бензиновый раствор промывают водой до тех пор, пока проба на метиловый оранжевый не покажет отсутствие кислой среды. Применение большого количества воды для промывания также недопустимо, так как может произойти частичный гидролиз ацетилованного продукта и отщепление ацетильных групп. Бензиновый раствор сушат прокаленным сульфатом натрия, который удаляют фильтрацией, бензин отгоняют на водяной бане, продукт высушивают в термостате при 105°C . Затем обычным методом определяют число омыления для исходного вещества и ацетилованного продукта.

Ацетильное число нельзя рассчитывать по разности между числами омыления ацетилованного продукта и исходного жира, так как число омыления ацетилованного продукта отнесено к массе ацетилованного жира, а число омыления исходного жира — к его массе.

При вычислении ацетильного числа следует учесть присоединение к исходному жиру группы CH_3CO — взамен водорода в гидроксильных группах, что вызывает увеличение молекулярной массы исследуемого жира на величину 42,02.

На основании этого количество исходного жира, соответствующее 1000 мг ацетилованного продукта, будет меньше на величину

$$42,02 - 56,11 \quad X = \frac{\text{ч.о.исх} \cdot 42,02}{56,11 \cdot 1000} \\ X - \text{ч.о.исх}$$

После преобразования получим

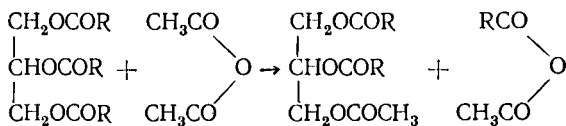
$$X = 0,00075 \text{ ч.о.исх.}$$

Тогда

$$\text{а.ч.} = \frac{\text{ч. о.} - \text{ч. о.исх}}{1 - 0,00075 \text{ ч. о.исх}},$$

где ч.о. — число омыления ацетилованного продукта, мг KOH ;
ч.о.исх — число омыления исходного жира, мг KOH .

Недостатки метода. При определении ацетильных чисел могут происходить различные побочные реакции, которые искажают получаемые результаты. Например, при кипячении триглицеридов жирных кислот с уксусным ангидридом может происходить обмен кислотных остатков, причем жирная кислота замещается на уксусную



Эта реакция приводит к повышенным ацетильным числам.

При определении ацетильных чисел у свободных оксикислот могут образовываться внутренние эфиры, че-

му способствует водоотнимающее действие уксусного ангидрида. Для устранения этого источника ошибок рекомендуется жирные кислоты предварительно превращать в метиловые эфиры и затем определять ацетиловые числа, производя потом соответствующие пересчеты.

На основании ацетилового числа можно провести следующие расчеты.

1. По известному ацетиловому числу (а. ч.) определить молекулярную массу жира, содержащего одну (M_1) и две (M_2) и т. д. гидроксильных групп.

Для молекул с одной гидроксильной группой имеем

$$\begin{aligned} M_1 &= 56,11 \\ 1000 &= \text{а. ч.}, \end{aligned}$$

откуда

$$M_1 = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{а. ч.}} = \frac{56\,110}{\text{а. ч.}};$$

для молекулы с двумя гидроксильными группами

$$M_2 = \frac{56\,110 \cdot 2}{\text{а. ч.}} \text{ и т. д.}$$

2. Определить содержание в жире глицеридов X (в %) с гидроксильными группами

$$X = \frac{\text{а. ч.} \cdot 100}{\text{а. ч.}_1},$$

где а. ч. — опытное ацетиловое число, мг КОН;
а. ч.₁ — теоретическое ацетиловое число, мг КОН.

Работа № 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОГО ЧИСЛА

Общие понятия. Гидроксильным числом (г. ч.) называют количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, входящей в состав ацетилированного продукта, полученного из 1 г исследуемого жира.

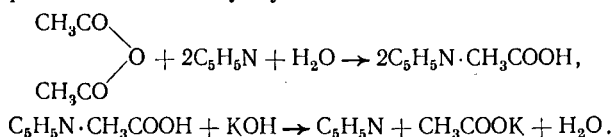
Гидроксильное число характеризует содержание гидроксильных групп в 1 г исследуемого жира, а не в 1 г ацетилированного продукта, как при определении ацетилового числа.

При исследовании гидроксилсодержащих веществ в смеси с соединениями, не имеющими гидроксильных групп, для получения надежных результатов целесообразно определить не ацетильное, а гидроксильное число, так как этот показатель прямо пропорционален содержанию в смеси гидроксилсодержащих соединений.

Принцип метода. Метод основан на количественной этерификации (ацелировании) гидроксильных групп жира уксусным ангидридом в присутствии пиридина (C_5H_5N) (ацелирующая смесь) с последующим определением количества не вошедшего в реакцию уксусного ангидрида.

В присутствии пиридина уксусный ангидрид ацелирует быстрее и легче.

При действии воды на смесь уксусного ангидрида и пиридина ангидрид тотчас гидролизуетсЯ с образованием пиридинацетата, который в присутствии едкого кали разлагается на уксуснокислый калий и пиридин



При проведении анализов важным является выбранное соотношение между навеской исследуемого жира и количеством ацелирующей смеси. Оптимальные соотношения приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Ожидаемое гидроксильное число, мг КОН	Количество ацелирующей смеси, мл	Масса вещества, г
До 10	5	5,00
10—100	5	2,00
100—150	5	1,50
150—200	5	1,00
200—250	5	0,75
250—300	10	1,20
300—350	10	1,00
До 700	15	0,75
До 950	15	0,50
До 1500	15	0,30
До 2000	15	0,20

Приготовление ацетилирующей смеси. Ацетилирующую смесь готовят смешением одной части уксусного ангидрида и девяти частей свободного от воды пиридина в количестве однодневного расхода.

Реактивы: уксусный ангидрид, пиридин, 96%-ный нейтральный этиловый спирт, 0,5 н. спиртовой раствор едкого кали, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталена.

Химическая посуда: круглодонная колба с воздушным холодильником на 250 мл.

Техника выполнения. Пробу исследуемого жира помещают в круглодонную колбу, приливают необходимое количество (по табл. 3) ацетилирующей смеси. Колбу закрывают воздушным холодильником и нагревают 1 ч на кипящей водяной бане. Затем через холодильник приливают 1—2 мл дистиллированной воды для гидролиза уксусного ангидрида и выдерживают еще 5 мин на кипящей бане. После охлаждения содержимого колбы горлышко ее промывают 5 мл нейтрального спирта и титруют 0,5 н. спиртовым раствором едкого кали в присутствии фенолфталена.

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески.

Определяют также кислотное число исследуемого жира.

Гидроксильное число (в мг КОН) вычисляют по формуле

$$\text{г. ч.} = \frac{(a - b) K \cdot 28,05}{m} + \text{к. ч.},$$

где a, b — количество 0,5 н. спиртового раствора едкого кали, пошедшее на титрование смеси в контрольном и рабочем опытах соответственно, мл;

K — поправка к титру 0,5 н. раствора едкого кали;

28,05 — титр точно 0,5 н. раствора едкого кали, мг/мл;

m — масса исследуемого жира, г;

к.ч. — кислотное число, мг КОН.

На основании гидроксильного числа можно провести следующие расчеты.

1. По известному гидроксильному числу (г.ч.) определить ацетильное число (а.ч.) (в мг КОН)

$$\text{а. ч.} = \frac{\text{г. ч.}}{1 + 0,00075 \text{ г. ч.}}.$$

2. По известному гидроксильному числу (г. ч.) определить количество гидроксильных групп в исследуемом жире P :

$$P = \frac{M \text{ г. ч.}}{56110},$$

где M — молекулярная масса триглицеридов.

РАЗДЕЛ III

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Для полного описания свойств триглицеридов и возможности практического использования жиров и масел необходимо уметь выделять их структурные элементы.

Сложность триглицеридного состава жиров приводит к тому, что расшифровка строения их невозможна при помощи какого-то одного из современных аналитических методов исследования, а требует сочетания нескольких, основанных на различных физических и химических принципах. Поэтому при изучении некоторых структурных элементов жира используют химические, хроматографические и спектроскопические методы исследования.

Ниже приведены наиболее распространенные химические методы исследований структурных элементов жиров, которые хорошо дополняют результаты исследований, полученные на основании новейших методов.

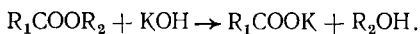
Работа № 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ГЕНЕРА (СОДЕРЖАНИЯ НЕЛЕТУЧИХ И НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ВМЕСТЕ С НЕОМЫЛЯЕМЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ)

Общие понятия. Числом Генера (ч. Г.) называют количество граммов нелетучих и нерастворимых в воде жирных кислот вместе с неомыляемыми веществами, содержащимися в 100 г жира.

Большинство получаемых в СССР жиров имеет число Генера около 95%. У жиров, в состав которых входят низкомолекулярные кислоты, например кокосовое

масло и др., число Генера меньше, так как часть кислот в составе глицеридов летуча с водяным паром и растворима в воде. Условно группу низкомолекулярных кислот заканчивают каприновой кислотой (C_{10}). У восков число Генера больше 100, так как их структурные элементы — высокомолекулярные одноатомные спирты в воде нерастворимы и нелетучи.

Реакция омыления восков показывает, что получается привес в результате присоединившейся к алифатическому остатку спирта (R_2-), группы $-OH$



Знание количества нелетучих и нерастворимых в воде жирных кислот имеет большое значение для мыловаренного производства, так как позволяет определить количественное содержание в жире жирных кислот мыловаренной фракции.

Принцип метода. Определение заключается в том, что жир омыляют, мыльный раствор разлагают минеральной кислотой, выделившиеся жирные кислоты вместе с неомыляемыми экстрагируют, эфир отгоняют, остаток высушивают и взвешивают.

Для экстракции жирных кислот всех масел кроме хлопкового используют диэтиловый эфир, для экстракции жирных кислот хлопкового масла — петролейный эфир, так как продукты щелочной обработки госсипола и его производных растворимы в диэтиловом эфире и нерастворимы в петролейном.

Реактивы: 2 н. спиртовой раствор едкого кали, 10%-ный раствор серной кислоты, метиловый оранжевый, диэтиловый или петролейный эфир, прокаленный сульфат натрия.

Химическая посуда: колба с воздушным холодильником на 250 мл, делительная воронка на 500 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают в колбу около 5 г исследуемого жира, присоединяют воздушный холодильник и в течение 1 ч омыляют на водяной бане 20 мл 2 н. спиртового раствора едкого кали. После этого холодильник снимают и спирт выпаривают на водяной бане до исчезновения запаха. Получившееся мыло растворяют в 100 мл горячей дистиллированной воды, разлагают 10%-ной соляной или серной кислотой, которую добавляют до кислой

реакции по метиловому оранжевому. Содержимое колбы нагревают до тех пор, пока жирные кислоты не всплывут на поверхность в виде прозрачного слоя.

Затем содержимое колбы охлаждают в потоке водопроводной воды до слегка теплого состояния и трижды экстрагируют в делительной воронке диэтиловым эфиром, беря каждый раз по 25—30 мл (эфир вливают в колбу).

Все эфирные вытяжки соединяют и промывают в делительной воронке дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

После этого их высушивают небольшим количеством прокаленного сульфата натрия и фильтруют во взвешенную колбу. Осадок сульфата натрия в колбе, фильтр и делительную воронку тщательно промывают эфиром до полного извлечения содержащихся в них жирных кислот, что проверяют, нанеся в конце промывки одну каплю промывного эфира на полоску фильтровальной бумаги: после испарения эфира на бумаге не должно оставаться жирного пятна. Затем растворитель отгоняют, остаток сушат в сушильном шкафу при 75° С до постоянной массы. Количество жирных кислот X (в %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — масса осадка, г;
 m — масса исходного жира, г.

На основании числа Генера можно провести следующие расчеты.

1. Определить содержание в жире летучих и растворимых в воде жирных кислот X (в %).

Общее количество жирных кислот X_1 (в %) будет

$$X_1 = \frac{100 \text{ ч. о.}}{\text{ч. н.}},$$

где ч.о. — число омыления, мг КОН;
ч.н. — число нейтрализации, мг КОН.

Содержание летучих и растворимых жирных кислот X (в %) в жире равно

$$X = X_1 - \text{ч. Г.},$$

где ч.Г. — число Генера, %.

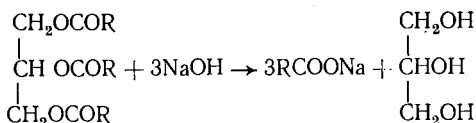
2. Определить количество мыла, которое можно получить в процентах от массы исходного жира.

По известному числу Генера следует рассчитать молекулярную массу жира $M_{\text{ж}}$:

$$M_{\text{ж}} = \frac{3M_{\text{к}} \cdot 100}{\text{ч. Г.}},$$

где $M_{\text{к}}$ — молекулярная масса жирных кислот;
ч. Г. — число Генера, %.

Из уравнения



определяют выход безводного мыла X (в %)

$$\frac{\frac{3M_{\text{к}} \cdot 100}{\text{ч. Г.}} - 3(M_{\text{к}} + 23 - 1)}{100 - X} = \text{масса трех молекул мыла}$$

$$X = \frac{(M_{\text{к}} + 23 - 1) \text{ ч. Г.}}{M_{\text{к}}}.$$

3. Определить расход жира X_1 (в %) для получения безводного мыла

$$X_1 = \frac{M_{\text{к}}}{(M_{\text{к}} + 23 - 1) \text{ ч. Г.}}.$$

Работа № 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДЫХ КИСЛОТ

Общие понятия. Высокомолекулярные насыщенные кислоты с йодным числом, равным нулю, являются твердыми веществами; ненасыщенные жирные кислоты, у которых йодное число всегда больше нуля, бывают как жидкими, так и твердыми. Например, к жидким относятся ненасыщенные кислоты — олеиновая, линолевая, линоленовая и др., а к твердым — эруковая, элестеариновая, вакценовая, петрозелиновая и др. Большое количество твердых ненасыщенных кислот, так называемых изоолеиновых, содержится в продуктах гидрирования жидких масел — пищевых и технических са-

ломасах. Поэтому, если в твердых жирах животного происхождения обнаруживается повышенное йодное число, значит они имеют примесь либо растительных масел, либо пищевого саломаса.

Содержание твердых кислот можно определить, используя дилатометрические, спектрофотометрические и химические методы исследования. Ниже приведено определение содержания твердых и изоолеиновых кислот в жире спирто-свинцовым методом.

Принцип метода. Разделение твердых и жидких кислот основано на трудной растворимости нещелочных солей твердых кислот при комнатной температуре (до 25°С) в различных растворителях и относительно легкой растворимости соответствующих солей жидких кислот.

Наилучшие результаты дает спирто-свинцовый метод, основанный на различной растворимости свинцовых солей твердых и жидких кислот в 96%-ном спирте, содержащем уксусную кислоту.

Реактивы: 2 н. спиртовой раствор едкого кали, ледяная уксусная кислота, 5%-ный спиртовой раствор уксуснокислого свинца, 10%-ный раствор серной кислоты, 96%-ный этиловый спирт, диэтиловый эфир, 10%-ный раствор азотной кислоты, метиловый оранжевый.

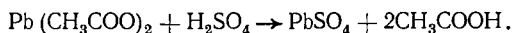
Химическая посуда: колба с воздушным холодильником на 250 мл, химический стакан на 200 мл, делительная воронка на 500 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают в колбу до 5 г при анализе жидких жиров и до 1,5—2,0 г при анализе твердых жиров, добавляют 20 мл 2 н. спиртового раствора едкого кали и омыляют с обратным воздушным холодильником 1 ч. Затем мыльный раствор слегка охлаждают для предотвращения сплавания свинцовых солей и получения их в кристаллическом состоянии, приливают 5 мл ледяной уксусной кислоты и 100 мл примерно 5%-ного спиртового раствора уксуснокислого свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и кипятят до полного растворения выпавшего осадка. Содержимое колбы охлаждают при непрерывном вращательном движении.

Выпавшие по реакции в осадок свинцовые соли



оставляют при комнатной температуре на 10—15 ч. Затем осадок отфильтровывают, причем фильтрат должен давать положительную реакцию с серной кислотой на свинец



Появление белого осадка PbSO_4 указывает на избыток уксуснокислого свинца в растворе, следовательно, на полное осаждение твердых кислот. Если этого не наблюдается, то опыт повторяют с меньшей навеской жирных кислот или с большим количеством уксуснокислого свинца.

Отфильтрованный осадок промывают спиртом для удаления растворимых солей, после чего смывают его спиртом в химический стакан, всего расходуют 100 мл спирта. Добавляют 0,5 мл ледяной уксусной кислоты и кипячением переводят соли в раствор. Оставляют стоять 10—15 ч для выпадения осадка. Осадок отфильтровывают и промывают спиртом до отрицательной реакции на ион свинца (по серной кислоте). Затем его смывают диэтиловым эфиром в тот же стаканчик, в котором производили осаждение, разлагают свинцовые соли жирных кислот 10%-ной азотной кислотой (проба на метиловый оранжевый) и переносят в делительную воронку; отделяют эфирный раствор жирных кислот, промывают его водой для удаления азотной кислоты (проба на метиловый оранжевый). Эфир отгоняют, полученные твердые кислоты высушивают в термостате до постоянной массы.

Содержание твердых кислот X (в %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100}{m},$$

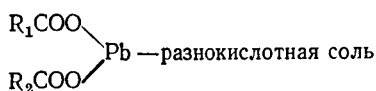
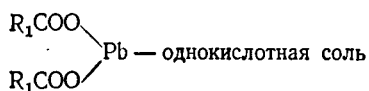
где a — масса твердых кислот, г;
 m — масса исследуемого жира, г.

В выделенных твердых кислотах определяют йодное число (см. работу № 9) и вычисляют содержание изоолеиновых кислот X_1 (в %) по формуле

$$X_1 = \frac{\text{й. ч. } X}{90},$$

где й.ч. — йодное число твердых кислот;
 X — содержание твердых кислот, %;
90 — теоретическое йодное число олеиновой кислоты.

Недостатки метода. Все методы определения, основанные на применении двухвалентных металлов, имеют существенный недостаток, заключающийся в том, что могут образовываться соли двух типов — однокислотные и разнокислотные (смешанные), например,



Если образовалась однокислотная соль, то она может быть солью либо твердой кислоты, либо жидкой. В первом случае она выпадает в осадок, во втором — остается в растворе. Если же образуется смешанная соль, у которой один кислотный радикал принадлежит твердой кислоте, другой — жидкой, то она может перейти в осадок или же оставаться в растворе. В обоих случаях будет ошибка.

Для уменьшения погрешности метода предусматривается перекристаллизация осадка солей твердых кислот. Однако и при повторной кристаллизации частично пальмитиновая кислота и твердые насыщенные кислоты также остаются в фильтрах.

При анализе гидрированных жиров было установлено, что этим методом выделяется примерно половина содержащихся в саломасах *транс*-изомеров, остальную часть, имеющую низкую температуру плавления, не удастся выделить из жидкой фракции.

Работа № 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ (МЕТОД БЕРТРАМА)

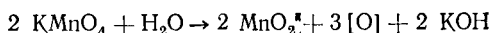
Общие понятия. Количественное содержание в жире жирных кислот, в том числе насыщенных, можно определить газожидкостной хроматографией. Для некоторых целей используют химический метод, который основан на окислении ненасыщенных и отделении насыщенных жирных кислот от продуктов окисления.

В качестве окислителя в данном методе используется перманганат калия ($KMnO_4$).

В лабораторной практике известны два способа окисления ненасыщенных кислот: в водно-щелочных растворах при температуре не выше $30^\circ C$, в растворе

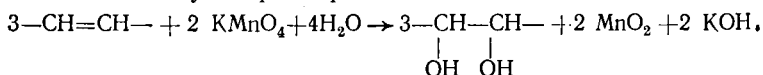
ацетона или уксусной кислоты при температурах 50—100° С и более.

При окислении в водно-щелочных растворах идет реакция



и образовавшийся кислород окисляет ненасыщенные жирные кислоты.

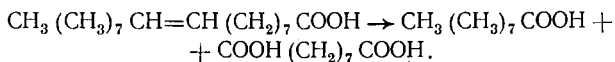
Окисление олеиновой кислоты можно представить в общем виде суммарной реакцией



При большом избытке раствора перманганата калия и продолжительном действии происходит распад молекулы по двойным связям. В результате могут образоваться два альдегида, которые далее окисляются до жирных кислот.

Окисление перманганатом калия более ненасыщенных жирных кислот протекает значительно быстрее. Выход образующихся полиоксикислот в этом случае меньше из-за образования продуктов дальнейшего окисления.

При окислении ненасыщенных жирных кислот в ацетоне или в ледяной уксусной кислоте происходит распад молекулы по месту двойной связи



Принцип метода. Метод основан на окислении перманганатом калия на холоду ненасыщенных жирных кислот, находящихся в виде калийных солей в щелочном водном растворе, и последующем отделении насыщенных кислот, которые остаются без изменения, от продуктов окислительного распада ненасыщенных кислот.

Определение основано на следующих принципах: полиоксикислоты, кетооксикислоты и двухосновные кислоты нерастворимы в петролейном эфире, в то время как высоко- и низкомолекулярные насыщенные кислоты, образовавшиеся в процессе окислительной деструкции непредельных кислот, растворимы в петролейном эфире;

магниевые соли низкомолекулярных насыщенных кислот приблизительно до C_{10} растворимы в воде, высокомолекулярных насыщенных кислот от C_{12} и выше — нерастворимы.

Эти границы до некоторой степени условны.

Реактивы: 2 н. спиртовой раствор едкого кали, 50%-ный раствор едкого кали, раствор перманганата калия, бисульфит или сульфит натрия, петролейный эфир, метиловый оранжевый, 10%-ный раствор хлористого аммония, 25%-ный раствор аммиака, 15%-ный раствор сульфата магния.

Химическая посуда: колба с воздушным холодильником на 250 мл, двух-трехлитровая плоскодонная колба, делительная воронка на 500 и 1000 мл, коническая колба на 250 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают около 5 г жира, омыляют в колбе с воздушным холодильником 20 мл 2 н. спиртового раствора едкого кали в течение 1 ч. Спирт отгоняют на водяной бане до исчезновения запаха и затвердения образовавшегося мыла. Затем прибавляют 100 мл горячей воды и полностью растворяют мыло.

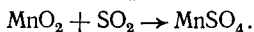
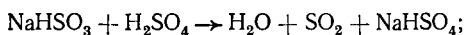
Раствор количественно переносят в двух-трехлитровую колбу, промывая 2—3 раза колбу, в которой проводили омыление, 15—20 мл воды, приливают 5 мл 50%-ного раствора едкого кали, нагревают при перемешивании до получения прозрачного мыльного раствора. Содержимое колбы тщательно охлаждают под краном холодной водой и медленно при хорошем перемешивании вводят раствор перманганата калия (30 г $KMnO_4$ растворяют в 650 мл воды). При окислении следят за температурой жидкости в колбе. Так как реакция идет с выделением тепла, то температура может подняться выше $30^\circ C$, что повлечет окисление насыщенных кислот. Если такое наблюдается, то необходимо прекратить добавление перманганата калия и охладить колбу проточной водой, а затем продолжить окисление ненасыщенных жирных кислот.

Окисление считается законченным, когда вся масса в колбе приобретет устойчивую фиолетовую окраску. Тогда содержимое колбы оставляют на сутки.

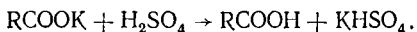
Через 24 ч в реакционной смеси должен быть избыточный перманганат калия (определяют по цвету жид-

кости). При необходимости его добавляют, хорошо перемешивают и снова выдерживают.

Когда окисление можно считать законченным, приступают к обесцвечиванию смеси и растворению осадка. Для этого колбу с содержимым слегка нагревают на водяной бане, прибавляют небольшими порциями 50 %-ный раствор серной кислоты и бисульфит натрия (NaHSO_3) или сульфит натрия (Na_2SO_3), перемешивают до полного его растворения, а затем повторяют добавление указанных реактивов до восстановления MnO_2 . При этом происходят следующие реакции:

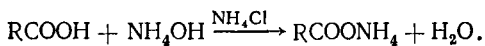


Мыла под действием серной кислоты разлагаются с образованием жирных кислот

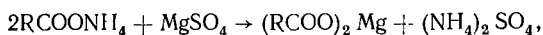


Осветленный раствор нагревают до кипения для удаления свободного сернистого ангидрида и выделения жирных кислот, которые всплывают на поверхность водного раствора и собираются в виде прозрачного слоя. После охлаждения проточной водой содержимое колбы переносят в делительную воронку на 1 л, жирные кислоты экстрагируют 4 раза петролейным эфиром, беря его каждый раз по 50 мл.

Если окисление прошло до стадии образования полиоксикислот, нерастворимых в петролейном эфире, то они накапливаются на границе раздела фаз и стенках делительной воронки. Их собирают вместе с эфирным раствором. Экстракты промывают водой, беря по 50 мл, до нейтральной реакции по метиловому оранжевому и отфильтровывают в колбу на 500 мл, промывая делительную воронку и фильтр свежими порциями растворителя. Эфир отгоняют, к оставшимся в колбе жирным кислотам прибавляют 30 мл раствора хлористого аммония (NH_4Cl) и 170 мл раствора аммиака (NH_4OH). Смесь осторожно нагревают до кипения (возможно выбрасывание) для превращения свободных жирных кислот в аммиачные мыла

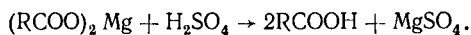


Прибавление хлористого аммония в реакционную среду необходимо в связи с тем, что аммиачные мыла в водном растворе легко гидролизуются и равновесие в реакции сдвигается в левую сторону. После полного растворения в воде аммиачного мыла в колбу вводят 20 мл 15%-ного раствора сульфата магния (MgSO_4)



снова нагревают до кипения, охлаждают и оставляют на 2—4 ч для формирования осадка, а затем фильтруют. На фильтре остаются магниевые соли высокомолекулярных жирных кислот, в фильтрате — магниевые соли низкомолекулярных жирных кислот. Осадок на фильтре промывают холодной водой, которой предварительно ополаскивают колбу, не стараясь перенести количественно осадок, приставший к стенкам колбы, на фильтр. Затем воронку с фильтром и осадком вставляют в колбу, в которой производили осаждение, стеклянной палочкой пробивают отверстие в фильтре и струей воды из промывалки тщательно смывают с фильтра в колбу весь осадок.

Мыла разлагают прибавлением 50%-ного раствора серной кислоты до кислой реакции по метиловому оранжевому



Нагревают до тех пор, пока жирные кислоты не соберутся в виде прозрачного слоя на поверхности жидкости. После охлаждения экстрагируют 3 раза петролейным эфиром (по 50 мл). Эфирные вытяжки промывают водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Эфир отгоняют и при необходимости повторяют осаждение кислот в виде солей магния. Магниевые соли переводят в колбу и опять разлагают их, добавляя раствор серной кислоты. Нагревают до тех пор, пока жирные кислоты не соберутся вверху в виде прозрачного слоя, вновь экстрагируют петролейным эфиром и промывают водой до нейтральной реакции (по метиловому оранжевому). Затем эфирные вытяжки фильтруют во взвешенную колбу на 250 мл, ополаскивая делительную воронку и фильтр свежими

порциями петролейного эфира. Растворитель отгоняют и жирные кислоты высушивают при температуре 75°С до постоянной массы. Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие — через 30 мин.

Содержание насыщенных кислот H_k (в %) рассчитывают по формуле

$$H_k = \frac{a \cdot 100}{m}.$$

Если полученные насыщенные жирные кислоты имеют йодное число, что может быть следствием неполного окисления олеиновой кислоты, следует внести поправку в формулу

$$H_k = \frac{100}{m} \left(a - \frac{\text{й. ч. } a}{90} \right),$$

где a — масса насыщенных жирных кислот после высушивания, г;

й.ч. — йодное число выделенных кислот;

m — масса исследуемого образца, г;

90 — теоретическое йодное число олеиновой кислоты.

Недостатки метода. Метод Бертрама не приемлем для анализа жиров, содержащих в своем составе высокомолекулярные ненасыщенные кислоты, при окислении которых образуются кислоты с числом углеродных атомов больше 10. Так, завышенный выход насыщенных кислот получается при наличии в жире кислот олеинового ряда с двойной связью, близко расположенной к карбоксилу, например у кориандрового масла, где содержащаяся петрозелиновая кислота при полном окислении перманганатом дает лауриновую кислоту.

Магниевые соли миристиновой и особенно лауриновой кислот заметно растворимы в воде. Поэтому метод Бертрама нельзя применять для определения содержания насыщенных кислот в жирах, содержащих эти кислоты в значительных количествах, например в кокосовом и пальмоядровом маслах.

Однако при анализе большинства жиров, получаемых и перерабатываемых в СССР, этот метод дает удовлетворительные результаты.

Метод трудоемок и длителен. Относительная погрешность среднего результата составляет около 1%.

Работа № 17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ, РАСТВОРИМЫХ И НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ (ЧИСЛА РЕЙХЕРТА—МЕЙССЛЯ И ПОЛЕНСКИЕ)

Числом Рейхерта—Мейссля (ч. Р. М.) называют количество миллилитров 0,1 н. раствора едкого кали, необходимое для нейтрализации летучих и растворимых в воде жирных кислот, выделенных в определенных условиях из 5 г жира.

Число Рейхерта — Мейссля у прогорклых и окисленных жиров значительно выше. Обычно жиры с высоким числом омыления имеют также большое количество растворимых в воде жирных кислот.

Числом Поленске (ч. П.) называют количество миллилитров 0,1 н. раствора едкого кали, необходимое для нейтрализации летучих, но нерастворимых в воде жирных кислот, выделенных в определенных условиях из 5 г жира.

Определение этого показателя имеет большое значение при исследовании пищевых жиров и для установления в жировых смесях примесей кокосового и пальмоядрового масел.

Числа Рейхерта — Мейссля и Поленске обычно определяют в одном опыте.

Некоторая условность разделения жирных кислот на растворимые и нерастворимые в воде, летучие и нелетучие с водяным паром требует производить определение этих показателей всегда в одних и тех же условиях с соблюдением необходимых размеров аппарата, что дает более точные результаты.

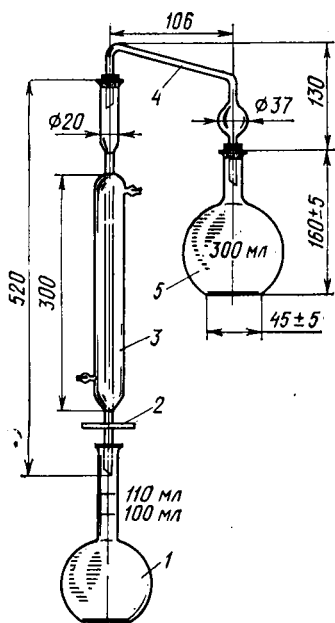


Рис. 14. Прибор для определения числа Рейхерта — Мейссля: 1 — мерная колба; 2 — пластинка для предохранения от попадания капль воды с поверхности холодильника в колбу; 3 — холодильник; 4 — каплеуловитель; 5 — колба.

Определение производят в приборе, представленном на рис. 14, в строго определенных условиях.

Определение числа Рейхерта—Мейссля

Принцип метода. Метод основан на отгонке летучих, растворимых и водонерастворимых жирных кислот с последующим отделением последних. Количество летучих и растворимых в воде жирных кислот учитывают путем титрования раствором щелочи (KOH).

Реактивы: нейтральный динамитный глицерин, 50%-ный водный раствор едкого натра, 50%-ный раствор серной кислоты, пемза, кизельгур, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, 0,1 н. раствор едкого кали.

Приборы и химическая посуда: прибор для определения числа Рейхерта—Мейссля и Поленске, пипетка на 100 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают в колбу 5 около 5 г исследуемого жира, добавляют 16 мл нейтрального динамитного глицерина и 2 мл 50%-ного водного раствора едкого натра, который приливают из бюретки, закрытой сверху трубкой с натронной известью.

Омыление ведут в глицерине, а не в спиртовом растворе щелочи, чтобы избежать улетучивания кислот с парами спирта.

Жир в колбе омыляют при непрерывном осторожном перемешивании до тех пор, пока образовавшееся в колбе мыло не станет прозрачным. Омыление обычно заканчивается в течение 15 мин. При нагревании следует избегать перегрева жидкости.

После омыления колбу охлаждают до 80—90° С, приливают в нее 90 мл кипящей дистиллированной воды и нагревают до полного растворения мыла. Прозрачный мыльный раствор должен быть бесцветным. К теплomu мыльному раствору добавляют 50 мл 50%-ного раствора серной кислоты и 0,6—0,7 г грубоизмельченной пемзы. Тотчас после этого колбу 5 присоединяют к холодильнику 3 и каплеуловителю 4 и нагревают с такой интенсивностью, чтобы за 19—21 мин в мерную колбу 1 перегналось 110 мл жидкости. За начало перегонки принимают момент, когда из трубки холодильни-

ка покажется первая капля дистиллята. Температура воды на выходе из холодильника должна быть в пределах 15—20° С.

После того как будет собрано точно 110 мл жидкости, источник нагревания удаляют и вместо мерной колбы 1 подставляют под холодильник другой приемник. Мерную колбу погружают на 10 мин в воду, имеющую температуру 15° С так, чтобы верхняя метка на горлышке находилась на 1 см ниже уровня воды в термостате.

По истечении 10 мин содержимое колбы 1 перемешивают вращением (не встряхивая) и фильтруют через сухой бумажный фильтр. В случае появления в фильтрате помутнения, обусловленного наличием заэмульгированных твердых кислот, его перемешивают с небольшим количеством кизельгура и вновь пропускают через тот же фильтр. Отбирают пипеткой 100 мл прозрачного фильтрата, прибавляют к нему 3—4 капли фенолфталена и титруют 0,1 н. раствором едкого кали.

Параллельно проводят контрольный опыт без пробы жира.

Число Рейхерта—Мейссля (ч. Р. М.) (в мл КОН) вычисляют по формуле

$$\text{ч. Р. М.} = (a - b) K \cdot 1,1,$$

где a, b — количество 0,1 н. раствора едкого кали, пошедшее на титрование, соответственно в рабочем и контрольном опыте, мл;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора едкого кали;

1,1 — коэффициент, который учитывает, что из 110 мл дистиллята оттитровано только 100 мл (отношение 110/100).

Определение числа Поленске

Принцип метода. Метод основан на отгонке летучих, растворимых и водонерастворимых жирных кислот с последующей фильтрацией полученного дистиллята для отделения водонерастворимых кислот. Количество их учитывается путем титрования раствором щелочи (КОН).

Реактивы: 96%-ный нейтральный этиловый спирт, 0,1 н. раствор едкого кали, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталена,

Химическая посуда: коническая колба на 250 мл.

Техника выполнения. После определения числа Рейхерта—Мейссля для полного удаления растворимых кислот трубку холодильника и оба приемника промывают 3 раза дистиллированной водой с температурой 15°С порциями по 15 мл. Также поступают и с фильтром, заполняя его каждый раз доверху. Водонерастворимые жирные кислоты растворяют в спирте. Для этого холодильник, оба приемника и фильтр 3 раза промывают 96%-ным нейтральным этиловым спиртом порциями по 15 мл. Каждую порцию наливают на фильтр после того, как полностью стечет предыдущая. Спиртовые фильтраты собирают вместе и титруют 0,1 н. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина.

Число Поленске ч. П. (в мл КОН) вычисляют по формуле

$$\text{ч. П.} = aK,$$

где a — количество 0,1 н. раствора едкого кали, пошедшее на титрование, мл;

K — поправка к титру 0,1 н. раствора едкого кали.

Расхождение между двумя определениями не должно превышать при числе Поленске около 2—10% (относительных), от 2 до 5—8%, свыше 10—4%.

Работа № 18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЛИЦЕРИНА В ЖИРЕ

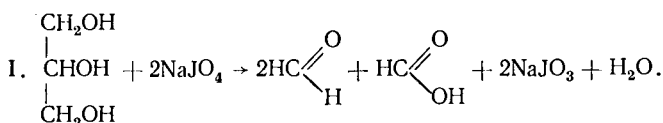
Общие понятия. Содержание глицерина (в %) вычисляют, зная эфирное число, по формуле

$$X = 0,0547 \text{ э. ч. (см. работу № 8).}$$

Эта зависимость справедлива для жиров, состоящих только из триглицеридов. В случае присутствия в жирах моно- и диглицеридов, а также свободного глицерина такой расчет дает неточные результаты.

Для того чтобы определить действительное количество глицерина и узнать содержание его в моно- и диглицеридах, следует вначале узнать общее количество глицерина в жире, затем от полученной величины отнять содержание связанного в триглицеридах глицерина (рассчитанное по эфирному числу).

Принцип метода. Метод основан на окислении глицерина, выделенного при омылении жира, перйодатом натрия (NaJO_4) до муравьиной кислоты и формальдегида



По количеству перйодата натрия, пошедшего на окисление, можно судить о содержании глицерина в исследуемом жире.

Приготовление раствора перйодата натрия. Раствор готовят, растворяя перйодат в количестве 5,4 г в 100 мл дистиллированной воды и добавляя 1900 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь тщательно перемешивают и хранят в темной склянке с пришлифованной пробкой до проведения анализа.

Реактивы: 2 н. раствор едкого кали, хлороформ, ледяная уксусная кислота, перйодат натрия, 16%-ный раствор йодистого калия, 0,1 н. раствор тиосульфата, 0,1%-ный раствор крахмала.

Химическая посуда: колба с воздушным холодильником на 100 мл, мерная колба на 500 мл, пипетка на 25 и 50 мл.

Техника выполнения. В колбу помещают пробу жира в количестве $1 \pm 0,001$ г, приливают 15 мл 2 н. спиртового раствора едкого кали, присоединяют воздушный холодильник и омыляют жир на водяной бане в течение 30 мин.

В результате выделяется весь глицерин, содержащийся в жире в составе три-, моно- и диглицеридов, а также свободный.

В мерную колбу на 500 мл вливают 50 мл хлороформа и переносят в нее полученную при омылении массу, промывают сверху воздушный холодильник небольшим количеством дистиллированной воды. Колбу, в которой производили омыление, трижды ополаскивают дистиллированной водой порциями по 25 мл. Промывные воды сливают в мерную колбу, добавляют 100 мл воды и 15 мл ледяной уксусной кислоты, закрывают пробкой и энергично встряхивают 1 мин. Затем в колбу добавляют дистиллированную воду до метки, снова закрывают

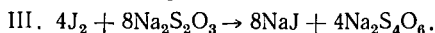
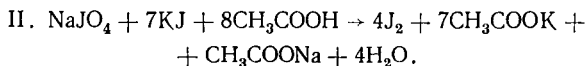
вают пробкой и смесь тщательно перемешивают, переворачивая колбу несколько раз.

При этом полученное мыло разлагается уксусной кислотой, жирные кислоты растворяются в хлороформе, а глицерин и уксуснокислый калий в воде



Смесь оставляют для отделения хлороформа, содержащего жирные кислоты (нижний слой), от водного раствора глицерина (верхний слой). Затем в другую колбу на 500 мл вносят пипеткой 25 мл раствора периодата натрия и 50 мл водного раствора глицерина из мерной колбы. Если в этом растворе содержатся взвешенные частицы, его профильтровывают.

Колбу осторожно вращают для перемешивания содержимого и оставляют на 30 мин в темноте. Затем после окисления в колбу добавляют 10 мл 16%-ного раствора йодистого калия, перемешивают и через 5 мин разбавляют 100 мл воды, затем титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до соломенно-желтого цвета, добавляют 2 мл крахмала и оттитровывают остаток йода до получения бесцветного раствора



В таких же условиях проводят контрольный опыт, беря 50 мл дистиллированной воды вместо исследуемого образца.

Общее содержание глицерина X_1 (в %) в жире вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(a - b) K \cdot 0,0023 \cdot 10 \cdot 100}{m},$$

- где a — количество 0,1 н. раствора тиосульфата, пошедшее на титрование в контрольном опыте, мл;
 b — количество 0,1 н. раствора тиосульфата, пошедшее на титрование в рабочем опыте, мл;
 0,0023 — количество глицерина, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата (титр тиосульфата по глицерину), г/мл;
 10 — учитывается сокращение пробы;
 m — масса исследуемого жира, г;
 K — поправка к титру 0,1 н. раствора тиосульфата.

Содержание глицерина, несвязанного в триглицеридах, определяется по разности

$$Y = X_1 - X,$$

где Y — количество глицерина, содержащееся в моно- и диглицеридах, а также в свободном виде, %;

X_1 — общее количество глицерина, %;

X — содержание глицерина в триглицеридах (рассчитывается по эфирному числу), %.

РАЗДЕЛ IV

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕННОСТИ

Жиры должны обладать пищевой полноценностью, иметь высокие органолептические показатели и достаточную стойкость при хранении.

В результате действия кислорода воздуха происходит накопление в них различных продуктов окисления первичных и вторичных. К первичным относятся перекиси и гидроперекиси, к вторичным — гидроокисикислоты, карбонильные соединения (альдегиды и кетоны), спирты и т. д. Большинство из этих веществ придают испорченным жирам характерный запах и вкус.

Сохранение жиров в неокисленном состоянии и контроль за степенью окисленности являются важнейшими задачами.

Для наблюдения за окислением жиров при их получении, хранении и в процессе переработки следует правильно решить вопрос о выборе методов контроля. Наиболее универсальным методом, пригодным для всех случаев, является определение содержания перекисных соединений. Однако положительная проба на перекиси не всегда является доказательством того, что жир испорчен, так как перекиси не имеют ни вкуса, ни запаха. Поэтому при исследовании более глубоких стадий окисления, приводящих к накоплению вторичных продуктов, нельзя ограничиваться определением какой-либо одной группы веществ, так как распад перекисей идет по-разному, что зависит от жирнокислотного состава жира, температурных условий, наличия или отсутствия ингибиторов. Для количественной оценки содержания

карбонильных соединений в жирах определяют тиобарбитуровое и бензидиновое числа. Оба метода достаточно чувствительны, но дают хорошие результаты только при анализе жиров с одинаковым составом жирных кислот. Для количественной оценки содержания в жирах полиоксикислот и др. используют определение суммарного содержания продуктов окисления, нерастворимых в петролейном эфире.

В связи с изложенным не представляется возможным для характеристики степени окисленности жиров использовать только один какой-то показатель. Поэтому для определения в жирах продуктов окисления используется ряд методов.

Помимо химических методов применяют и современные инструментальные методы — ультрафиолетовую спектроскопию с максимумом поглощения в интервале длин волн 226—300 нм и инфракрасную спектроскопию — в пределах 984—988 см⁻¹ (см. раздел VII).

Работа № 19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСНОГО ЧИСЛА

Общие понятия. Перекисным числом (п. ч.) называют количество граммов йода, выделенного перекисями, содержащимися в 100 г жира, из йодистого калия в ледяной уксусной кислоте.

При исследовании жиров и масел содержание перекисей, или перекисное число, принято выражать в процентах йода.

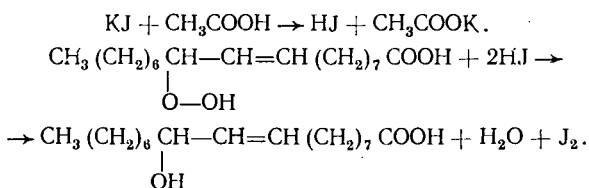
Для определения содержания перекисей наиболее широко распространен йодометрический метод.

В зависимости от степени окисленности жиров и требуемой точности для определения перекисных чисел можно применить несколько вариантов йодометрического метода. Многочисленные видоизменения метода различаются количеством и соотношением применяемых растворителей и уксусной кислоты, способом введения йодистого калия, продолжительностью взаимодействия с жиром до титрования тиосульфатом, способом выражения перекисного числа и т. д.

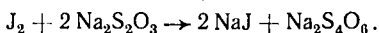
При работе с жирами, удовлетворяющими требованиям ГОСТа, рекомендуется йодометрический метод с настаиванием при комнатной температуре. При работе с препарированными или сильно прогорклыми жирами

можно пользоваться йодометрическим методом с кратковременным настаиванием. Для точных исследований рекомендуется пользоваться указанными методами, применяя деаэрацию реакционной смеси инертными газами (метод Ли).

Методы основаны на взаимодействии активного перекисного или гидроперекисного кислорода с йодистоводородной кислотой (HJ) в присутствии уксусной кислоты



Выделившийся йод оттитровывается по реакции



Какая бы разновидность метода ни была применена, желательно опыт проводить так, чтобы после смешения всех реагентов получился гомогенный раствор и всегда обеспечивалась одинаковая продолжительность реакции от момента введения йодистого калия и до титрования, так как количество выделившегося йода увеличивается с течением времени.

Принцип метода определения перекисного числа с применением настаивания. Особенностью метода является то, что после прибавления к жиру, растворенному в смеси ледяной уксусной кислоты и хлороформа, водного раствора йодистого калия смесь выдерживается в темноте в течение 20 мин.

Реактивы: смесь ледяной уксусной кислоты и хлороформа (2 : 1), 50%-ный водный раствор йодистого калия, 1%-ный раствор крахмала, 0,01 н. раствор тиосульфата;

Химическая посуда: колба с притертой пробкой на 250 мл, микробюретка на 5 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах в колбу отвешивают $1 \pm 0,001$ г исследуемого жира, растворяют в 20 мл смеси ледяной уксусной кислоты с хлороформом. К полученному раствору добавляют 1 мл 50%-ного водного раствора йодистого калия. После

добавления раствора йодистого калия не должно наблюдаться расслоения реакционной смеси. В противном случае увеличивают количество растворяющей смеси до достижения полной однородности раствора. Колбу закрывают пробкой и смесь выдерживают в течение 20 мин без доступа света. После этого содержимое колбы разбавляют 50 мл дистиллированной воды и добавляют 5—6 капель крахмала. Выделившийся йод оттитровывают из микробюретки 0,01 н. раствором тиосульфата. В тех же условиях ставят контрольный опыт.

Перекисное число (п. ч. в ‰ йода) вычисляют по формуле

$$\text{п. ч.} = \frac{(a - b) 0,12691K}{m},$$

где a, b — количество 0,01 н. раствора тиосульфата, пошедшее на титрование выделившегося йода в основном и контрольном опыте соответственно, мл;

0,12691 — титр 0,01 н. раствора тиосульфата, выраженный по йоду и умноженный на 100;

K — поправка к титру 0,01 н. раствора тиосульфата;

m — масса исследуемого жира, г.

Работа № 20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ, НЕРАСТВОРИМЫХ В ПЕТРОЛЕЙНОМ ЭФИРЕ

Принцип метода. Определение содержания гидрооксикислот и окисленных жирных кислот основано на их нерастворимости в холодном низкокипящем петролейном эфире.

На растворимость этих кислот в петролейном эфире большое влияние оказывают нормальные жирные кислоты: сорастворение ослабляется в больших объемах петролейного эфира.

Реактивы: 2 н. спиртовой раствор едкого кали, 10%-ный раствор соляной кислоты, петролейный эфир, 96%-ный этиловый спирт, смесь этилового спирта с хлороформом (1 : 1), метиловый оранжевый.

Химическая посуда: колба с воздушным холодильником на 250 мл, делительная воронка на 500 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах в колбу отвешивают около 5 г исследуемого жира, добавляют 20 мл 2 н. спиртового раствора едкого кали, присо-

единяют воздушный холодильник и омыляют на водяной бане в течение 1 ч. Затем отсоединяют холодильник, а колбу погружают в водяную баню и отгоняют спирт до полного исчезновения запаха.

Мыло растворяют в 30 мл горячей дистиллированной воды, добавляют метиловый оранжевый и разлагают при встряхивании горячей 10%-ной соляной кислотой, которую прибавляют в избытке.

После охлаждения в колбу приливают медленной струей 50 мл петролейного эфира для извлечения нормальных жирных кислот и перемешивают круговым движением. При этом оксикислоты частично осаждаются на стенках. Колбу оставляют в покое на 12—14 ч. Из раствора выделяются нерастворимые в петролейном эфире продукты окисления жирных кислот, которые накапливаются на границе раздела эфирного раствора и водного кислого слоя.

Содержимое колбы переносят в делительную воронку и отстаивают 20—40 мин до полного разделения слоев. Кислый водный слой спускают из воронки, а петролейный экстракт фильтруют через бумажный фильтр. Делительную воронку, колбу тщательно промывают петролейным эфиром до полного удаления нормальных жирных кислот, пропуская эфирный раствор через тот же фильтр. Затем так же тщательно промывают и фильтр. О полноте промывки судят по отсутствию жирного пятна на фильтровальной бумаге.

Нерастворимые в петролейном эфире продукты окисления остаются на стенках делительной воронки, в колбе и на фильтре. Их растворяют горячим этиловым спиртом, вливая его в делительную воронку и колбу; затем, пропуская через тот же фильтр, собирают фильтрат в заранее взвешенную колбу. Если оксикислоты плохо растворяются в спирте, то применяют смесь спирта с хлороформом (1 : 1). Растворитель отгоняют, а остаток высушивают при 100°С до постоянной массы. Взвешивание производят через каждые 30 мин.

Содержание продуктов окисления X (в %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — масса продуктов окисления, г;
 m — масса исследуемого жира, г.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Жиры и масла, полученные в производственных условиях, состоят не только из глицеридов. В них всегда содержатся и разнообразные сопутствующие вещества. Количество их в масле непостоянно и зависит от природы и качества исходного масличного сырья и условий извлечения из него масла. Даже полученные из одного и того же сырья методами холодного и горячего прессования или экстракцией масла значительно отличаются одно от другого по химическим и физическим показателям, что обусловлено различным содержанием сопутствующих веществ.

Свойства жиров и возможность их использования для пищевых и технических целей в значительной степени определяются глицеридным составом, но существенное влияние оказывают и сопутствующие вещества. Одни из них повышают пищевое достоинство жира, другие будучи токсичными, делают его непригодным в пищу.

Таким образом, для получения ясного представления о природе жира недостаточно знать только состав его глицеридов, следует изучить и сопутствующие вещества, к которым относятся свободные карбоновые кислоты, фосфатиды, стерины, пигменты, ароматообразующие вещества, витамины, ферменты, белки, углеводы и др. Некоторые из этих веществ регламентируются ГОСТами, поэтому знание методов определения этих показателей необходимо.

Работа № 21. ВЫДЕЛЕНИЕ ФОСФАТИДОВ ИЗ МАСЛА

Наиболее широко используемый в промышленности метод выделения фосфатидов из нерафинированного масла заключается в обработке его определенным количеством воды с последующим отстаиванием или центрифугированием для выделения осадка фосфатидной эмульсии. Полученные таким образом фосфатиды содержат значительное количество глицеридов и влаги.

Для исследовательских целей и изучения состава полученные осадки фосфатидов необходимо обезжирить и высушить.

Выделение фосфатидной эмульсии из масла

Принцип метода. Метод основан на обработке масла оптимальным количеством воды (гидратации) с последующим отделением фосфатидной эмульсии центрифугированием.

Приборы: мешалка.

Химическая посуда: центрифужная пробирка на 200—250 мл, капельная воронка, стеклянная бюкса.

Техника выполнения. В центрифужную пробирку отвешивают на технических весах 50—100 г испытуемого масла, помещают в водяную баню, погружают мешалку в пробирку так, чтобы она на 1 см не доходила до дна и нагревают до 40—45°С при постоянном перемешивании.

В нагретое масло из капельной воронки медленно по каплям вводят 2—4% воды к массе масла, нагретой до этой же температуры. По окончании ввода воды продолжают перемешивание в течение 5 мин, затем уменьшают частоту вращения мешалки и еще перемешивают 15 мин до образования хорошо отделяющихся от масла и оседающих хлопьев фосфатидной эмульсии.

Смесь центрифугируют при $n=5\div 7$ тыс. об/мин в течение 5 мин.

При необходимости обезвоживания фосфатидной эмульсии после центрифугирования осторожно сливают масло и воду, осадок переносят в широкую стеклянную бюксу и сушат под вакуумом при температуре 50—70°С до постоянной массы. Сухие фосфатиды хранят в темной склянке под вакуумом.

Обезжиривание фосфатидной эмульсии

Для обезжиривания проб можно пользоваться ацетоновым методом или методом диализа.

Ацетоновый метод

Принцип метода. Метод основан на кристаллизации в ацетоне фосфатидной эмульсии. Кристаллизации под-

вергают раствор пробы в петролейном эфире, выделившийся осадок отфильтровывают на холоду.

Реактивы: петролейный эфир, ацетон.

Приборы и химическая посуда: делительная воронка на 250 мл, механический встряхиватель, колба с притертой пробкой на 250 мл.

Техника выполнения. Пробу высушенной фосфатидной эмульсии около 1 г, взятую на технических весах, растворяют в 30—50 мл обезвоженного петролейного эфира и профильтровывают через бумажный фильтр, который промывают 2 раза петролейным эфиром, беря его каждый раз по 5 мл. Эфирный раствор переносят в делительную воронку, из которой медленно спускают в коническую колбу, где находится 60—80 мл ацетона. Колбу, закрыв пробкой, энергично встряхивают на механическом встряхивателе или интенсивно перемешивают в течение 1 ч, затем помещают в холодильник и выдерживают при температуре 5°С в течение 72 ч. Для выделения фосфатидов необходимы низкие температуры, так как часть их, особенно фосфатидные кислоты, могут растворяться в ацетоне. Выпавший светлый хлопьевидный осадок отфильтровывают на холоду, промывают холодным ацетоном до полного обезжиривания, о чем судят по отсутствию пятна на фильтровальной бумаге. Пробу концентрируют, отгоняя растворитель на водяной бане под вакуумом, до необходимого объема и используют для дальнейшего исследования.

Метод диализа

Принцип метода. Диализом называют метод фракционирования веществ, основанный на избирательной диффузии некоторых компонентов смеси через мембрану из более концентрированного раствора в более разбавленный. Мембраны пропускают через свои поры молекулы меньших размеров и задерживают более крупные. Движущей силой процесса является неравенство концентраций по обеим сторонам мембраны.

Обезжиривание и выделение фосфатидов из растительных масел основано на способности их образовывать ассоциаты в неполярных растворителях. Размеры ассоциатов зависят от природы фосфолипидов, используемого растворителя и других факторов. С увеличени-

ем полярности липидов возрастает и степень их ассоциации в неполярных растворителях. Образовавшиеся ассоциаты представляют собой крупные агломераты, которые не проходят через мембрану, в то время как глицериды и некоторые другие вещества переходят в диализат. Размеры ассоциатов существенно зависят от вида и количества используемого растворителя. Для выделения фосфолипидов лучшим признан петролейный эфир с температурой кипения 60—65° С.

Основными требованиями, предъявляемыми к диализаторам, являются большая удельная поверхность мембраны и по возможности непрерывная замена чистого растворителя для сокращения времени диализа.

В качестве диализационных мембран используют резиновые соски, предварительно обезжиренные в аппарате Сокслета последовательно диэтиловым и петролейным эфиром, или целлофан различной плотности.

Диализ проводят на установке (рис. 15).

Реактивы: гексан.

Приборы и химическая посуда: установка для диализа, стеклянная бюкса.

Техника выполнения. При анализе масла высушенную пробу в количестве 1—3 г растворяют в гексане до получения 60—80%-ной мисцеллы; при анализе фосфатидной эмульсии высушенную пробу в количестве 0,3—0,5 г растворяют в 1—3 мл гексана. Затем 3—4 мл приготовленной масляной мисцеллы или раствор фос-

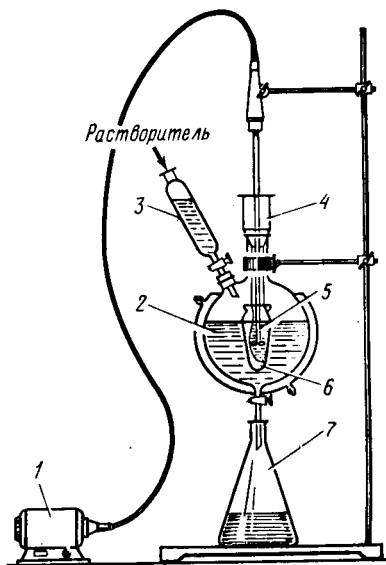


Рис. 15. Установка для диализа:

1 — электродвигатель; 2 — диализатор; 3 — воронка; 4 — втулка; 5 — мешалка; 6 — диализационный мешок; 7 — приемная емкость.

фатидной эмульсии в гексане помещают в диализационный мешок 6, который укрепляют на втулке 4. Через втулку вводят в мешок мешалку 5; все помещают в диализатор 2, заполненный гексаном в таком количестве, чтобы мешок был погружен в растворитель на $\frac{2}{3}$ своей высоты. В рубашку диализатора подают воду температурой 30—35°С, включают мешалку с частотой вращения 20 об/мин. Через 3 ч после начала диализа в диализатор начинают подавать из воронки 3 свежий растворитель со скоростью 1—2 мл/мин, отводя такое же количество диализата в приемную емкость 7.

Работа № 22. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

Основными носителями фосфора в растительных маслах являются фосфатиды, а также продукты взаимодействия их с сахарами (меланофосфатиды), госсиполом (госсифосфатиды) и другими веществами. Количество фосфатидов в растительных маслах колеблется в широких пределах в зависимости от содержания их в семенах, а также от способов и технологических режимов извлечения масла и степени его очистки.

Содержание фосфатидов в маслах регламентируется ГОСТом.

Количество фосфатидов в масле определяют путем условного пересчета найденного количества фосфора на какой-либо индивидуальный фосфатид, чаще всего на стеароолеолецитин и выражают в процентах стеароолеолецитина или просто в процентах. В некоторых случаях содержание фосфатидов выражают в процентах P_2O_5 .

Для определения фосфора в настоящее время применяют химические и колориметрические методы, последние рассматриваются в разделе VIII. Сущность методов заключается в том, что пробу образца сжигают; в методе мокрого сжигания в качестве окислителя используют смесь концентрированных кислот — азотной и серной, в методе сухого сжигания — порошкообразную окись магния (MgO). При этом жир сгорает до углекислоты и воды, а фосфор образует фосфорные кислоты или их соли.

Полученную в результате сжигания фосфорную кис-

лоту осаждают в присутствии азотнокислого аммония (NH_4NO_3) и HNO_3 избытком молибденовокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в виде желтого осадка фосфорномолибденовокислого аммония.



В данном разделе приведены два химических метода определения фосфора сухим сжиганием: весовой и объемный.

Весовой метод (арбитражный)

Принцип метода. Этот метод основан на высушивании и взвешивании осадка фосфорномолибденовокислого аммония.

Приготовление раствора молибденовокислого аммония. 50 г сернокислого аммония растворяют в 450 мл концентрированной азотной кислоты (плотн. 1,4); отдельно растворяют 150 г молибденовокислого аммония в 400 мл горячей воды, охлаждают и вливают этот раствор при перемешивании в раствор сернокислого аммония в азотной кислоте. Добавляют воды до 1 л и оставляют стоять в темноте 2 дня. Затем раствор фильтруют и хранят в склянке из темного стекла.

Реактивы: окись магния, азотная кислота, серная кислота, 2%-ный раствор азотнокислого аммония, ацетон, 96%-ный этиловый спирт, диэтиловый эфир, раствор молибденовокислого аммония.

Химическая посуда и приборы: фарфоровый тигель № 3, химический стакан на 200 мл, тигель с пористой пластинкой № 4, вакуум-насос.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают в фарфоровый тигель 2,0—2,5 г исследуемого масла, прибавляют точно 2,5 г окиси магния (MgO) и нагревают до полного обугливания на электроплитке; затем содержимое тигля прокаливают в муфеле при 800—850°С в течение 1 ч.

После охлаждения тигля осадок количественно переносят в химический стакан на 200 мл, приливают осторожно по стенкам 10 мл дистиллированной воды. Оставшийся в тигле осадок смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, приливают туда же 15 мл смеси кислот азотной и серной (в 1 л азотной кислоты

30 мл концентрированной серной кислоты), перемешивая палочкой, растворяют осадок при слабом нагревании и сливают в стакан. Тигель смывают дважды смесью кислот в количестве 10 мл при слабом подогревании, собирая промывную жидкость в тот же стакан. Стакан с раствором нагревают до кипения на электроплитке, затем снимают и приливают 50 мл раствора молибденовокислого аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$; перемешивают, вращая стакан, и оставляют жидкость на 1—2 ч для формирования желтого осадка соли $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Затем содержимое стакана декантируют через тигель с пористой пластинкой № 4, промывая и смывая осадок из стакана небольшими порциями 2%-ного раствора азотнокислого аммония.

После того как весь осадок будет перенесен на фильтр, его промывают 2 раза ацетоном по 10—15 мл или последовательно 2 раза спиртом по 10—15 мл и 2 раза диэтиловым эфиром в том же количестве. После этого остаток жидкости отсасывают с помощью вакуума. Тигель снаружи тщательно вытирают и затем высушивают в термостате при 100—105°С до постоянной массы. Взвешивание производят через каждые 30 мин.

Рекомендуется высушивание проводить под вакуумом.

Содержание P_2O_5 X_1 (в %) вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{a \cdot 0,03515 \cdot 100}{m}.$$

Содержание фосфатидов X_2 (в %) в условном пересчете на стеароолеолецитин вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{a \cdot 36,5235}{m},$$

где a — масса высушенного осадка, г;
 m — масса анализируемого масла, г;
 0,03515 — коэффициент пересчета на стеароолеолецитин массы соли $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 36,5235 — коэффициент пересчета на стеароолеолецитин массы соли $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать 0,05% при содержании фосфатидов в масле менее 1%; 0,10% — свыше 1%.

Объемный метод

Принцип метода. Этот метод основан на растворении фосфорномолибденовокислого аммония в определенном количестве щелочи, избыток которой оттитровывают соляной кислотой.

Приготовление раствора молибденовокислого аммония см. на стр. 99.

Реактивы: окись магния, азотная кислота, серная кислота, раствор молибденовокислого аммония, 1%-ный раствор азотистого калия, индикаторная бумага конго, 0,1 н. раствор едкого натра или едкого кали, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, 0,1 н. раствор соляной кислоты.

Химическая посуда: фарфоровый тигель № 3, химический стакан на 200 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают в фарфоровый тигель 4—5 г исследуемого масла, прибавляют 4—5 г окиси магния и нагревают до полного обугливания на электроплитке; затем содержимое тигля прокаливают в муфеле при 800—850° С в течение 1 ч.

Растворение и перенос в стакан зольного остатка производят так же, как при определении весовым методом. Содержимое стакана нагревают до кипения, охлаждают до 45° С, приливают 60—70 мл раствора молибденовокислого аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ и, перемешав содержимое вращением стакана, оставляют жидкость на 1—2 ч для формирования осадка.

После осаждения декантируют прозрачную жидкость через беззольный фильтр (если осадок проходит через него, то применяют двойной фильтр), промывают осадок в стакане и на фильтре 2 раза азотной кислотой (1 : 100), беря по 5 мл, затем раствором азотнокислого калия (KNO_3) до тех пор, пока индикаторная бумага конго, смоченная фильтратом, не перестанет синеть.

Промытый осадок вместе с фильтром переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, приливают к осадку 50 мл дистиллированной воды, не содержащей углекислого газа, и из бюретки 25 мл 0,1 н. раствора едкого натра или едкого кали. Содержимое стакана хорошо перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения желтого осадка.

Если осадок растворится не полностью, добавляют еще несколько миллилитров раствора щелочи, точно учитывая взятое количество.

В полученный раствор вносят несколько капель 1%-ного раствора фенолфталеина и избыток щелочи оттитровывают 0,1 н. раствором соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Одновременно проводят контрольный опыт без навески масла.

Содержание фосфатидов X_2 (в %) в условном пересчете на стеароолеолецитин вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{[(a_1K_1 - b_2K_2) - (a_3K_1 - b_4K_2)] 0,31385}{m},$$

- где a_1 — количество 0,1 н. раствора щелочи, взятое на растворение осадка, мл;
 K_1 — поправка к титру 0,1 н. раствора щелочи;
 b_2 — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, пошедшее на обратное титрование в основном определении, мл;
 K_2 — поправка к титру 0,1 н. раствора соляной кислоты;
 a_3 — количество 0,1 н. раствора щелочи, взятое для контрольного определения (25 мл), мл;
 b_4 — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование контрольной пробы, мл;
0,31385 — коэффициент для перевода количества миллилитров щелочи на стеароолеолецитин;
 m — масса исследуемого масла, г.

Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями такие же, как и в весовом методе.

Работа № 23. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕОМЫЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ

Общие понятия. К неомыляемым принадлежит группа веществ, которые извлекаются петролевым или диэтиловым эфиром после омыления жира спиртовыми растворами едкого кали, не улетучиваются во время сушки и не растворяются в воде.

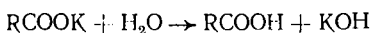
К числу таких веществ относятся стеролы, углеводороды, некоторые пигменты, токоферолы, высокомолекулярные одноатомные спирты и восковые эфиры. Содержание неомыляемых веществ колеблется от десятых долей процента до нескольких десятков, например в китовой ворвани.

Принцип метода. Определение основано на омылении жира и последующем извлечении из омыленной массы или из водно-спиртового раствора мыла эфиром неомыляемых веществ.

При анализе большинства растительных масел и животных жиров с небольшим содержанием неомыляемых веществ используют петролейный эфир, а для масел с большим содержанием неомыляемых и для жиров морских животных и рыб — диэтиловый, так как часть неомыляемых веществ, содержащихся в них, плохо растворима в петролейном эфире.

Существенно важно в этом методе то, что экстракцию неомыляемых веществ производят из водно-спиртового раствора. При достаточном количестве спирта гидролиз не наблюдается или происходит лишь в незначительной степени и образование эмульсии и пены подавляется.

Если бы мыло подвергалось гидролизу, то образующиеся по уравнению



жирные кислоты извлекались бы петролейным эфиром вместе с неомыляемыми веществами, что искажало бы результат анализа.

Реактивы: 2 н. спиртовой раствор едкого кали, 50%-ный водный раствор этилового спирта, петролейный эфир, 96%-ный этиловый спирт, 50%-ный водный раствор этилового спирта со щелочью, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, 0,02 н. спиртовой раствор едкого кали.

Химическая посуда: колба с воздушным холодильником на 250 мл, делительная воронка на 500 мл, микробюретка на 2 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах в колбу отвешивают около 5 г исследуемого жира, добавляют 15 мл спиртового раствора едкого кали, присоединяют воздушный холодильник и омыляют при кипячении на водяной бане в течение 1 ч.

Содержимое колбы после окончания омыления должно представлять собой однородный мыльный раствор. Затем прибавляют 15 мл воды и кипятят еще 30 мин. Охлажденный мыльный раствор смывают в делительную воронку 50%-ным раствором спирта, перемешива-

ют и производят трехкратное извлечение неомыляемых веществ в делительной воронке петролейным эфиром, для чего берут его каждый раз по 30 мл. Если после встряхивания образуется эмульсия, то ее разрушают, осторожно прибавляя по стенке воронки небольшое количество 96%-ного спирта. Соединенные эфирные вытяжки промывают сначала 50%-ным водным раствором спирта, содержащим щелочь, а потом несколько раз 50%-ным водным раствором спирта, не содержащим щелочь. Для каждого промывания берут по 15 мл раствора.

Промывания водным спиртом продолжают до тех пор, пока промывная жидкость, разбавленная 8—10 объемами воды, после добавления к ней фенолфталеина перестанет давать окрашивание.

Эфирный раствор переносят в предварительно взвешенную коническую колбу. Растворитель отгоняют, осадок, состоящий из неомыляемых веществ, высушивают в термостате при 105°С до постоянной массы и взвешивают. Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие — через 15 мин.

Содержание неомыляемых веществ X (в %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — масса остатка в колбе после высушивания, г;
 m — масса исходного жира, г.

Если в процессе работы произошел гидролиз мыла, то в петролейном эфире вместе с неомыляемыми будут находиться в некотором количестве также и свободные жирные кислоты, которые вносят ошибку в определение. Поэтому высушенный остаток неомыляемых веществ растворяют в 25 мл теплого (температура 50°С) предварительно нейтрализованного 96%-ного спирта и титруют из микробюретки 0,02 н. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина.

Точное содержание неомыляемых веществ X_1 (в %) рассчитывают по формуле

$$X_1 = X - \frac{a \cdot 0,00564K \cdot 100}{m},$$

где a — количество 0,02 н. раствора едкого кали, пошедшее на титрование, мл;
0,00564 — количество жирных кислот (в пересчете на олеиновую кислоту), соответствующее 1 мл 0,02 н. раствора едкого кали (титр), г/мл;
 m — масса исходного жира, г.

Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями — 0,2%.

Работа № 24. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОСКОВ И ВОСКОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ

Воски представляют собой смеси сложных эфиров высокомолекулярных, чаще одноатомных алифатических спиртов и жирных кислот. В основном это твердые пластические массы с высокой температурой плавления, трудно растворимы во многих растворителях. Растворение наблюдается при повышении температуры. При высоких температурах получения масла воски, переходя в него, при снижении температуры кристаллизуются и благодаря близкой с триглицеридами плотности долгое время находятся во взвешенном состоянии, придавая маслу мутность. Это ухудшает товарный вид готовой продукции.

Метод кристаллизации из спиртового раствора

Принцип метода. Особенностью метода является предварительное обезжиривание воскового осадка петролейным эфиром, последующее растворение его в этиловом спирте и кристаллизация восковых веществ из спиртового раствора.

Реактивы: петролейный эфир, этиловый спирт.

Химическая посуда и приборы: химический стакан 250 мл, тигель с пористой пластинкой № 1 или № 2, прибор для выделения восков.

Техника выполнения. В химический стакан на 250 мл отвешивают на технических весах 200 г масла и выдерживают его в холодильнике при 0°С в течение 16 ч.

Образовавшийся осадок отфильтровывают при этой же температуре через складчатый бумажный фильтр и вместе с ним переносят в бумажный патрон, который помещают в экстрактор 6 (рис. 16). К экстрактору при-

соединяют холодильник 5, в рубашку 4 экстрактора 6 и холодильник 5 подают воду с температурой 1—3°С; затем присоединяют приемную колбу 1; в экстрактор 6 наливают необходимое количество петролейного эфира и экстрагируют до обезжиривания осадка.

Конец экстракции устанавливают по отсутствию масла в растворителе. Для этого каплю растворителя наносят на часовое стекло. Если после испарения не остается на стекле следов масла, экстракция считается законченной.

По окончании экстрагирования, открыв кран 2, сливают из экстрактора 6 оставшийся растворитель в приемную колбу 1 и отсоединяют ее от аппарата.

Для окончательного удаления остатка растворителя в рубашку 4 экстрактора 6 вместо холодной воды подают горячую. Затем присоединяют к экстрактору новую приемную колбу и заполняют его этиловым спиртом. Подачу горячей воды в рубашку экстрактора во время заполнения его спиртом временно прекращают. При температуре кипения спирта происходит растворение восков и воскоподобных веществ, их раствор через сифон 3 выводят из экстрактора и собирают в колбе. После полного извлечения восков, которое проверяют нанесением капли спирта на часовое стекло (после охлаждения капля спирта должна быть прозрачной), открывают кран 2 и весь спирт из экстрактора 6 сливают в приемную колбу.

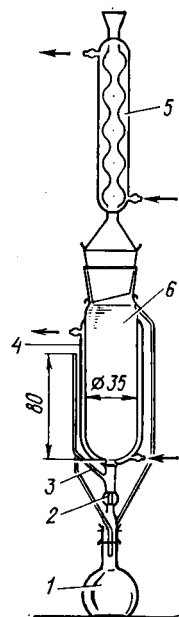


Рис. 16. Прибор для определения содержания восков.

Для кристаллизации воска из спиртового раствора приемную колбу помещают на 16 ч в холодильник при 0°С.

Образовавшийся осадок отфильтровывают через взвешенный тигель с пористой пластинкой и вложенным в него бумажным фильтром. Осадок восков 3 раза промывают чистым этиловым спиртом, охлажденным до 0°С и высушивают до постоянной массы при температуре 75°С.

Содержание восков и воскоподобных веществ X (в %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — масса осадков восков и воскоподобных веществ, выделенных из спиртовой мисцеллы, г;
 m — масса исследуемого масла, г.

Метод кристаллизации из гексанового раствора

Принцип метода. Особенностью метода является растворение воскового осадка в гексане и кристаллизация восков из гексанового раствора.

Реактивы: гексан.

Химическая посуда и приборы: коническая колба на 250 мл, аппарат Сокслета, центрифуга.

Техника выполнения. На аналитических весах в колбу на 250 мл отвешивают 50 г исследуемого масла и помещают в холодильник, где выдерживают при температуре 0—5°С в течение 16 ч. Вымороженный осадок отфильтровывают при той же температуре через складчатый бумажный фильтр. Для освобождения от нежирных примесей фильтр с осадком помещают в бумажный патрон и экстрагируют гексаном в аппарате до полного обезжиривания. Объем полученной мисцеллы доводят в той же колбе гексаном до 150 мл и вымораживают в холодильнике при 0°С в течение 16 ч. Выпавший осадок отделяют центрифугированием в течение 20 мин при 0°С, частота вращения ротора равна 5 тыс. об/мин. Затем трижды промывают холодным гексаном, отделяя каждый раз растворитель центрифугированием при тех же условиях.

Осадок в центрифужной пробирке высушивают при 75°С под вакуумом до постоянной массы.

Расчет (в %) ведут по формуле

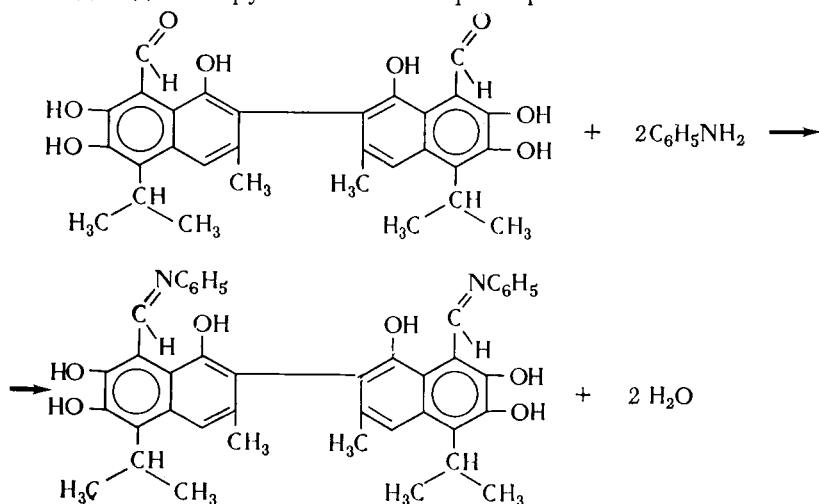
$$X = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где a — масса осадка, выделенного из гексановой мисцеллы, г;
 m — масса исходного масла, г.

Общие понятия. Содержание госсипола в хлопковом масле колеблется от 0,1 до 2,5%. В масле из здоровых семян, с низкой дефектностью, полученном при мягких режимах производства, госсипол содержится в нативной, неизменной форме. Его количество может быть определено анилинпиридиновым методом. Под воздействием тепла и влаги, а также при получении масла из дефектных семян госсипол подвергается значительным изменениям, превращаясь в так называемый измененный госсипол, придающий маслу темный, почти черный цвет. Такие формы госсипола частично могут определяться также анилинпиридиновым методом. Однако полную характеристику содержания в масле измененного и нативного госсипола этот метод дать не может. Другие предложенные методы также дают условную характеристику суммарного содержания госсипола, и чем больше в масле содержится продуктов его изменения, тем больше расхождения между результатами определения по этим методам.

В данной книге приведен анилиновый метод определения содержания госсипола, нашедший применение при контроле производства и в исследовательской практике.

Принцип метода. Этот метод основан на способности альдегидных групп госсипола реагировать с анилином.



Образовавшийся дианилингоссипол не растворяется в масле и в некоторых органических растворителях.

Реактивы: петролейный эфир температурой кипения 65—100°С, анилин, пиридин, 96%-ный этиловый спирт.

Химическая посуда: коническая колба с притертой пробкой на 250 мл, тигель с пористой пластинкой № 3 или № 4.

Техника выполнения. В колбу на 250 мл отвешивают на аналитических весах около 10 г профильтрованного масла (при содержании госсипола 0,5—1,0%) или 20—30 г масла (при содержании госсипола ниже 0,5%). Для растворения масла приливают двойное (по отношению к пробе масла) количество петролейного эфира, 2 мл анилина и 2,0—2,5 мл пиридина. Содержимое колбы взбалтывают, колбу закрывают маленькой воронкой и оставляют при температуре 40—60°С на 1 ч. Затем колбу закрывают пробкой и оставляют в темноте для выпадения осадка дианилингоссипола. Через двое суток осадок отделяют фильтрацией через предварительно высушенный при 100—105°С тигель с пористой пластинкой.

Осадок и колбу промывают 100 мл смеси 96%-ного этилового спирта с петролейным эфиром в отношении 1:2 небольшими порциями. Тигель высушивают при 100—105°С до постоянной массы и взвешивают. Первое взвешивание проводят через 1 ч, последующие через 30 мин.

Количество госсипола X (в %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 0,775 \cdot 100}{m},$$

где a — масса дианилингоссипола, г;
0,775 — отношение молекулярной массы госсипола к молекулярной массе дианилингоссипола;
 m — масса исходного масла, г.

РАЗДЕЛ VI

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Хроматографический метод, являющийся одним из современных физико-химических приемов разделения и анализа сложной смеси веществ, основан на различной

сорбируемости этих веществ, в результате чего происходит неоднородное распределение их на сорбенте. Основовоположителем метода является русский ученый ботаник М. С. Цвет, который изложил основные принципы и технику хроматографии.

Все современные разнообразные методы хроматографии имеют один принцип: любое хроматографическое разделение происходит благодаря перемещению анализируемой пробы через сорбент. При этом перемещение может производиться как газом, так и жидкостью. В результате различной сорбции компонентов смеси наблюдается при перемещении (фильтрации) через сорбент разделение ее на полосы, пятна и т. д., содержащие индивидуальное вещество. Обнаружение этих полос или пятен может быть осуществлено различными приемами.

Основное назначение хроматографии — количественное и качественное разделение смесей веществ.

В масло-жировой промышленности хроматография применяется в исследовательской работе для разделения липидов на глицериды и сопутствующие вещества; глицеридов по степени ненасыщенности и молекулярной массе; жирных кислот по длине углеродной цепи, степени ненасыщенности; выделения продуктов окисления, а также разделение их на составляющие; для определения каротиноидов; токоферолов; фосфатидов и т. п.

Для этих целей преимущественно используют адсорбционную и распределительную хроматографии, дающие удовлетворительный эффект разделения.

Работа № 26. РАЗДЕЛЕНИЕ ЛИПИДОВ НА КОЛОНКЕ С СИЛИКАГЕЛЕМ

Общие понятия. Колоночная адсорбционная хроматография основана на различной сорбируемости индивидуальных веществ, находящихся в смеси, на некоторых сорбентах. Во время хроматографирования в каждый отдельный момент в равновесии находятся молекулы, адсорбированные на неподвижном сорбенте, и молекулы, находящиеся в подвижной фазе, проходящей через сорбент, т. е. общая концентрация вещества в неподвижной и подвижной фазах постоянна. Некоторые молекулы сорбируются прочно и остаются на сор-

бенте, другие же перемещаются вместе с подвижной фазой.

Зависимость количества адсорбированного вещества A (в ммоль/г) от его концентрации C (в ммоль/л) в растворе при наступившем равновесии выражается уравнением Лэнгмюра

$$A = \frac{z\omega C}{1 + \omega C},$$

где z — максимальное количество вещества, которое может быть сорбировано единицей поверхности сорбента;
 ω — коэффициент адсорбции.

Эта зависимость при постоянной температуре может быть выражена изотермой адсорбции (рис. 17).

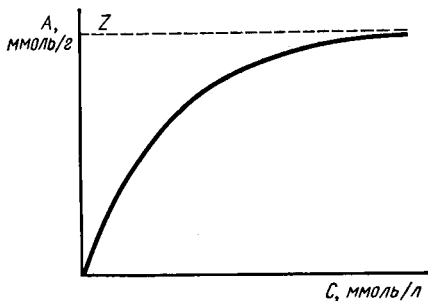


Рис. 17. Изотерма адсорбции Лэнгмюра.

Схема хроматографического разделения такова: через столбик сорбента фильтруют раствор разделяемой смеси веществ. Когда весь свободный объем сорбента заполнится, через колонку начинают пропускать чистый растворитель. При этом хроматограмма «проявляется», т. е. происходит разделение смеси на ряд сорбционных полос. При промывке колонки растворителем полоса перемещается сверху вниз. Чем выше концентрация вещества в полосе, тем быстрее перемещается зона. Чем лучше сорбируется вещество, тем меньше скорость продвижения вещества по колонке. Следовательно, отдельные компоненты смеси в столбике сорбента движутся с различной скоростью. Сорбционная способность смеси веществ также зависит от полярно-

сти входящих компонентов, определяемой числом и типом полярных групп в молекуле, а также числом и типом неполярных или гидрофобных групп. Используя различные растворители, можно последовательно вымыть (элюировать) отдельные индивидуальные вещества или группы веществ, входящие в смеси.

Адсорбция из растворов представляет собой сложное явление, так как твердым сорбентом удерживается также растворитель, что уменьшает способность основного вещества адсорбироваться.

Адсорбенты и растворители. К адсорбентам предъявляются следующие требования:

- отсутствие химического взаимодействия между адсорбентом и исследуемым веществом;

- отсутствие каталитического действия на растворитель и исследуемое вещество;

- избирательность;

- определенная степень дисперсности и большая емкость: чем меньше частицы адсорбента, тем лучше эффект адсорбции. Однако размер частиц сорбента должен быть оптимальным, так как чрезмерное увеличение его дисперсности приводит к возрастанию движения в колонке;

- постоянство свойств.

Свойства сорбентов зависят от их влажности: высокая влажность снижает их емкость. Поэтому для активирования сорбента удаляют связанную воду.

Для соблюдения всех этих требований необходимо не только всегда придерживаться единой методики приготовления сорбента, использования одного и того же сырья, но и применять всегда одни и те же методы оценки сорбционной емкости сорбента.

При анализе липидов лучшим сорбентом оказался силикагель. Промышленный силикагель, как правило, содержит органические и минеральные примеси, присутствие которых нежелательно. Поэтому сорбент перед использованием должен быть тщательно очищен.

Одним из наиболее простых методов очистки является следующий. Сорбент заливают соляной кислотой из расчета 1000 мл 19%-ной кислоты на 500 г сорбента. Через сутки кислоту сливают, а силикагель промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора (проба с AgNO_3) и высушивают на воздухе.

Затем промывают 300 мл бензина и высушивают 1—2 ч при 120°С. Измельчают до нужной степени дисперсности и просеивают.

Выбор растворителя связан с природой сорбента и с составом анализируемой смеси веществ.

К растворителям предъявляются следующие требования:

- хорошо растворять все компоненты анализируемой смеси веществ;

- минимально сорбироваться на сорбенте;

- не вступать в химическое взаимодействие ни с сорбентом, ни с анализируемым веществом;

- химическая чистота.

Разделяемые вещества не должны слишком прочно или, наоборот, слабо связываться с сорбентом. Иначе или вся смесь будет сорбироваться только в верхней части колонки и ее не удастся разделить даже при длительном промывании колонки растворителем, или компоненты смеси не будут задерживаться на колонке и не разделяясь перейдут в фильтрат.

При разделении веществ с близкими адсорбционными свойствами часто употребляют смесь двух растворителей, занимающих соседнее положение в элюотропном ряду (прочность сорбции растворителя на сорбенте). Действие смеси растворителей заключается в том, что более полярный компонент постепенно сорбируется при прохождении через столбик сорбента, благодаря чему менее прочно связанный компонент разделяемой смеси вытесняется, этим ускоряется продвижение адсорбционных полос по колонке.

Для хроматографирования можно использовать только перегнанные растворители, не содержащие низки кипящих примесей и нелетучих остатков.

Разделение липидов на отдельные компоненты

Принцип метода. Этот метод основан на пропускании раствора исследуемого масла в петролейном эфире через колонку, заполненную силикагелем. Используя затем смеси различных растворителей и пропуская их через колонку, последовательно элюируют отдельные индивидуальные компоненты.

Чистоту фракций устанавливают тонкослойной хроматографией (см. работу № 27).

Для разделения используют хроматографическую колонку 5 (рис. 18) диаметром 1,8—2 см и длиной около 40 см. В нижнюю часть колонки плотно набивают небольшое количество стекловолокна 4 для удержания сорбента. Колонка заканчивается зауженной частью с краном 3. Она укрепляется с помощью пробки 2 в колбе Бунзена 1.

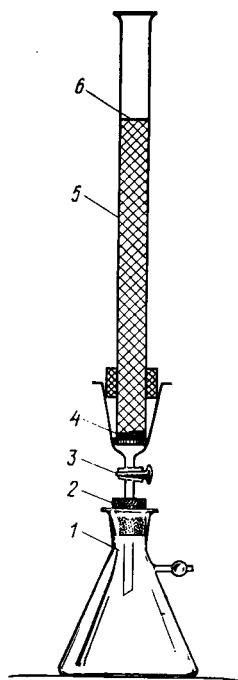


Рис. 18. Хроматографическая колонка.

Реактивы: силикагель с величиной зерен 10 меш, абсолютный метанол, ацетон, диэтиловый эфир безводный, очищенный от перекисей, петролейный эфир, стекловолокна.

Химическая посуда и приборы: химический стакан на 200 мл, хроматографическая колонка, колба Бунзена, колба с притертой пробкой на 20 мл, пипетка на 10 мл.

Техника выполнения. В химическом стакане на 200 мл готовят суспензию из 13 г силикагеля и 30—40 мл абсолютного метанола и переносят ее в хроматографическую колонку 5. Открывают кран 3 и слегка постукивают по спускной трубке, чтобы удалить пузырьки воздуха и для оседания адсорбента в колонке более равномерно. После этого дают уровню растворителя опуститься до верхней границы столбика силикагеля 6 и промывают последовательно 40 мл абсолютного метанола, 40 мл ацетона, 40 мл безводного очищенного от перекисей диэтилового эфира и 40 мл петролейного эфира.

На аналитических весах в колбу с притертой пробкой отвешивают 0,1 г исследуемого жира и растворяют в 10 мл петролейного эфира. Затем осторожно по стенкам колонки пипеткой вносят 5 мл приготовленного раствора, дают ему распределиться по сорбенту. Пипет-

ку ополаскивают 1—2 мл петролейного эфира и также вносят в колонку. При скорости элюирования 3 мл/мин колонку последовательно промывают смесями различных растворителей, приведенных ниже в количестве 200—300 мл каждого.

Группа липидов (в порядке элюирования)	Смесь растворителей
Стериды	1%-ный раствор диэтилового эфира в петролейном эфире
Триглицериды	4%-ный раствор диэтилового эфира в петролейном эфире
Стеро́лы	10%-ный раствор диэтилового эфира в петролейном эфире
Жирные кислоты	50%-ный раствор диэтилового эфира в петролейном эфире
Фосфолипиды	25%-ный раствор метанола в диэтиловом эфире и затем 100 мл метанола

Этим методом можно пользоваться и для разделения больших количеств липидов. При этом необходимо соблюдать следующие соотношения массы силикагеля к массе липидов 75:1, высоты колонки с силикагелем к площади ее сечения 5:1.

Выход фосфолипидов составляет 80—90% от общего их содержания.

Выделение фосфатидов из масла

Принцип метода. Этот метод основан на пропускании раствора исследуемого масла в ацетоне через колонку, заполненную силикагелем. Глицериды элюируют ацетоном, фосфатиды — метанолом.

Для работы используют хроматографическую колонку высотой 15 см и диаметром 1,8 см (рис. 19).

Реактивы: метанол, ацетон обезвоженный, хроматографический.

Химическая посуда: конические колбы на 50, 250 и 1000 мл.

Техника выполнения. Приготовление суспензии силикагеля в абсолютном метаноле, заполнение хроматографической колонки производят так, как описано на стр. 114.

Пузырьки воздуха удаляют, открыв кран 1.

После заполнения колонки 11 столбик силикагеля промывают последовательно обезвоженным и очищенным метанолом и ацетоном, беря каждый в количестве 60 мл. Кран 1 закрывают и присоединяют через шлиф 9 резервуар для растворителя 7 так, чтобы трубка 3 была опущена в растворитель.

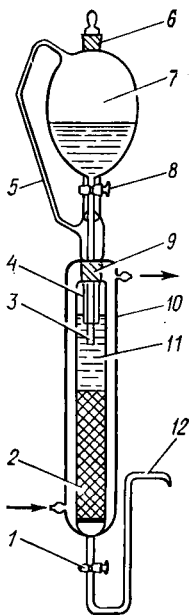


Рис. 19. Хроматографическая колонка для разделения фосфатидов:

1, 8 — краны; 2 — слой силикагеля; 3, 4 — трубки для подачи растворителя; 5 — воздушная трубка; 6, 9 — шлифы; 7 — резервуар; 10 — водяная рубашка; 11 — колонка; 12 — сливная трубка.

Пробу масла в количестве 2—4 г растворяют в 30 мл хроматографического, обезвоженного ацетона и вносят в колонку 11. Для количественного перенесения пробы колбу, в которой находился раствор липидов, ополаскивают 5—6 мл ацетона, сливая его также в колонку 11. Открывают кран 1 и дают пробе полностью распределиться по сорбенту. Затем приступают к элюированию фракций. Элюирование глицеридов производят ацетоном в количестве 200 мл, помещая его в резервуаре 7. Затем элюируют фосфатиды 600—800 мл метанола. Скорость элюирования 3 мл/мин.

Растворитель отгоняют из взвешенной колбы на водяной бане в токе инертного газа, пробу высушивают в вакуум-шкафу до постоянной массы.

Выход фракций определяют в процентах к исходной пробе масла. Выход фосфолипидов составляет 92—95% от их общего содержания.

Работа № 27. РАЗДЕЛЕНИЕ ЛИПИДОВ НА СОСТАВЛЯЮЩИЕ КОМПОНЕНТЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ФОСФАТИДОВ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Общие понятия. Тонкослойная хроматография считается одним из наиболее эффективных и универсальных способов разделения смесей липидов. Она позволяет не только определить количественный состав, но и препаративно выделить индивидуальные вещества из смеси.

Преимуществами тонкослойной хроматографии являются простота, высокая разрешающая способность, малое количество вещества для исследования, не требуется специальной сложной аппаратуры, быстрота анализа, образование четко различных пятен.

Сущность тонкослойной хроматографии заключается в разделении в токе растворителя смеси веществ в тонком слое сорбента, нанесенного на пластинку. Согласно принятой терминологии, процесс разделения смеси растворителем называется проявлением, а растворитель проявителем. Распознавание вещества на проявленной хроматограмме называется обнаружением или идентификацией. Наиболее распространенным способом идентификации является окрашивание проявленных пятен индивидуальных веществ специфическими реагентами или элюирование пятен соответствующими растворителями. Другой характеристикой для идентификации окрашенных пятен является коэффициент или величина R_f , которая вычисляется по формуле

$$R_f = \frac{a}{b} ,$$

где a — расстояние от места нанесения смеси (линия старта) до центра обнаруженного пятна;
 b — расстояние от линии старта до конца пути, пройденного растворителем (линии фронта).

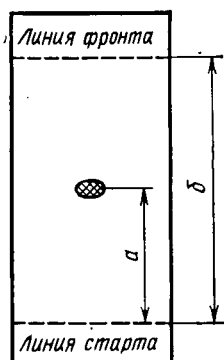
Следовательно, величина R_f представляет собой отношение скорости движения данного индивидуального компонента к скорости движения растворителя (рис. 20). Эта величина для каждого индивидуального вещества постоянна и характеризует порядок расположения компонентов на хроматограмме. Расшифровку хроматограммы осуществляют, сравнивая полученные значения R_f со значением R_f свидетелей — индивидуальных чистых веществ.

Для хроматографирования используют стандартные пластинки заводского изготовления, у которых слой сорбента нанесен на стекло, фольгу или на другой материал. Если же нет стандартных пластинок, то их готовят непосредственно в лаборатории.

Приготовление тонкого слоя сорбента. Тонкий слой сорбента получают, нанося на стеклянную пластинку кашеобразную смесь адсорбента, связующего вещества

и воды. Этот вид тонкослойной хроматографии носит название хроматографии в закрепленном слое.

Хроматографические слои должны удовлетворять следующим требованиям:



давать воспроизводимые результаты разделения эталонных смесей;

обеспечивать большую скорость прохождения растворителя (10 см в 30 мин);

быть однородными по толщине и иметь однородную поверхность.

Для разделения липидов в качестве сорбента используют обычно силикагель. В качестве связующего вещества применяют гипс.

Длина прохождения растворителя в 10—15 см достаточна для хорошего разделения.

Рис. 20. Определение величины R_f .

Сорбент готовят следующим образом: 30 г очищенного и измельченного силикагеля, содержащего 10—15% гипса, просеивают через сито 200 меш и размешивают 30 с с 60 мл дистиллированной воды в фарфоровой ступке пестиком. Суспензию выливают ровным слоем по поверхности стеклянной пластинки и распределяют специальной палочкой, на конце которой натянут кусочек резинового шланга, или аппликатором, легко постукивая с обратной стороны. Толщина слоя должна быть 0,4—0,6 мм.

Пластинки помещают на ровную поверхность и оставляют для высушивания на 16—24 ч при комнатной температуре, а затем активируют 2—3 ч в сушильном шкафу, медленно поднимая температуру до 120—130° С. Активированные пластинки можно хранить длительное время в эксикаторе над хлористым кальцием.

Хроматографические камеры и системы растворителей. В качестве камеры для проявления используют стеклянные банки, лучше квадратного или прямоугольного сечения, оклеенные черной бумагой, с пришлифованной крышкой.

Предварительно камеру насыщают 45 мин парами растворителя или системой растворителей, которые будут использоваться для проявления хроматограммы,

для чего растворитель наливают на дно камеры высотой слоя около 5 мм. Затем закрывают камеру крышкой и дают постоять при комнатной температуре указанное время.

Для успешного разделения липидов важное значение имеет выбор растворителя. Индивидуальные растворители используют редко, обычно применяют системы растворителей из двух, трех и более компонентов. Применяемая система растворителей должна обеспечивать четкое разделение компонентов исследуемой смеси. Используемые растворители должны быть абсолютно чистыми с низкой точкой кипения. Многокомпонентные системы иногда вызывают нежелательное явление в виде так называемого краевого эффекта — искривление фронта растворителя.

Краевой эффект объясняется различным испарением растворителя по ширине пластинки, причем скорость испарения больше у краев пластинки, чем в середине. Это обусловлено большим объемом камеры относительно объема растворителя и ненасыщенностью ее атмосферы. Оптимальное отношение объема растворителя к объему камеры составляет 1 : 100.

Растворитель элюирует органические соединения из сорбента в зависимости от типа и числа функциональных групп. Так, углеводороды вымываются обычно первыми, затем эфиры, спирты и кислоты. Внутри каждого класса соединений насыщенные вещества элюируются раньше ненасыщенных. Обычно выбирают ту систему растворителей, которая обеспечивает лучшее разделение.

Разделение липидов на составляющие компоненты

Принцип метода. Этот метод основан на том, что пробу липидов, нанесенную на пластинку со слоем силикагель — гипс, проявляют в системе растворителей: петролейный эфир — диэтиловый эфир — уксусная кислота в соотношении 90 : 10 : 1 или 80 : 20 : 1 с последующей идентификацией полученных пятен.

Реактивы: хлороформ, петролейный эфир, диэтиловый эфир, ледяная уксусная кислота, кристаллический йод, фосфорномолибденовая кислота, метчики, 96%-ный этиловый спирт.

Химическая посуда и приборы: стеклянные пластинки размером 5×20 , 10×20 , 20×20 см со слоем силикагель — гипс, микрошприц, хроматографическая камера, колба или склянка на 10 и 20 мл, пульверизатор, эксикатор.

Техника выполнения. Перед нанесением пробы на расстоянии 10—20 мм от края пластинки острым шпателем проводят черту — это стартовая линия. От этой линии вверх по пластинке отмеряют 10—15 см. Это фронт — расстояние продвижения растворителя.

Пробу липидов около 0,5 г растворяют в 10 мл хлороформа до получения 4—5%-ного раствора и микрошприцем наносят в виде отдельных точек, расстояние между которыми должно быть 1,5 см.

Диаметр пятна должен быть по возможности меньшим, так как по мере развития хроматограммы площадь, занимаемая им, возрастает. Кроме того, при нанесении слишком больших количеств вещества при проявлении могут образоваться хвосты, затрудняющие идентификацию хроматограммы. В каждом пятне должно содержаться по 0,5—2 мкл хлороформенного раствора, что составляет 20—80 мкг липидов.

После нанесения образца растворителю дают испариться на воздухе и пластинку переносят в камеру для проявления.

Проявление. Для разделения нейтральных липидов (жиров и масел) чаще всего используют следующую систему растворителей:

петролейный эфир — диэтиловый эфир — уксусная кислота в соотношении 90 : 10 : 1 или 80 : 20 : 1.

Пластинки с нанесенным образцом помещают в хроматографическую камеру, предварительно насыщенную парами растворителя, в вертикальном или слегка наклонном положении (угол наклона не выше 20°) так, чтобы растворитель не смачивал стартовую полосу и она была бы на 5—6 мм выше уровня жидкости в камере.

Хроматографирование считается законченным, когда фронт растворителя поднимется на 10—15 см, на что обычно затрачивается 30—40 мин.

Идентификация. Универсальным индикатором являются пары йода. Для этого кристаллы йода помещают на дно эксикатора и оставляют на несколько ча-

сов. Пластинку с разделенными фракциями помещают после испарения растворителя в эксикатор на 20—30 с. Адсорбируясь на поверхности пятен, пары йода окрашивают их в коричневый цвет, интенсивность окраски зависит от концентрации и природы вещества в пятне. Окрашенные пятна быстро обводят по границам иглой, чтобы зафиксировать их положение, так как коричневая окраска через некоторое время пропадает и пятна обесцвечиваются.

В качестве проявителя используют и фосфорномолибденовую кислоту в виде 5—20%-ного раствора в 96%-ном этаноле.

Для проявления высушенную хроматограмму после испарения растворителя опрыскивают с помощью пульверизатора раствором фосфорномолибденовой кислоты: через несколько минут нейтральные липиды обнаруживаются в виде белых пятен на голубом фоне.

Идентификацию проводят либо по значению R_f , если требуется установить количественное содержание вещества в пятнах, то проводят денситометрическое определение.

Предпочтительнее идентификацию проводить путем нанесения на пластинку рядом с пробой исследуемого вещества и пробу свидетеля (метчика) — индивидуального или чистого компонента. Такой способ идентификации дает более точные результаты.

Т а б л и ц а 7

Класс липидов	R_f при системе растворителей: петролейный эфир — диэтиловый эфир — уксусная кислота	
	90:10:1	80:20:1
Углеводы, каротиноиды, эфиры стерин- нов	0,9—1,0	0,98—0,94
Воски	0,9	0,88
Триглицериды	0,3—0,4	0,60
α -Токоферол	0,19	—
Жирные кислоты	0,18	0,39
Высшие алифатические спирты	0,15	0,30
Стерины	0,10	0,19
Диглицериды	0,08	0,15—0,21
Моноглицериды	0,00	0,02

В табл. 7 приведены последовательности вымывания составляющих смеси липидов и соответствующие R_f .

Фосфолипиды остаются на старте.

Абсолютная величина R_f может немного меняться в зависимости от температуры, влажности, типа камеры и т. д., но относительный порядок подвижности соединений всегда один и тот же.

Определение группового состава фосфатидов

Принцип метода. Этот метод основан на том, что пробу фосфатидов, нанесенную на пластинку со слоем силикагель — гипс, проявляют в системе растворителей хлороформ — метанол — вода в соотношении 65 : 25 : 4 и идентифицируют полученные пятна.

Реактивы: хлороформ, метанол, кристаллический йод, ацетон, нингидрин, основной азотнокислый висмут, ледяная уксусная кислота, йодистый калий.

Химическая посуда и приборы: стеклянные пластинки размером 5×20, 10×20, 20×20 см со слоем силикагель — гипс, колба или склянка на 10 мл, микрошприц, хроматографическая камера, пульверизатор, эксикатор.

Техника выполнения. Приготовление пластинок с тонким слоем силикагеля, порядок хроматографирования осуществляют так же, как описано на стр. 118—120.

Пробу обезжиренных фосфатидов, взятую на аналитических весах, в количестве 0,05 г растворяют в 5 мл хлороформа для получения примерно 1%-ного раствора. На пластинку с тонким слоем сорбента микрошприцем наносят через 1,5 см пробу хлороформенного раствора фосфатидов так, чтобы в пятне содержалось около 100 мкг фосфатидов, что примерно соответствует 0,01 мл 1%-ного раствора.

Проявление. Пластинку помещают в хроматографическую камеру, в качестве растворителя применяют смесь хлороформ — метанол — вода в соотношении 65 : 25 : 4.

После окончания хроматографирования пластинку извлекают из камеры, быстро высушивают в вытяжном шкафу и приступают к обнаружению пятен.

Идентификация. Основным индикатором яв-

ляются пары йода. Пластинку помещают на 20—30 с в эксикатор, насыщенный парами йода. На хроматограмме появляются желтые или коричневые пятна.

Затем пластинки опрыскивают соответствующими растворами для идентификации обнаруженных пятен. Каждую пластинку обрабатывают только одним из индикаторов.

Индикатором на фосфатиды, содержащие первичную аминную группу (фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин), является 0,25%-ный раствор нингидрина в ацетоне: после опрыскивания появляются пятна пурпурного цвета.

Индикатором для обнаружения холинсодержащих фосфатидов является реактив Драгендорфа, состоящий из смеси двух растворов:

раствор I — 1,7 г основного азотнокислого висмута растворяют в 100 мл 20%-ной уксусной кислоты;

раствор II — 40 г йодистого калия растворяют в 100 мл воды.

Перед использованием 20 мл раствора I смешивают с 5 мл раствора II и разбавляют 70 мл воды.

Последовательность выхода фосфатидных фракций и соответствующие R_f [система растворителей: хлороформ — метанол — вода (65 : 25 : 4) приведены ниже].

Компоненты фосфолипидов	Величина R_f
Фронт—триглицериды, пигменты	—
Фосфатидные кислоты	0,74
Лизофосфатидные кислоты	0,70
Кардиолипин	0,71
Фосфатидилэтаноламин (кефалин)	0,62
Фосфатидилглицерин	0,48
Фосфатидилхолин (лецитин)	0,33
Фосфатидилинозитол	0,23
Фосфатидилсерин	0,15

Работа № 28. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Общие понятия. Газожидкостная распределительная хроматография является быстрым методом количественного анализа таких составляющих липидов, как углеводороды, алифатические спирты, жирные кислоты, стерины и т. д.

Сущность метода заключается в том, что каждый компонент разделяемой смеси при определенной температуре в парообразном состоянии с определенной скоростью с помощью газа-носителя перемещается по колонке, заполненной порошкообразным носителем, пропитанным неподвижной фазой (нелетучая жидкость).

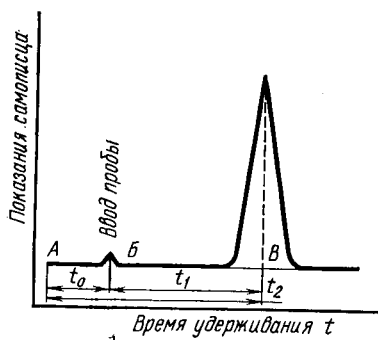


Рис. 21. Хроматограмма.

Хроматограмма смеси представляет собой кривую в виде ряда пиков, число которых соответствует числу разделяемых компонентов. Чем больше площадь пика, тем больше содержится данного вещества в пробе. Последовательность выхода компонентов зависит в основном от коэффициентов их распределения между жидкой неподвижной фазой и газообразной — подвижной. Поэтому каждый компонент характеризуется определенным временем удерживания от момента ввода пробы до появления максимума пика на хроматограмме. Время удерживания является непосредственно измеряемой величиной. Это функция физико-химических свойств компонента, длины колонки, температуры и скорости потока газа-носителя. Величиной, независящей от скорости потока газа-носителя, является удерживаемый объем, т. е. объем газа-носителя, который должен быть пропущен от момента ввода пробы до появления максимума пика компонента смеси на хроматограмме (рис. 21).

Пока не введена проба, самописец вычерчивает линию A—B, характеризующую выход чистого газа-носителя. Это так называемое мертвое время разделительной колонки. Во время B проба вводится в колонку. Интервал времени между вводом пробы и появлением максимума пика (B—B) называется временем удерживания данного компонента, а объем газа-носителя, прошедшего через колонку за это время — удерживаемым объемом для данного компонента. Этот показатель является специфической характеристикой каждого индивидуального вещества.

Удерживаемый объем V рассчитывают по формуле

$$V = a_s t,$$

где a_s — объемная скорость газа-носителя;
 t — время удерживания компонента.

Уточненное время удерживания определяется по следующему уравнению (см. рис. 21):

$$t_1 = t_2 - t_0.$$

Тогда исправленный удерживаемый объем $V_{\text{исп}}$ будет

$$V_{\text{исп}} = a_s t_2 - a_s t_0 = V_1 - V_0,$$

где V_0 — измеренный удерживаемый объем газа-носителя в период мертвого времени;
 V_1 — измеренный удерживаемый объем компонента.

Целесообразно относить удерживаемый объем вещества к удерживаемому объему стандарта $V_{\text{ст}}$. Это отношение называется относительным удерживаемым объемом $V_{\text{отн}}$. Он зависит от природы жидкой фазы и от температуры и мало зависит от изменения других параметров опыта (размера колонки, скорости потока и т. п.). Относительный удерживаемый объем определяют по формуле

$$V_{\text{отн}} = \frac{V_1 - V_0}{V_{\text{ст}} - V_0}$$

или

$$V_{\text{отн}} = \frac{a_s t_2 - a_s t_0}{a_s t_{\text{ст}} - a_s t_0} = \frac{t_2 - t_0}{t_{\text{ст}} - t_0}.$$

Таким образом, определяя время удерживания исследуемого компонента и время удерживания стандарта, можно рассчитать относительный удерживаемый объем.

Поскольку момент введения пробы автоматически отмечается на нулевой линии самописца, то мертвое время можно не определять, тогда относительный удерживаемый объем при постоянном расходе газа-носителя будет зависеть только от отношения времени удерживания исследуемого компонента к времени удерживания стандарта:

$$V_{\text{ст}} = \frac{t_1}{t_{\text{ст}}}.$$

Любой аппарат для газовой хроматографии состоит из следующих главных узлов: источника газа-носителя с регулятором давления, устройства для введения образца, хроматографической колонки, термостата, хроматографического детектора и устройства для регистрации результатов анализа (рис. 22).

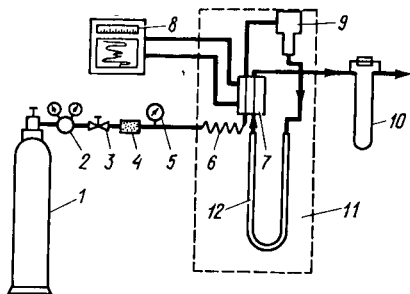


Рис. 22. Типовая схема газохроматографической установки:

1 — баллон с газом-носителем; 2 — редуктор; 3 — вентиль тонкой регулировки; 4 — осушительная трубка; 5 — манометр; 6 — подогреватель; 7 — детектор; 8 — самописец; 9 — узел ввода пробы; 10 — измеритель скорости потока газа-носителя; 11 — термостат; 12 — хроматографическая колонка.

Хроматографические колонки. В газовой хроматографии применяют колонки прямые, U-образные и спиральные.

Для их изготовления обычно используют трубки стеклянные, медные, полиэтиленовые и из нержавеющей стали. Внутренний диаметр колонки равен 2—6 мм, а длина — от 5 до 20 м.

Носитель. Для хроматографии в системе газ — жидкость колонку наполняют измельченным инертным материалом-носителем, смоченным термостойкой жидкостью — неподвижной фазой.

Носителем может быть любое твердое вещество, имеющее достаточно большую поверхность. В качестве носителя чаще всего применяют целит 545 (сорт кизельгура), измельченный огнеупорный кирпич С-22 (силоцел) и др.

Неподвижная фаза. Для успешного разделения смеси веществ важное значение имеет выбор неподвижной фазы. Она должна обеспечивать возможность много-

кратного использования одной и той же колонки и полную воспроизводимость результатов.

При анализе смесей жирных кислот, спиртов и т. п. чаще всего применяют полярные жидкости — полиэферы: полиэтиленгликольадиат, полиэтиленгликольсукцинат и др.

Газ-носитель (подвижная фаза). Газ, используемый в качестве подвижной фазы, должен быть инертным по отношению к твердому носителю и неподвижной фазе, а также к парам анализируемого образца, должен иметь малую вязкость. Чаще всего в качестве газа-носителя применяют азот. Газ используют из баллонов, поток его поддерживается постоянным при помощи специального игольчатого вентиля. Скорость газа измеряют, определяя время вытекания заданного объема.

Детекторы. Для количественной оценки процесса газохроматографического разделения используют сигнал детектора, записываемый компенсационным ленточным самописцем.

Сигнал детектора — это результат измерения различий в теплопроводностях растворенных веществ в подвижной фазе (газе) или измерение электропроводности при ионизации растворенных веществ.

При исследовании жиров используют в основном дифференциальные детекторы, которые измеряют мгновенную концентрацию вещества в газе-носителе.

Термостат. Ввиду того что скорость продвижения компонентов смеси по хроматографической колонке зависит от температуры, колонку помещают в термостат (жидкостный, паровой, воздушный).

В настоящее время чаще всего используется воздушный термостат, позволяющий работать в области высоких температур.

Введение образца. Исследуемое вещество вводят с помощью инъекционных шприцев в верхнюю часть разделительной колонки.

Так как образец должен поступать в колонку в газообразном виде, то между дозатором и колонкой устанавливается подогреватель, обеспечивающий мгновенное испарение образца, температура в нем поддерживается на 30—50°С выше температуры в колонке.

Идентификация. Ненасыщенные жирные кислоты на полярных фазах выходят после насыщенных кислот.

Смеси жирных кислот с одинаковым числом углеродных атомов в молекулах выходят в следующем порядке: насыщенные кислоты — моноены — диены — триены.

Для идентификации жирных кислот пользуются данными (табл. 8) относительных удерживаемых объемов жирных кислот, где в качестве стандарта принят удерживаемый объем пальмитиновой кислоты.

Таблица 8

Кислоты	Код кислоты	Относительный удерживаемый объем (неподвижная фаза — поли- этиленгликольсукцинат) при тем- пературе, °C		
		200	203	220
Каприловая	8:0	0,096	—	—
Капроновая	10:0	0,181	—	—
Лауриновая	12:0	0,322	0,36	—
Миристиновая	14:0	0,565	0,60	0,588
Пальмитиновая	16:0	1,000	1,00	1,000
Стеариновая	18:0	1,750	1,66	1,620
Олеиновая	18:1 ^{цис}	2,000	1,93	—
	18:1 ^{транс}	1,960	—	—
Линолевая	18:2 ^{9, 12}	2,450	—	—
Линоленовая	18:3 ^{9, 12, 15}	3,160	—	—
Арахидоновая	20:4 ^{5, 8, 11, 14}	5,440	—	—
Бегеновая	20:0	5,550	4,67	4,650
Лигноцериновая	24:0	9,890	—	8,890

Для количественного определения рассчитывают площадь пика.

Для этого точно измеряют высоту пика и на половине высоты ширину. Площадь пика рассчитывают, умножая высоту пика h на его полуширину b (ширину пика на половине высоты — $\frac{h}{2}$, рис. 23) — hb .

Смеси жирных кислот анализируют, переводя их перед разделением в метиловые эфиры, которые являются более летучими, чем свободные жирные кислоты, и не обладают способностью димеризоваться. Кроме того, при хроматографировании эфиров облегчается разделение насыщенных жирных кислот от ненасыщенных с тем же числом углеродных атомов.

Эфиры насыщенных жирных кислот с прямой цепью углеродных атомов выходят из колонки в порядке повышения их температуры кипения. При постоянных определенных условиях работы время и порядок выхода метиловых эфиров жирных кислот из колонки всегда одинаков.

Получение метиловых эфиров жирных кислот

Принцип метода. Этот метод основан на кипячении пробы липидов в абсолютном метаноле с метилатом натрия и экстрагировании полученного продукта диэтиловым эфиром.

Реактивы: абсолютный метанол, метилат натрия, диэтиловый эфир, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталена, безводный сульфат натрия.

Химическая посуда: колба с воздушным холодильником на 150 мл, делительная воронка на 100 мл, коническая колба на 50 мл, склянка с притертой пробкой на 10 мл.

Техника выполнения. Пробу липидов в количестве 0,5 г помещают в колбу на 150 мл, приливают 10 мл абсолютного метанола, вводят 0,05 мл 5%-ного раствора метилата натрия, присоединяют воздушный холодильник и кипятят на песчаной бане при температуре 75—80° С в течение 1,5 ч. Затем отгоняют избыток спирта, содержимое колбы переносят в делительную воронку, ополаскивая колбу 2 раза диэтиловым эфиром, беря его по 5 мл каждый раз. В воронку добавляют 2 мл воды и экстрагируют метиловые эфиры диэтиловым эфиром 3 раза, беря его по 10 мл. Эфирные вытяжки промывают водой до нейтральной реакции по фенолфталену, сушат безводным сульфатом натрия и фильтруют. Растворитель отгоняют, эфиры сушат в вакуум-сушильном шкафу при комнатной температуре и затем хранят в герметически закрытых склянках на холоду в темноте.

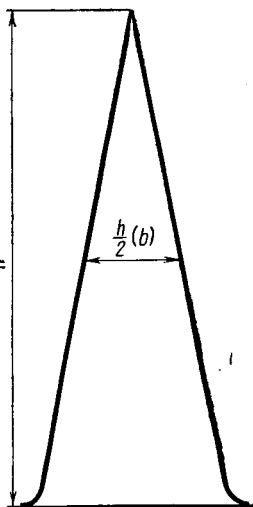


Рис. 23. Измерение площади пика.

Хроматографирование образца и расчет количественного содержания жирных кислот

Принцип метода. Этот метод основан на получении хроматограммы метиловых эфиров исследуемого образца липидов, идентификации и количественном определении составляющих компонентов по площадям пиков в процентах.

Реактивы: пальмитиновая кислота.

Химическая посуда: газовый хроматограф, инъекционный шприц.

Техника выполнения. В хроматограф, когда достигнуто постоянство нулевой линии, вводят образец. Для этого пробу метиловых эфиров набирают в инъекционный шприц, прокалывают им колпачок дозатора и вводят содержимое. Момент ввода пробы фиксируется на нулевой линии.

Самописец прибора вычерчивает хроматограмму. В случае отсутствия в смеси той или иной жирной кислоты на хроматограмме будет отсутствовать соответствующий ей пик.

Для качественной идентификации параллельно при тех же условиях (скорость движения ленты, скорость газа-носителя, температура и т. д.) прописывают хроматограмму известной стандартной кислоты, чаще всего пальмитиновой.

После окончания анализа, т. е. после выхода последнего компонента и возвращения пера самописца на нулевую линию установку выключают, хроматограмму снимают и приступают к ее обработке. Для этого проводят на хроматограмме прямую через основания пиков от точки ввода пробы до прямой части нулевой линии выхода всех компонентов анализируемой смеси. Затем из максимумов высот пиков опускают на проведенную горизонтальную линию перпендикуляры и точно измеряют расстояние между перпендикуляром и отметкой впуска смеси на диаграмме. Такой же замер производят и для стандартной кислоты.

Для определения величины относительного удерживаемого объема берут отношение времени удерживания анализируемой кислоты к времени удерживания стандартной кислоты. Полученное значение сравнивают

с относительными удерживаемыми объемами, приведенными в табл. 8.

Для количественного определения содержания каждой кислоты в смеси определяют площадь пика. Принимая сумму площадей всех пиков за 100%, вычисляют содержание каждой жирной кислоты C (в %) по формуле

$$C = \frac{S_n}{\Sigma S_n} \cdot 100,$$

где S_n — площадь пика определяемого компонента;
 ΣS_n — сумма площадей пиков всех компонентов.

Определив по хроматограмме процентное содержание ненасыщенных жирных кислот, находят йодное число смеси по формуле

$$\text{й. ч. см} = \frac{C_o \text{ й. ч. о} + C_{\text{л}} \text{ й. ч. л} + C_{\text{ле}} \text{ й. ч. ле} + \dots}{100},$$

где C_o — содержание олеиновой кислоты, %;
 $C_{\text{л}}$ — содержание линолевой кислоты, %;
 $C_{\text{ле}}$ — содержание линоленовой кислоты, %;
 й. ч. о — теоретическое йодное число олеиновой кислоты;
 й. ч. л — теоретическое йодное число линолевой кислоты;
 й. ч. ле — теоретическое йодное число линоленовой кислоты.

РАЗДЕЛ VII

АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Среди многообразных физических методов, применяемых при исследовании строения органических молекул, наибольший интерес представляет взаимодействие вещества с электромагнитным излучением в широком интервале частот, начиная с радиоволн и кончая γ -лучами, т. е. по всему электромагнитному спектру. При этом происходит изменение энергии молекул, определяемое соотношением Бора,

$$\Delta E = E_k - E_n = h\nu,$$

где ΔE — изменение энергии системы;
 E_k и E_n — энергия системы в конечном и начальном состояниях;
 h — постоянная Планка;
 ν — частота излучения.

Если энергия конечного состояния выше энергии начального состояния ($E_{\text{к}} > E_{\text{н}}$), т. е. ΔE — положительно, то это соответствует поглощению излучения и тогда получают спектры поглощения. При отрицательном значении ΔE ($E_{\text{к}} < E_{\text{н}}$) происходит излучение энергии и тогда получают эмиссионные спектры.

Спектроскопия является одним из методов, позволяющих наблюдать взаимодействие электромагнитного излучения с атомами или молекулами исследуемого вещества. Это взаимодействие характеризуется сигналом, который содержит информацию о свойствах исследуемого вещества. Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, а его интенсивность связана с количеством анализируемого соединения. Спектроскопические исследования проводятся с целью идентификации химических соединений, определения их чистоты, количественного состава простых и сложных смесей и т. п. Различают три области светового спектра: ультрафиолетовый, видимый и инфракрасный.

Поглощение света молекулой, связанное с переходом валентных электронов на различные молекулярные орбиты, представляет собой электронный спектр поглощения молекул.

Для растворов электронный спектр представлен в виде широких полос поглощения и фиксируется в ультрафиолетовой и видимой областях.

Поглощение света молекулой, связанное с возбуждением ее атомов и атомных групп и вызывающее их колебания, представляет собой молекулярный спектр и фиксируется в инфракрасной области.

Наибольшее значение имеет поглощение в ультрафиолетовой и видимой частях спектра.

Структурный элемент молекулы, обуславливающий избирательное поглощение света, называется хромофором. Простые хромофоры, содержащие одну хромофорную группу, имеют полосы поглощения в основном в ультрафиолетовой области. Однако есть такие хромофоры, которые вызывают смещение спектра в видимую область и придают окраску веществу. Чаще всего сложные органические соединения содержат больше одной хромофорной группы в молекуле.

Положение и интенсивность полосы поглощения хромофора изменяются при присоединении (вместо

атома водорода) любой другой группы, если даже сама группа не является хромофором. Подобные группы называются «ауксохромами». Типичные ауксохромы — метильная и другие алкильные группы.

Полосы поглощения хромофоров имеют специфическое положение в спектре и определенную интенсивность поглощения, причем положения максимумов отдельных компонентов лежат в разных областях спектра.

Сопряжение хромофорных групп, например двойных связей, приводит к значительному изменению свойств этих связей и к смещению области поглощения в сторону больших волн. К веществам со сложными хромофорными группами относятся диены, полиены и др.

Поглощение света носит избирательный характер. Величина оптической плотности раствора (D) имеет различные значения при разных длинах волн. Спектр поглощения исследуемого вещества является его важной индивидуальной характеристикой, он может быть выражен длиной волны λ , при которой наблюдается максимальное поглощение света. Эта величина является постоянной для каждого индивидуального вещества. Длину волны выражают в дольных единицах метра — в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), или частотой колебания в с^{-1} , которые связаны между собой уравнением

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

где ν — частота;
 c — скорость света.

Часто используют волновое число — число колебаний в 1 см, измеряемое в см^{-1} . Связь между волновым числом ν и длиной волны λ выражается следующим образом:

$$\nu = \frac{1}{\lambda_{\text{см}}} = \frac{10^7}{\lambda_{\text{нм}}}.$$

В разных областях спектра используют различные единицы измерения длин волн и частоты.

В ультрафиолетовой и видимой областях спектры характеризуются длиной волн или волновым числом.

Зависимость между величинами длин волн и волновым числом приведена на рис. 24.

При частотах выше 10^{12} Гц (инфракрасная область) точность измерения их по сравнению с точностью измерения длин волн становится неудовлетворительной. Поэтому в этих областях в качестве измерения часто используют волновое число.

Электронные спектры широко используются в химии липидов для качественного и количественного анализа.

Максимум поглощения для некоторых представителей липидов в ультрафиолетовой и видимой областях приведен в табл. 11 приложения.

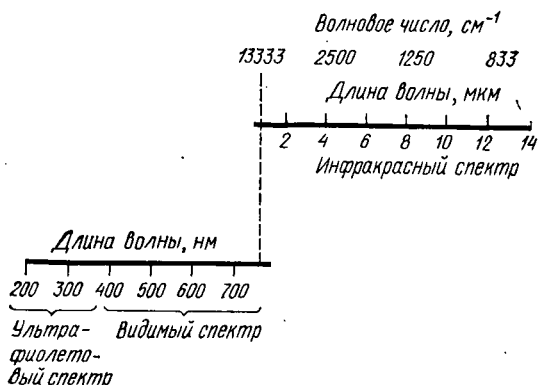


Рис. 24. Связь между длинами волн и волновым числом.

При качественном анализе снимают спектры анализируемого вещества в определенном диапазоне длин волн и по полученной спектрограмме устанавливают наличие в смеси того или иного вещества.

Для количественного измерения обычно пользуются законом Бугера—Ламберта—Бэра, по которому произведение концентрации веществ на толщину поглощающего свет слоя является величиной постоянной

$$D = Kcd,$$

где D — оптическая плотность (погашение, экстинкция) анализируемого раствора;
 K — коэффициент поглощения растворенного вещества при длине волны, выбранной для анализа;
 C — концентрация растворенного вещества, г/л или моль/л;
 d — толщина слоя, см.

Закон Бугера — Ламберта—Бэра указывает на прямую пропорциональность между концентрацией и оптической плотностью раствора. Концентрация растворенного вещества в непоглощающем свет растворителе может быть определена по формуле

$$C = \frac{D}{Kd} .$$

При проведении анализа раствора неизвестной концентрации следует определить коэффициент поглощения чистого вещества при выбранных для анализа длинах волн.

Иногда используют величину E , характеризующую оптическую плотность раствора, концентрация которого выражена числом граммов в 100 мл раствора в отличие от D , где концентрация выражена в г/л. Тогда оптическая плотность 1%-ного раствора в слое 1 см $E_{1\text{см}}^{1\%} = 10K$.

Отношение величины светового потока I , прошедшего через среду, к величине падающего на нее потока I_0 называют пропусканием

$$\frac{I}{I_0} = T ,$$

где T — пропускание, доли единицы.

Между оптической плотностью и величиной пропускания существует зависимость

$$D = \lg \frac{1}{T} .$$

Для измерения оптической плотности растворов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра используют спектрофотометры СФ-4А, СФ-5 и др.

Ниже приводится описание устройства и работы на кварцевом спектрофотометре СФ-4 (рис. 25), при помощи которого можно вести измерения в пределах 220—1100 нм.

Источником сплошного излучения служит водородная лампа при работе в области спектра 220—320 нм и лампа накаливания при работе в области спектра 320—1100 нм.

Для исследования жидких веществ в комплекте прибора имеются кюветы: прямоугольные сварные кварце-

вые, позволяющие измерять пропускание слоев жидкости толщиной 10 мм, и разборные цилиндрические с притертыми крышками для слоев жидкости толщиной 4,05; 4,1; 4,2; 4,5; 5; 10; 20; 50 и 100 мм. Для получения слоя жидкости толщиной 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1 мм в соответствующие кюветы помещают кварцевые вкладыши. Все кюветы комплектуются попарно по длине.

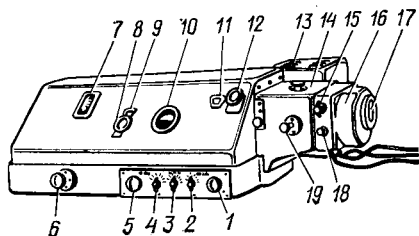


Рис. 25. Спектрофотометр СФ-4:

1 — рукоятка для тонкой компенсации темнового тока; 2 — рукоятка для грубой компенсации темнового тока; 3 — основной переключатель; 4 — переключатель чувствительности ступеней; 5 — рукоятка потенциометра чувствительности; 6 — рукоятка установки длин волн; 7 — шкала длин волн; 8 — рукоятка измерительного потенциометра; 9 — измерительная шкала оптической плотности; 10 — миллиамперметр; 11 — шкала ширины щели; 12 — рукоятка для установки ширины щели; 13 — осветитель; 14 — кюветное отделение; 15 — рукоятка переключателя шторки фотоэлемента; 16 — отделение фотоэлементов; 17 — патрон осушки; 18 — рукоятка для установки фотоэлементов; 19 — рукоятка для перестановки кювет.

Для проведения измерений устанавливают выбранный осветитель 13 и включают его. Затем вводят необходимый фотоэлемент. При работе в области длин волн 220—650 нм пользуются сурьмяно-цезиевым фотоэлементом (рукоятка 18 не выдвинута), а при измерении в области спектра 600—1100 нм пользуются кислородно-цезиевым фотоэлементом (рукоятка 18 выдвинута до упора). В кюветное отделение 14 устанавливают две или четыре кюветы. Одна из них наполнена растворителем (или раствором сравнения), а вторая — исследуемым раствором. Необходимо помещать кювету с растворителем всегда на определенном месте. Перестановку кювет производят с помощью рукоятки 19. Вставляют кювету на пути выходящего из монохроматора светового потока, включают прибор и ждут 10 мин до уста-

новления постоянной температуры ламп. Затем переключатель 4 ставят в одно из положений «1—4», а потенциометр чувствительности 5 — в среднее положение.

Положение чувствительности соответствует щелям различной ширины. Положение «1» соответствует наибольшей ширине щели, а положение «4» — наименьшей. С уменьшением ширины щели уменьшается и точность отсчета. До окончания измерения следует сохранять установленную ширину щели. Затем, вращая рукоятку 6 в сторону увеличения длины волны, находят необходимую область пропускания. Если шкала повернута на большую длину волны, то возвращают ее на 3—5 нм по сравнению с необходимой длиной волны и медленно подводят на нужное деление. Переключатель 3 устанавливают в положение «выкл.». При закрытом фотоэлементе производят компенсацию темнового тока при помощи грубой и тонкой наводки (рукоятки 2 и 1). После этого при помощи рукоятки 15 открывают фотоэлемент и, изменяя размер щели (рукоятка 12), устанавливают стрелку миллиамперметра 10 на нуль. Кювету с исследуемым образцом ставят на пути светового потока и рукоятку 3 устанавливают в положение «1», затем при помощи измерительного потенциометра (рукоятка 8) возвращают стрелку миллиамперметра на нуль и записывают показания измерительного потенциометра. Для проверки правильности измерения на пути выходящего потока света устанавливают кювету с растворителем (или раствором сравнения) и рукоятку 6 в положение «выкл.», если при этом стрелка миллиамперметра заметно отклонилась, измерение повторяют.

Спектрофотометр СФ-5 по своему устройству аналогичен описанному выше, но он имеет стеклянную оптику, поэтому на нем можно производить измерения только в области длин волн 380—1100 нм.

Работа № 29. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПО УФ-СПЕКТРАМ

Общие понятия. Определение первичных и вторичных продуктов окисления может быть осуществлено химическими методами. Однако более современным, быстрым и точным является определение этих соединений

абсорбционной спектроскопией в ультрафиолетовой области спектра.

Принцип метода. Этот метод основан на снятии ультрафиолетового спектра гексанового раствора масла в диапазоне длин волн — 230—300 нм и качественной их идентификации.

Реактивы: гексан.

Химическая посуда и приборы: мерная колба на 100 мл, спектрофотометр.

Техника выполнения. Пробу исследуемого масла около $1,0 \pm 0,0002$ г растворяют в колбе на 100 мл в гексане, свободном от ароматики, и доводят до метки. Получают раствор концентрацией около 1 г/л и на спектрофотометре снимают спектр масла.

Идентификацию производят следующим образом: появление полосы поглощения при длине волны 232 нм указывает на присутствие первичных продуктов окисления;

появление полосы поглощения при длине волны 272 нм указывает на присутствие карбонильных соединений (вторичные продукты окисления).

Работа № 30. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРОТИНОИДОВ И КСАНТОФИЛЛОВ ПО ВИДИМЫМ СПЕКТРАМ

Общие понятия. Цвет масел и жиров связан с наличием каротиноидных пигментов, которые в видимой части спектра имеют сложную полосу поглощения с тремя максимумами. Положение максимумов и их интенсивность зависят от особенностей строения молекул различных каротиноидов. Увеличение длины цепи алифатической сопряженной системы на одну двойную связь приводит к смещению полосы поглощения в сторону длинных волн примерно на 20 нм. Оксиформы каротиноидов поглощают интенсивно в той же области, что и биологически активные формы. Поэтому общее определение содержания каротиноидов по спектру поглощения не дает представления о биологической ценности масел и жиров. Более полно о составе каротиноидов можно судить при сочетании метода фракционирования масла и его неомыляемых в системе петролейный эфир — вод-

ный метанол и метода тонкослойной хроматографии (см. работу № 27) с последующим спектрометрическим определением состава компонентов.

Определение содержания каротиноидов

Принцип метода. Этот метод основан на том, что при небольшом содержании хлорофиллов или их отсутствии снимают непосредственно спектр масла в видимой области в диапазоне длин волн 400—500 нм.

Техника выполнения. Пробу исследуемого масла помещают в хроматографическую кювету толщиной 1 см и снимают спектр на спектрофотометре в интервале длин волн 400—500 нм, вычисляют оптическую плотность при длине волны наиболее интенсивного максимума. Определяют содержание каротиноидов X (в г) в 100 мл масла в пересчете на β -каротин по формуле

$$X = \frac{Da}{10dK_{\text{ст}}},$$

где D — оптическая плотность при λ_{max} ;
 d — толщина слоя, см;
 a — разведение (для чистого масла $a=1$);
 $K_{\text{ст}}$ — коэффициент поглощения чистого β -каротина, равный 250.

Определение содержания каротиноидов и ксантофиллов, выделенных из неомыляемой фракции

Принцип метода. При анализе масел, содержащих хлорофилл, производят омыление в темноте в токе азота при температуре около 50°С и извлекают неомыляемые вещества так, как описано в работе № 23. Отделяют ксантофиллы путем экстрагирования 90%-ным метанолом из петролейного раствора неомыляемых; в петролейном растворе остаются каротины. Затем определяют оптическую плотность в видимой области в диапазоне длин волн 400—500 нм.

Реактивы: петролейный эфир, 90%-ный метанол, безводный сульфат натрия, диэтиловый эфир, хлороформ.

Химическая посуда: мерная колба на 50 мл и делительная воронка на 500 мл.

Техника выполнения. Неомыляемые вещества в количестве 1 г растворяют в 50 мл петролейного эфира и экстрагируют из них ксантофиллы в делительной воронке 90%-ным метанолом порциями по 25 мл до полного обесцвечивания последней вытяжки.

Оставшийся петролейный раствор, содержащий каротины, промывают водой для удаления метанола и сушат сульфатом натрия (Na_2SO_4), отфильтровывают и отгоняют эфир в токе азота при 40°C .

К экстракту ксантофиллов в 90%-ном метаноле добавляют равный объем воды и экстрагируют диэтиловым эфиром 3 раза по 50 мл. Эфирный экстракт промывают водой, сушат сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир в токе азота при 40°C .

Выделенный каротин и ксантофилл растворяют в мерной колбе в петролейном эфире или хлороформе. Снимают спектры в видимой области в диапазоне длин волн, равных 400—500 нм. Определяют оптическую плотность при длине волны наиболее интенсивного максимума и вычисляют содержание отдельно каротинов и ксантофиллов X (в %) в масле в пересчете на β -каротин по формуле

$$X = \frac{DV}{10dmK_{\text{ст}}},$$

где D — оптическая плотность;
 V — объем анализируемого раствора, мл;
 m — масса масла, г;
 $K_{\text{ст}}$ — коэффициент поглощения чистого β -каротина, равный 250 для растворов в петролейном эфире и 240 — в хлороформе;
 d — толщина слоя, см.

Работа № 31. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРОФИЛЛОВ ПО ВИДИМЫМ СПЕКТРАМ

Общие понятия. Молекула хлорофилла представляет собой сложную сопряженную систему, включающую четыре пирольных кольца, и характеризуется очень интенсивным поглощением в видимой части спектра. В масле обычно содержится смесь хлорофиллов и феофитинов.

Принцип метода. Этот метод основан на одновременном определении непосредственно в масле содержания

a-хлорофиллов и феофитинов и *b*-хлорофиллов и феофитинов по оптической плотности в видимой области в диапазоне длин волн 500—700 нм.

Техника выполнения. Пробу исследуемого масла помещают в кювету толщиной 1 см и снимают спектр на спектрофотометре в интервале длин волн 500—700 нм. Для идентификации принимают следующие длины волн: хлорофилла *a* — 663,8 нм, хлорофилла *b* — 645,5, феофитина *a* — 668, феофитина *b* — 655,8 нм.

Вычисляют оптическую плотность при приведенных выше длинах волн, относят ее к толщине слоя масла, равной 1 см. Полученные данные подставляют в уравнения и рассчитывают содержание индивидуальных веществ

$$X_a = 0,38D_{645,5} - 23,76D_{655,8} + 72,50D_{663,8} - 52,34D_{668};$$

$$X_b = 34,75D_{645,5} - 28,83D_{655,8} + 18,20D_{663,8} - 9,33D_{668};$$

$$\phi_a = 3,96D_{645,5} - 0,12D_{655,8} - 59,46D_{663,8} + 67,00D_{668};$$

$$\phi_b = 40,52D_{645,5} + 92,71D_{655,8} - 81,78D_{663,8} + 38,10D_{668}.$$

РАЗДЕЛ VIII

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Колометрический метод анализа основан на переведении определяемого вещества в окрашенное соединение и измерении оптической плотности его раствора. Точность и чувствительность метода зависят от концентрации реагирующих компонентов, величины рН, присутствия в анализируемом растворе посторонних ионов, температуры и времени развития реакции (окраски).

Так как оптическая плотность зависит от длины волны, то при колориметрическом определении важно знать спектр поглощения определяемого вещества, т. е. зависимость поглощения от длины волны. Для этих целей используют фотометры и фотоэлектроколориметры, снабженные светофильтрами: ФЭК-М, ФЭК-Н-57, ФЭК-56.

Ниже приводится описание принципа работы фотоэлектроколориметра — ФЭК-М (рис. 26).

В приборе имеются два набора с четырьмя светофильтрами, которые передвигаются по кругу при помощи переключателя 8. На переключателе нанесены номера, соответствующие номеру светофильтра: 1 — нейтральный, 2 — зеленый, 3 — синий, 4 — красный. Определение можно проводить при длине волны, равной от 350—700 нм.

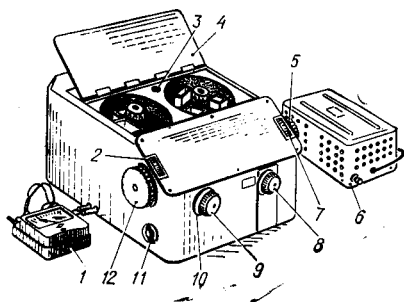


Рис. 26. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М:

1 — гальванометр; 2, 7 — измерительные шкалы; 3 — рукоятка шторы; 4 — крышка кюветного отделения; 5, 12 — измерительные барабаны; 6 — стабилизатор напряжения; 8 — переключатель светофильтров; 9 — маховичок тонкой настройки; 10 — маховичок грубой настройки; 11 — переключатель чувствительности.

В комплект прибора входят два набора прямоугольных кювет. В каждом наборе имеется две кюветы рабочей длиной (толщиной) 5,0; 3,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,3; 0,1 см.

Перед определением строят калибровочный график.

Оптическую плотность измеряют при помощи левого 12 или правого 5 барабанов.

На обоих барабанах нанесены две шкалы: оптической плотности (красная) и коэффициента светопропускания (черная).

При проведении измерений включают стабилизатор напряжения 6 и дают прибору принять постоянную температуру, для этого требуется 10—15 мин.

Измерение при помощи правого барабана производят тогда, когда требуется большая точность. Для этого на пути световых потоков устанавливают кюветы, наполненные растворителем, шкалу правого барабана 5 устанавливают на нулевое положение. Затем включают

гальванометр 1 на первую чувствительность переключателем 11 и при помощи маховичка грубой настройки 10 выводят стрелку гальванометра 1 на нулевое положение. После этого гальванометр переключают на чувствительность «2» и при помощи маховичка тонкой настройки 9 устанавливают стрелку гальванометра на нуль. Гальванометр отключают, на пути правого светового потока вместо кюветы с растворителем устанавливают кювету с исследуемым веществом. Включают гальванометр 1 на первую чувствительность и, вращая измерительный барабан 5, возвращают стрелку гальванометра в нулевое положение. Затем гальванометр переключают на чувствительность «2» и уточняют измерение. Отсчеты производят по шкале правого барабана.

При помощи левого барабана измерения производят тогда, когда образец имеет высокие или низкие оптические плотности. Для этого на пути левого светового потока ставят кювету с растворителем, а на пути правого светового потока — кювету с исследуемым раствором. Шкалу левого барабана 12 устанавливают на нулевое положение. Затем включают гальванометр 1 на первую чувствительность и при помощи маховичка грубой настройки 10 возвращают стрелку гальванометра 1 в нулевое положение. После этого гальванометр ставят на вторую чувствительность и при помощи маховичка тонкой настройки 9 устанавливают стрелку гальванометра в нулевое положение. Гальванометр отключают и на пути правого светового потока вместо кюветы с испытуемым раствором ставят кювету с растворителем. Включают гальванометр на первую чувствительность и измерительным барабаном 12 возвращают стрелку гальванометра 1 в нулевое положение. Затем переключают гальванометр на чувствительность «2» и измерение уточняют. Отсчеты оптической плотности производят по шкале левого барабана.

Работа № 32. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ФОСФОРА

Количество фосфорсодержащих веществ может быть определено химическими методами (см. работу № 22), однако более современным, быстрым и точным

является колориметрический. Этот метод рекомендуется для определения фосфора в нерафинированных, рафинированных маслах и в фосфатидных концентратах. Стабильность его зависит от типа восстановителя.

Существуют различные варианты метода, отличающиеся применяемым восстановителем, выбором рН раствора, температурой и продолжительностью развития реакции.

Ниже приведен один из возможных методов колориметрического определения фосфора, где в качестве восстановителя используется молибденовый реагент.

Определение фосфора макрометодом

Принцип метода. Этот метод основан на способности фосфорномолибденового комплекса восстанавливаться гидразинсульфатом до «молибденовой сини».

Принцип метода заключается в сжигании и окислении образца в избытке окисляющего реагента, получении фосфорномолибденового комплекса, восстановлении его и измерении интенсивности поглощения света синими растворами продукта колориметрической реакции и последующего расчета.

Приготовление молибденового реагента. В мерной колбе на 1000 мл растворяют 6,85 г молибденового аммония и 0,4 г гидразинсульфата в 100 мл дистиллированной воды, добавляют 100 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения объем доводят до метки.

Полученный светло-коричневый раствор выдерживают в темноте 10 ч, после чего его можно применять в течение месяца.

Реактивы: молибденовокислый аммоний, гидразинсульфат, концентрированная кислота, окись магния, 2 н. раствор серной кислоты.

Химическая посуда и приборы: мерные колбы на 100, 500 и 1000 мл, фарфоровый тигель № 3, фотоэлектроколориметр.

Техника выполнения. В фарфоровый тигель на аналитических весах отвешивают определенное количество исследуемого образца: нерафинированного и гидратированного масла около 0,5 г; рафинированного масла около 1,3; фосфатидного концентрата около 0,5 г.

К пробе масла прибавляют 0,75 г, к пробе фосфатидного концентрата — 2,5 г окиси магния (MgO), обугливают на электроплитке и прокаливают в муфеле при $800\text{--}850^\circ C$ в течение 1,5 ч (остаток в тигле должен быть белого цвета). Затем в тигель приливают 20 мл 2 н. раствора серной кислоты и, не добиваясь полного растворения осадка, сливают в мерную колбу через воронку; тигель и воронку смывают 20 мл дистиллированной воды.

При анализе гидратированных и рафинированных масел раствор количественно переносят в мерную колбу на 100 мл; при анализе нерафинированных масел и фосфатидного концентрата раствор помещают в мерную колбу на 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Затем отбирают из этой колбы пипеткой 50 мл и помещают в мерную колбу на 100 мл. К растворам, находящимся в колбах на 100 мл, добавляют в качестве восстановителя 20 мл молибденового реагента.

Раствор выдерживают 30 мин на водяной бане до окончания реакции, о чем судят по прекращению изменения окраски (синяя), затем охлаждают до комнатной температуры, объем доводят до метки водой и измеряют оптическую плотность в кювете толщиной 1 см на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром № 4 ($\lambda=680$ нм) по отношению к контрольной пробе.

Контрольную пробу готовят следующим образом. В мерную колбу на 100 мл помещают 0,75 г свежeproкаленной окиси магния при анализе масла и 2,5 г — при анализе фосфатидного концентрата, добавляют 20 мл 2 н. раствора серной кислоты, 20 мл молибденового реагента, 20 мл дистиллированной воды, нагревают на водяной бане 30 мин, охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор должен быть совершенно прозрачным.

Количество фосфора в анализируемом растворе определяют с помощью калибровочного графика, построенного в координатах оптическая плотность — содержание фосфора в миллиграммах в 1 мл раствора, на основании данных, полученных для растворов с известным содержанием фосфора.

Содержание фосфора X_1 (в %) будет

$$X_1 = \frac{CV \cdot 100}{1000m} = \frac{CV}{10m}.$$

Содержание фосфатидов X_2 (в %) в пересчете на стеароолеолецитин составит

$$X_2 = \frac{26,03CV}{10m},$$

- где C — количество фосфора в анализируемом растворе, определенное по калибровочному графику, г/мл;
 V — объем анализируемого раствора (при анализе гидратированных и рафинированных масел — 100; при анализе нерафинированных масел и фосфатидных концентратов — 1000), мл;
 m — масса анализируемого масла, г;
26,03 — коэффициент пересчета фосфора на стеароолеолецитин.

Чувствительность метода составляет 0,0002 мг фосфора в 1 мл раствора или 0,002% фосфора (при пробе жира в 1 г). Относительная ошибка метода равна $\pm 3\%$.

Определение фосфора полумикрометодом

Принцип метода. В этом методе используются меньшие навески исследуемых липидов, меньшие объемы реагентов, в результате время, потребное для выполнения анализа, сокращается. В качестве восстанавливающего раствора также применяется молибденовый реагент.

Приготовление восстанавливающего раствора. Готовят 1%-ный раствор молибденовокислого аммония в 2,5 н. растворе серной кислоты и 0,15%-ный раствор гидразинсульфата в дистиллированной воде. Для приготовления восстанавливающего раствора смешивают молибденовокислый аммоний, гидразинсульфат и разбавляют водой в соотношении 2,5 : 1 : 6,5.

Реактивы: окись магния, концентрированная серная кислота (плотность 1,84).

Химическая посуда: фарфоровый тигель № 3, мерная колба на 50 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах в тигель отвешивают 0,1—0,2 г нерафинированного масла и 0,3—0,4 г гидратированного масла.

Пробу засыпают 0,25 г окиси магния (MgO) так, чтобы она была покрыта полностью.

Для более полного распределения масла на окиси магния тигель ставят на 1 ч в сушильный шкаф при тем-

пературе 105° С. Затем содержимое тигля обугливают на электроплитке в течение 2 ч, постепенно повышая температуру до 400° С и окончательно прокаливают в муфеле в течение 1 ч при 800° С.

Тигель охлаждают до комнатной температуры и содержимое его растворяют, последовательно добавляя 3 мл дистиллированной воды и 1 мл концентрированной серной кислоты. Раствор должен быть прозрачным. Затем количественно переносят его в мерную колбу на 50 мл, тигель промывают сначала 20 мл дистиллированной воды, а затем 20 мл восстанавливающего раствора и доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы перемешивают и помещают на 30 мин в кипящую водяную баню для окончания реакции, о чем судят по прекращению изменения окраски (синяя). Затем колбу охлаждают до комнатной температуры и колориметрируют на фотоэлектроколориметре при $\lambda=680$ нм с красным светофильтром по сравнению с контрольным образцом, который готовят так же, как и рабочий, только без пробы масла.

Содержание фосфора X (в %) рассчитывают по следующей формуле

$$X = \frac{CV \cdot 100}{1000m} = \frac{CV}{10m},$$

где C — количество фосфора в анализируемом растворе, определенное по калибровочному графику, мг/мл;

V — объем анализируемого раствора (50), мл;

m — масса исследуемого масла, г.

Приготовление стандартных растворов и построение калибровочного графика. Для приготовления стандартных растворов и составления калибровочных кривых используют однозамещенный ортофосфат калия (KH_2PO_4), предварительно прокаленный и проверенный на содержание в нем фосфора.

Растворяют в 1 л дистиллированной воды 0,1915 г KH_2PO_4 , что соответствует содержанию фосфора 0,0437 мг/мл. В мерные колбы на 100 мл берут 1, 2, 3 мл и т. д. исходного раствора и добавляют в каждую 0,75 г свежепрокаленного MgO , 20 мл 2 н. раствора серной кислоты, 20 мл воды, 20 мл молибденового реагента. Смесь прогревают на водяной бане в течение 30 мин, охлаждают и доводят до общего объема 100 мл. Изме-

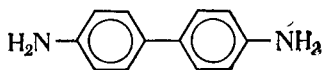
ряют оптическую плотность по отношению к контрольной пробе и строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность — содержание фосфора в мг/мл.

Работа № 33. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Общие понятия. Основная масса вторичных продуктов окисления, обуславливающих прогоркание жира, отгоняется с водяным паром. Это свойство используется в промышленности при дезодорации для отгонки веществ, придающих вкус и запах жиру. Проблема отыскания связи между органолептическими и химическими показателями жиров до сих пор окончательно не решена. Сложность заключается в том, что природа одорирующих веществ неодинакова для различных видов масел и связана с условиями их получения, переработки и хранения. Поэтому определение карбонильных соединений одним из известных методов может дать косвенную характеристику течения окислительных процессов в жирах, связанных с образованием вторичных продуктов окисления, которые влияют на органолептические показатели жира.

Принцип метода. Этот метод основан на взаимодействии карбонильных соединений, главным образом альдегидов, с бензидинацетатом. Продукты взаимодействия интенсивно поглощают свет в ультрафиолетовой области с максимумом при $\lambda = 350$ нм.

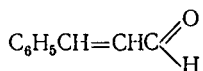
Сущность метода заключается в том, что жир растворяют в смеси абсолютного спирта с изооктаном $[(\text{CH}_3)_3\text{CC}_4\text{H}_9$ (2,2,4-триметилпентан)], обрабатывают бензидином (4,4-диаминодифенил) $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$



и после экспозиции измеряют пропускание раствора при $\lambda = 350$ нм, таким образом определяют пропускание анализируемого вещества.

Для вычисления количества альдегидов из полученного значения вычитают пропускание, измеренное до

обработки жира бензидином. Содержание альдегидов выражают (в мг/%) коричневого альдегида



Приготовление 0,5%-ного раствора бензидина. Растворяют отвешенное количество бензидина в смеси (1 : 1 по объему) абсолютного этилового спирта и ледяной уксусной кислоты.

Реактивы: изооктан, абсолютный свободный от альдегидов этиловый спирт, 0,5 %-ный свежеприготовленный раствор бензидина.

Химическая посуда: мерная колба на 25 мл.

Техника выполнения. На аналитических весах отвешивают около 1 г жира в мерную колбу на 25 мл и доводят до метки смесью (1 : 1) изооктана $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_4\text{H}_9$ и абсолютного свободного от альдегидов этилового спирта.

Если раствор жира окажется слегка мутным, его отфильтровывают через бумажный фильтр. Затем в двухсантиметровой кювете фотоэлектроколориметра определяют пропускание раствора в процентах по отношению к смеси растворителей при $\lambda=350$ нм (светофильтр № 1). Полученное значение показывает пропускание раствора жира. Затем в две пробирки отбирают пипеткой по 5 мл: в одну — раствор масла, в другую — смесь растворителей. В каждую пробирку добавляют по 0,5 мл 0,5 %-ного свежеприготовленного раствора бензидина $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)$, содержимое встряхивают, выдерживают 15 мин и определяют пропускание раствора масла в процентах по отношению к смеси растворителей, обработанной бензидином. Полученное значение включает суммарное пропускание самого жира и содержащихся в нем альдегидов.

Показания отсчитывают несколько раз и берут среднее значение пропускания в процентах.

Содержание альдегидов X (в мг% коричневого альдегида) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(D_1 \cdot 1,1 - D) 0,039 \cdot 5 \cdot 100}{2m},$$

где D_1 — оптическая плотность раствора масла после обработки бензидином;

- D — оптическая плотность раствора масла до обработки бензидином;
- 1,1 — коэффициент, выражающий отношение общего объема взятых растворов (5 мл раствора масла + 0,5 мл раствора бензидина) к 1 мл раствора масла;
- 0,039 — фактор для коричневого альдегида — бензидина при $\lambda = 350$ нм;
- 5 — количество раствора масла, взятое для обработки бензидином, мл;
- m — масса исследуемого масла, г;
- 2 — толщина слоя масла, см.

Работа № 34. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Цветность нерафинированных и рафинированных растительных масел дает представление о количественном и качественном составе пигментного комплекса. Цветность светлых растительных масел характеризуется цветным числом. Цветное число выражается количеством миллиграммов свободного йода, содержащегося в 100 мл стандартного раствора йода, который имеет при одинаковой с маслом толщине слоя 1 см такую же интенсивность окраски, как само испытуемое масло.

Цветность хлопкового масла выражается количеством единиц красного цвета при установленном количестве единиц желтого цвета.

Цветное число светлых масел можно определить сравнением окраски профильтрованного масла с цветной шкалой стандартных водных растворов йода в йодистом калии (эталон), заключенных в запаянные пробирки из бесцветного стекла с внутренним диаметром 10 мм, с окраской йодного раствора в колориметре.

Цветное число определяют с помощью цветомеров.

Определение цветного числа светлых масел по шкале стандартных растворов йода

Принцип метода. Этот метод основан на сравнении интенсивности окраски испытуемого масла с окраской стандартных растворов йода.

Для определения используют заранее приготовленную стандартную цветную шкалу, где в пробирках из

бесцветного стекла с внутренним диаметром 10 мм находятся растворы йода в йодистом калии различной концентрации. Ниже приведены цветные числа этих растворов.

В 1-й пробирке	100	В 8-й пробирке	30
» 2-й »	90	» 9-й »	25
» 3-й »	80	» 10-й »	20
» 4-й »	70	» 11-й »	15
» 5-й »	60	» 12-й »	10
» 6-й »	50	» 13-й »	5
» 7-й »	40	» 14-й »	1

Приготовление стандартных растворов йода. Одну часть дважды возогнанного йода (0,24—0,26 г) и две части йодистого калия (0,50 г) отвешивают в стаканчике с притертой пробкой и растворяют примерно в 10 мл дистиллированной воды; раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и постепенно доливают водой до метки. Титр раствора устанавливают по 0,01 н. раствору тиосульфата натрия. К части этого раствора прибавляют дистиллированную воду в таком количестве, чтобы стандартный раствор содержал точно 100 мг йода в 100 мл. Затем в пробирки наливают определенные объемы стандартного раствора и воды. Заполненные пробирки запаивают и отмечают на каждой из них концентрацию йодного раствора, выраженную в мг йода в 100 мл раствора.

Приготовленные эталоны следует хранить в темном месте и проверять каждые 6 мес.

Приборы: стандартная цветная шкала.

Химическая посуда: пробирки из бесцветного стекла диаметром 10 мм.

Техника выполнения. В пробирку наливают профильтрованное испытуемое масло и сравнивают интенсивность его окраски с окраской стандартных растворов.

Исследование проводят при температуре 20° С в проходящем и отраженном дневном свете, либо при свете матовой электрической лампочки.

Цветное число исследуемого масла выражается цветным числом эталона, дающего при сравнении одинаковую окраску.

Определение цветного числа светлых масел колориметрическим методом

Принцип метода. Этот метод основан на сравнении интенсивности окраски масла в проходящем свете с известным стандартным раствором, в качестве которого используют водные растворы йода в йодистом калии. Определение производят в колориметре любого типа. На рис. 27 представлен колориметр КОЛ-1М.

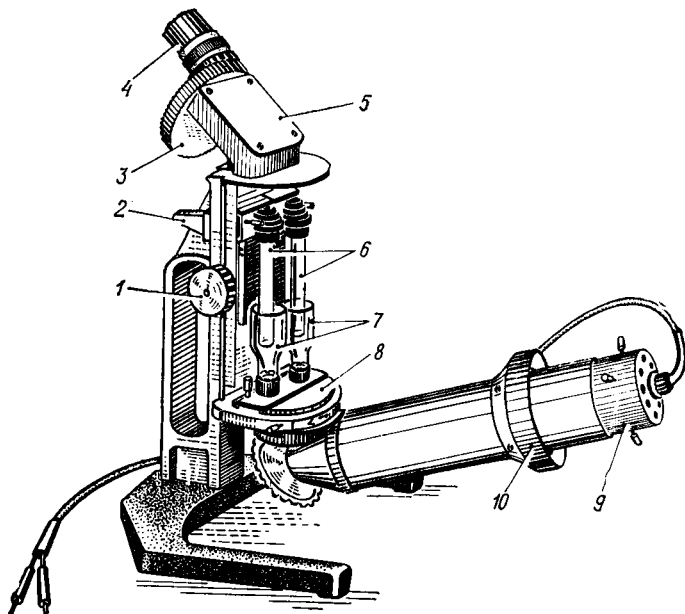


Рис. 27. Колориметр КОЛ-1М:

1 — маховичок для перемещения столбика; 2 — нониус со шкалой; 3 — барабан со светофильтром; 4 — окуляр; 5 — кожух призмы; 6 — стеклянные столбики; 7 — кюветы; 8 — столик; 9 — патрон лампы; 10 — осветитель.

Рассеянный дневной свет или свет от специального осветителя 10 направляется двумя потоками через две одинаковые кюветы 7 с исследуемым и стандартным растворами, проходит через стеклянные столбики 6, уровень погружения которых в стаканы определяет толщину слоя раствора, и при помощи призмы, располо-

женной в кожухе 5, освещает две половины поля зрения. Правая половина поля зрения освещена потоком, проходящим через левый стакан, а левая — проходящим через правый стакан. Опуская или поднимая стеклянные столбики, уравнивают интенсивность окраски полей. Измерения обычно производят при толщине слоев не менее 5 и не более 30 мм. Толщину слоев измеряют по шкале при помощи нониуса 2. Точность отсчета $\pm 0,1$ мм.

Техника выполнения. В правую кювету 7 колориметра КОЛ-1М наливают стандартный раствор, а в левую — масло. В кювету с маслом погружают стеклянный столбик 6 и устанавливают на постоянном делении 10 мм. В кювету со стандартным раствором также погружают стеклянный столбик и с помощью маховичка 1 меняют толщину слоя до получения одинаковой окраски полей, наблюдаемых в окуляр 4, и записывают толщину слоя стандартного раствора по правой шкале колориметра, повторяя измерения 3—4 раза.

Цветное число масла X (в мг йода), содержащегося в 100 м раствора, вычисляют по формуле

$$X = \frac{Cd}{10},$$

где C — концентрация йода в эталоне в мг на 100 мл раствора;
 d — толщина слоя йодного раствора эталона, мм;
10 — толщина слоя испытуемого масла, мм.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

В тех случаях, когда окраска масла не совпадает по тону с окраской йодного раствора, измерения следует проводить с синими фильтрами, при которых тон окраски полей зрения будет одинаковым. В этих случаях все измерения производят при одних и тех же условиях, указывают цвет и номер выбранного фильтра, а также тип прибора, на котором проводилось определение цветного числа.

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать ± 1 мг йода при цветном числе масел до 15 мг йода, $\pm 2,5$ мг йода при цветном числе от 14 до 50 мг йода, ± 5 мг йода при цветном числе от 50 до 100 мг йода.

Определение цветного числа темных масел

Принцип метода. Этот метод основан на сравнении цветности масла с цветностью набора стеклянных фильтров при определенной толщине слоя масла. Он

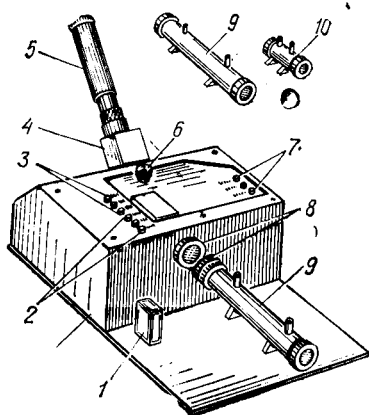


Рис. 28. Цветомер ВНИИЖ-16:

1 — кювета для масла толщиной 1 см; 2 — набор желтых фильтров; 3 — набор красных фильтров; 4 — кожух призмы; 5 — окуляр; 6 — ручка перемещения клина; 7 — набор нейтральных фильтров; 8 — верхнее и нижнее окна прибора; 9 — кювета для масла толщиной 13 см; 10 — кювета для масла толщиной 5 см.

используется для определения цветности нерафинированного и рафинированного хлопкового масла. Для этого применяют цветомеры ВНИИЖ-12 и ВНИИЖ-16. Принцип их работы аналогичен, поэтому здесь приводится определение цветности масла с использованием цветомера ВНИИЖ-16.

Цветомер ВНИИЖ-16 (рис. 28) используется для измерения цвета хлопкового масла с цветностью от 2 до 70 единиц красного цвета.

Прибор имеет верхнее и нижнее окна. Верхнее предназначено для освещения световым потоком, цветных фильтров, перед нижним окном помещают

кювету с маслом. Оптическая схема прибора приведена на рис. 29. Луч света направляют в верхнее и нижнее окна 8 и с помощью плоских зеркал и призмы 6 в окуляр 5. Обе половины поля зрения 4 должны быть освещены равномерно. Это достигается правильной установкой прибора перед осветителем. В световой поток в верхнем окне прибора вводят желтые фильтры 1, выделяющие потоки, равные 20, 35, 70 единиц; красные фильтры 2, выделяющие потоки, равные 10, 20, 30 единицам; двойной клин 3, позволяющий получать переменные световые потоки в интервале 1,5—14 единиц красного цвета. Перед нижним окном прибора ставят кювету с маслом 9. Правая половина поля зрения окуляра освещена потоком, прошедшим через слой масла, левая — через си-

стему цветных фильтров. В поток света, прошедший через кювету с маслом, могут быть введены нейтральные фильтры 7 для компенсации потерь на отражение в системе цветных фильтров. Их вводят тогда, когда левая половина поля зрения имеет серый оттенок.

Измерения производят при толщине слоя масла 13 см в интервале значений красных фильтров 1—40 и при толщине слоя 1—5 см в интервале от 40 красных и выше.

Техника выполнения. Предварительно профильтрованный образец масла помещают в кювету цветомера ВНИИЖ-16 и ставят перед нижним окном прибора, вводят в световой поток желтый фильтр и производят уравнивание окраски обеих половин поля зрения перемещением клина. Если не достигается равенство окраски, то вводят последовательно красные фильтры — 10, 20, 30 единиц или два фильтра — 40, 50 единиц и к отсчету на шкале клина добавляют эти единицы.

Цветность выражают в единицах красного цвета (по шкале клина), указывая толщину кюветы и номер или сумму номеров желтого фильтра.

За цветность принимают среднее арифметическое 3—5 измерений.

Расхождение между двумя параллельными измерениями в интервале 2—18 единиц не должно превышать единицы.

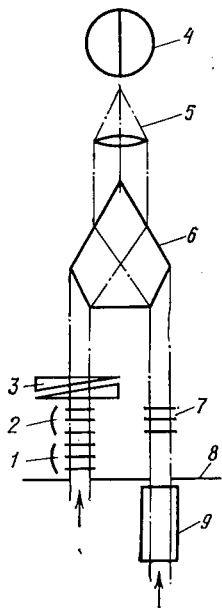


Рис. 29. Оптическая схема цветомера ВНИИЖ-16.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Общая характеристика растительных масел

Масло	ρ при 15° С, г/см	$\bar{\eta}$ при 20° С, Па·с·10 ³	n_D при 20° С	$t_{\text{заст.}}$ °С	ч. о., мг КОН	й. ч., % йода	р. ч., % йода
Абрикосовое	0,915—0,921	—	1,470—1,476	—14÷—22	178—198	90—112	77,0—79,2
Арахисовое	0,917 (20° С)	75,9—76,0	1,470	—	185—186	92,2—92,5	75,2—75,4
Виноградное	0,919—0,920 (20° С)	52,3—63,0	1,474—1,475	—24÷—20	192—193	136—137	82,0—82,5
Горчиное	0,913—0,923	113—121 (15° С)	1,470—1,474	—8÷—16	170—184	92—107	80—86
Какао	0,920—0,924	38,3 (40° С)	1,472—1,475	—12÷—18	169—178	89—108	81—83
Касторовое	0,950—0,974	97,6 (50° С)	1,473—1,474	—	190—200	82—91	81—82
Кокосовое	0,925—0,926	27,3 (50° С)	1,448—1,450 (40° С)	23—26	251—264	7,0—10,5	6,0—9,6
Копыльное	0,929—0,934	56,0	1,477—1,479	—15÷—28	190—194	149—167	95—102
Кориандровое	0,919—0,928	—	1,471—1,474	—2÷—5	186—190 до 214	93—100	87,2—91,7
Кукурузное	0,924—0,926	65,7—72,3	1,471—1,474	—10÷—20	183—190 до 203	111—133	77—78
Кунжутное	0,918—0,919 (20° С)	50,8—52,1	1,473—1,474	—5	185—186	104—105	72,5—72,8
Льняное	0,926—0,930 (20° С)	52,7—53,0	1,480—1,482	—18÷—27	191,3—193,4	175—190	107—119

Продолжение табл. 1

Масло	ч. Г. . %	а. ч., мг КОН	Г. ч., мг КОН	ч. Р.М, %	ч.П. %	Содержание кислот, %		Содержание неомыля- емых веществ, %
						насыщенных	ненасыщенных	
Абрикосовое	93,0—97,2	До 4,2	—	0,1—0,4	0,0—0,6	2—8	До 97	0,4—1,2
Арахисовое	95—96	—	До 1	—	—	20—21	79—80	0,1—0,2
Виноградное	96,5—96,0	—	11—12	0,9—1,0	1,5—1,6	11—12	87,6—89,0	0,6—0,7
Горчичное	94—97	—	—	—	—	4—5	95—96	1—3
Какао	94,2—96,5	1,5—2,0	2—7	0,3—1,0	0,5—1,0	58—60	40—42	0,2—1,2
Касторовое	96,1	146—154	161—169	Ниже 0,5	Ниже 0,5	До 0,6	94—97	0,2—0,8
Кокосовое	86—92	2,5—8,0	—	4—8	12—18	До 90	10	0,2—0,8
Конопляное	94,6—95,8	7—20	—	0,3—0,6	—	7—10	До 93	1
Кориандровое	93—96	—	—	До 10	—	Около 10	До 90	1,5—2,5
Кукурузное	89—96	7,8—11,5	8—12	0,3—4,5	До 0,5	10—14	До 86	0,2—2,5
Кунжутное	96—97	9,8—11,5	2,2—2,5	Около 0,2	Около 0,8	Около 16	До 84	1
Льняное	—	—	—	—	—	6—9	91—94	0,4—0,7

Масло	ρ при 15° С, г/см	π при 20° С, Па·с·10 ³	n при 20° С	$t_{\text{заст.}}$ °С	ч. о., мг КОН	й. ч., % йода	р. ч., % йода
Облепиховое (семена)	0,925—0,927	—	1,472—1,473	—19÷—20	193—200	132—138	—
Оливковое	0,918—0,920	78,1—78,3	1,467—1,469	—	181—188	86—88	75—78
Пальмовое (мякоть)	0,921—0,925	—	1,452—1,453 (40° С)	35,8—47,6	196—210	48—58	44—48
Пальмоядровое	0,925—0,935	—	1,449—1,452 (40° С)	19—24	240—257	12—20	11—18
Перилловое	0,930—0,939	—	1,475—1,480	Около —30	189—197	177—208	124—129
Персиковое (ядро)	0,914—0,925	72,8	1,471—1,473	—20÷—23	163—196	74—123	78—81
Подсолнечное	0,917—0,920 (20° С)	54,9—55,0	1,4741— 1,4755	—	189,9—190,6	121,4—135,5	79,6—81,6
Рапсовое	0,911—0,918	—	1,472—1,476	0—10	171—180	95—106	77—78
Рисовое (отруби)	0,916—0,929	—	1,466—1,468	Около 2	180—198	91—109	68—76
Соевое	0,921—0,922 (20° С)	57,8—57,9	1,475—1,476	Около —18	191,6—192,1	120—140	77,5—83,3
Тунговое	0,925—0,943 (20° С)	216,2—220,5	1,500—1,524	—2÷—17	185—211	145—210,8	64,1—87,0
Хлопковое	0,923—0,931 (20° С)	67,2—73,4	1,472—1,475	+2÷—4	188,1—196,6	102—110	64,2—68,1

Продолжение табл. 1

Масло	ч. Г. . %	д. ч. мг КОН	Г. ч. мг КОН	ч. Р. М. %	ч. П. %	Содержание кислот, %		Содержание неомыля- емых веществ, %
						насыщенных	ненасыщенных	
Облепиховое (семена)	—	9—10	—	0,5—0,6	—	11—12	88—89	1,6—1,8
Оливковое	94—95	—	—	—	—	10	90	2,8—7,3
Пальмовое (мякоть)	94—99	3—23	4—24	0,4—1,5	0,2—1,0	44—57	43—56	0,2—2,0
Пальмоядровое	89—93	3,8—4,5	—	4—7	9—11	79—83	17—21	0,2—2,0
Перилловое	95—96	0,7—1,0	—	1,0—1,5	До 1,6	Около 12	Около 88	0,3—1,5
Персиковое (ядро)	94—95	10—12	2,35	0—0,36	0,3—1,0	9,7—15	До 87,6	0,2—7,6
Подсолнечное	94,6—95,4	—	2,5—5,0	0,05— 0,35	0,46—1,34	10,0—12,4	До 90	0,5—0,9
Рапсовое	94—96	1,5—6,0	—	0—0,8	До 0,5	2—6	94—98	0,2—1,0
Рисовое (отруби)	92—96	8—10	5—14	0,3—1,7	До 0,5	До 20	До 80	2,7—5,6
Соевое	95,3—96,5	—	7,0—7,1	—	—	14—25	75—86	0,3—0,34
Тунговое	94,6—96,6	—	—	0,4—0,7	—	3—10	90—97	1,0—1,3
Хлопковое	95,6—96,0	—	2,24— 10,22	0,2—1,0	—	24—25	75—76	0,1—0,56

Общая характеристика жиров наземных животных

Показатель	Бараний (из жира-сырца)	Говяжий (из жира-сырца)	Свиной (из жира-сырца)	Молочный
Цвет	Мутно-белый	От белого до светло-желтого	Белый, иногда желтоватый с матово-серым оттенком	Белый, желтоватый
Консистенция (при 15—20° C)	Твердая	Твердая	Мазеобразная	Мазеобразная
Плотность (при 15° C), г/см	0,937—0,961	0,925—0,953	0,915—0,938	0,865—0,875 (100° C)
Показатель преломления (при 40° C)	1,4500—1,4520 (60° C)	1,4545—1,4587	1,4587—1,4619	—
Вязкость, Па·с	—	15·10 ⁻³ (70° C)	14·10 ⁻³ (70° C)	—
Температура плавления, °C	44,0—55,0	40,0—51,0	36,0—46,9	27,0—34,0
Температура застывания, °C	32,8—45,0	30,0—38,0	22,0—32,6	18,0—23,0
Число омыления, мг КОН	192—210	190—200	193—203	222—232
Йодное число, % йода	31,0—46,5	32,0—47,0	46,0—66,0	26,0—46,0
Родановое число, % йода	39,0	39,4	44,0—52,0	—
Число Генера, %	94,0—95,4	95,0—96,0	93,0—96,0	86,0—88,0
Ацильное число, мг КОН	2,6—9,7	2,7—8,6	До 2,6	—
Число Рейхерта—Мейсля	0,1—1,2	0,1—1,0	0,3—0,9	18,0—37,0
Число Поленске	0,1—0,9	—	0,4—0,6	1,3—3,0
Содержание жирных кислот, % насыщенных	52—62	45—60	33—49	—
ненасыщенных	38—43	43—52	48—64	—
Содержание неомыляемых веществ, %	1,00	0,17—1,40	0,10—0,50	—

Общая характеристика жиров морских млекопитающих животных

Показатели	Кашалотовый жир		Китовый жир (покровное сало)
	полостной (спермацетовый)	туловищный	
Цвет	Светло-желтый	—	3,5—13,4*
Консистенция	Жидкая	—	Жидкая
Плотность (при 15° С), г/см³	0,850—0,880	0,870—0,900	0,900—0,924 (20° С)
Показатель преломле- ния	1,4650—1,4660 (20° С)	1,4640 (20° С)	1,4633—1,4785 (25° С)
Вязкость (при 40°), Па·с	—	—	(28,3—33,7) × × 10 ⁻³
Температура плавле- ния, °С	28—30	20—22	—
Температура застыва- ния, °С	25—28	15—20	—
Число омыления, мг КОН	120—150	125—150	181—199
Йодное число, % йо- да	50—68	62—92	101—161
Число Рейхерта—Мейс- сля	0,8—2,3	—	—
Содержание жирных кислот, %	52—62	60—70	—
насыщенных	—	—	10,0—26,5
ненасыщенных	—	—	73,5—90,0
Содержание неомыляе- мых веществ, %	32,0—45,0	25,0—42,0	0,3—3,5

* В единицах красного цвета при 35 ед. желтого цвета толщиной 5 см.

Состав жирных кислот растительных масел (в % к сумме кислот)

Жирные кислоты	Абрикосовое	Арахисовое	Виноградное	Горьчичное	Какао	Касторовое*	Кокосовое**	Конюшлиное
C ₈	—	—	—	0,2	—	—	5,4—9,5	—
C ₁₀	—	—	—	—	—	—	4,5—10,0	—
C ₁₂	—	—	—	0,1	—	—	44—52	—
C ₁₄	—	20—21	Следы	0,5	0,7	—	13—19	0,2—0,6
C ₁₆	2,1—4,5		6,7—7,6	1,1—3,5	24,0—25,2	—	5,7—10,0	5,8—9,9
C ₁₈	1,0—1,2		4,7	1,0—2,1	34,0—35,5	0,3—2,4	1,0—3,7	1,7—5,6
C ₂₀	0,5		—	0,6—2,2	Следы	—	0,2—1,5	1,0—1,9
C ₂₂	—	—	—	0,2—1,2	—	—	—	—
C ₂₄	—		—	Следы	—	—	—	—
C _{16:1}	—		—	0,5	—	—	До 1,3	—
C _{18:1}	60—79	37—47	19,2—25,3	19,7—31,4	37—41	0,1—9,0	5,0—8,2	6—17
C _{18:2}	18—32	33—35	61,4—68,8	14,5—30,4	1—4	3—10	1,0—2,6	46—70
C _{18:3}	—	—	0,8—3,8	3,4—16,5	0,2	—	—	14—28
C _{20:1}	—	—	—	6,9—17,0	—	—	—	—
C _{22:1}	—	—	—	16,3—36,9	—	—	—	—

* Рацинолевая кислота 80—94%. Диоксистеариновые кислоты 0,7—1,1%.

** Найдена кислота C₆ 0,2—0,8%.

Жирные кислоты	Кориандровое	Кукурузное (зародыши)	Кунжутное	Льняное	Облепиховое (семена)	Оливковое (ядро, косточки)	Пальмовое	Пальмоядровое***
C ₈	—	Следы	—	—	—	—	0,1—4,3	2,4—4,3
C ₁₀	—	—	—	—	—	—	До 0,1	3—7
C ₁₂	—	Следы	Следы	—	—	—	0,1	44,5—52,0
C ₁₄	Следы	До 2,5	—	—	—	—	1,2—4,5	14,0—18,6
C ₁₆	5,3—9,7	4,9—18,7	3,5—9,9	4,3—5,8	11—12	6,0—11,3	39,0—46,8	6,5—9,0
C ₁₈	1,2	До 6,2	3,3—6,6	4,2—4,9	—	1,2—4,0	1,3—6,5	1,0—3,5
C ₂₀	—	0,3—2,1	Следы	—	—	0,1—1,3	Следы	0,4—1,9
C ₂₂	—	0,1—0,7	—	—	—	—	—	—
C ₂₄	—	0,2	—	—	—	—	—	—
C _{16:1}	1,2	0,2—3,0	0,1	—	—	0,9—1,8	До 1,5	0,4—0,6
C _{18:1}	66,8—85,0***	23—49	36—48	21,7—28,4	23—42	68,9—83,0	36,7—43,0	10,5—19,0
C _{18:2}	7,0—26,5	48—56	35,8—55,6	12,2—20,7	32—36	7,0—13,1	5—18	0,7—2,1
C _{18:3}	—	0,5—0,8	0,2—0,3	41,4—57,5	14—27	0,3—0,5	До 0,2	—
C _{20:1}	—	До 1,7	—	—	—	—	—	—
C _{22:1}	—	—	0,2—0,6	—	—	—	—	—

*** В том числе петрозелиновая кислота 38,5—53,0%.

**** Найдена кислота C₆ 1,0—3,6%.

Жирные кислоты	Перилловое	Персиковое	Подсолнечное	Рапсовое	Рисовое (зародыши)	Соевое	Тунговое	Хлопковое
C ₈	—	—	Следы	—	—	—	—	—
C ₁₀	—	—	—	—	0,2	—	—	0,03
C ₁₂	—	—	—	0,5	0,2	—	—	0,09
C ₁₄	—	15	Следы	До 1,0	0,1—0,7	—	—	0,05—1,5
C ₁₆	6,2—12,0	(C ₁₄ —до 1,	5,5—7,5	0,5—14,0	13,0—27,6	10,5—16,6	3—7	17,9—22,5
C ₁₈	6,2—12	C ₁₆ —до 3)	3,6—5,1	0,5—4,4	0,4—4,1	4,2—9,4	3—7	1,6—4,9
C ₂₀	—	—	До 0,5	0,1—5,5	0,8	—	—	1,1—1,2
C ₂₂	—	—	До 1,0	0,2—3,0	—	—	—	—
C ₂₄	—	—	Следы	0,5—2,0	0,1—0,5	—	—	—
C _{16:1}	—	—	Следы	До 5	0,5	—	—	0,8—1,4
C _{18:1}	4,6—13,1	73,3—85,0	18—35	5,7—44,5	23,9—60,1	13,7—26,9	4—19	16,6—26,6
C _{18:2}	43,6—56,4	16,4	54—72	11—42	14,5—45,0	46,8—55,6	8—15	45,0—59,4
C _{18:3}	22,2—23,0	—	—	1—12	0,1—1,4	4,1—14,3	66—82*****	—
C _{20:1}	—	—	—	8—15	0,3	—	—	—
C _{22:1}	—	—	—	11—56	—	—	—	—

***** Элеостеариновая кислота.

Таблица 5

Состав жирных кислот жиров наземных животных (в % к сумме кислот)

Жирные кислоты	Бараний	Говяжий	Свиной	Молочный
C ₅	—	—	—	2,6—4,0
C ₆	—	—	—	1,4—2,0
C ₈	Следы	Следы	0,04	0,5—1,5
C ₉	0,02	0,04	0,07	—
C ₁₀	0,18	0,07	0,12	1,6—2,7
C ₁₁	0,24	0,06	0,06	—
C ₁₂	0,2—3,5	0,05—3,9	0,08	1,7—3,7
C ₁₃	0,06	0,02	0,01	—
C ₁₄	0,6—4,9	2,6—32,4	1,0—4,0	7,9—12,9
C ₁₅	0,8—3,4	0,4—0,5	0,3	—
C ₁₆	18,9—28,3	18,2—32,3	19—30	25,3—31,7
C ₁₇	1,3—3,0	0,8—2,0	0,2	—
C ₁₈	8,3—38,5	5,4—29,4	6,1—21,0	8,3—12,7
C ₂₀	0,3—2,0	0,6—0,8	—	0,4—2,4
C _{10:1}	—	—	—	0,1—0,3
C _{12:1}	—	—	—	0,1—0,4
C _{14:1}	0,06—1,20	0,08—2,80	0,1—0,3	0,6—1,6
C _{16:1}	0,6—5,5	3,0—12,4	2,4—4,8	2,0—2,7
C _{18:1}	34,0—59,8	39,0—56,6	36—54	26,6—28,5
C _{18:2}	1,9—5,2	1,3—4,3	5,0—16,0	2,5—4,0
C _{18:3}	0,9—1,5	0,3—1,1	0,4—1,2	1,0—1,6
C _{20:1}	Следы—1,2	0,1—1,6	—	0,4—1,8
C _{20:4}	Следы—1,2	0,1—1,6	1,0	0,4—1,8
C _{22:1}	Следы—1,2	0,1—1,6	—	0,4—1,8

Таблица 6

Состав жирных кислот жиров морских млекопитающих (в %)

Жирные кислоты	Кашалотовый жир		Китовый жир	
	полостной	туловищ- ный	ворвань	туловищ- ный
Насыщенные ряда				
C ₁₀	3,0—3,5	—	—	—
C ₁₂	16,0	1,0	—	—
C ₁₄	14,0	5,0	4,1—10,6	6,1
C ₁₆	8,0	6,0	9,7—22,2	16,9
C ₁₈	2,0	Следы	0,5—4,1	2,0
C ₂₀	—	—	0,5	—

Продолжение табл. 6

Жирные кислоты	Кашалотовый жир		Китовый жир	
	полостной	туловищ- ный	ворвань	туловищ- ный
Ненасыщенные ряда				
C ₁₂	4,0	—	—	—
C ₁₄	14,0	4,0	1,0—3,9	2,4
C ₁₆	15,0	27,0	11,6—18,4	6,2
C ₁₈	До 17,0	До 37,0	32,8—45,3	25,6
C ₂₀	6,0—6,5	До 19,0	8,2—19,3	} 88,1
C ₂₂	До 1	До 1	1,4—16,0	
C ₂₄	—	—	1,5	

Таблица 7

Коэффициенты пересчета кислотного числа жира на процентное содержание свободных жирных кислот (кислотность)

Наименование	Коэффициенты пересчета	Кислота, на которую производится расчет	Молекулярная масса жирных кислот
Масла			
кокосовое, пальмоядровое	0,346	Лауриновая	200
пальмовое	0,456	Пальмитиновая	256
подсолнечное, оливковое, соевое и др.	0,503	Олеиновая	282
касторовое	0,530	Рицинолевая	298
рапсовое, горчичное	0,602	Эруковая	338
Китовый жир	0,490—0,510	—	277—286
Саломас растительный пищевой	0,503—0,529	Олеиновая	282—296

Таблица 8

Плотность воды при температуре от 0 до 30 °C

Градусы	Десятые доли градусов				
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4
0	0,999868	0,999875	0,999881	0,999887	0,999893
1	927	931	936	941	945
2	968	971	974	977	980
3	992	994	995	966	997
4	1,000000	1,000000	999	999	999
5	0,999992	0,999990	0,999988	0,999986	0,999984
6	968	965	962	958	954
7	929	925	920	915	910

Продолжение табл. 8

Градусы	Десятые доли градусов				
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4
8	876	870	864	857	851
9	808	801	794	786	778
10	728	719	710	701	691
11	633	622	612	602	591
12	525	513	502	490	478
13	404	391	378	365	352
14	271	257	243	229	215
15	126	111	096	081	065
16	0,998970	0,998954	0,998937	0,998921	0,998904
17	802	785	767	750	732
18	623	605	586	567	548
19	433	414	394	374	354
20	232	212	191	170	149
21	021	0,997999	0,997977	0,997956	0,997933
22	0,997799	776	754	731	707
23	567	544	520	496	472
24	326	301	276	251	226
25	074	048	022	0,996997	0,996971
26	0,996813	0,996786	0,996759	733	706
27	542	515	487	459	431
28	262	234	205	177	148
29	0,995973	0,995944	0,995911	0,995885	0,995855
30	676	645	615	585	554

Продолжение табл. 8

Градусы	Десятые доли градусов				
	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	0,999899	0,999905	0,999916	0,999911	0,999922
1	949	953	957	961	964
2	982	984	987	989	990
3	998	999	999	1,000000	1,000000
4	998	997	996	0,999995	0,999993
5	0,999981	0,999979	0,999977	974	971
6	951	947	943	938	934
7	904	899	894	888	882
8	844	837	830	823	816
9	770	756	753	745	736
10	682	672	663	653	643
11	580	569	558	547	536
12	466	454	441	429	417
13	339	326	312	299	285
14	200	186	171	156	141

Градусы	Десятые доли градусов				
	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
15	050	034	018	002	0,998986
16	0,998888	0,999871	0,998854	0,999837	819
17	714	690	678	660	642
18	529	510	491	472	453
19	334	314	294	273	253
20	128	107	085	064	043
21	0,997911	0,997889	0,997867	0,997844	0,997822
22	648	661	638	614	591
23	448	423	399	375	350
24	201	176	150	125	099
25	0,996944	0,996918	0,996892	0,996866	0,996839
26	679	651	624	597	570
27	403	375	347	319	291
28	119	090	061	032	003
29	0,995826	0,995796	0,995766	0,995736	0,995706
30	523	493	462	431	400

Т а б л и ц а 9

Зависимость плотности некоторых растворителей от температуры

Растворитель	Плотность (в г/см ³) при температуре, °C						
	0	10	20	30	40	50	60
Ацетон	0,8125	0,8014	0,7905	0,7793	0,7682	0,7560	—
Бензол	0,9000	0,8895	0,8790	0,8685	0,8576	0,8466	0,8357
Гексан	0,6769	0,6684	0,6595	0,6505	0,6412	0,6318	0,6221
Глицерин	1,2734	1,2671	1,2613	1,2554	1,2490	1,2420	1,2359
Метиловый спирт	0,8100	0,8008	0,7915	0,7825	0,7740	0,7650	0,7555
Хлороформ	1,5264	1,5077	1,4890	1,4706	1,4509	1,4334	1,4114
Этиловый спирт	0,8063	0,7979	0,7896	0,7810	0,7722	0,7632	0,7541
Диэтиловый эфир	0,7362	0,7248	0,7135	0,7019	0,6894	0,6775	0,6658

Характеристика растворителей

Показатели	Вода	Гексан	Бензол	Хлороформ	Четыреххлористый углерод
Молекулярная масса	18,02	86,18	78,12	119,37	153,81
Плотность ρ при 20 °С, г/см ³	1,000 ₄	0,659	0,879	1,489	1,594
Динамическая вязкость η при 20 °С, мПа·с	1,005	0,320—0,326	0,652	0,580—0,570	0,965—0,969
Температура плавления $t_{пл}$ воспламенения $t_{восп}$ кипения $t_{кип}$	0 Не воспламеняется 100	—94,3 —25,7 ÷ —22	5,4—5,53 —10,7	—63,5 ÷ —63,6 Не воспламеняется 61,2	—22,9 Не воспламеняется 76,7
— Растворимость в воде при 20 °С, мас. %	—	68,7	80,1	0,82	0,08
— Растворимость в воде при 20 °С, мас. %	—	0,01	0,08	0,072 ^{23°}	0,1 ^{24°}
— Растворимость в органических растворителях при 20 °С, г на 100 г	—	0,011 ^{20°}	0,058 ^{20°} мас. %	0,072 ^{23°}	0,1 ^{24°}
— Растворимость в органических растворителях	—	Д. э.—С э. сп.—50 ^{30°} мас. % хл.—р.	Д. э.—С э. сп.—С ац.—С хл.—р.	Д. э.; э. сп.; бз.; ац.—р.	Д. э.; э. сп.; бз.; ац.—р.

Показатели	1,2-Дихлорэтан	Метанол	Этанол	Диэтиловый эфир	Ацетон
Молекулярная масса	98,95	32,04	46,07	74,12	58,08
Плотность ρ при 20 °С, г/см ³	1,252—1,253	0,792	0,789 0,790	0,714	0,790—0,792
Динамическая вязкость η при 20 °С, мПа·с	0,887 ¹⁵	0,551—0,584	0,190—1,200	0,233—0,243	0,322—0,337 ¹⁵
Температура плавления $t_{пл}$	—35,5 ÷ —35,9	—97,5 ÷ —97,8	—114,5 ÷ ÷ —144,7	—116,2 ÷ ÷ —117,6	—94,6 ÷ —96,5
воспламенения $t_{восп}$	21,1 ÷ 13,0	11,1—9,5	12,2—14,0	—40,0—39,0	—17,8
кипения $t_{кип}$	83,6	64,7	78,3—78,4	34,6	56,3—56,5
Растворимость в воде при 20 °С, мас. %	0,87—0,81	∞	∞	6,6—7,77	∞
воды в растворителях при 20 °С, г на 100 г мас. %	0,15 ²⁰	∞	∞	1,47 мас. %	∞
в органических растворителях	д. э.—∞ э. сп.—∞ хл.—р.	д. э.—∞ э. сп.—∞	д. э.—∞ хл.—∞	э. сп.—∞ хл.—∞ бз.—р.	д. э.—∞ э. сп.—∞ хл.—р.

Показатели	Вода	Гексан	Бензол	Хлороформ	Четыреххлористый углерод
Другие показатели	—	—	—	Разложение на свету—образование HCl , Cl_2 и SOCl_2 . Образует фосген также при сильном нагревании, может со взрывом реагировать Al , Li , Na , K , Mg , NaOH +метанол	Разложение в присутствии металлов, смоляных и жирных кислот, образование HCl , при сильном нагревании—пары SOCl_2
Пределы взрывоопасной концентрации паров в воздухе, об. %	—	1,25	1,4	Не горит	Не горит
нижний	—	6,9	8,0	»	»
верхний	—	300	5	20	20
ПДК (предельно допустимая концентрация), мг/м^3	Необходима	Наркотик	Наркотик с токсическим действием. Вызывает покраснение кожи, отеки	Наркотик с анестезирующим, токсическим действием на обмен веществ (внутренние органы, особенно печень)	Наркотик с токсическим действием (менее наркотичен, но более токсичен, чем хлороформ)
Воздействие на организм человека					

Показатели	1,2-Дихлорэтан	Метанол	Этанол	Диэтиловый эфир	Ацетон
Другие показатели	Собирается тканями. Корродирует металлы: Fe, Pb, Cu	Может со взрывом реагировать с $\text{CHCl}_3 + \text{NaOH}$ (или KOH)	Растворяет CaCl_2	На свету и при стоянии образуют взрывоопасные перекиси, особенно обезвоженный; может взрываться при взаимодействии с $\text{Cl}_2, \text{O}_3, \text{LiAlH}_4$ и окислителями	Из водного раствора может быть выделен в виде слоя высадением, образует взрывоопасные перекиси с окислителями
Пределы взрывоопасной концентрации паров в воздухе, об. % нижний верхний ПДК (предельно допустимая концентрация), мг/м ³ Воздействие на организм человека	6,2 15,9 10	6,0 36,5 5	3,28 19,0 1000	1,7 48,0 300	2,15 13,0 200
	Наркотик с токсическим действием	Сильный (нервный и сосудистый) яд, контактный, действует через кожу	Наркотик	Наркотик	Наркотик

Принятые сокращения: д. э.—диэтиловый эфир; э. сп.—этиловый спирт; хл.—хлороформ; бз.—бензол; ац.—ацетон; р.—растворяется; со—растворяется (смешивается) во всех отношениях.

Таблица 11

Максимумы поглощения некоторых соединений в УФ и видимой областях спектра

Вид спектра	Соединения	Максимум поглощения λ_{max} , нм
Ультрафиолетовый	Первичные продукты окисления	232
	Вторичные продукты окисления	250—300
	Полиненасыщенные кислоты	230—233; 268—269
	Токоферолы	256—298
Видимый	Госсипол	237; 290; 366
	Каротиноиды	400—500
	α -Каротин	477
	β -Каротин	483
	Хлорофиллы	
	хлорофилл <i>a</i>	663,8
	хлорофилл <i>b</i>	645,5
	феофитин <i>a</i>	668
	феофитин <i>b</i>	655,8

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии.— М.: Высшая школа, 1968.— 279 с.
2. Верещагин А. Г. Биохимия глицеридов.— М.: Наука, 1972.— 308 с.
3. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии.— М.: Высшая школа, 1975.— 302 с.
4. Героут В., Гут И. Адсорбционная хроматография.— В кн.: Лабораторная техника органической химии (под ред. Б. Кейла).— М., 1966.— с. 751.
5. Кейтс М. Техника липидологии.— М.: Мир, 1975.— 322 с.
6. Кузнецов Д. И., Гришина Н. Д. Унифицированная система методов выделения и количественного определения липидов пищевых продуктов.— М.: Пищевая промышленность, 1977.— 69 с.
7. Маркман А. Л. Химия липидов. вып. I — Ташкент: АН УзССР, 1963.— 175 с.
8. Некоторые исследования в области выделения фосфолипидов / [Н. С. Арутюнян, Е. А. Аришева, Е. Д. Литвинова, Т. Н. Воробьева].— Масло-жировая промышленность, 1969, № 12, с. 4—6.
9. Определение содержания и жирнокислотный состав восков рисового масла / [Ж. Я. Сандлер, В. Н. Красильников, А. П. Нечаев, Я. И. Денисенко].— Масло-жировая промышленность, 1970, № 7, с. 9—10.
10. Руководство по методам исследования, техникохимическому контролю и учету производства в масло-жировой промышленности (под общей ред. В. П. Ржехина и А. Г. Сергеева).— Л.: ВНИИЖ, 1963—1969.
- Т. 1, кн. 1, кн. 2. Общие методы исследования жиров и жирсодержащих продуктов (химия и анализ). 1967.— 1053 с.
- Т. 3. Специальные методы анализа и техникохимический контроль в рафинации и гидрогенизации жиров и масел в производстве пищевых жиров, 1964.— 493 с.
- Т. 4. Специальные методы анализа и техникохимический контроль в производстве жирных кислот, глицерина, мыла, синтетических моющих средств и олиф. 1963.— 424 с.
- Т. 5. Справочные материалы по составу и важнейшим свойствам масличных семян, жиров, масел и продуктов их переработки. Методы анализа сточных вод. 1969.— 502 с.
11. Турьян Я. И. и др. Новый метод определения йодного числа жиров / [Турьян Я. И., Малышев А. М., Выскубова Н. И.]— Известия высших учебных заведений. Пищевая технология, МВ и ССО СССР, 1976, № 1, с. 139—141.
12. Тютюнников Б. Н. Химия жиров.— М.: Пищевая промышленность, 1968.— 632 с.
13. Физико-химические методы анализа / [А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий, О. П. Рябушко].— М.: Высшая школа, 1968.— 331 с.
14. Шеллард Э. Количественная хроматография на бумаге и в тонком слое.— М.: Мир, 1971.— 192 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Правила техники безопасности при выполнении работ по химии жиров	7
Раздел I. Методы определения физических показателей	12
Работа № 1. Определение плотности	12
Работа № 2. Определение вязкости	15
Работа № 3. Определение температуры плавления	22
Работа № 4. Определение температуры застывания жира и жирных кислот (титр)	25
Работа № 5. Определение показателя преломления	28
Раздел II. Методы определения химических показателей	33
Работа № 6. Определение кислотного числа	34
Работа № 7. Определение числа омыления	39
Работа № 8. Определение эфирного числа	44
Работа № 9. Определение йодного числа	45
Работа № 10. Определение роданового числа	58
Работа № 11. Определение диенового числа	61
Работа № 12. Определение ацетильного числа	64
Работа № 13. Определение гидроксильного числа	68
Раздел III. Методы определения некоторых структурных элементов	71
Работа № 14. Определение числа Генера (содержания не-летучих и нерастворимых в воде жирных кислот вместе с неомыляемыми веществами)	71
Работа № 15. Определение содержания твердых кислот	74
Работа № 16. Определение содержания высокомолекулярных насыщенных жирных кислот (метод Бертрама)	77
Работа № 17. Определение содержания летучих, растворимых и нерастворимых в воде жирных кислот (числа Рейхерта—Мейссля и Поленске)	83
Работа № 18. Определение содержания глицерина в жире	86
Раздел IV. Методы оценки степени окисленности	89
Работа № 19. Определение перекисного числа	90
Работа № 20. Определение суммарного содержания продуктов окисления, нерастворимых в петролейном эфире	92
Раздел V. Методы исследования сопутствующих веществ	94
Работа № 21. Выделение фосфатидов из масла	94
Работа № 22. Определение количества фосфорсодержащих веществ	98
Работа № 23. Определение содержания неомыляемых веществ	102
Работа № 24. Определение содержания восков и воскоподобных веществ	105
Работа № 25. Определение содержания госсипола	108

Раздел VI. Хроматографические методы исследования	109
Работа № 26. Разделение липидов на колонке с силикагелем	110
Работа № 27. Разделение липидов на составляющие компоненты и определение группового состава фосфатидов методом тонкослойной хроматографии	116
Работа № 28. Определение состава смеси жирных кислот методом газожидкостной хроматографии	123
Раздел VII. Абсорбционная спектроскопия	131
Работа № 29. Определение содержания первичных и вторичных продуктов окисления по УФ-спектрам	137
Работа № 30. Определение содержания каротиноидов и ксантофиллов по видимым спектрам	138
Работа № 31. Определение содержания хлорофиллов по видимым спектрам	140
Раздел VIII. Колориметрические методы	141
Работа № 32. Определение количества фосфора	143
Работа № 33. Определение содержания карбонильных соединений	148
Работа № 34. Определение цветности растительных масел	150
Приложения	156
Список рекомендуемой литературы	174

**НОРАИР СТЕПАНОВИЧ АРУТЮНЯН
ЕВГЕНИЯ АЛЕКСЕЕВНА АРИШЕВА**

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ ЖИРОВ

Редактор И. Н. Кобчикова
Художник М. В. Носов
Художественный редактор В. А. Чуракова
Технический редактор Г. Г. Хацкевич
Корректоры Н. П. Багма, М. Л. Лебедева

ИБ № 1002

Сдано в набор 26.02.79. Подписано в печать 26.07.79. Т-14416. Формат 84×108^{1/32}.
Бумага типографская № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать.
Объем 5,5 печ. л. Усл. п. л. 9,24. Уч.-изд. л. 8,95. Тираж 3600 экз.
Заказ 156. Цена 30 коп.

Издательство «Пищевая промышленность»,
113035, Москва, М-35, 1-й Кадашевский пер., 12.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.