

МІНІСТЕРСТВО АГРАРНОЇ ПОЛІТИКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВЕТЕРИНАРНОЇ МЕДИЦИНИ ТА БІОТЕХНОЛОГІЙ
імені С.З.ГЖИЦЬКОГО

**Кафедра технології м'яса, м'ясних та
олійно-жирових виробів**

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
з дисципліни
Хімія ліпідів та їх похідних для студентів
факультету харчових технологій
за спеціальністю 7.091.705
„Технологія жирів і жирозамінників”

Львів – 2009

УДК 577.115:665.1

ББК 28.072:35.782

Методичі рекомендації розробили:

Кравців Р.Й. – доктор біологічних наук, професор, академік УААН;

Ощипок І.М. – доктор технічних наук, професор;

Паска М.З. – кандидат ветеринарних наук, доцент;

Галух Б.І. – асистент.

Кравців Р.Й., Ощипок І.М., Паска М.З., Галух Б.І. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт із дисципліни „Хімія ліпідів та їх похідних” для студентів факультету харчових технологій за спеціальністю 7.091.705 „Технологія жирів і жирозамінників”. – Львів, 2009. – 68 с.

Рецензент: доктор біологічних наук, професор, директор НДІ біотехнологічних основ підвищення продуктивності тварин, професор кафедри органічної та неорганічної хімії **Калачнюк Григорій Іванович**

Рекомендовано до друку методичною комісією факультету харчових технологій, протокол № 8 від 10 вересня 2009

Навчально-методичне видання:

© Кравців Р.Й. 2009

© Ощипок І.М. 2009

© Паска М.З. 2009

© Галух Б.І. 2009

ВСТУП

Хімічні перетворення жирів мають суттєвий вплив на технологію їх переробки з отриманням модифікованих жирів, гліцерину, жирних кислот і мила.

В умовах сучасного олійно-жирового виробництва, яке виробляє широкий асортимент рослинних олій та жирів, особливо важливим чинником є ефективна організація контрольних операцій, що забезпечують стабільність складу і властивостей основних видів продукції і як результат – стабільність основних операцій в комплексних технологіях галузі.

Вирішення цього завдання можливе за рахунок застосування сучасних і традиційних методів та методик визначення основних показників, включених в стандарти, що діють на рослинні олії і жири, а також продукти їх переробки, які дозволяють забезпечити достатню вірогідність результатів аналізу.

Крім того, в умовах дії законів України "Про захист прав споживачів" і "Про сертифікацію продукції і послуг" велике значення надається проведенню експертизи вітчизняних та імпортованих олійно-жирових продуктів на предмет їх ідентифікації з метою підтвердження відповідності встановленим вимогам і попередження надходження на ринок країни фальсифікованих продуктів.

У зв'язку з цим необхідна підготовка інженерно-технічних працівників, здатних кваліфіковано виконувати свої обов'язки в сферах господарської діяльності різних підприємств, організацій і дослідних лабораторій, які спеціалізуються з виробництва та переробки олійно-жирових продуктів.

Метою методичної розробки по хімії ліпідів є закріплення студентами теоретичних знань, що отримуються ними при вивченні теоретичного матеріалу з курсу "Хімія ліпідів та їх похідних", включеного в цикл дисциплін за напрямом підготовки фахівців факультету харчових технологій, спеціальності 7.091705 "Технологія жирів і жирозамінників"

Методичні вказівки написані на основі діючої програми курсу "Хімія ліпідів та їх похідних".

При підготовці даного видання враховані сучасні вимоги до методів аналізу, досліджень і контролю, а також використані результати досліджень, які дозволяють на практиці вивчити склад і властивості основних компонентів олій та жирів, а також хімічні реакції жирних кислот, гліцерину і ацилгліцеринів, супутні основним технологічним процесам олійно-жирового виробництва.

ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПІД ЧАС ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Виконуючи лабораторні роботи з аналізу і досліджень в галузі хімії і технології жирів, важливим є оволодіння технікою їх виконання. Знання техніки виконання лабораторних робіт базується на теоретичних основах хімії, фізики, суміжних з ними науках і передбачає дотримання правил техніки безпеки.

При роботі в лабораторії хімії жирів студенти повинні знати і виконувати всі правила з техніки безпеки, дотримуватись чистоти, бути уважними і точно виконувати досліди.

Студенти отримують допуск до лабораторних робіт після проходження інструктажу і навчання з правил техніки безпеки, в тому числі і протипожежної безпеки, які проводить викладач.

Інструктаж передбачає демонстрацію безпечних навиків роботи з лабораторною технікою і обережності з небезпечними та іскрилькими речовинами, а також відзначаються основні засоби захисту, що є в лабораторії, і правила їх застосування.

Перед початком кожного дослідження студент повинен уважно вивчити техніку виконання роботи і проводити її строго відповідно до опису. Зміни в ході лабораторного експерименту можливі тільки після узгодження з викладачем. При виникненні будь-яких відхилень в ході експерименту необхідно припинити роботу і звернутися за допомогою до викладача.

При формуванні комплектів хімічних реагентів необхідно стежити за маркуванням і наявністю етикеток з назвою речовин на всіх склянках, банках і на будь-якому іншому посуді для зберігання цих речовин. Забороняється застосовувати для експерименту брудний посуд.

Працюючи з різними хімічними речовинами, не допускати, щоб вони потрапляли на шкіру, не торкатись руками лиця і очей, після закінчення експерименту необхідно ретельно вмити руки.

В основному слід працювати стоячи, сидячи дозволяється виконувати роботи, які не пов'язані з небезпекою займання, вибуху і розбрикування рідин. Категорично забороняється працювати в лабораторії одному.

Досліди, пов'язані з виділенням летких речовин, випаровуванням і кип'ятінням розчинів, що містять аміак, оцтову кислоту і ін., а також з

використанням розчинників (діетиловий і петролейний ефір, хлороформ, льодяна оцтова кислота), слід проводити тільки у витяжних шафах.

З метою ефективнішої дії вентиляції у витяжній шафі потрібно підняти дверці шафи на 1/3...1/4 її підйому. Після закінчення роботи дверці шафи необхідно щільно прикрити.

При відборі проб концентрованих або розбавлених кислот і гідроксидів, а також інших отруйних рідин слід користуватися спеціальними піпетками або гумовою грушею, що запобігають попаданню цих речовин в рот.

При перенесенні гарячих стаканів і колб, тиглів треба підкласти під дно азбестову підкладку і тримати їх далеко від себе. Тиглі слід притримувати щипцями.

Робота з легкозаймистими речовинами вимагає особливої уваги і не допускає наявності поряд включених електронагрівальних приладів, і тим більше вогню. Нагрівання таких речовин можливе тільки на водяній або піщаній бані в колбі, оснащений водяним холодильником.

При перегонці рідин потрібно стежити за установкою і станом холодильника, регулюючи подачу охолоджуючої води, і не залишати установку без спостереження навіть на короткий час.

Екстракцію органічними розчинниками необхідно проводити тільки у витяжній шафі при строгому контролі за температурою.

Відходи, що утворюються при лабораторних роботах: кислоти, води, кислоти, водні розчини, гідроксиди і тому подібне можна зливати в каналізацію тільки після їх нейтралізації.

Категорично забороняється виливати в каналізацію відходи гарячих органічних розчинників, їх треба зливати в призначені для цієї мети склянки з відповідними етикетками.

Лабораторне устаткування, а також нагрівальні прилади студенти можуть вмикати і вимикати тільки з дозволу викладача або лаборанта, а при роботі приладів не залишати їх без спостереження.

Після закінчення роботи в лабораторії потрібно ретельно промити використаний посуд, прибрати робоче місце, вимити руки з милом, закрити крани, що подають воду, вимкнути подачу електроенергії на прилади і освітлення.

При проведенні дослідів, що представляють небезпеку самозагорання і вибуху, необхідно виконувати наступні запобіжні засоби: одягати захисні

окуляри, сітчастий шолом або маску з органічного скла, захищати робоче місце товстостінними скляними екранами.

При роботі зі скляним хімічним посудом необхідно дотримуватися правил обережності щоб уникнути поранення осколками скла.

У разі займання горючих рідин або інших речовин слід швидко вимкнути електронагрівальні прилади, відставити посудини з вогнебезпечними рідинами в безпечне місце і прийняти заходи для гасіння пожежі.

Рідини, що горять, треба накрити азбестовим покривалом, а потім, якщо це необхідно, засипати піском. У інших випадках (за винятком займання лужних металів) потрібно користуватися вогнегасником. Про виникнення пожежі потрібно повідомити в пожежну охорону за телефоном 101.

При загорянні одягу гасити полум'я необхідно обгортанням азбестовим покривалом, войлоком, пальто і так далі. Вогнегасники в цьому випадку застосовувати не можна.

При спалахуванні електричних проводів слід звеструмити ліній, вимкнувши рубильник, і прийняти заходи з гасіння пожежі наявними засобами: піском, азбестовим покривалом, вогнегасником.

У разі спалаху у витяжній шафі негайно вимкнути вентиляційні пристрої і приступити до пожежогасіння наявними засобами.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СУПУТНИХ ЛІПІДІВ

У складі олій та жирів містяться не тільки ацилгліцерини, але і різноманітні супутні ліпіди. Кількість і склад їх в оліях непостійні і залежать від природи та якості початкової олійної сировини, а також умов отримання олій.

Властивості жирів і можливість їх використання для харчових або технічних цілей в основному визначаються складом ацилгліцеринів, проте суттєвий вплив також має і склад супутніх ліпідів. Одні з них підвищують харчову цінність жирів, а інші, будучи токсичними, роблять їх непридатними для харчування.

Для отримання повної уяви про природу жиру недостатньо знати тільки склад ацилгліцеринів, слід вивчити і склад супутніх ліпідів, до яких відносяться вільні жирні кислоти, фосфоліпіди, стероли, речовини, які обумовлюють забарвлення жирів, речовини, які беруть участь у формуванні смаку і запаху жирів, ліповітаміни, воски, гліколіпіди і ін. Вміст деяких з цих речовин регламентується стандартами, тому знання методів визначення цих важливих показників є необхідними.

ТЕМА: ДОСЛІДЖЕННЯ ФОСФОЛІПІДІВ У ОЛІЯХ

Лабораторна робота №1

МЕТОДИ ПРЕПАРАТИВНОГО ВИДІЛЕННЯ ФОСФОЛІПІДІВ З ОЛІЇ

Мета роботи: Визначити вміст фосфоліпідів методом пробної гідратації з утворенням осаду і подальшому відділенні фосфоліпідної емульсії від гідратованої олії методом центрифугування або відстоювання. Оволодіти методикою виділення нейтральних ліпідів з фосфоліпідного концентрату ацетоновим методом і методом діалізу.

Загальні положення. Речовини, що містять фосфор, становлять найбільш поширену та цінну групу речовин супутніх ацилгліцеринам. Фосфоровмісні речовини, що входять до складу олійного насіння, поділяють на сполуки ліпідного та неліпідного характеру. Фосфоліпіди є найбільш важливими представниками сполук ліпідного характеру, що входять до складу рослинних та тваринних тканин. У олійному насінні фосфоліпіди локалізовані переважно у нежировій частині у вільному та зв'язаному з білками та вуглеводнями стані. Окремі представники фосфоліпідів та їх суміш знаходять у жирах у невеликій кількості.

Наприклад, вміст фосфоліпидів у деяких оліях (%) становить:

| | |
|---------------|-------------|
| - соняшникова | 0,52 - 1,15 |
| - соєва | 1,07 - 3,9 |
| - бавовняна | 1,06 - 1,84 |
| - льняна | 0,9 - 1,8 |

Залежно від природи і якості шееїння, способів і режимів одержання олії ступінь вилучення фосфоліпидів може становити від 70 до 90 % від вмісту у ядрі олійного насіння.

Для практичних цілей фосфоліпиди поділяють на групи, залежно від складу спирту, який етерифіковано фосфорною кислотою: гліцерофосфоліпиди та сфінгозинфосфоліпиди.

В промисловості найбільш широко використовується метод виділення фосфоліпідів з нерафінованої олії, який полягає в обробці його певною кількістю води з подальшим відстоюванням або центрифугуванням для відокремлення фосфоліпідної емульсії. Отримана таким чином фосфоліпідна емульсія містить значну кількість вологи і нейтральних ліпідів (ацилгліцеринів).

З метою проведення пробної гідратації і вивчення їх складу отримані фосфоліпідні емульсії необхідно висушити, а потім видалити нейтральні ліпіди, тобто знежирити.

Таким чином, робота включає два етапи:

- виділення фосфоліпідів з олії у вигляді фосфоліпідної емульсії та її сушіння з отриманням фосфоліпідного концентрату;
- видалення нейтральних ліпідів з висушеного фосфоліпідного концентрату.

1.1 Виділення фосфоліпідів з олії.

Суть методу. Метод ґрунтується на обробці олії оптимальною кількістю води (гідратації) і подальшому відділенні фосфоліпідної емульсії, що утворилася, від гідратованої олії методом центрифугування або відстоюванням.

Прилади: ваги лабораторні 3-го класу точності, які забезпечують точність зважування до 0,001 г; лабораторна мішалка; центрифуга ($83...117 \text{ c}^{-1}$); баня водяна і вакуумна сушильна шафа.

Хімічний посуд: центрифужна пробірка місткістю 200...250 cm^3 , крапельна лунка і скляна бюкса місткістю 50...100 cm^3 .

Хід роботи: В центрифужну пробірку відважують на лабораторних

вагах 50...100г нерафінованої олії, поміщають у водяну баню, занурюють мішалку в пробірку так, щоб вона на 1см не доходила до дна і нагрівають до 55...60 °С при постійному перемішуванні.

До нагрітої олії з крапельної лунки поволі по краплях додають 2...4 % води від маси олії, нагрітої до цієї ж температури. Після закінчення додавання води продовжують перемішування протягом 5 хв, потім зменшують частоту обертання мішалки і ще перемішують 15 хв до утворення пластівців фосфоліпідної емульсії, що добре відділяються від олії та осідають. Потім отриману суміш переливають в центрифужну пробірку і при частоті обертання 85...90 с⁻¹ центрифугують протягом 5 хв.

Після центрифугування обережно зливають олію, а фосфоліпідну емульсію переносять в широку скляну бюксу і сушать під вакуумом при температурі 50...70 °С до постійної маси. Висушену пробу фосфоліпідного концентрату зберігають в темній склянці під вакуумом.

1.2 Видалення нейтральних ліпідів з фосфоліпідного концентрату

Для видалення нейтральних ліпідів з фосфоліпідного концентрату можна користуватися ацетоновим методом або методом діалізу.

1.2.1 Ацетоновий метод

Суть методу. Видалення нейтральних ліпідів ґрунтується на кристалізації в ацетоні фосфоліпідного концентрату. Кристалізації піддають розчин досліджуваної проби в петролейному ефірі, осад, що виділився, фільтрують при 5°С.

Прилади: лабораторні ваги 4-го класу точності; механічний зтрушувач; водяна баня; лабораторна вакуум-перегонна установка.

Реактиви: зневоднений петролейний ефір; ацетон.

Хімічний посуд: ділільна лунка місткістю 250 см³, колба з притертим корком місткістю 250 см³, мірний циліндр місткістю 50 см³.

Хід роботи. Пробу фосфоліпідного концентрату масою близько 1г, зважену на лабораторних вагах, розчиняють в 30...50 см³ зневодненого петролейного ефіру і фільтрують через паперовий фільтр, який промивають 2 рази петролейним ефіром, беручи кожен раз по 5 см³.

Ефірний розчин переносять в ділільну лунку, з якої поволі спускають в конічну колбу, де знаходиться 60...80 см³ ацетону. Колбу, закрити корком, енергійно струшують на механічному зтрушувачі або інтенсивно перемішують протягом 1год, потім поміщають в холодильник і витримують при температурі 5 °С протягом 72 год. Для виділення фосфоліпідів необхідні

низькі температури, оскільки частина їх, особливо фосфатидні кислоти, можуть розчинятися в ацетоні. Осад, який випав у вигляді світлих пластивців, фільтрують при 5 °С, промивають холодним ацетоном до повного знежирення, про що судять за відсутністю жирної плями на фільтрувальному папері. Пробу концентрують, відганяючи розчинник на водяній бані під вакуумом, і використовують для подальшого дослідження.

1.2.2 Метод діалізу

Загальні положення. Діалізом називають метод фракціонування суміші речовин, який ґрунтується на вибірковій дифузії деяких речовин суміші через мембрану з концентрованого розчину в розчин нижчої концентрації. Мембрани пропускають через свої пори молекули менших розмірів і затримують більші. Рушійною силою процесу є нерівність концентрацій з обох сторін мембрани. Основними вимогами до діалізаторів, є велика питома поверхня мембрани і безперервна заміна міцели чистим розчинником з метою скорочення часу діалізу.

В якості діалізаційних мембран використовують гумові соски, заздалегідь знежирені в апараті Сокслета послідовно дістиловим і петролейним ефіром протягом 72 год, або целофан різної щільності.

Суть методу. Видалення нейтральних ліпідів і виділення фосфоліпідів з рослинних олій ґрунтується на здатності молекул фосфоліпідів утворювати в неполярних розчинниках асоціати і міцели різних порядків. Розміри асоціатів і міцел залежать від природи фосфоліпідів, використовуваного розчинника та інших факторів. Із збільшенням полярності ліпідів зростає ступінь їх асоціації і міцелоутворення в неполярних розчинниках.

Міцелами є крупні агломерати, які не проходять через мембрану, в той час, як ацилгліцерин і інші супутні їм ліпіди переходять в діалізіат.

Розміри асоціатів і міцел істотно залежать від природи та кількості використовуваного розчинника. Для виділення фосфоліпідів кращим є петролейний ефір з температурою кипіння 60...65 °С.

Діаліз проводять в безперервному потоці на лабораторному обладнанні (рис. 1).

Прилади: лабораторне обладнання для діалізу; лабораторні ваги 3...4-го класу точності; термостат.

Реактиви: гексан.

Хімічний посуд: скляний бюкс місткістю 50...100 см³, мірний циліндр

місткістю 20см^3 .

Хід роботи. Висушену пробу фосфоліпідного концентрату в кількості $0,3...0,5$ г розчиняють в $1...3$ см^3 гексану. Потім $3...4$ см^3 приготованого розчину фосфоліпідного концентрату в гексані поміщають в діалізаційний мішок 6, який закріплюють на втулці 4. Через втулку в мішок вводять мішалку 5 і поміщають в діалізатор 2, зановнений гексаном в такій кількості, щоб мішок був занурений в розчинник на $\frac{2}{3}$ своєї висоти. У сорочку діалізатора подають воду температурою $30...35$ °С, включають мішалку з частотою

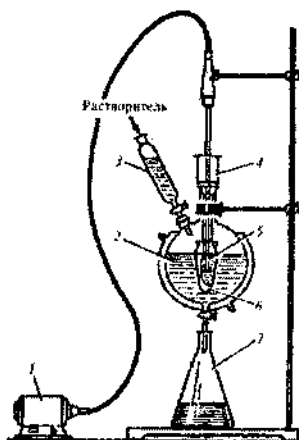


Рис. 1. Лабораторне обладнання для діалізу:

- 1 - електродвигун; 2 - діалізатор; 3 - лунка; 4 - втулка; 5 - мішалка; 6 - діалізаційний мішок; 7 - приймальна ємкість

обертання $0,33$ с^{-1} . Через 3 год після початку діалізу в діалізатор починають подавати з лунки 3 свіжий розчинник із швидкістю $1...2$ $\text{см}^3/\text{хв}$, відводячи таку ж кількість діалізату в приймальну колбу 7.

Лабораторна робота №2

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ФОСФОЛІПІДІВ У ОЛІЯХ ЕКСПРЕС-МЕТОДОМ

Мета роботи: Визначити масову частку фосфоліпідів в оліях експрес-методом, який базується на вимірюванні міжфазного натягу на сталагмометрі шляхом визначення об'єму крапель води, що витискаються на межі

досліджуваних зразків олії при постійній концентрації вільних жирних кислот і температурі. Знаючи залежність міжфазного натягу від концентрації гідрофільних фосфоліпідів, знаходять вміст гідрофільних фосфоліпідів у досліджуваній олії.

Загальні поняття. Як фізична характеристика для визначення масової частки гідрофільних фосфоліпідів вибрана величина міжфазного поверхневого натягу досліджуваного зразка на межі розділу фаз «олія – дистильована вода».

Міжфазний натяг є термодинамічною характеристикою поверхні розділу фаз і визначається як робота зворотного ізотермічного утворення одиниці площі поверхні розділу фаз. Міжфазний натяг рідини на межі з іншими фазами розглядають також як силу, що діє на одиницю довжини контуру поверхні і прагнучу скоротити поверхню до мінімуму при даному співвідношенні об'ємів фаз.

Міжфазний натяг рідини тотожний її питомій вільній поверхневій енергії. Тенденція системи до зменшення вільної енергії приводить до того, що за відсутності зовнішніх силових дій рідина набуває форми кулі.

Із зростанням температури і тиску міжфазний натяг зменшується. Міжфазний натяг можна визначити розрахунковим шляхом і експериментально (наприклад, методами зважування крапель і капілярного підняття).

При розчиненні досліджуваних зразків олії з різним вмістом гідратованих фосфоліпідів, в ретельно відрафінованих оліях або вуглеводневих розчинниках у співвідношенні (1 : 5)...(1 : 9) при постійному вмісті вільних жирних кислот в олії і постійній температурі залежність міжфазного натягу від концентрації гідрофільних речовин виражається лінійними рівняннями:

$$\sigma_1 = \sigma_0 - K \cdot C, \quad (1)$$

де: σ_1 – міжфазний натяг суміші олії з невідомим вмістом фосфоліпідів при постійній концентрації вільних жирних кислот; σ_0 – міжфазний натяг чистого розчинника при постійній концентрації вільних жирних кислот (відрізок, що відсікається похилою прямою на осі ординат); K – $\text{ctg } \alpha$ (де α – кут між віссю ординат і похилою прямою); C – концентрація фосфоліпідів в досліджуваному зразку, %.

Принцип експрес-методу. Визначення базується на вимірюванні міжфазного натягу на сталагмометрі шляхом визначення об'єму крапель води, що витискаються на межі досліджуваних зразків олії при постійній концентрації вільних жирних кислот і температурі.

Прилади: сталагмометр – прилад для вимірювання міжфазного натягу, і термостат.

Хід роботи: Для визначення міжфазного натягу використовують установку, показану на рис. 2

Прилад складається з скляної термостатної лунки 1, яка з'єднана з крапельницею 2 для підтримки постійної концентрації супутніх речовин, мікрометра 3, що приводиться в рух за допомогою двигуна (швидкість обертання $0,03...1,0 \text{ с}^{-1}$, забезпечує формування крапель води в межах $5...12$ хв), змінних дисків 4 для регулювання швидкості формування крапель (одна поділка мікрометра від 5 до 20 с), шприца 5 об'ємом 1 см^3 і капіляра 6, виготовленого із скла або металу з покриттям торцевої поверхні такими металами, як нікель, срібло, кадмій або титан. Для створення жорсткості між валом двигуна і змінними дисками закріплюється пружина 7, а для виключення можливості самовільного переміщення поршня шприца до верхнього кінця його також прикріплена пружина 8.

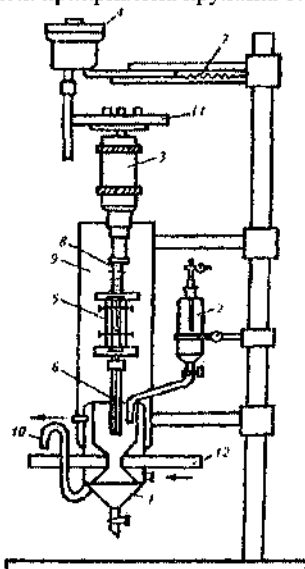


Рис. 2. Модернізований сталагмометр:

1 - термостатна лунка; 2 - крапельниця; 3 - мікрометр; 4 - вал двигуна; 5 - шприц; 6 - капіляр; 7,8 - пружини жорсткості; 9 - корпус сталагмометра; 10 - переливна трубка; 11 - змінні диски; 12 - фотодіодний лічильник валу.

Визначенню передуює підготовка модельного зразка, яка здійснюється таким чином: до 5 см³ досліджуваної олії доливають 45 см³ дезодорованої олії і нагрівають до температури 60 °С.

Приготовлений модельний зразок заливають в скляну термостатну лунку, прикріплюють шприц і капіляр і, жорстко закріпивши змінний диск, починають обертання мікрометра.

Спостерігаючи формування крапель води в шарі модельного зразка, замірюють міжфазний натяг чистого розчинника, виражений в поділках мікрометра (N_{cp}) у момент відриву краплі.

Використовуючи калібрувальну залежність міжфазного натягу (визначеного при 60°C) від концентрації гідрофільних фосфоліпідів, знаходять вміст гідрофільних фосфоліпідів в досліджуваній олії (рис. 3)



Рис. 3. Калібрувальна залежність

Лабораторна робота № 3 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ФОСФОРОВМІСНИХ РЕЧОВИН В ОЛІЯХ

Мета роботи: Вивчення і оволодіння методикою оперативного контролю масової частки фосфоліпідів в оліях за допомогою вагового (арбітражного), об'ємного чи прискореного методів.

Загальні положення. Фосфоліпіди можуть знаходитися як у вільному, так і в зв'язаному з вуглеводами і білками станах. Кількість фосфоліпідів в рослинних оліях коливається в широких межах залежно від вмісту їх у насінні, а також від способів і технологічних режимів одержання олії та ступеня її очищення.

Вміст фосфоліпідів в оліях регламентується стандартами.

Кількість фосфоліпідів в оліях визначають шляхом умовного перерахунку знайденої кількості фосфору на індивідуальний фосфоліпід, найчастіше на стеароолеолецитин, і виражають у відсотках стеароолеолецитину або просто у відсотках. В деяких випадках вміст фосфоліпідів виражають у відсотках P_2O_5 .

Для визначення фосфору в даний час застосовують хімічні і колориметричні методи. Суть методів полягає в тому, що досліджувану пробу спалюють: у методі мокрого спалювання як окиснювач використовують суміш концентрованих азотної і сірчаної кислот, а в методі сухого спалювання - порошкоподібний оксид магнію (MgO). При цьому утворюються вуглекислота і вода, а фосфор утворює фосфорні кислоти або їх солі.

Отриману в результаті спалювання фосфорну кислоту осаджують у присутності азотнокислого амонію NH_4NO_3 і азотної кислоти HNO_3 надлишком молібденовокислого амонію $(NH_4)_2MoO_4$ у вигляді жовтого осаду фосфорномолібденовокислого амонію $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$.

Для оперативного контролю масової частки фосфоліпідів в оліях розроблені прискорені методи. Суть одного з них полягає в екстракції фосфоліпідів оцтовою кислотою з подальшим кількісним визначенням колориметруванням.

1.1 Ваговий метод (арбітражний)

Принцип методу. Визначення базується на висушуванні і зважуванні осаду фосфорномолібденовокислого амонію.

Приготування розчину молібденовокислого амонію. 50г сірчаноокислого амонію розчиняють в 450 см^3 концентрованої азотної кислоти; окремо розчиняють 150 г молібденовокислого амонію в 400 см^3 гарячої води, охолоджують і вливають цей розчин при перемішуванні в розчин сірчаноокислого амонію в концентрованій азотній кислоті. Додають

води до 1 дм³ і витримують в темноті протягом 48 год. Потім розчин фільтрують і зберігають в склянці з темного скла.

Прилади: ваги лабораторні 3-го класу точності (забезпечують точність зважування до 0,001г); вакуум-насос; електроплитка; муфель; сушильна шафа з терморегулятором.

Реактиви: оксид магнію; кислота азотна; кислота сірчана; 2%-ний розчин азотнокислого амонію; ацетон; 96%-ний етанол; ефір діетиловий; розчин молібденовокислого амонію.

Хімічний посуд: фарфоровий тигель № 3; хімічний стакан місткістю 200 см³; тигель з пористою пластинкою № 4.

Хід роботи. На вагах відважують у фарфоровий тигель 2,0...2,5 г досліджуваної олії, додають точно 2,5 г оксиду магнію (MgO) і нагрівають до повного обвуглювання на електроплитці. Потім вміст тигля прожарюють в муфелі при 800...850°C протягом 1 год.

Після охолодження тигля, осад кількісно переносять в хімічний стакан місткістю 200 см³, доливають обережно по стінках 10 см³ дистильованої води. Осад, що залишився в тиглі, змочують декількома краплями дистильованої води, доливають туди ж 15 см³ суміші азотної і сірчаної кислот, отриманої змішуванням 1 дм³ азотної кислоти з 30 см³ концентрованої сірчаної кислоти, перемішуючи паличкою. Розчиняють осад при слабкому нагріванні і зливають в стакан. Тигель змивають двічі сумішшю кислот в кількості 10 см³ при слабкому нагріванні, збираючи промивну рідину в той самий стакан. Стакан з розчином нагрівають до кипіння на електроплиті, потім знімають з плити і доливають 50 см³ розчину молібденовокислого амонію (NH₄)₂MoO₄, перемішують, обертаючи стакан, і залишають рідину на 1...2 год для формування жовтого осаду солі (NH₄)₃PO₄•12MoO₃• 2HNO₃•H₂O. Потім вміст стакана декантирують через тигель з пористою пластинкою №4, промиваючи і змиваючи осад із стакана невеликими порціями 2 %-ного розчину азотнокислого амонію.

Осад на фільтрі промивають 2 рази ацетоном по 10...15 см³ або послідовно 2 рази спиртом по 10... 15 см³ і 2 рази діетиловим ефіром в тій самій кількості. Після цього залишок рідини відсмоктують за допомогою вакуум-насоса, тигель зовні ретельно витирають і потім висушують в сушильній шафі при 100...105 °С до постійної маси. Перше зважування проводять через 1 год, подальші – через 15 хв.

Рекомендується висушування проводити під вакуумом.

За постійну приймають масу, яка після 15-хвилинного сушіння відрізняється від попередньої не більше ніж на 0,001 г.

Масову частку P_2O_5 (X_1), % розраховують за формулою:

$$X_1 = \frac{a \cdot 0,03515 \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

Масову частку фосфоліпідів (X_2), % в умовному перерахунку на стеароолеолецитин розраховують за формулою:

$$X_2 = \frac{a \cdot 36,5235}{m}, \quad (3)$$

де: a – маса висушеного осаду, г; m – маса досліджуваної олії, г; 0,03515 – коефіцієнт перерахунку маси солі $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$ на P_2O_5 ; 36,5235 – коефіцієнт перерахунку маси солі $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$ на стеароолеолецитин.

Допустимі розходження між двома паралельними визначеннями не повинні перевищувати 0,05% при масовій частці фосфоліпідів в олії менше 1% і 0,1% – при масовій частці фосфоліпідів понад 1 %.

Об'ємний метод

Принцип методу. Метод ґрунтується на розчиненні фосфоромолібденового амонію в певній кількості лугу, надлишок якого відтитрують соляною кислотою.

Реактиви: оксид магнію; азотна кислота; сірчана кислота; розчин молібденовокислого амонію; азотистий калій, 1 %-ний водний розчин; індикаторний папір конго; розчин гідроксиду натрію або калію концентрацією 0,001 моль/дм³; фенолфталеїн, 1%-ний спиртовий розчин; соляна кислота, водний розчин концентрацією 0,001 моль/дм³.

Хімічний посуд: фарфоровий тигель №3, хімічний стакан місткістю 200 см³, бюретка місткістю 25 см³.

Хід роботи. На лабораторних вагах зважують у фарфоровий тигель 4...5 г досліджуваної олії, додають 4...5 г оксиду магнію і нагрівають до повного обвуглення на електроплитці, потім вміст тигля прожарюють в муфелі при 800...850°C протягом 1 год.

Розчинення і перенесення в стакан зольного залишку проводять як і у ваговому методі. Вміст стакана нагрівають до кипіння, охолоджують до 45 °C, доливають 60...70 см³ розчину молібденовокислого амонію $(NH_4)_2MoO_4$ і, перемішавши вміст обертанням стакана, залишають рідину на 1...2 год для

формування осаду.

Після осадження осаду, декантують прозору рідину через беззольний фільтр (якщо осад проходить через нього, то застосовують подвійний фільтр), промивають осад в стакані і на фільтрі двічі водним розчином азотної кислоти при співвідношенні 1 : 100, беручи по 5 см³, потім розчином азотнокислого калію (KNO₃), до тих пір, поки індикаторний папір конго, змочений фільтратом, не перестане змінювати забарвлення.

Промитий осад разом з фільтром переносять в стакан, в якому проводилося осадження, доливають до осаду 50 см³ дистильованої води, що не містить вуглекислого газу, і з бюретки 25 см³ 0,001 моль/дм³ розчину гідроксиду натрію або калію. Вміст стакану добре перемішують скляною паличкою до повного розчинення жовтого осаду.

1.2 Визначення масової частки фосфоліпідів в оліях прискореним методом

Принцип методу. Визначення базується на процесі екстракції фосфоліпідів з рослинних олій льодяною оцтовою кислотою і подальшому кількісному визначенні за допомогою колориметрування.

Масу наважки досліджуваної олії в грамах визначають залежно від її вигляду:

- нерафінована 1,0
- гідратована 2,0
- рафінована 2,5

Прилади: ваги лабораторні 2-го і 4-го класів точності; електроплитка побутова; водяна баня; центрифуга лабораторна; фотоелектроколориметр ФЕК-56М, ФЕК-60; спектроколориметр СФ-26М або аналогічні прилади, що забезпечують проведення вимірювання в інтервалі від 600 до 800 нм.

Реактиви: кислота оцтова; амоній молібденовокислий; олово двохлористе; кислота сірчана густиною 1,830...1,835 г/см³; кислота соляна концентрована; етанол; хлороформ.

Хімічний посуд: колби з шліфом місткістю 150 см³; пробірки з шліфом місткістю 10 см³; стаканчики з шліфом місткістю 5 см³; піпетки місткістю 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 і 20,0 см³.

Хід роботи. Для приготування хромогенного реагенту готують розчини 1, 2 і 3.

Розчин 1. Наважку молібденовокислого амонію 1,6 г розчиняють в 12

см³ гарячої дистильованої води.

Розчин 2. Зважують 0,1 г хлориду олова, додають 8,0 см³ розчину 1, від 3 до 5 крапель концентрованої соляної кислоти і струшують протягом 30 хвилин.

Розчин 3. 20 см³ концентрованої сірчаної кислоти обережно додають до тих, що залишилися 4 см³ розчину 1 і змішують з розчином 2. Далі до 2,5 см³ розчину 3 додають 4,5 см³ етанолу і 2,0 см³ дистильованої води. Отриманий реагент може бути використаний протягом 3 міс. Зберігати слід в темному прохолодному місці.

Перед проведенням аналізу пробу досліджуваної олії добре перемішують, нагрівають до 70...75 °С і фільтрують при цій же температурі.

Наважку олії поміщають в стаканчик з шліфом, додають 1 см³ оцтової кислоти і енергійно струшують протягом 1 хв. Вміст переносять в центрифужну пробірку і центрифугують протягом 1 хвилини при швидкості обертання 41,6 с⁻¹.

Підготовку до колориметричного визначення проводять таким чином. 0,1 см³ екстракту оцтової кислоти поміщають в пробірку з шліфом і корком. Пробірку приєднують до вакууму і поміщають у водяну баню з температурою 30 °С на 1...2 хв. Потім додають 0,4 см³ хлороформу і 0,7 см³ реагенту. Пробірку закривають корком і поміщають в киплячу водяну баню на 1 хв, потім охолоджують при кімнатній температурі, додають 5 см³ хлороформу і нижній шар (шар хлороформу) відбирають для спектрометричного аналізу.

Вимірюють оптичну густину аналізованих розчинів щодо чистого хлороформу при довжині хвилі 750 нм. Товщину кювети підбирають так, щоб значення оптичної щільності знаходилося в інтервалі від 0,1 до 0,8.

Масову частку фосфоліпідів X , % визначають за формулою:

$$X = v \cdot c \cdot 100 \cdot 25,44 / a \cdot d, \quad (4)$$

де: a – об'єм екстракту оцтової кислоти, см³; c – об'єм оцтової кислоти, см³; d – маса наважки олії, мкг; v – масова частка фосфору, визначеного за градувальним графіком, мкг/г; 25,44 – коефіцієнт перерахунку фосфору на стеароолеолецитин.

Розбіжність між паралельними визначеннями не повинна перевищувати 10%.

Для побудови калібрувального графіка використовують олії з відомою масовою часткою фосфоліпідів, визначених фотометричним методом.

Використовують не менше 5 зразків з масовою часткою фосфоліпідів від 0,1 до 1,5% – для соняшникової і від 0,1 до 3,5 % – для соєвої олії. Будують калібрувальний графік в координатах: вісь ординат – оптична густина, вісь абсцис – масова частка фосфору, мкг/г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОСКІВ І ВОСКОПОДІБНИХ РЕЧОВИН

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВОСКІВ І ВОСКОПОДІБНИХ РЕЧОВИН

Мета роботи: Визначити масову частку восків і воскоподібних речовин, використовуючи метод кристалізації із гексанового розчину.

Загальні положення. Воски – це суміші складних ефірів насичених вищих аліфатичних спиртів і вищих жирних кислот. В основному це тверді пружні пластичні речовини з високою температурою плавлення, важкорозчинні в багатьох розчинниках. Розчинення їх відбувається при підвищенні температури вище 35 °С. При високих температурах отримання олії воски переходять в олію, а при зниженні температури кристалізуються і, завдяки близькій з триацилгліцерином густині, довгий час знаходяться в завислому стані, знижуючи прозорість олії. Це погіршує товарний вигляд готової продукції.

Воски не розчиняються у воді, а через їх досить товсті шари не проникає навіть пара. Завдяки цьому воски локалізуються на поверхні окремих часток рослин і цим захищають їх від втрати вологи та механічних пошкоджень. Ці властивості восків використовують у різних галузях промисловості.

За походженням воски поділяють на тваринні, рослинні та викопні.

Тваринні воски: бджолиний, який виділяють воскові залози бджіл, вовняний, що нагромаджується у відносно великій кількості у вовні овець, спермацетова олія та спермацет, які видобувають з жиру, що міститься у порожнинах черепної коробки та у туші кашалота.

Рослинні воски: карпатський віск, який видобувають з листя бразильської пальми *Copaifera caribaea*, канделільський та ін.

Воски, що видобувають з корисних копалин: монтанний віск, який видобувають з бурого вугілля. Склад монтанного, гірського воску досить складний. Основними є три компоненти: власне віск, монтанова (гірська смола) та монтанові асфальтоподібні речовини.

Метод кристалізації із спиртового розчину

Принцип методу. Визначення базується на здатності восків і воскоподібних речовин кристалізуватися з олії при відносно низьких плюсових температурах (0...5 °С). З метою підвищення ступеня чистоти виділених восків і воскоподібних речовин передбачається попереднє видалення нейтральних ліпідів з воскового осаду петролейним ефіром, подальше розчинення осаду в етиловому спирті і кристалізація восків та воскоподібних речовин із спиртового розчину.

Прилади: ваги лабораторні 3-го і 4-го класу, які забезпечують точність зважування до 0,001 г; холодильник-термостат; сушильна шафа з терморегулятором.

Реактиви: етанол; петролейний ефір.

Хід роботи: хімічний стакан місткістю 250 см³, тигель з пористою пластинкою № 1 або 2, колба місткістю 250 см³.

Техніка виконання. У хімічний стакан місткістю 250 см³ відважують на вагах 4-го класу точності 200 г олії і витримують її в холодильнику при 0 °С протягом 16 год.

Осад, що утворився, фільтрують при цій же температурі через складчастий паперовий фільтр і разом з ним переносять в паперовий патрон, який поміщають в екстрактор 6 лабораторне обладнання для виділення восків і воскоподібних речовин (рис. 4). До екстрактора приєднують холодильник 5. У сорочку 4 екстрактора 6 і в холодильник 5 подають воду температурою 1...3 °С, потім приєднують приймальну колбу 1. У екстрактор 6 наливають необхідну кількість петролейного ефіру і екстрагують до знежирення осаду.

Кінець екстракції встановлюють за відсутністю олії в розчиннику. Для цього краплю розчинника наносять на предметне скло. Якщо після випаровування на склі не залишається слідів олії, екстракція вважається закінченою.

Після закінчення екстрагування, відкривши кран 2, з екстрактора 6 зливають розчинник, що залишився, в приймальну колбу 1 і від'єднують її від апарату.

Для остаточного видалення залишку розчинника в сорочку 4 екстрактора 6 замість холодної води подають гарячу. Потім приєднують до екстрактора нову приймальну колбу і заповнюють його етанолом. Подачу гарячої води в сорочку екстрактора під час заповнення його спиртом тимчасово припиняють. При температурі кипіння спирту відбувається розчинення восків і воскоподібних речовин, їх розчин через сифон 3 виво-

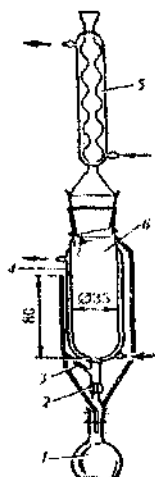


Рис. 4. Лабораторне обладнання для визначення вмісту восків і воскоподібних речовин

дять з екстрактора і збирають в колбу. Після повного виділення воску, яке перевіряють нанесенням краплі спирту на предметне скло (після охолодження крапля спирту повинна бути прозорою), відкривають кран 2 і весь спирт з екстрактора 6 зливають в приймальну колбу.

Для кристалізації восків і воскоподібних речовин із спиртового розчину приймальну колбу поміщають на 16 год в холодильник при 0 °С.

Осад, що утворився, фільтрують через зважений тигель з пористою пластинкою і вкладеним в нього паперовим фільтром. Осад три рази промивають чистим етанолом, охолодженим до 0 °С, і висушують до постійної маси при температурі 75 °С.

Вміст восків і воскоподібних речовин X , % обчислюють за формулою:

$$X = \frac{a \cdot 100}{m}, \quad (5)$$

де: a – маса осаду восків і воскоподібних речовин, виділених із спиртової міцели, г; m – маса наважки досліджуваної олії, г.

Метод кристалізації з гексанового розчину

Принцип методу. Особливістю методу є розчинення восків і воскоподібних речовин в гексані і їх кристалізація з гексанового розчину.

Прилади: ваги лабораторні 2-го і 4-го класу точності; центрифуга лабораторна; апарат Сокслета; холодильник.

Реактиви: гексан.

Хімічний посуд: конічна колба місткістю 250 см³, циліндр вимірювальний місткістю 200 см³.

Хід роботи. На лабораторних вагах в колбу місткістю 250 см³ відважують 50 г досліджуваної олії і поміщають в холодильник, де витримують при температурі 0 °С протягом 16 год. Осад фільтрують при тій самій температурі через складчастий паперовий фільтр. Для звільнення від нежирових домішок фільтр з осадом поміщають в паперовий патрон і екстрагують гексаном в апараті Сокслета до повного знежирення. Об'єм отриманої міцели доводять гексаном до 150 см³ і виморожують в холодильнику при 0 °С протягом 16 год. Випавший осад відокремлюють центрифугуванням протягом 20 хв при 0 °С і частоті обертання 83,3 с⁻¹. Потім осад тричі промивають холодним гексаном, відокремлюючи кожного разу розчинник центрифугуванням за тих самих умов.

Осад в центрифужній пробірці висушують при 75 °С під вакуумом до постійної маси.

Масову частку восків і воскоподібних речовин розраховують в % за формулою:

$$X = \frac{a \cdot 100}{m}, \quad (6)$$

де: a – маса осаду, виділеного з гексанової міцели, г; m – маса наважки досліджуваної олії, г.

Лабораторна робота № 5

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВОСКІВ І ВОСКОПОДІБНИХ РЕЧОВИН ПРИСКОРЕНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи: Оволодіти методикою визначення масової частки восків і воскоподібних речовин в олії прискореним методом з використанням модифікованого апарату Сокслета.

Принцип методу. Визначення засноване на використанні селективних розчинників або їх сумішей. За допомогою розчинників виділяють воскову фракцію, з якої потім гарячим етиловим спиртом екстрагують воски і воскоподібні речовини.

Розчинність восків і воскоподібних речовин в різних розчинниках показана в табл.1.

Прилади: ваги лабораторні 4-го класу точності; модифікований апарат Сокслета; електрична плитка; ЛАТР; сушильна шафа з терморегулятором; холодильник-термостат; водяний холодильник; центрифуга.

Реактиви: етиловий спирт; гексан; етилформіат.

Хімічний посуд: хімічний стакан місткістю 250 см³, колба з притертим корком місткістю 250 см³, мірний циліндр місткістю 100 см³, хімічна лунка, центрифужна пробірка.

Таблиця 1

Розчинність воску і воскоподібних речовин в органічних розчинниках

| Розчинник | Температура кипіння розчинника, °С | Розчинність восків і воскоподібних речовин, %, при температурі: | |
|------------------|------------------------------------|---|------|
| | | кипіння розчинника | 0°С |
| Діетиловий ефір | 34,5 | 69,7 | 1,4 |
| Петролейний ефір | 42 | 82,7 | 0,72 |
| Гексан | 68,7 | 92,9 | 0,05 |
| Хлороформ | 61,0 | 98,1 | 97,3 |
| Бензол | 78,5...80,5 | 99,6 | 98,0 |
| Ксилол | 136...145 | 99,8 (100 °С) | 99,1 |
| Етиловий спирт | 78,0 | 99,3 | 0,05 |
| Етилацетат | 77,1 | 93,5 | 0,02 |
| Етилформіат | 54,3 | 90,5 | 0,01 |

Аналіз таблиці 1 показує, що розчинність восків і воскоподібних речовин при температурі кипіння розчинника достатньо висока практично у всіх розчинниках. При температурі 0°С дуже низький ступінь розчинення восків і воскоподібних речовин характерний для етилацетату, етилформіату, гексану і етилового спирту. Ці властивості можна ефективно використовувати для фракціонування окремих супутніх до ацилгліцеринів ліпідів, зокрема восків і воскоподібних речовин.

Для визначення восків і воскоподібних речовин в рослинних оліях найдоцільніше застосовувати такі розчинники, як етилацетат, етилформіат,

гексан і етиловий спирт, при температурах, що не перевищують 0°C . Проте, враховуючи той факт, що етиловий спирт погано розчиняє ацилгліцерини, а розчинність восків і воскоподібних речовин у ньому при кипінні висока, його доцільно використовувати на етапі перекристалізації.

Хід роботи: Наважку олії масою 30 г розчиняють у співвідношенні 1 : 3 в суміші розчинників гексан – етилформиат (3:1), витримують 2 год при температурі $-3...-5^{\circ}\text{C}$. Виморожений осад фільтрують через паперовий фільтр повільної фільтрації для тонкодисперсних осадів, потім осад поміщають в сухий патрон, заздалегідь промитий гарячим етиловим спиртом. Патрон поміщають в модифікований апарат Сокслета з ізольованими стінками і підігрівальним пристроєм (лабораторне обладнання для визначення восків і воскоподібних речовин представлено на рис. 5), заливають в апарат холодну (близько 5°C) суміш розчинників: гексану і етилформиату у співвідношенні 3 : 1 і витримують протягом 15 хв для знежирення осаду. Процедуру повторюють 2...3 рази, перевіряючи наявність олії шляхом нанесення останніх крапельок розчинника на фільтрувальний папір. Потім апарат заповнюють етиловим спиртом, доводять його до кипіння за допомогою підігрівального пристрою, підключають водяний холодильник для конденсації парів етилового спирту, а також зважену колбу.

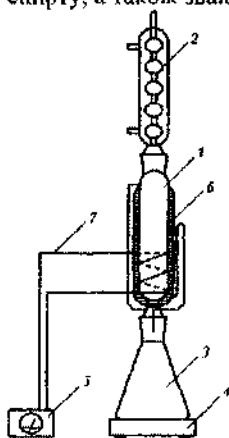


Рис. 5. Лабораторне обладнання для визначення восків і воскоподібних речовин в оліях:

- 1 - модифікований апарат Сокслета; 2 - холодильник; 3 - колба; 4 - електрична плітка;
5 - ЛАТР; 6 - ізоляція; 7 - підігрівальний елемент

При переливанні гарячого етилового спирту з апарату в колбу нагрівання стінок апарату приймають до заповнення його розчинником.

Екстракцію проводять до повної витяжки восків і воскоподібних речовин. Етиловий спирт з колби відганяють, доводять її вміст до постійної маси в сушильній шафі при 70 °С.

Вміст восків і воскоподібних речовин в олії B %, розраховують за формулою:

$$B = \frac{M_{\text{вк}} - M_{\text{к}}}{M_{\text{н}}} \cdot 100, \quad (7)$$

де: $M_{\text{вк}}$ – маса колби з восками і воскоподібними речовинами, г; $M_{\text{к}}$ – маса порожньої колби, г; $M_{\text{н}}$ – маса наважки досліджуваної олії, г.

У зв'язку з високою селективністю витяжки восків і воскоподібних речовин з олій сумішшю розчинників гексан – етилформіат у співвідношенні 3:1, для відділення і знежирення воскового осаду використовують лабораторну центрифугу, потім кількісно переносять вміст центрифужної пробірки у зважену колбу з шліфом, випаровують розчинник і доводять вміст колби до постійної маси в сушильній шафі.

Лабораторна робота № 6

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ НЕОМИЛЕНИХ ЛІПІДІВ

Мета роботи: оволодіти технікою визначення масової частки неомилених ліпідів, а також навчитись відділяти їх (неомилені ліпіди) петролейним або діетиловим ефіром після омилення жиру спиртовими розчинами гідроксиду калію.

Загальні положення. До неомилених ліпідів відноситься група речовин, які відділяються петролейним або діетиловим ефіром після омилення жиру спиртовими розчинами гідроксиду калію. Вони не випаровуються під час сушіння і не розчиняються у воді.

До таких сполук належать стерини, вуглеводні, деякі пігменти (хлорофіл, госсипол і ін.), токофероли, вищі одноатомні спирти і воскові ефіри, а також інші специфічні речовини, що зумовлюють характерний смак, запах і колір жиру.

Вміст неомилених ліпідів коливається від десятих доль відсотка до декількох відсотків.

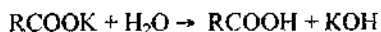
Принцип методу. Визначення базується на омиленні жиру і подальшому виділенні з омиленої маси, або з водноспиртового розчину мила петролейним, або діетиловим ефіром неомилених ліпідів.

При аналізі рослинних олій і тваринних жирів з невеликим вмістом неомилених ліпідів використовують петролейний ефір, а для олій з великим вмістом неомилених ліпідів і для жирів морських тварин та риб – діетиловий, оскільки частина неомилених ліпідів, що містяться в них, погано розчиняється в петролейному ефірі.

При використанні петролейного ефіру можливі два варіанти – перший для оперативного контролю (екстрагування неомилених ліпідів здійснюють 3 рази), другий – для дослідної роботи, оскільки дає вірогідніші результати за рахунок шестикратної екстракції.

Досить важливим у методі визначення неомилених ліпідів є те, що екстракцію їх проводять з водно-спиртового розчину мила. При достатній кількості спирту гідроліз мила не спостерігається або відбувається лише в незначному ступені, а утворення емульсії, і піни пригнічується.

Якщо мило піддаватиметься гідролізу, то утворені за рівнянням реакції:



жирні кислоти виділяються петролейним або діетиловим ефіром разом з неомиленими ліпідами, що завищило б результат аналізу.

Нижче приводиться опис методу визначення неомилених ліпідів із використанням петролейного ефіру для оперативного контролю.

Прилади: ваги лабораторні 3-го класу або інші, забезпечують точність зважування до 0,001 г; водяна баня; сушильна шафа з терморегулятором.

Реактиви: гідроксид калію, спиртовий розчин концентрацією 2 моль/дм³; етанол, водний розчин концентрацією 50 %; ефір петролейний; етанол 96%-ний; етанол, водний розчин 50%-ної концентрації, що містить гідроксид калію; фенолфталеїн, 1%-ний спиртовий розчин; гідроксид калію, спиртовий розчин концентрацією 0,02 моль/дм³; гідроксид калію, водний розчин 3...5%-ної концентрації.

Хімічний посуд: колба з повітряним холодильником місткістю 250 см³; ділільна лійка місткістю 500 см³; мікробюретка місткістю 2 см³ з ціною поділки 0,01 см³; циліндр вимірювальний місткістю 50 см³; пробірки; ексикатор.

Хід роботи. На лабораторних вагах в колбу зважують близько 5 г досліджуваної олії, додають 50 см³ спиртового розчину гідроксиду калію приєднують повітряний холодильник і омилують при кип'ятінні на водяній

бані протягом 1 год, періодично перемішуючи вміст колби.

Вміст колби після закінчення омилення повинен бути однорідним прозорим розчином. Потім додають 50 см³ води і, якщо вміст помутніє, кип'яять ще 30 хв. Охолоджений мильний розчин змивають в ділильну лійку 50 %-ним розчином спирту, перемішують і проводять тріразову витяжку неомилених ліпідів в ділильній лійці петролейном ефіром, для чого його беруть кожного разу по 50 см³, обережно струшуючи протягом 1 хв. Якщо після струшування утворюється емульсія, то її руйнують, поволи доливаючи по стінці лунки невелику кількість 96 %-ного спирту (5...10 см³) або 2...3 краплі 3...5 % - го гідроксиду калію.

З'єднані ефірні витяжки промивають спочатку 50 %-ним водним розчином спирту, що містить гідроксид калію для видалення присутніх жирних кислот, а потім кілька разів 50 %-ним водним розчином спирту для видалення залишків мила, беручи кожного разу по 25 см³ розчину.

Промивання ефірних витяжок водним розчином спирту, що не містить гідроксиду калію, продовжують до тих пір, поки не перестане давати забарвлення фенолфталеїн в промивній рідині, розбавленій 2...3 об'ємами води.

Промиті ефірні витяжки переносять в заздалегідь висушену зважену конічну колбу. Розчинник відганяють, залишок, що складається з неомилених ліпідів, висушують в термостаті при 80 °С до постійної маси. Перше зважування проводять через 1 год, подальші через 15 хв.

За постійну приймають масу, яка після 15-хвилинного сушіння відрізняється від попередньої не більше, ніж на 0,001 г.

Вміст неомилених ліпідів X у відсотках обчислюють за формулою:

$$X = a \cdot 100 / m, \quad (8)$$

де: a – маса залишку в колбі після висушування, г; m – маса наважки початкової олії, г.

Допустимі розбіжності між двома паралельними визначеннями не повинні перевищувати 0,2%.

Якщо в процесі промивання ефірних витяжок спиртовим розчином, що містить гідроксид калію, матиме місце неповне видалення вільних жирних кислот, то останні підвищують отриманий результат. Для уточнення вмісту неомилених ліпідів, присутніх в олії, об'єм висушеного залишку доводять до

25 см³ теплим (температура 50°C), задалегідь нейтралізованим 96 %-ним спиртом і титрують з мікробюретки розчином гідроксиду калію концентрацією 0,02 моль/дм³ в присутності фенолфталеїну.

Вміст неомилених ліпідів, в олії X_1 у відсотках розраховують за формулою:

$$X_1 = X - b \cdot 0,00564 \cdot K \cdot 100 / m, \quad (9)$$

де: b – об'єм розчину гідроксиду калію концентрацією 0,02 моль/дм³, який пішов на титрування, см³; 0,00564 – кількість жирних кислот (у перерахунку на олеїнову кислоту), що відповідає 1 см³ розчину гідроксиду калію концентрацією 0,02 моль/дм³, г/см³; K – поправка до титру розчину гідроксиду калію концентрацією 0,02 моль/дм³.

Допустимі розбіжності між двома паралельними визначеннями — не більше 0,2%.

Лабораторна робота № 7

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ СІРКИ В РІПАКОВІЙ ОЛІЇ

Мета роботи: Визначити масову частку сірки в ріпаковій олії. Побудувати градувальний графік в координатах „оптична густина - вміст сірки” в мікрограмах .

Принцип методу. Метод ґрунтується на десульфурванні сполук двовалентної сірки активованим нікелем, розкладанні сульфїду нікелю, що утворився, кислотою до сірководню, перегонці сірководню в поглинальний розчин (CdSO₄/NaOH) і подальшому фотометричному визначенні сірки за утворенням метиленового блакитного при взаємодії сірководню в кислому середовищі з N, N-диметил-л-фенїлендіамїном і хлоридом залїза.

Прилади: ваги лабораторні 2-го і 4-го класів точності; спектрофотометр СФ-14 або фотоколориметр ФЕК-56 або інший подібний, такий, що має світлофільтр з ефективною довжиною хвилі 670 нм; водяна баня; електроплитка побутова; установка для визначення сірки згідно ГОСТ 8988 – 77 на ріпакову олію.

Реактиви і матеріали: фільтри паперові з червоною смугою; папір фільтрувальний; азот газоподібний; сульфат N,N-диметил-л-фенїлендіамїн; хлорид залїза, розчин 10%-ний; сульфат кадмію, розчин концентрацією 8,6 г/дм³; гідроксид натрію концентрацією 2,5 моль/дм³ і 2,7 г/дм³; сульфід

натрію; кислота соляна концентрацією 25 %; кислота сірчана 10%-на; тіосульфат натрію, розчин концентрацією 0,1 моль/дм³; крохмаль, водяний розчин 1%-ний; йодид калію концентрацією 0,1 моль/дм³; розчин йоду концентрацією 0,1 моль/дм³; ізопропіловий спирт; сплав нікель – алюміній (30...50%); етанол; карбонат натрію; гліцерин дистильований; вода дистильована; фенолфталеїн, спиртовий розчин 1%-ний; сито з розміром отвору 1 мм.

Хімічний посуд: колби мірні місткістю 1000 і 250 см³; колби плоскодонні з пришліфованими корками місткістю 250 см³; хімічні стакани місткістю 250 і 500 см³; бюретки з ціною поділки 0,1 см³ місткістю 5, 10, 25 і 50 см³; піпетки місткістю 2, 5, 10 і 25 см³; циліндри вимірювальні місткістю 25, 50 і 500 см³; мірні пробірки з пришліфованими корками місткістю 25 см³; ареометр з ціною поділки шкали не менше 5 г/см³.

Хід роботи. Для визначення масової частки сірки в ріпаковій олії використовують лабораторне обладнання (рис. 6), згідно ГОСТ 8988 – 77 на ріпакову олію.

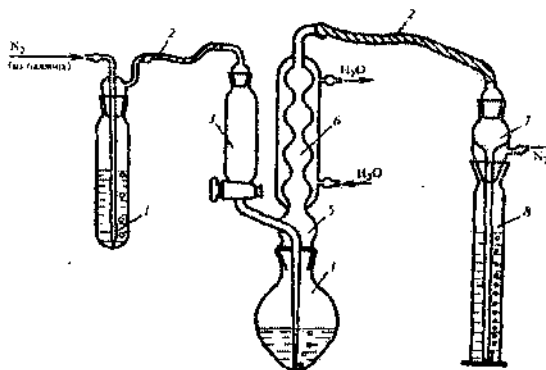


Рис. 6. Лабораторне обладнання для визначення сірковмісних сполук в рослинних оліях:

- 1 - склянка; 2 - гумова трубка; 3 - лунка; 4 - реакційна колба; 5 – насадка; 6 - холодильник; 7 - алонж; 8 – поглинальна посудина.

Спочатку проводять визначення масової частки сірки в каталізаторі, який завжди містить її в невеликій кількості, і вона враховується при розрахунку масової частки сірки в ріпаковій олії.

Підготовка каталізатора здійснюється таким чином. Заздалегідь

просівають через сито з отворами 1 мм порошкоподібний сплав нікель-алюміній (30...50% нікелю) і ретельно його перемішують для підвищення однорідності складу.

У реакційну колбу зважують на вагах 2-го класу 0,3 г каталізатора. Активують його, додаючи 10 см³ розчину гідроксиду натрію концентрацією 2,5 моль /дм³. Для виділення водню колбу нагрівають на водяній бані (75...80 °С) протягом 10 хв. Розчин гідроксиду натрію зливають з каталізатора, вміст промивають дистильованою водою, до негативної реакції за фенолфталеїном, доливають послідовно 10 см³ етанолу, 10 см³ ізопропілового спирту. Всі операції промивання каталізатора проводять, не допускаючи його контакту з повітрям більше, ніж на 10 с.

Після цього каталізатор в розчині ізопропілового спирту використовують для аналізу.

Визначення масової частки сірки в каталізаторі. Реакційну колбу 4 з підготовленим каталізатором приєднують до насадки 5 і пропускають в колбу через лунку 3 азот із швидкістю 10...20 бульбашок за хвилину. Азот заздалегідь очищають, пропускаючи його через склянку 1, у яку прилиті рівні об'єми (15...20 см³) розчинів сульфату кадмію масовою концентрацією 8,6 г/дм³ і гідроксиду натрію масовою концентрацією 2,7 г/дм³. У поглинальну посудину 8 наливають по 10 см³ розчинів сульфату кадмію і гідроксиду натрію вказаних концентрацій і приєднують її до приладу.

Реакційну колбу нагрівають на водяній бані (75...80 °С) протягом 35...40 хв для десульфування проби. Після закінчення вказаного часу подачу азоту припиняють, перекриваючи кран у лунці 3, і виймають з лунки трубку, по якій подається азот.

У лунку відливають 10 см³ розчину соляної кислоти 25 %-ної концентрації, приєднують трубку, якою подається азот, відкривають кран лунки і під тиском азоту вводять в реакційну колбу кислоту. Перші 1...2 см³ кислоти вводять дуже обережно, по краплях, бо відбувається бурхливе виділення водню. Після введення всього об'єму кислоти продовжують пропускати газ і нагрівати колбу 30...35 хв. Сірководень, що виділився, перегониться струменем азоту через холодильник 6 в поглинальну посудину 8, де він зв'язується сульфатом кадмію.

Через 30...35 хв поглинальну посудину від'єднують від насадки і через алонж 7 вводять в неї 0,3 см³ розчину сульфату *N,N*-диметил-*n*-фенілендіаміну. Розчин струшують, заздалегідь закривши посудину корком,

і додають 0,5 см³ хлориду заліза, після чого знову струшують, закривши алонж корком. При цьому розвивається синьо-блакитне забарвлення розчину. Алонж і трубку промивають 1...2 см³ дистильованої води, приєднуючи промивні води до реакційного розчину, і доводять його об'єм дистильованою водою в поглинальній посудині до 25 см³.

Через 5 хв вимірюють оптичну густина розчину при довжині хвилі 670 нм в кюветі з товщиною шару 5 або 1 см залежно від інтенсивності забарвлення аналізованого розчину.

У кювету порівняння поміщають перераховані вище реактиви, окрім каталізатора. Масу сірки в наважці в мікрограмах знаходять за градувальним графіком і розраховують масову частку сірки X_1 , млн⁻¹, в каталізаторі за формулою:

$$X_1 = A_1 / m_1, \quad (10)$$

де: A_1 – маса сірки в аналізованому каталізаторі, знайдена за градувальним графіком, мкг; m_1 – маса аналізованого каталізатора, г.

Визначення масової частки сірки в олії. Наважку олії 0,2...3,0 г, взятую на лабораторних вагах 2-го класу, поміщають в реакційну колбу 4, яку приєднують до насадки 5. Подальші операції проводять так само, як і при визначенні масової частки сірки в каталізаторі. Відмінність – збільшують швидкість подачі азоту через лунку 3 до 20...30 бульбашок за хвилину.

За градувальним графіком знаходять відповідну зміряній оптичній густині масу сірки в пробі в мікрограмах і далі обчислюють її масову частку X_2 в олії в мкг за формулою:

$$X_2 = X_1 \cdot m_2, \quad (11)$$

де: X_2 – масова частка сірки в каталізаторі, мкг; m_2 – маса каталізатора, використаного для аналізу олії, г.

Масову частку сірки в аналізованій пробі олії X_3 в мкг; обчислюють за формулою:

$$X_3 = (A_2 - X_2) / m_3, \quad (12)$$

де: A_2 – маса сірки в аналізованій пробі олії разом з сіркою, що міститься в каталізаторі, знайдена за градувальним графіком, мкг; X_2 – маса сірки, що міститься в каталізаторі, використаному для аналізу олії, мкг; m_3 – наважка олії, г.

Результати визначення обчислюють до першого десяткового знаку з подальшим округленням до цілого числа.

За результат вимірювання приймають середнє арифметичне двох паралельних визначень з відносною допустимою розбіжністю, між ними залежно від масової частки сірки в олії при коефіцієнті вірогідності 0,95 (табл. 2).

Межі відносної похибки при визначенні сірки

Таблиця 2

| Вміст сірки у ріпаковій олії, мкг | Межа можливих значень відносної похибки вимірювань, % | Допустима відносна розбіжність між резуль- татами двох паралельних визначень, % |
|--------------------------------------|--|---|
| Менше 10 | 11 | 16 |
| Від 10 до 20 включно | 9,5 | 13 |
| Від 20 до 40 включно | 5,5 | 7 |

Приготування стандартних розчинів. Для приготування стандартного розчину сульфїду натрію на вагах 2-го класу зважують 10 г сульфїду натрію, переносять в мірну колбу на 1000 см³ і доливають 500 см³ знекисненої дистильованої води, яку отримують, заповнивши дистильованою водою мірну колбу на 1000 см³ і пропускаючи через неї протягом 15...20 хв азот із швидкістю 60...70 бульбашок за хвилину.

Вміст колби перемішують до повного розчинення сульфїду натрію, доводять об'єм в колбі до 1000 см³ знекисненою дистильованою водою і ретельно перемішують. Концентрація сірки в отриманому розчині А складає 1300 мкг в см³.

Відбирають піпеткою 2,5 см³ розчину, переносять в мірну колбу місткістю 250 см³, ретельно перемішують, доводять водою до мітки і отримують розчин Б, концентрація сірки в якому 13 мкг в 1 см³.

Отримані розчини А і Б стабільні протягом 2 год.

Для визначення масової частки сірки в стандартних розчинах сульфїду натрію відбирають 25 см³ розчину А в колбу місткістю 250 см³, додають 25 см³ розчину йоду концентрацією 0,1 моль/дм³, 5см³ 10%-ного розчину соляної кислоти, 50 см³ дистильованої води і титрують 0,1 моль/дм³

розчином тіосульфату натрію.

Масову частку сірки X_1 в розчині А в мкг/см³ обчислюють за формулою:

$$X_1 = (V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot 1,603 \cdot 1000 / V_0 \quad (13)$$

де: V_0 – об'єм стандартного розчину А, взятий для титрування, см³; V_1 – об'єм розчину йоду концентрацією 0,1 моль/дм³, витрачений для проведення аналізу, см³; K_1 – поправка до титру розчину йоду; V_2 – об'єм розчину тіосульфату натрію концентрацією 0,1 моль/дм³, витрачений на титрування, см³; K_2 – поправка до титру розчину тіосульфату натрію; 1,603 – кількість сірки, еквівалентної 1 см³ розчину йоду концентрацією 0,1 моль/дм³; 1000 – коефіцієнт, для перерахунку в мікрограми.

Масову частку сірки X_2 в розчині Б в мкг/см³ обчислюють за формулою:

$$X_2 = X_1 / 10, \quad (14)$$

де: X_1 – масова частка сірки в розчині А, мкг/см³; 10 – коефіцієнт, розведення розчину А.

Побудова градуовального графіку. Для побудови градуовального графіку готують дві серії мірних пробірок або циліндрів з пришліфованими корками місткістю 25 см³.

У першу серію доливають 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 і 3,0 см³ розчину А.

У другу серію пробірок – 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 і 0,5 см³ розчину Б. Далі у всі пробірки доливають по 10 см³ розчину сульфату кадмію масовою концентрацією 8,6 г/дм³ і розчину гідроксиду натрію концентрацією 2,7 г/дм³. Після цього в кожен пробірку доливають по 0,3 см³ розчину сульфату *N,N*-диметил-*n*-фенілендіаміну. Пробірки закривають, сильно струшують і відразу доливають по 0,5 см³ 10%-ного розчину хлориду заліза. Спочатку з'являється малиново-червоне забарвлення, яке потім, залежно від вмісту сірки, переходить в синьо-блакитне різної інтенсивності.

Вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 670 нм в кюветі з товщиною шару 1 см для першої серії пробірок і 5 см – для другої.

У кювету для порівняння поміщають ті ж реактиви, що і в пробірки, за винятком сульфїду натрію.

Для кожної товщини кювети окремо будують градуовальний графік в координатах оптична густина – вміст сірки в мікрограмах.

Лабораторна робота № 8

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ЕРУКОВОЇ КИСЛОТИ В РІПАКОВІЙ ОЛІЇ

Мета роботи: Визначити масову частку ерукової кислоти в ріпаковій олії з використанням методу газорідинної хроматографії. Навчитись ідентифікувати хроматографи метилових ефірів кислот ріпакової олії.

Принцип методу. Для визначення масової частки ерукової кислоти в ріпаковій олії використовують газорідинну хроматографію. Метод застосовується в діапазоні вмісту ерукової кислоти від 0,1 до 70%. Заснований на перетворенні жирних кислот ацилгліцеринів в метилові ефіри і проведенні подальшого аналізу. Метилові ефіри жирних кислот отримують шляхом кип'ятіння проби олії в абсолютному метанолі з метилатом натрію і подальшим екстрагуванням отриманих ефірів діетиловим ефіром.

Отримані хроматограми метилових ефірів кислот ріпакової олії ідентифікують з врахуванням порядку їх виходу і відносних об'ємів утримування ($V_{\text{виходу}}$), наведених в Додатку (табл. 2).

Прилади: хроматограф газовий лабораторний; колонка хроматографічна з нержавіючої сталі або скляна завдовжки 1,5...2,0 м; ваги лабораторні 3-го класу точності; мікроскоп відліковий; лінійка з ціною поділки 1 мм; повітряний холодильник; перегонний апарат; водяна баня.

Реактиви і матеріали: натрій металевий або метилат натрію; метанол; гексан для хроматографії; оксид кальцію; фільтрувальний папір; наповнювач для колонки хроматон.

Хімічний посуд: мікроспирець ємністю 10 мм³; піпетки; пробірки; колба мірна місткістю 50 см³; колба круглодонна на 500 см³.

Хід роботи. Для отримання абсолютного метанолу в колбу ємністю 500 см³ зважують 30 ± 1 г оксиду кальцію, додають 250 см³ метанолу і кип'ятять із зворотнім холодильником протягом 6...8 год. Потім метанол переганяють при температурі 64,7 °С.

Для приготування розчину метилату натрію в метанолі концентрацією 2 моль/дм³ зважують 2,7 г метилату натрію або 1,15 г металічного натрію (з точністю до 0,01 г), переносять в мірну колбу місткістю 50 см³, заздалегідь залити туди 10...12 см³ абсолютного метанолу. Після перемішування розчин охолоджують до кімнатної температури і доливають абсолютним метанолом до мітки.

Для приготування метилових ефірів кислот беруть піпеткою 2...3 краплі

олії, розчиняють її в 1,9 см³ гексану. В розчин вводять 0,1 см³ розчину метилату натрію в метанолі концентрацією 2 моль/дм³. Після інтенсивного перемішування протягом 2 хв реакційну суміш відстоюють 5 хв, фільтрують через паперовий фільтр. Готовий розчин використовують для аналізу протягом 2 діб при зберіганні в холодильнику.

Підключення хроматографа до мережі, підготовка і установка колонок, виведення приладу на режим виконуються згідно інструкції, що додається до хроматографа.

Час виходу метилліноленату близько 15 хв, метилерукату – близько 30 хв.

При аналізі низькоеруквої ріпакової олії після виходу піку метилліноленату збільшують чутливість в 10 разів.

Розрахунок складу метилових ефірів жирних кислот ріпакової олії проводять методом внутрішньої нормалізації. Площі піків компонентів (S_1) у мм² обчислюють за формулою:

$$S_1 = h_1 \cdot a_1, \quad (15)$$

де: h_1 – висота піку, мм; a_1 – ширина піку, виміряна на половині висоти, мм.

Висоту піку для визначення порівнюють із записом результату до цілих чисел; ширину піку — до першого десятого знаку. Суму площ всіх піків приймають за 100%.

Масову частку еруквої кислоти X_e у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_e = \frac{S_e \cdot 100}{\sum S_1}, \quad (16)$$

де: S_e — площа піку метилового ефіру еруквої кислоти, мм; $\sum S_1$ — сума площ всіх піків на хроматограмі, мм².

Обчислення проводять до другого десятого знаку з подальшим округленням результату до першого десятого знаку.

За результат аналізу беруть середнє арифметичне результатів двох послідовних визначень.

Метрологічні характеристики методу при коефіцієнті ймовірності 0,95 подані в табл. 3

Таблиця 3

| Межі відносної похибки при визначенні ерукової кислоти | | |
|--|--|--|
| Значення вимірюваної величини, % | Межа можливих значень відносної похибки вимірювання, % | Допустима відносна розбіжність між результатами паралельних визначень, % |
| Менше 1 | Без нормованої похибки | |
| Від 1 до 5 включ. | 11 | 15 |
| Від 5 до 20 включ. | 8 | 11 |
| Від 20 до 70 включ. | 5 | 7 |

МЕТОДИ ІДЕНТИФІКАЦІЇ ОЛІЙ ТА ЖИРІВ

Загальні положення. В даний час, у зв'язку з переходом на нові методи господарювання і наявністю різних форм власності, ринки країни ряснують харчовими та технічними жирами і оліями різного походження, виготовленими на вітчизняних і зарубіжних підприємствах. Для захисту споживачів від недобросовісних виробників і продавців готової продукції особливої значущості набуває можливість встановлення натуральності олій і жирів, що реалізуються, тобто їх ідентифікація.

Олії і жири відрізняються від інших груп органічних речовин за органолептичними показниками і за деякими простими якісними реакціями.

Всі олії і жири мають підвищену в'язкість порівняно з водою, маслянисті на дотик і залишають на папері плями, не зникаючи з часом. Вони легші за воду і плавають на її поверхні. Жири і олії нерозчинні у воді, але добре розчиняються в більшості органічних розчинників. Деяким жирам властиві специфічні запахи, смак і зовнішній вигляд.

Проте, за вказаними ознаками не завжди можна відрізнити рослинні жирні олії від мінеральних, які також маслянисті, легші за воду, залишають на папері незникаючі плями тощо.

Точніші відомості, що дана речовина є жирною олією або жиром, отримують на підставі деяких простих якісних реакцій, які базуються на виявленні структурних елементів триацилгліцеринів – гліцерину і жирних кислот.

Гліцерин зазвичай виявляють за акролеїном, який утворюється при термічному розпаді жирів. Для виявлення гліцерину близько 2 г досліджуваної речовини нагрівають в пробірці до 340..350 °С. Через деякий час відбувається виділення летких продуктів, зокрема акролеїну, який ідентифікують за специфічним їдким запахом. Прискорити утворення акролеїну можна, додавши до пробірки бісульфіт калію або натрію.

Жирні кислоти виявляють шляхом омилення досліджуваної речовини. Для цього в пробірку беруть близько 1 г зразка, додають 2 см³ 2 моль/дм³ спиртового розчину гідроксиду калію і нагрівають протягом 20 хв. Спирт випаровують, в пробірку доливають декілька кубічних сантиметрів води. Якщо досліджувана речовина – жир, то отриманий при омиленні продукт розчиняється у воді, при струшуванні дає піну, а при дії надлишку 10 %-го розчину соляної або сірчаної кислот в пробірці виділяються у вигляді прозорого шару жирні кислоти.

Дві описані якісні проби дозволяють безпомилково судити про наявність жиру в досліджуваному зразку, проте вони не дають уявлення про те, чи є цей зразок індивідуально чистим жиром або є сумішшю жиру з іншими сполуками.

У практичній діяльності часто необхідно знати, чи не забруднений жир іншими речовинами (наприклад, мінеральними оліями), до якого виду жиру відноситься досліджуваний зразок, ступінь його чистоти, чи не фальсифікований дорогий жир дешевим тощо.

Достовірніші відомості можуть бути отримані на підставі даних загального жирового аналізу з проведенням кількісних визначень (жирнокислотний склад, деякі супутні речовини, так звані "числа" жирів, фізичні показники). Але це пов'язано із значними витратами праці і часу.

У зв'язку з цим продовжуються дослідження простих методів для ідентифікації окремих видів або груп жирів за допомогою простих реакцій, проведення проби, яка базується на якісному виявленні або кількісному визначенні сполук, специфічних для даного жиру.

Лабораторна робота № 9 **ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЖИРІВ ЗА ТЕМПЕРАТУРОЮ** **ПОМУТНІННЯ ЇХ РОЗЧИНІВ**

Мета роботи. Ідентифікувати жири за температурою помутніння їх розчинів. Виходячи з розрахунків, за формулою визначити температуру

помутніння жирів.

Принцип методу. Експериментально показано, що розчини різних жирів в рівних об'ємах суміші етанолу і амілового спирту темніють при різних температурах. Цю властивість використовують при ідентифікації деяких груп жирів або окремих їх представників. Зразки заздалегідь повинні бути зневоднені.

Прилади: водяна баня.

Реактиви і матеріали: 90 %-ний розчин етанолу; 90%-ний розчин амілового спирту; зневоднений сульфат натрію; фільтрувальний папір; дистильована вода.

Хімічний посуд: лійка хімічна; мірний циліндр місткістю 500 см³; піпетка місткістю 2 см³; пробірка градуйована місткістю 10 см³ з корком; термометр з ціною поділки 0,2 °С на 100 °С; мішалка дротяна; склянка хімічна місткістю 400 см³.

Хід роботи. З метою зневоднення досліджуваній жир обробляють прожареним сульфатом натрію на киплячій водянній бані. Гарячий жир фільтрують через паперовий фільтр, потім відмірюють 2 см³ жиру і поміщають в градуйовану пробірку. Туди ж доливають точно 2 см³ стандартної суміші (приготування див. далі) і поміщають її в склянку, в яку налили 200 см³ води. Пробірку закривають корком, в який вставлений термометр і дротяна мішалка.

Термометр встановлюють так, щоб ртутна кулька знаходилася на однаковій відстані від стінок і дна пробірки.

Склянку з водою і пробіркою поволі нагрівають, постійно перемішуючи вміст пробірки мішалкою. Нагрівання ведуть до тих пір, поки температура вмісту пробірки не перевищить на 5 °С точку прояснення розчину. Після цього висувують мішалку вгору з рідини, не виймаючи корок, припиняють нагрівання і охолоджують поволі рідину в пробірці до температури, при якій з'являться перші виразні ознаки помутніння розчину. Дослід повторюють зі свіжими порціями зразка й розчинника. Результати двох вимірювань повинні відрізнятися не більше ніж на 0,5 °С. За кінцевий результат беруть середнє значення. Температура помутніння розчинів одного і того ж виду жиру в суміші вказаних розчинників залежить від кислотного числа зразка.

Тому для ідентифікації жирів користуються температурою помутніння нейтрального жиру t в градусах Цельсія, яку розраховують за формулою:

$$t = t_{on} + f \cdot КЧ, \quad (17)$$

де: t_{on} – температура помутніння розчину даного жиру, отримана дослідним шляхом; f – поправка на зниження температури помутніння за рахунок присутності в жирі вільних жирних кислот; КЧ – кислотне число жиру, міліграмів КОН/г.

Поправку f беруть з табл. додатку в залежності від виду аналізованого жиру.

Вірогідність результатів аналізу залежить від правильності приготовленої стандартної суміші розчинників, яку готують, змішуючи рівні частини 90 %-них етанолу і амілового спирту. Ця суміш з рівним об'ємом оливкової олії повинна давати помутніння при 69 °С з урахуванням поправки на кислотне число олії.

Якщо розчин оливкової олії у вказаній суміші даватиме помутніння при іншій температурі, то вміст води в суміші розчинників змінюють так, щоб температура помутніння розчину оливкової олії відповідала $(69 \pm 0,3)$ °С.

Лабораторна робота № 10

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЖИРІВ ЗА ВМІСТОМ СКВАЛЕНУ

Мета роботи: Ідентифікувати жири за вмістом в них сквалену, омиленням зразка гідроксидом калію, екстракцією неомильованої фракції петролейним ефіром, промивці петролейноєфірних витяжок і пропусканні їх через хроматографічну колонку, заповнену оксидом алюмінію.

Принцип методу. Сквален, що входить до групи неомилених ліпідів і відноситься до класу вуглеводнів, є вищою неграничною аліфатичною сполукою складу $C_{30}H_{52}$. У його молекулі — розгалужений ланцюг вуглецевих атомів, що має шість ізольованих подвійних зв'язків і що складається з ізопренових залишків.

Вміст сквалену коливається в широких межах, від тисячних доль відсотка до дуже значних розмірів. Тому деякі види жирів можуть бути майже безпомилково ідентифіковані за вмістом сквалену у співвідношенні з іншими характеристиками.

У табл. 4 додатку наведені величини, що характеризують вміст сквалену в різних жирах і оліях.

Метод ідентифікації жирів за вмістом в них сквалену заснований на

омиленні зразка гідроксидом калію, екстракції неомилюваної фракції петролейним ефіром, ретельному промиванні петролейноєфірних витяжок і пропусканні їх через хроматографічну колонку, заповнену оксидом алюмінію. Після відгону розчинника в струмені діоксиду вуглецю (CO_2) визначають йодне число вмісту в колбі напівмікрометодом Кауфмана. Титрування ведуть розчином тіосульфату натрію концентрацією 0,05 моль/дм³.

Прилади: ваги лабораторні 2-го класу точності; баня водяна; відгонна установка; хроматографічна колонка, скляна (внутрішній діаметр 8 мм, висота 300 мм) з скляним краном в нижньому кінці; водоструменевий насос.

Реактиви і матеріали: гідроксид калію, водний розчин 60 %-ний; гідроксид калію, водний розчин концентрацією 0,5 моль/дм³; етанол, 96 %-ний; ефір петролейний (температура кипіння 60...70 °С); хлороформ; хроматографічний оксид алюмінію; скловата; фарфор неглазурований (шматочки); діоксид вуглецю (газ); дистильована вода; реактиви для визначення йодного числа (ЙЧ) методом Кауфмана.

Хімічний посуд: колба з пришліфованою шийкою ємністю 250 см³; холодильник повітряний завдовжки 100 см; циліндр вимірвальний ємністю 50 см³; ділильна лійка ємністю 250 см³; скляна паличка.

Хід роботи. Омилюють 5 г досліджуваного жиру в колбі з повітряним холодильником 5 см³ водного 60 %-ного розчину гідроксиду калію у присутності 20 см³ 96 %-ного етанолу. Омилення проводять 30 хв. Потім суміш трохи охолоджують, додавають до розчину мила 50 см³ петролейного ефіру і вміст колби кількісно переносять в ділильну лійку. Колбу споліскують 20 см³ 96 %-ного етанолу і потім 20 см³ води. Промивні рідини додають до основного розчину в ділильній лійці. Вміст лійки енергійно струшують, залишають до повного розділення шарів і відокремлюють мильний розчин.

Петролейно-єфірний розчин переносять в іншу ділильну лійку, в яку заздалегідь наливають 20 см³ води. Повторюють екстракцію мильного розчину 50 см³ петролейного ефіру. Сполучені єфірні витяжки промивають до нейтральної реакції спочатку двома порціями води по 20 см³ і один раз 20 см³ 0,5 моль/дм³ водного розчину гідроксиду калію, потім знову кілька разів водою, беручи кожного разу по 20 см³. Зливають петролейно-єфірний розчин в конічну колбу і ділильну лійку обполіскують петролейним ефіром. Розчинник з колби відганяють на водяній бані, а залишок розчинника

відганяють в струмені діоксиду вуглецю. Неомильовані ліпіди розчиняють в 5 см³ петролейного ефіру і переносять кількісно в підготовлену хроматографічну колонку.

Колонку готують таким чином. У нижню частину колонки поміщають невеликий шматочок скляної вати і насипають на неї шар хроматографічного оксиду алюмінію заввишки 100 мм. Заповнюють колонку поступово при невеликому вакуумі і кожен порцію злегка утрамбовують скляною паличкою. Після заповнення колонки шар оксиду алюмінію також закривають шматочком вати, ущільнюючи її паличкою. Заповнену колонку промивають 15 см³ петролейного ефіру і потім пропускають через неї отриманий розчин неомильованих ліпідів. Фільтрат з колонки повинен виходити із швидкістю 1 см³/хв, що забезпечується створенням невеликого вакууму водострумним насосом. Збирають фільтрат в колбу з пришліфованим корком місткістю 250 см³. Коли майже весь розчин буде профільтрований, змивають з колби залишок неомильованих ліпідів 5 см³ петролейного ефіру і теж пропускають через колонку. Далі додають в колонку по 5...10 см³ петролейного ефіру з таким розрахунком, щоб загальний об'єм фільтрату склав 50 см³. Ефір з колби з фільтратом відганяють у присутності декількох шматочків неглазурованого фарфору і залишок розчинника видаляють в струмені діоксиду вуглецю. До вмісту колби доливають 5 см³ хлороформу і визначають йодне число напівмікрометодом Кауфмана.

Вміст сквалену X в аналізованій пробі в міліграмах на 100 г жиру обчислюють за формулою:

$$X = a \cdot 1,71 \cdot K / m \quad , \quad (18)$$

де: a – кількість 0,05 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування, см³; 1,71 — коефіцієнт, що показує відповідність 1 см³ 0,05 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію 1,71 мг сквалену; K – поправка до титру 0,05 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію; m – наважка жиру, г.

Після розрахунку за допомогою даних, наведених в табл. додатків, які характеризують вміст сквалену в різних жирах і оліях, проводять ідентифікацію досліджуваного зразка.

Лабораторна робота № 11

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОЛІЇ РОДИНИ ХРЕСТОЦВІТИХ

Мета роботи: визначити вміст сірки або ерукової кислоти та за їх вмістом ідентифікувати олії родини хрестоцвітих.

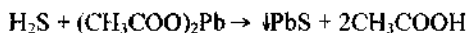
Загальні положення. До олій родини хрестоцвітих відносять ріпакову, гірчичну та інші. Вони містять значну кількість (50...80%) моноенової кислоти 22:1 (цис-13-докозенова, тверда і має будову $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$).

Крім того, ці олії містять сірку, яка входить до складу глюкозиду синігріну. Останній під впливом ферментів може гідролізуватися з утворенням гірчичної олії.

У нерафінованій ріпаковій олії вміст сірки коливається в межах 0,012...0,019%, тому ідентифікацію олій хрестоцвітих ведуть шляхом виявлення сірки або ерукової кислоти.

Виявлення сірки

Принцип методу. Створюють умови, при яких глюкозид синігрін прореагує з концентрованою соляною кислотою, внаслідок чого виділиться сірководень. Останній при взаємодії з ацетатом свинцю дасть сполуки темного кольору за рівнянням реакції:



Прилади: водяна баня.

Реактиви і матеріали: соляна кислота, концентрована; розчин ацетату свинцю; фільтрувальний папір.

Хімічний посуд: колба В'юрца місткістю 100 см³; краплинна лунка місткістю 100 см³; вимірювальний циліндр місткістю 50 см³.

Хід роботи. У колбу В'юрца помішають близько 30 см³ досліджуваної олії, туди ж поступово доливають з краплинної лунки приблизно рівний об'єм концентрованої соляної кислоти. Реакцію проводять при нагріванні на киплячій водяній бані. Сірководень, що виділяється при реакції, залишає на фільтрувальному папері, змоченому розчином ацетату свинцю, темну пляму.

Визначення ерукової кислоти

Принцип методу. Ерукова кислота, як і тверді насичені вищі жири

кислоти, дає нерозчинні в 95%-ному етанолі свинцеві солі. Виділивши спиртово-свинцевим методом нерозчинні в спирті свинцеві солі твердих кислот і визначивши йодне число отриманої суміші, можна передбачити вміст ерукової кислоти в досліджуваному зразку. Проте цей метод непридатний для препаративних олій, що містять тверді ізокислоти, свинцеві солі яких також нерозчинні в спирті. З цих причин він не може бути застосований до гідрованих жирів.

Прилади: ваги лабораторні 2-у класу точності; водяна баня; термостат з терморегулятором; водострумний насос.

Реактиви і матеріали: гідроксид калію, водний розчин 48 %-ний; етанол концентрований 96, 80 і 70 %-ний; ацетат свинцю, сухий; кислота оцтова, 96 %-на; реактиви для визначення йодного числа.

Хімічний посуд: колба з пришліфованою шийкою місткістю 50 см³; холодильник повітряний довжиною 100 см; фільтр з пористою пластинкою № 2; хімічний стакан місткістю 150 см³; циліндр вимірювальний місткістю 50 см³; предметне скло.

Хід роботи. У колбу місткістю 50 см³, оснащену зворотнім повітряним холодильником, поміщають 0,5 г досліджуваної олії, доливають 5 см³ спиртового розчину гідроксиду калію (4 см³ 48%-ного водного розчину КОН змішують з 4 см³ дистильованої води в мірній колбі місткістю 100 см³ і доводять до мітки 96 %-ним етанолом) і омилюють 1 год на киплячій водяній бані. До отриманого теплового мильного розчину додають 20 см³ розчину ацетату свинцю (до 5,0 г сухого ацетату свинцю додають 0,5 см³ 96 %-ної оцтової кислоти і цю суміш доводять до 100 см³ 80 %-ним етанолом), 5 см³ води і 1 см³ 96 %-ної оцтової кислоти. Вміст колби нагрівають із зворотнім повітряним холодильником до повного розчинення солей свинцю, потім поступово охолоджують до кімнатної температури і витримують в термостаті при 20 °С протягом 14 год. Осад з колби кількісно переносять на фільтр з пористою пластинкою № 2 і поволі фільтрують при розрідженні, регулюючи водострумним насосом швидкість фільтрування.

Перші каламутні порції фільтрату повертають на фільтр. Колбу кілька разів обполіскують фільтратом і осад на фільтрі промивають 12 см³ 70 %-ного спирту, заздалегідь охолодивши його до 20 °С.

Фільтр з промитим осадом поміщають в стакан місткістю 150 см³, заливають 20 см³ гарячої суміші, що складається з рівних частин 96%-ного етанолу і 96%-ної оцтової кислоти, закривають предметним склом і

залишають до розчинення осаду. Теплий розчин свинцевих солей переносять в колбу з притертим корком (для визначення йодних чисел), туди ж змивають залишки вмісту із стакана і фільтру 10 см³ суміші спирту та оцтової кислоти і визначають йодне число одним з відомих методів. Одночасно проводять контрольний дослід з 30 см³ суміші спирту з оцтовою кислотою без наважки досліджуваного зразка.

Вміст у відсотках ерукової кислоти X обчислюють за формулою:

$$X = (a - b) \cdot 0,0169 \cdot K \cdot 100 / m, \quad (19)$$

де: a – кількість 0,1 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію, що пішла на титрування в контрольному досліді, см³; b – кількість 0,1 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію, що пішла на титрування в робочому досліді, см³; 0,0169 – коефіцієнт, що показує відповідність 1 см³ 0,1 моль/дм³ тіосульфату натрію 0,0169 г ерукової кислоти; K – поправка до титру 0,1 моль/дм³ розчину тіосульфату натрію; m – наважка олії, г.

Величини, отримані цим методом, для олій хрестоцвітних коливаються від 40 до 70%, тоді як для інших олій (кунжутна, арахісова, льняна та ін.) вони не перевищують 1...4%.

Проба на гірчичну олію

Принцип методу. Заснований на взаємодії аллілізотіоціонату, що є характерною складовою частиною гірчичної олії, з нітратом срібла. У присутності гірчичної олії з'являються темне забарвлення і чорний осад.

Прилади: перегінна установка.

Реактиви і матеріали: етанол; гідроксид амонію, розведений розчин (у співвідношенні 1 : 2 за об'ємом); нітрат срібла, розчин концентрацією 0,1 моль/дм³; кислота азотна, концентрована; розчин роданіду амонію концентрацією 0,1 моль/дм³; розчин залізо-амонійних квасців, 10%-ний; фільтрувальний папір; дистильована вода.

Хімічний посуд: колба місткістю 250 см³ з пришліфованою шийкою; мірна колба місткістю 100 см³; хімічна лунка; піпетка місткістю 50 см³; вимірювальний циліндр місткістю 100 см³.

Хід роботи. В колбу місткістю 250 см³ вносять 10 см³ досліджуваної олії, додають 100 см³ води і перемішують протягом двох годин, після чого додають 20 см³ етанолу і переганяють. Збирають 60 см³ дистилату в мірну колбу, що містить 10 см³ розбавленого розчину гідроксиду амонію, додають

20 см³ розчину нітрату срібла і залишають на ніч для коагуляції осаду сульфиду срібла (Ag₂S). Потім доводять об'єм розчину до 100 см³ і фільтрують. Відбирають піпеткою 50 см³ фільтрату, підкислюють його азотною кислотою і титрують 0,1 моль/дм³ розчином роданіду амонію у присутності 5 см³ розчину залізо-амонійних квасців, які застосовуються як індикатор. Появу темного забарвлення і чорного осаду підтверджує наявність в досліджуваному зразку гірчичної олії.

Інші олії після витримки протягом 12 год дають лише слабке коричневе забарвлення.

Лабораторна робота № 12

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЖИРІВ РИБ І МОРСЬКИХ ТВАРИН

У риб'ячих жирах і жирах морських тварин міститься значна кількість вищих алкенполієнових жирних кислот з п'ятьма подвійними зв'язками, що дають при бромованні нерозчинні в органічних розчинниках поліброміди. Тому ідентифікація таких жирів можлива на підставі даних про присутність в досліджуваній олії вищих полібромідів.

Мета роботи. На підставі даних про присутність у досліджуваній олії вищих полі бромідів і за прозорістю розчину та його забарвленням навчитись ідентифікувати жири риб і морських тварин.

Проба на алкенполієнові жирні кислоти

Принцип проби. З жиру роблять витяжку омиленням жирних кислот і переводять їх в гексаброміди та поліброміди, що відрізняються різною температурою плавлення. Присутність в жирі не менше 1 % вищих полібромідів є показником наявності ворвані. При меншій кількості цей висновок буде невірний, оскільки є такі жири, як кістковий жир, лард (лярд) і ін., до складу яких входить арахідонова кислота, яка також утворює незначну кількість полібромідів.

Прилади: ваги лабораторні 4-го класу точності; шафа сушильна з терморегулятором; центрифуга.

Реактиви: кислота оцтова, льодяна; нітробензол; бром; ефір діетиловий; бензол.

Хімічний посуд: колба з пришліфованою шийкою ємністю 250 см³; холодильник повітряний завдовжки 100 см; тигель з пористою пластиною № 4; ступка з товкачем; відгонна установка; циліндри вимірювальні місткістю 10, 50 і 200 см³.

Хід роботи. З 15...20 г досліджуваного жиру виділяють омиленням жирні кислоти.

До 10 г жирних кислот, узятих з точністю до 0,01 г, додають при кімнатній температурі, постійно перемішуючи, 200 см³ суміші льодяної оцтової кислоти, нітробензолу і бром у співвідношенні за об'ємом 28 : 4 : 1. Залишають в спокої на одну годину.

Якщо після закінчення цього часу не утворюється ніякого осаду, пробу практично можна вважати вільною від олій, що містять ліноленову кислоту.

Якщо випадає жовтий осад, його фільтрують через тигель з пористою пластинкою № 4 і промивають діетиловим ефіром до повного знебарвлення. Осад можна відокремити також центрифугуванням з багаторазовим промиванням ефіром. Чистий білий осад висушують спочатку при кімнатній температурі, потім в сушильній шафі при температурі 105 °С і подрібнюють в порошок. У колбі з повітряним холодильником порошок нагрівають протягом 30 хв з бензолом, доливаючи на кожних 2 г порошку 100 см³ бензолу. Частина осаду, що не розчинився, відокремлюють фільтруванням в гарячому стані.

Чисті гексаброміди при нагріванні повністю розчиняються в бензолі. Продукти, отримані після відгонки бензолу, плавляться при температурі 176 °С без розкладання.

Нерозчинна в бензолі частина плавиться при температурі 190 °С. При тривалому кип'ятінні залишку з бензолом температура плавлення бромідів підвищується. Чисті вищі поліброміди при плавленні розкладаються або розкладаються без плавлення при температурі вище 200 °С.

Проба на жири риб і морських тварин

Принцип проби. Бромованню піддають безпосередньо досліджуваний зразок, розчинений в суміші хлороформу і льодяної оцтової кислоти. Про наявність риб'ячого жиру і жиру морських тварин судять за прозорістю розчину і його забарвленню.

Прилади: ваги лабораторні 4-го класу точності; водяна баня.

Реактиви: хлороформ; кислота оцтова, льодяна; бром.

Хімічний посуд: колби з пришліфованою шийкою місткістю 25...50 см³; холодильник повітряний завдовжки 100 см; мікробюретка ємністю 5 см³; хімічний стакан заввишки не менше 15 см; термометр.

Хід роботи. 5 г досліджуваного зразка з точністю до 0,01 г помішають

в колбу з шліфом, розчиняють в 12 см³ суміші рівних частин хлороформу і льодяної оцтової кислоти. До розчину з мікробюретки додають краплями бром до невеликого надлишку, який виявляють за появи незникаючого забарвлення. Реакція бромовання екзотермічна, тому колбу під час реакції занурюють у воду з температурою близько 20 °С і залишають після закінчення бромовання ще на 15...20 хв. Потім переносять колбу в киплячу водяну баню на 3...5 хв.

Помутніння розчину під час нагрівання вказує на присутність в зразку рибачого жиру або жиру морських тварин. За відсутності таких вміст колби в гарячому стані буде прозорим. Цим методом можна виявити домішку 1...5 % рибачого жиру в рослинних оліях і сальних жирах. При бромованні зразків, що містять китовий жир, спостерігається перехід забарвлення від світло-жовтого через темно-зелене до червонуватого і через синьо-зелене до коричневого. Жир прісноводних риб дає перехід забарвлення від світло-жовтого через зелене до жовтої суспензії.

Проба на гідратування жирів риб і гідратовані жири морських тварин

Принцип проби. Проба ґрунтується на взаємодії досліджуваного зразка з бромом, внаслідок чого змінюється забарвлення розчину. За зміною забарвлення від біло-рожевого до рожево-червоного судять про присутність гідратованого рибачого жиру.

Прилади: ваги лабораторні 4-го класу точності; водяна баня.

Реактиви: хлороформ; льодяна оцтова кислота; бром.

Хімічний посуд: чаша фарфорова діаметром 6...8 см; циліндр вимірювальний ємністю 10 см³; мікробюретка ємністю 1 см³; колба з пришліфованою шийкою місткістю 25...50 см³; холодильник повітряний.

Хід роботи. У фарфоровій чашці розплавляють 3 г досліджуваного зразка, переносять його в колбу ємністю 25...50 см³ з пришліфованим повітряним холодильником, вводять 6 см³ суміші хлороформ - оцтова кислота у співвідношенні 1 : 1 за об'ємом і розчиняють при нагріванні. У колбу з мікробюретки доливають бром краплями до появи біло-рожевого забарвлення на тлі білого паперу (зазвичай достатньо 3...4 краплі). Колбу залишають в спокої протягом 10 хв. У разі присутності в зразку гідратованого рибачого жиру, інтенсивність забарвлення підсилюється до рожево-червоного.

При роботі з іншими гідратованими жирами (рослинними і

гваринними) рожеве забарвлення не з'являється. Після додавання декількох крапель бромю колір таких жирів поступово змінюється від зеленого до коричневого.

Лабораторна робота № 13 ЯКІСНІ ПРОБИ НА ДЕЯКІ ОЛІЇ

Мета роботи. Вивчити будову і принцип роботи ділильної лійки.

Проводити якісні реакції на касторову олію, бавовняну, оливкову, абрикосову, персикову, мигдалеву, кунжутну.

Проба на касторову олію і її чистоту

Принцип проби. Проба базується на поганій розчинності касторової олії в петролейному ефірі. Наявність домішок інших олій, за інших рівних умов, збільшує розчинність цієї олії в петролейному ефірі. На розчинність також впливає температура, при якій проводять визначення і фракційний склад розчинника.

У табл. 5 додатків показано вплив температури на розчинність касторової олії в петролейному ефірі різного фракційного складу.

Для визначення чистоти касторової олії встановлюють її розчинність у відсотках за масою в чотирикратному об'ємі петролейного ефіру.

Прилади: ваги лабораторні 2-го класу точності; ультратермостат; шафа сушильна.

Реактиви: ефір петролейний (температура перегонки 35...60 °С).

Хімічний посуд: ділильна лійка з термостатною водяною сорочкою; циліндр вимірювальний ємністю 100 см³; піпетка ємністю 50 см³; колба з прищипованою шийкою ємністю 250 см³; перегонна установка; екскатор.

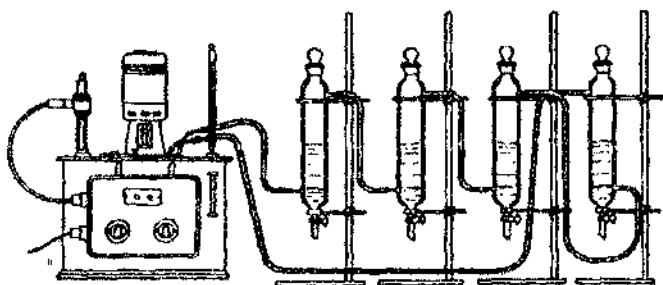


Рис. 7. Ділильні лійки з термостатними водяними сорочками.

Хід роботи. У дільній лійці з термостатною сорочкою (рис. 7) струшують 20 см³ досліджуваної олії і 80 см³ петролейного ефіру протягом 5 хв (ефір рекомендується з температурою перегонки 35...60 °С). Змішування і подальше повне відділення місцели від касторової олії проводять при температурі води в сорочці 20 °С, що підтримується працюючим ультратермостатом. Далі відбирають піпеткою 50 см³ місцели у висушену до постійної маси конічну колбу смістю 250 см³. Петролейний ефір відганяють, колбу із залишком висушують до постійної маси при 100 °С і обчислюють у відсотках масу олії X , розчинної в чотирикратному об'ємі петролейного ефіру, за формулою:

$$X = 8 \cdot m, \quad (20)$$

де: 8 – коефіцієнт, що враховує співвідношення об'ємів досліджуваної олії, розчинника і місцели, взятої для визначення маси розчиненої олії; m – маса олії після відгонки розчинника з 50 см³ місцели, г.

При тих самих умовах проводять контрольний дослід з касторовою олією відомої чистоти.

Для чистої касторової олії величина X коливається від 7,8 до 7,9 (при користуванні петролейним ефіром густиною 0,6322 г/см³ при 20 °С і температурою перегонки 35...60°С).

У табл. 4 наведені дані, що характеризують збільшення розчинності касторової олії залежно від вмісту в ній соняшникової олії.

Таблиця 4

Зміна розчинності касторової олії залежно від вмісту в ній соняшникової олії

| Вміст соняшникової олії у касторовій, % мас. | Величина X , % |
|--|------------------|
| 0 | 7,96 |
| 5 | 10,65 |
| 10 | 23,05 |
| 25 | 30,22 |
| 50 | 54,90 |

Ідентифікація бавовняної олії

Принцип методу. Специфічна фарбувальна речовина бавовняної олії гопіпол, його похідні – продукти зміни або розпаду, взаємодіючи з нітратом

срібла, надають інтенсивніше забарвлення олії. За зміною забарвлення судять про наявність бавовняної олії.

Метод застосовується для нерафінованої, рафінованої, дезодорованої і навіть для відбіленої олії. Крім того, позитивна проба виходить і з жирними кислотами бавовняних дистильованих сапостоків.

Прилади: водяна баня.

Реактиви: хлороформ; нітрат срібла, 1%-ний розчин; етанол.

Хімічний посуд: колба з пришліфованою шийкою ємністю 25 см³; повітряний холодильник; циліндр вимірювальний ємністю 10 см³;

Хід роботи. До колби вносять 5 см³ досліджуваної олії і 5 см³ хлороформу, струшують для розчинення. До отриманого розчину додають 5 см³ 1 %-ного спиртового розчину нітрату срібла. Вміст колби енергійно струшують і поміщають колбу в гарячу водяну баню (80...90 °С) на 5 хв. Потім охолоджують до кімнатної температури і залишають у спокої на 20 хв. У присутності бавовняної олії розчин в колбі набуває інтенсивнішого, зазвичай світло-коричневого забарвлення.

Для спостереження за зміною забарвлення паралельно ставлять в аналогічних умовах контрольний дослід, в якому замість спиртового розчину нітрату срібла використовують 5 см³ етанолу.

Проба на бавовняну олію

Принцип методу. Метод дозволяє визначати присутність бавовняної олії в інших рослинних оліях. Госипол, що міститься в олії, навіть в незначній кількості, вступає в реакцію з піридином з утворенням забарвленої сполуки червоного кольору.

Метод чутливий для олій, що містять понад 1% бавовняної олії.

Прилади: ваги лабораторні 4-го класу; масляна баня.

Реактиви: сірка технічна; сірководень-ректифікат; піридин; гідроксид амонію (густиною 0,91 г/см³).

Хімічний посуд: колба конічна ємністю 100 см³; холодильник повітряний завдовжки 50...60 см; термометр; сита з отворами 1 мм; фарфорова ступка з товкачем.

Підготовка до аналізу. Використовувана в аналізі технічна сірка повинна бути очищена. Її подрібнюють і просівають. Змішують 10 частин розтертої сірки з 7 частинами води і 1 частиною гідроксиду амонію. Суміш залишають на 1 год., часто збовтуючи. Потім сірку ретельно промивають

водою, сушать при температурі не вище 30 °С і розтирають в порошок.

Хід роботи. 2 см³ досліджуваної олії і рівна кількість 1 %-ного розчину сірки в сірководень-піридині нагрівають в конічній колбі з повітряним холодильником протягом 5 хв на масляній бані при температурі 115 °С. 1 %-ний розчин сірки готують шляхом розчинення 1 г очищеної сірки в 99 см³ суміші сірководню і піридину у співвідношенні 1 : 1 за об'ємом.

У присутності бавовняної олії суміш швидко забарвлюється в червоний колір. Якщо після 5-хвилинного нагрівання не з'явиться червоне забарвлення, то повторно доливають таку ж порцію розчину сірки і повторюють нагрівання ще 5 хв. Якщо ж суміш не забарвлюється в червоний колір навіть при повторному нагріванні, то це означає відсутність бавовняної олії в аналізованому зразку.

Проба на присутність чайної олії в оливковій олії

Принцип методу. Рафінована і дезодорована чайна олія за основними фізико-хімічними показниками близька до оливкової, тому її використовують в деяких випадках для підмішування до оливкової. Специфічні сполуки чайної олії при обробці його сумішшю концентрованих кислот, сірчаної і азотної, надають олії темне забарвлення, роблячи її густою і малорухливою.

Вказані нижче два методи виявлення чайної олії в оливковій дозволяють визначити її вміст від 10 % і більше.

Перший метод

Реактиви: концентрована сірчана кислота; концентрована азотна кислота; дистильована вода.

Хімічний посуд: пробірка діаметром 15 мм і завдовжки 250 мм з шліфом; бюретка ємністю 5 см³.

Хід роботи. У пробірці змішують 4 см³ досліджуваного зразка з сумішшю, що складається з 5 см³ концентрованої сірчаної кислоти, 3 см³ концентрованої азотної кислоти і 3 см³ дистильованої води. Вміст пробірки енергійно струшують і витримують при температурі 5 °С близько 5 хв. Потім при кімнатній температурі спостерігають зміну забарвлення вмісту пробірки: якщо там знаходиться чиста оливкова олія, вона залишається прозорою і має забарвлення солом'яно-жовтого кольору; у присутності чистої чайної олії – через 4...5 год вона стає майже чорною, густою і малорухливою.

У разі присутності чайної олії в оливковій реакційна суміш в пробірці через деякий час каламутніє і набуває коричневого (іноді чорного) забарвлення.

Другий метод

Реактиви і матеріали: хлороформ; оцтовий ангідрид; концентрована сірчана кислота; концентрована азотна кислота; безводний діетиловий ефір; лід.

Хімічний посуд: пробірка діаметром 15 мм і завдовжки 250 мм; піпетки місткістю 1 і 2 см³ з ціною поділки 0,1 см³; піпетка ємністю 10 см³.

Хід роботи. До пробірки вносять 0,8 см³ оцтового ангідриду, 1,5 см³ хлороформу і 0,2 см³ концентрованої сірчаної кислоти. Пробірку з сумішшю охолоджують в льодяній воді до температури 5 °С. Далі вносять до пробірки 7 крапель досліджуваної олії і суміш витримують при цій температурі 5 хв. При появі помутніння додають краплями оцтовий ангідрид і струшують пробірку після додавання кожної краплі. Потім доливають в пробірку 10 см³ охолодженого до +5 °С безводного діетилового ефіру. Вміст пробірки струшують, опускають в склянку з холодною водою (+5 °С) і спостерігають за зміною забарвлення розчину.

У присутності чайної олії вміст пробірки забарвлюється в червоний колір, що не зникає протягом 1 хв. В деяких випадках червоне забарвлення з'являється миттєво ще перед додаванням ефіру, через деякий час колір змінюється до темно-зеленого, потім до чорного.

Проба на абрикосову, персикову і мигдалеву олії

Принцип проби. За своїми фізико-хімічними показниками абрикосова, персикова і мигдалева олії близькі між собою. Проте їх можна ідентифікувати спеціальними пробами. Присутність в оліях кісточкових специфічних сполук може давати кольорові реакції при обробці їх сумішшю концентрованих кислот сірчаної, азотної і реагентом флороглюцином в діетиловому ефірі. За характерним забарвленням, що з'явилося, можна судити про наявність таких олій як мигдалева, абрикосова, персикова.

Реактиви і матеріали: концентрована азотна кислота, концентрована сірчана кислота, розчин флороглюцину в діетиловому ефірі 0,1%-ної концентрації; дистильована вода.

Хімічний посуд: пробірки ємністю 10 і 20 см³; мікробюретки з ціною поділки 0,1 см³ ємністю 1 і 5 см³; циліндр вимірювальний місткістю 10 см³.

Хід роботи. Безпосередньо перед дослідом змішують рівні за масою кількості концентрованих кислот азотної, сірчаної і дистильованої води. У пробірку місткістю 10 см³ поміщають 5 см³ досліджуваної олії і 1 см³

приготовленої суміші кислот. Вміст пробірки енергійно струшують і залишають на декілька хвилин, спостерігаючи за зміною забарвлення рідини. У присутності чистої мигдалевої олії забарвлення не змінюється; у присутності абрикосової олії з'являється яскраво-рожеве забарвлення, а персикової – блідо-рожеве. Свіжі олії викликають появу інтенсивнішого забарвлення, ніж олії, що зберігалися тривалий час.

Ця проба дає сумнівні результати, якщо в абрикосовій олії міститься менше 50% мигдалевої олії.

Виявлення малих кількостей (до 5%) абрикосової олії в мигдалевій можна здійснювати таким чином.

У пробірку місткістю 20 см³ додають 5 см³ досліджуваного зразка, 5 см³ концентрованої азотної кислоти і вміст пробірки енергійно струшують. Потім в пробірку доливають 3 см³ 0,1 %-ного розчину флороглюцину в діетиловому ефірі і спостерігають за зміною забарвлення рідини.

В присутності абрикосової олії через 5 хв з'являється червонувато-оранжеве забарвлення. Персикова олія в цьому випадку дає коричнево-жовте забарвлення. Проте при використанні даної проби необхідно мати на увазі, що чиста оливкова і соняшникова олія, що зберігалися тривалий час, можуть давати таке ж забарвлення, як і абрикосова олія.

Проба на присутність синильної кислоти в оліях з плодкових кісточок і мигдалю

Принцип проби. Грунтується на появі синього або блакитного забарвлення рідини чи фільтрувального паперу у разі присутності синильної кислоти в досліджуваних зразках.

Прилади: водяна баня.

Реактиви і матеріали: папір фільтрувальний; вода дистильована; кислота сірчана, 10 %-ний розчин; гідроксид натрію, 2 %-ний розчин; залізо сірчанокисле, насичений розчин; залізо хлорне, 1 %-ний розчин; кислота соляна, концентрована.

Хімічний посуд: колби конічні місткістю 50 і 100 см³; циліндри вимірвальні місткістю 10 см³; чашки фарфорові діаметром 10 см.

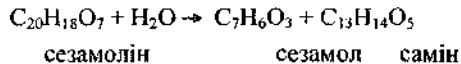
Хід роботи. 5 см³ досліджуваної олії вносять в конічну колбу, туди ж доливають 5 см³ 10 %-го розчину сірчаної кислоти. Колбу нещільно закривають корком з щільною в нижній частині корка по діаметру. У щілину вставляють смужку фільтрувального паперу шириною 1 см і такої довжини,

щоб нижній край смужки, змочений однією краплею розчину гідроксиду натрію, знаходився на 1... 1,5 см над рівнем рідини. Колбу закривають корком із вставленою смужкою і весь прилад поміщують на 15 хв у киплячу водяну баню. Після цього колбу знімають, кінчик смужки, змочений до нагрівання розчином гідроксиду натрію, відрізають і поміщують у фарфорову чашку. На папір в чашці наносять краплю насиченого розчину сірчаноокислого заліза і нагрівають на водяній бані 1 хв. Потім на папір в чашці наносять одну краплю хлорного заліза і одну краплю концентрованої соляної кислоти.

Поява синього або блакитного забарвлення рідини чи паперу говорить про присутність синильної кислоти в досліджуваному зразку олії.

Лабораторна робота № 14 ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЖИРІВ ЩО МІСТЯТЬ СЕЗАМОЛ І ЙОГО ПОХІДНІ

Принцип методу. У нерафінованій кунжутній олії міститься сезамол і сезамолін, який у присутності концентрованої соляної кислоти розщеплюється з утворенням сезамолу і саміну за реакцією:



Сезамол являє собою 3,4-метилен-диоксифенол.

За сезамолом можна легко ідентифікувати не тільки нерафіновану, але і рафіновану, вибілену, дезодоровану і гідровану кунжутну олію. За нею можна виявити також присутність цієї олії в інших харчових жирах.

Проби на кунжутну олію можна здійснити за допомогою оксиметилфурфуролу або фурфуролу.

Проба з оксиметилфурфуролом

Реактиви: цукор або глюкоза; концентрована соляна кислота.

Хімічний посуд: колба конічна з пришліфованою шийкою і скляним корком, місткістю 50 см³; піпетки місткістю 10 і 20 см³.

Хід роботи. Готують 1 %-ний розчин цукру або глюкози в соляній кислоті, які при взаємодії між собою утворюють оксиметилфурфурол.

У колбу вносять 20 см³ досліджуваної олії і 10 см³ свіжоприготовленого розчину цукру в соляній кислоті. Вміст колби перемішують протягом 1 хв, потім залишають для відділення кислого

розчину від олії.

У разі присутності сезамолу або сезамоліну, який гідролізується кислотою до вільного сезамолу, нижній шар в колбі забарвлюється в яскраво-червоний колір.

Проба з фурфуролом

Чутливість проби з використанням фурфуролу досить велика і дозволяє виявити, починаючи з 0,25 %, кунжутної олії в інших оліях і жирах. Чутливість методу може бути підвищена (при менших кількостях кунжутної олії) за рахунок збільшення додавання фурфуролу.

Реактиви і матеріали: кислота соляна, концентрована; розчин фурфуролу в етанолі (2 см³ фурфуролу на 100 см³ 95 %-ного спирту); вода дистильована.

Хімічний посуд: пробірки діаметром 25 мм і завдовжки 250 мм з пришліфованою шийкою; піпетка з поділками 0,02 см³ місткістю 1 см³; циліндри вимірювальні місткістю 10 і 100 см³.

Хід роботи. У пробірці змішують 10 см³ досліджуваного зразка з рівним об'ємом концентрованої соляної кислоти. До отриманої суміші з піпетки додають 0,1 см³ розчину фурфуролу в етанолі. Пробірку закривають корком і енергійно струшують 30 с. Відразу ж після розшарування емульсії, що утворилася, спостерігають за зміною забарвлення нижнього кислотного шару. Якщо нижній шар забарвився в червоний колір, додають 10 см³ води, вміст пробірки збовтують і повторно спостерігають за забарвленням нижнього шару.

У разі присутності кунжутної олії в пробі червоне забарвлення кислого розчину не зникає.

Деякі сорти оливкової олії (африканська і іспанська) також дають рожеве забарвлення при обробці фурфуролом, яке зникає при додаванні води.

Описана проба застосовується для виявлення негідратованої і гідратованої кунжутної олії в зразках.

Якісна реакція на кунжутну олію

Принцип методу. Власне кунжутна олія або наявність її в суміші рослинних олій навіть 0,5% може бути виявлена за допомогою якісної реакції, в результаті якої фурфурол змінить своє забарвлення.

Реактиви: петролейний ефір; соляна кислота (густина 1,1885 г/см³); 1

%-ний спиртовий розчин фурфуролу.

Хімічний посуд: колба конічна місткістю 100 см³; піпетки на 5 і 10 см³; мікробюретка з ціною поділки 0,01 см³ на 2 см³.

Хід роботи. Близько 5...5,5 см³ досліджуваної олії або суміші олій поміщають в конічну колбу, розчиняють в 5 см³ петролейного ефіру, додають 5 см³ соляної кислоти, 0,1 см³ спиртового розчину фурфуролу і суміш збовтують протягом 30 с. Після відстоювання кислотний шар (нижній) забарвлюється в червоний колір при вмісті кунжутної олії більше 1 %; при вмісті від 0,5 до 1,0 % – в рожевий колір; за відсутності кунжутної олії – в жовтий або жовто-коричневий колір.

Проба на присутність кунжутної олії в маргарині

Принцип методу. Барвники маргарину знижують якість проведення кольорових якісних реакцій на присутність кунжутної олії в маргарині із застосуванням фурфуролу або оксиметилфурфуролу, оскільки вони дають яскраві червоні забарвлення з соляною кислотою. Тому з маргарину заздалегідь видаляють барвники шляхом промивання проби соляною кислотою до зникнення забарвлення кислоти, а потім визначають в цій пробі присутність кунжутної олії.

Прилади: ваги лабораторні 4-го класу точності; водяна баня.

Реактиви: кислота соляна концентрована; ефір петролейний висококиплячий (70...80 °С); хлорид олова, сухий; хлорид олова, 20 %-ний розчин; хлороводень (газ).

Хімічний посуд: пробірки діаметром 20 мм, завдовжки 250 мм; циліндри вимірвальні ємністю 10 і 100 см³.

Хід роботи. Для видалення барвника з маргарину розчиняють 3 г зразка в 10 см³ петролейного ефіру і розчин добре збовтують з рівним об'ємом соляної кислоти, що містить хлорид олова (1 см³ 20 %-го розчину хлориду олова на 100 см³ соляної кислоти). Суміш нагрівають на водяній бані до зникнення червоного забарвлення, потім охолоджують і визначають в ній присутність кунжутної олії за однією з методик, описаних вище. Проте надійніші результати дає якісна проба, яка описана нижче.

У пробірці розчиняють 5 г досліджуваного зразка в 10 см³ висококиплячого петролейного ефіру і додають 2,5 см³ розчину, що складається з 40 г хлориду олова і 20 см³ соляної кислоти (суміш додатково насичують хлороводнем). Вміст пробірки енергійно струшують до утворення

однорідної емульсії і поміщають пробірку у водяну баню, нагріту до 40 °С. Чекають розділення суміші на два шари, потім занурюють пробірку на 3 хв у воду, нагріту до 80 °С. У воду занурюють тільки ту частину пробірки, в якій знаходиться кислий розчин хлориду олова, не допускаючи закипання петролейного ефіру.

За наявності у зразку кунжутної олії нижній шар в пробірці забарвлюється в малиновий або вишнево-червоний колір.

ДОДАТКИ

Таблиця 1

Густина води при температурі від 0 до 30°C

| Градуси, °C | Десяті долі градусів | | | | |
|----------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| | 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 | 996 | 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 |
| 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 |

Густина води при температурі від 0 до 30°C

| Градуси °C | Десяті долі градусів | | | | |
|---------------|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| | 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 |
| 15 | 050 | 034 | 018 | 002 | 0,998986 |
| 16 | 0,998888 | 0,998871 | 0,998854 | 0,998837 | 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 |

Таблиця 3

Залежність густини деяких розчинників
від температури

| Розчинник | густина (кг/м ³) при температурі, °С | | | | | | |
|-----------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| Ацетон | 812,5 | 801,4 | 790,5 | 779,3 | 768,2 | 756,0 | — |
| Бензол | 900,0 | 889,5 | 879,0 | 868,5 | 857,6 | 846,6 | 835,7 |
| Гексан | 676,9 | 668,4 | 659,5 | 650,5 | 641,2 | 631,8 | 622,1 |
| Гліцерин | 1273,4 | 1267,1 | 1261,3 | 1255,4 | 1249,0 | 1242,0 | 1235,9 |
| Метанол | 810,0 | 800,8 | 791,5 | 782,5 | 774,0 | 765,0 | 755,5 |
| Хлороформ | 1526,4 | 1507,7 | 1489,0 | 1470,6 | 1450,9 | 1433,4 | 1411,4 |
| Етанол | 806,3 | 797,9 | 789,6 | 781,0 | 772,2 | 763,2 | 754,1 |
| Діетиловий ефір | 736,2 | 724,8 | 713,5 | 701,9 | 689,4 | 677,5 | 665,8 |

Таблиця 4

Поправка f , що використовується при ідентифікації жирів за
температурою помутніння розчину жиру

| Найменування олії або жиру | f | Температура помутніння нейтрального жиру, °С |
|---------------------------------|------|--|
| Кокосова | 1,00 | 33,6 |
| Пальмоядрова | 1,00 | 40,0 |
| Жир вершкового масла (молочний) | 0,77 | 46,0 |
| Перилова | 1,02 | 60,3 |
| Льняна | 1,02 | 62,4 |
| Соняшникова | 1,02 | 64,0 |
| Бавовняна | 1,01 | 65,2 |

продовження таблиці 4

| | | |
|--------------|------|------|
| Соева | 1,02 | 67,0 |
| Кукурудзяна | 1,01 | 68,2 |
| Кунжутна | 1,01 | 68,1 |
| Оливкова | 1,04 | 69,0 |
| Мигдальна | 1,04 | 70,1 |
| Яловичий жир | 1,06 | 72,7 |
| Арахісова | 1,04 | 74,3 |
| Тунгова | 1,02 | 75,8 |
| Олія какао | 0,86 | 76,0 |
| Ріпакова | 0,80 | 83,3 |

Таблиця 5

Вміст сквалену в різних жирах і оліях

| Найменування олії (жиру) | Вміст сквалену в мг на 100 г жиру | Найменування олії (жиру) | Вміст сквалену в мг на 100 г жиру |
|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|---|
| Какао | Не виявлено | Соева | 7...17 |
| Кокосова | 2 | Чайна | 8...16 |
| Лард(лярд) | 3 | Соняшникова | 8...19 |
| Кунжутова | 3 | Арахісова | 13...49 |
| Ляна | 4 | Кукурудзяна | 19.36 |
| Бавовняна | 4...12 | Мигдалева | 21 |
| Гірчична | 7 | Ріпакова | 28 |
| Виноградна | 7 | Китова | 35 |
| Жир молока (вершковий) | 7 | З рисових висівок | 332 |
| Яловичий жир | 10 | Оливкова | 136...708 |

Таблиця 6

Вплив температури на розчинність касторової олії в петролейному ефірі різного фракційного складу

| Температура кипіння петролейного ефіру, °С | Маса касторової олії в г, розчиненої в 100 см ³ розчинника | | |
|--|---|----------|----------|
| | при 20°С | при 30°С | при 40°С |
| 35...50 | 1,58 | 2,57 | |
| 50...65 | 2,00 | 2,66 | 4,70 |
| 65... 80 | 2,38 | 3,74 | 7,09 |
| 80... 100 | 3,52 | 5,97 | 8,19 |
| 100... 125 | 4,96 | 11,10 | 17,90 |

Таблиця 7

Значення показника "масова частка сірки" для ріпакової олії і жирових продуктів на його основі

| Вид олії і її призначення | Норма, мли ⁻¹ (мг/кг), не більше |
|---|---|
| 1. Для переробки на харчові продукти: нерафінована першого гатунку | 30 |
| рафінована недезодорована: | |
| - що направляється на гідратацію | 6 |
| - що направляється на дезодорацію | 15 |
| 2. Для технічних цілей: нерафінована другого гатунку | 50 |
| рафінована недезодорована, що направляється на гідратацію | 6 |
| 3. У готових жирових продуктах: | |
| суміші рослинних олій | 1,0 |
| маргарин і кулінарні жири | 1,5 |

Таблиця 8

Допустимі рівні вмісту токсичних елементів
у рослинних оліях для безпосереднього вживання
в їжу і для переробки на харчові продукти

| Найменування продукту | Елементи, мг/кг, не більше | | | | | |
|-----------------------|----------------------------|--------|-------|------|--------|--------|
| | свинець | кадмій | ртуть | мідь | залізо | миш'як |
| Рослини і олії | 0,1 | 0,05 | 0,03 | 0,50 | 5,0 | 0,1 |

Таблиця 9

Спектральні характеристики світлофільтрів колориметра
фотоелектричного концентраційного КФК-2

| Маркування на диску | Маркування світлофільтру | Довжина хвилі, відповідна максимуму пропускання, нм | Ширина смуги пропускання, нм |
|---------------------|--------------------------|---|------------------------------|
| 1 | 315 | 315±5 | 35 ±15 |
| 2 | 364 | 364 ±5 | 25 ±10 |
| 3 | 400 | 400 ±5 | 45 ±10 |
| 4 | 440 | 440±10 | 40 ±15 |
| 5 | 490 | 490 ±10 | 35 ±10 |
| 6 | 540 | 540 ±10 | 25 ±10 |
| 7 | 590 | 590 ±10 | 25 ±10 |
| 8 | 670 | 670 ±5 | 20±5 |
| 9 | 750 | 750 ±5 | 20±5 |
| 10 | 870 | 870 ±5 | 25 ±5 |
| 11 | 980 | 980 ±5 | 25 ±5 |

Таблиця 10

Порядок виходу метилових ефірів кислот і їх відносні об'єми
утримання ($V_r^{e\text{th}}$)

| Метилові ефіри кислот | $V_r^{e\text{th}}$ |
|---------------------------------------|--------------------|
| 1. Тетрадеканова (міристинова) | 0,3 |
| 2. Гексадеканова (пальмітинова) | 0,5 |
| 3. Гексадеценова (пальмітолеїнова) | 0,8 |
| 4. Октадеканова (стеаринова) | 1,0 |
| 5. Октадеценова (олеїнова) | 1,1 |
| 6. Октадекадієнова (лінолева) | 1,3...1,4 |
| 7. Октадекатринова (ліноленова) | 1,7... 1,8 |
| 8. Ейкозанова (арахінова) | 1,9 |
| 9. Ейкозенова (гондоїнова) | 2,1 |
| 10. Ейкозадієнова | 2,5...2,6 |
| 11. Докозанова (бегенова) | 3,6 |
| 12. Докозенова (ерукова) | 3,9 |
| 13. Докозадієнова | 4,6 |

ЛІТЕРАТУРА

1. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, Ф. Ф. Гладкий, З. И. Бухштаб и др. – М.: Колос, 1992. - 448 с.
2. Химия липидов / Р. П. Евстигнеева, Е. Н. Звонкова, Г. А. Серебренникова и др. – М.: Химия, 1983. – 296с.
3. Стопский В. С, Ключкин В. В Андреев Н. В. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья. — М.: Колос, 1992. — 286 с.
4. Арутюнян Н. С, Корнена Е. П. Фосфолипиды растительных масел. — М.: Агропромиздат, 1986. – 255 с.
5. Лабораторный практикум по технологии переработки жиров / Н. С. Арутюнян, Л. И. Янова, Е. А. Арищева и др.– М.:Агропромиздат, 1991.-160 с.
6. Лабораторный практикум по технологии производства растительных масел / В. М. Копейковский, А. К. Мосян, Л. А. Мхитарьянц и др. — М.: Агропромиздат, 1990. – 191 с.
7. Арутюнян Н. С, Арищева Е. А. Лабораторный практикум по химии жиров. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 176 с.
8. Кейтс М. Техника липидологии. – М.: Мир, 1975. – 322 с.
9. Бергельсон Л. Д. Препаративная химия липидов. – М.: Наука, 1984.-243 с.
10. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. — М.: Изд-во стандартов, 1994. – 126 с.
11. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов – Минск:Изд-во стандартов, 1995.-16 с.
12. Щербаков В. Г. Технология получения растительных масел. – М.: Колос, 1996. – 207 с.
13. Щербаков В.Г. Технохимический контроль жиров и жирозаменителей. -- М.: Колос, 1996. – 207 с.
14. Кравців Р.Й., Паска М.З., Ощипок І.М., Методичні вказівки для виконання лабораторних робіт із дисципліни хімія ліпідів та їх похідних./ ЛНАВМ ім. С.З. Гжицького. -- Львів, 2005. – 60с.

Зміст

| | |
|---|----|
| Вступ..... | 3 |
| Правила техніки безпеки під час виконання лабораторних робіт..... | 4 |
| Методи дослідження супутніх ліпідів..... | 7 |
| Тема: Дослідження фосфоліпідів | |
| Лабораторна робота №1. Методи препаративного виділення фосфоліпідів з олій..... | 7 |
| Лабораторна робота №2. Визначення масової частки фосфоліпідів у оліях експрес-методом..... | 11 |
| Лабораторна робота №3. Визначення масової частки фосфоровмісних речовин в оліях..... | 14 |
| Дослідження восків та воскоподібних речовин | |
| Лабораторна робота №4. Визначення масової частки восків і воскоподібних речовин..... | 20 |
| Лабораторна робота №5. Визначення масової частки восків і воскоподібних речовин прискореним методом..... | 23 |
| Дослідження неомилених ліпідів | |
| Лабораторна робота №6. Визначення масової частки неомилених ліпідів..... | 26 |
| Дослідження сірки в олій родини хрестоцвітих | |
| Лабораторна робота №7. Визначення масової частки сірки в ріпаковій олій..... | 29 |
| Дослідження ерукової кислоти | |
| Лабораторна робота №8. Визначення масової частки ерукової кислоти в ріпаковій олій..... | 35 |
| Тема: Методи ідентифікації олій та жирів | 37 |
| Лабораторна робота №9. Ідентифікація жирів за температурою помутніння їх розчинів..... | 38 |
| Лабораторна робота №10. Ідентифікація жирів за вмістом сквалену..... | 40 |
| Лабораторна робота №11. Ідентифікація олій родини хрестоцвітих..... | 43 |
| Лабораторна робота №12. Ідентифікація жирів риб і морських тварин..... | 46 |
| Лабораторна робота №13. Якісні проби на деякі олії..... | 49 |
| Лабораторна робота №14. Ідентифікація жирів, що містять сезамол і його похідні..... | 55 |
| Додатки..... | 59 |
| Література..... | 66 |
| Зміст..... | 67 |

**ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВЕТЕРИНАРНОЇ
МЕДИЦИНИ ІМЕНІ С.З. ГЖИЦЬКОГО**

Кравців Р.Й., Ошинок І.М., Паска М.З., Галух Б.І. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт із дисципліни „Хімія ліпідів та їх похідних” для студентів факультету харчових технологій за спеціальністю 7.091.705 – „Технологія жирів і жирозамінників”. – Львів, 2009. – 68 с.

**Упорядник:
Галух Богдан Іванович**

Навчально – методичне видання
Друкується без оголошень

Підписано до друку 14.09.2009. Формат 60x84^{1/16}.
Папір офсетний. Тираж 50 прим.

Віддруковано на різнографі в ЛКТ ЛНУВМ та БТ імені С.З. Гжицького
79010, м. Львів, вул. Пекарська, 50.
Тел.: (032) 239-26-34.