

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-91
	Tłuszcze techniczne Metody badań	6133-06
	Oznaczanie zawartości izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych	Grupa katalogowa 1218

1. WSTĘP

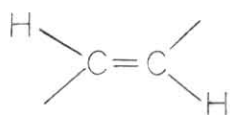
1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania zawartości izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych w tłuszczach technicznych metodą spektrometrii w podczerwieni.

1.2. Zakres stosowania metody. Metodę stosuje się do oznaczania zawartości trans izolowanych wiązań podwójnych w tłuszczach technicznych i ich pochodnych. Metodę można również stosować do oznaczania tych izomerów w tłuszczach zawierających grupy wiązań podwójnych. Metoda dotyczy układów z wiązaniem podwójnym w konfiguracji trans usytuowanych tak, że obecność grup funkcyjnych COOH lub COOR nie wpływa na natężenie pasma przy 965 cm^{-1} . W praktyce oznacza to, że ww. grupy oddzielone są od grupy wiązania podwójnego trans łańcuchem alifatycznym co najmniej trzywęglowym.

Dopuszcza się stosowanie niniejszej normy, w przypadkach gdy oznaczana cząsteczka ma więcej niż jedno izolowane wiązanie trans.

Wynik analizy należy wtedy podzielić przez liczbę tych wiązań w cząsteczce.

1.3. Określenia. W niniejszej normie określenie izomery trans izolowanych wiązań podwójnych oznacza kwasy tłuszczowe lub ich estry mające w cząsteczce wiązania podwójne w konfiguracji

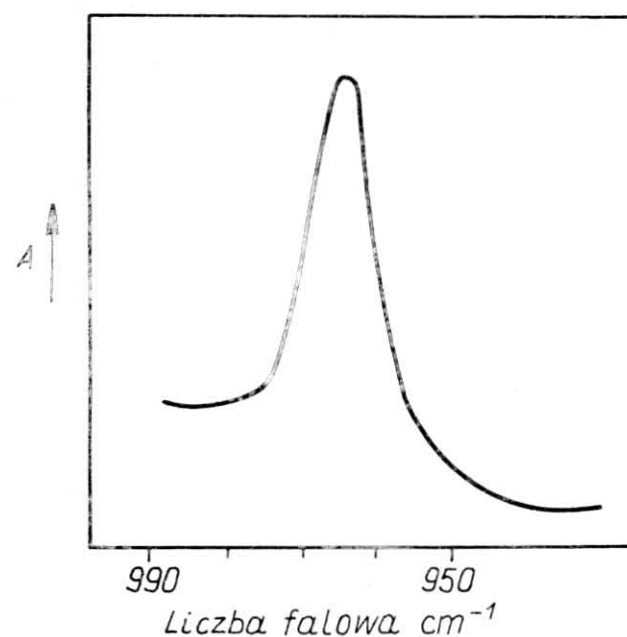


sąsiadujące bezpośrednio z fragmentami nasyconych łańcuchów alifatycznych.

2. METODA OZNACZANIA (BADANIA)

2.1. Zasada metody. Drgania deformacyjne wiązań C—H izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych kwasów i estrów kwasów tłuszczowych dają między innymi pasmo absorpcji w podczerwieni, leżące przy około 965 cm^{-1} (rys. 1).

Skorygowana absorbancja obliczona metodą linii podstawowej tego pasma jest liniowo zależna od zawartości izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych w badanej próbce.



BN-91/6133-06-1

Rys. 1

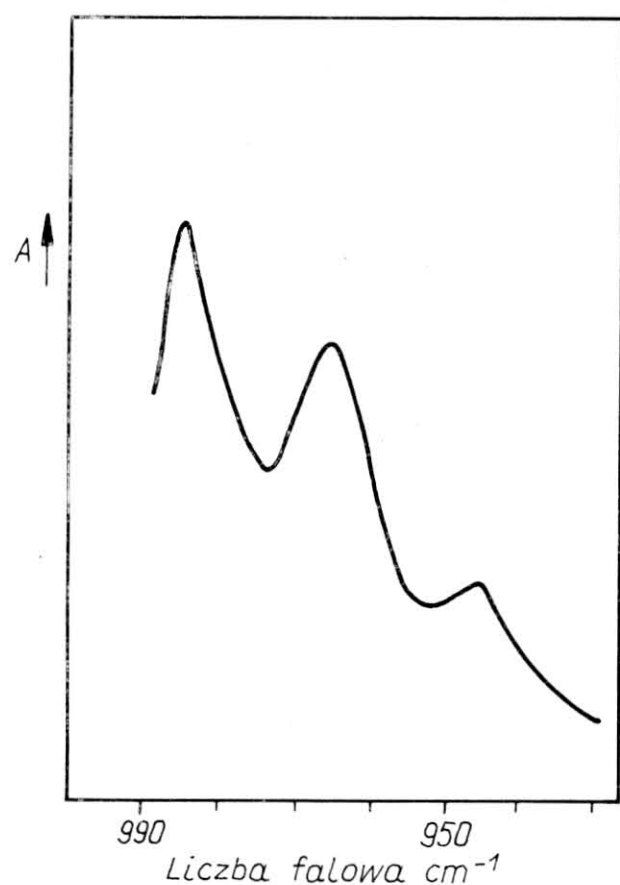
Pomiar polega na:

a) kompensacyjnej rejestracji widma w podczerwieni, w zakresie $990 - 920\text{ cm}^{-1}$ dla badanej próbki rozpuszczonej w cykloheksanie;

b) pomiarze absorbancji w trzech punktach, tj. w maksimum i w dwóch punktach odległych od maksimum o $\pm 20\text{ cm}^{-1}$ oraz obliczeniu wg 2.5.1 skorygowanej absorbancji pasma położonego przy około 965 cm^{-1} i wyznaczeniu z prostej wzorcowej zawartości izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych w badanej próbce tłuszczu, w przeliczeniu na trans-9-oktadecenian metylu (elaidynian metylu) lub trans-11-dokozenian metylu (brazydynian metylu);

c) w przypadku gdy w badanym tłuszczu (np. w oleju izomeryzowanym) znajdują się izomery sprzężone trans-trans i trans-cis powodujące występowanie pasm absorpcji odpowiednio przy 985 i 945 cm^{-1} (rys. 2), nie należy oznaczać zawartości izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych na podstawie metody linii podstawowej, ponieważ nieliniowość tła pod pasmem izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych może ulegać znacznym zmianom w procesie izomeryzacji nie-nasyconych olejów.

Zgłoszona przez Instytut Chemii Przemysłowej
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Chemii Przemysłowej dnia 11 kwietnia 1991 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1992 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 10/1991, poz. 23)



BN-91/6133-06-2

Rys. 2

Do oznaczania zawartości izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych stosowana jest w tym przypadku metoda, w której wykorzystuje się pomiar natężenia pasma w czterech punktach, umożliwiającą wyeliminowanie wpływu dowolnego patologicznego tła.

2.2. Odczynniki, roztwory i materiały

a) Cykloheksan cz.d.a. lub cz.

b) Wzorce¹⁾

— trans-9-oktadecenian metylu (elaidynian metylu) 99%,

— trans-11-dokozenian metylu (brazydynian metylu) 99%.

2.3. Aparatura i przyrządy

a) Kolby pomiarowe pojemności 10 ml,

b) Kuwety z okienkami z NaCl lub KBr o stałej grubości warstwy pomiarowej około 0,25 cm,

c) Spektrometr na zakres podczerwieni umożliwiający rejestrację widma w zakresie 1000 — 900 cm⁻¹, np. Perkin Elmer 580 lub Specord IR75.

2.4. Pobieranie i przygotowywanie próbki do badań.

Próbkę tłuszczu do badań należy pobrać wg PN-87/C-04288/02, a następnie przygotować do wykonania analizy zgodnie z PN-87/C-04288/03.

2.5. Wykonanie oznaczania

2.5.1. Wyznaczanie prostej wzorcowej. Dla stosowanego spektrometru wykreślić linię tła w zakresie 1000 ÷ 900 cm⁻¹, rejestrując widmo absorpcji dla kuwety napełnionej cykloheksanem, umieszczonej w wiązce badanej i w wiązce odnośnej. Tło w zakresie 990 — 920 cm⁻¹ powinno być liniowe.

Następnie sporządzić w kolbach pomiarowych serię co najmniej pięciu roztworów wzorcowych trans-9-oktadecenianu metylu lub trans-11-dokozenianu metylu w cykloheksanie o następujących stężeniach: 0,0010, 0,0050, 0,010, 0,020 mol/l, przy czym zakres stężeń wzorców do wyznaczania prostej wzorcowej powinien

odpowiadać zakresowi oznaczanych stężeń izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych.

Odważki substancji wzorcowej należy sporządzić z dokładnością nie mniejszą niż 2 · 10⁻⁴ g i rozpuścić w cykloheksanie, uzupełniając nim do kreski kolby pomiarowe. Umieścić kuwetę z roztworem substancji wzorcowej w wiązce pomiarowej spektrometru. W wiązce odnośnej spektrometru umieścić kuwetę z cykloheksanem o odpowiednio dobranej grubości warstwy.

Zarejestrować widma roztworów substancji wzorcowej w zakresie 990 — 920 cm⁻¹. Z zarejestrowanych widm odczytać absorbancję dla następujących liczb falowych:

a) 986, 966 i 946 cm⁻¹, to jest dla $\nu_{\max} + 20$ cm⁻¹, $\nu_{\max}$, $\nu_{\max} - 20$ cm⁻¹, jeżeli izomery trans izolowanych wiązań podwójnych są oznaczane dla tłuszczu nie zawierającego sprzężonych izomerów trans-trans i trans-cis, lub

b) 972, 966, 960 i 954 cm⁻¹, to jest dla $\nu_{\max} + 6$ cm⁻¹, $\nu_{\max}$, $\nu_{\max} - 6$ cm⁻¹, $\nu_{\max} - 12$ cm⁻¹, jeżeli izomery trans izolowanych wiązań podwójnych są oznaczane dla tłuszczu zawierającego izomery trans-trans i trans-cis sprzężonych wiązań podwójnych.

Obliczyć dla każdego pomiaru skorygowaną absorbancję (A_s)

— ze wzoru (1) dla przypadku a), tj.

$$A_s = [A_{966} - 0,5(A_{986} + A_{946})] / l \quad (1)$$

w którym:

A_s jest absorbancją skorygowaną metody trójpunktowej,

A_{966} , A_{986} , A_{946} są absorbancjami w punktach 966, 986 i 946 cm⁻¹,

l — grubość absorbującej warstwy, cm;

— ze wzoru (2) dla przypadku b), tj.

$$A_s^4 = \left[\frac{1}{3} A_{972} + A_{966} - A_{960} + \frac{1}{3} A_{954} \right] / l \quad (2)$$

w którym:

A_s^4 jest skorygowaną absorbancją metody czteropunktowej,

A_{972} , A_{966} , A_{960} , A_{954} cm⁻¹ są absorbancjami w punktach 972, 966, 960, 954 cm⁻¹,

l — grubość warstwy absorbującej, cm.

Uzyskane dane pomiarowe należy zestawić w tablicy.

Odważka substancji wzorcowej	Pojemność kolby	Stężenie roztworów wzorcowych		A_s dla grubości warstwy 1 cm
		c mol	c wag.	
g	ml	mol/l	g/l	

Następnie na podstawie danych pomiarowych zestawionych w tablicy wyznaczyć metodą regresji liniowej prostą wzorcową wg wzoru (3)

$$A_s = a_1 \cdot c_{\text{wzorca}} + a_2 \quad (3)$$

w którym:

A_s jest określone wzorem (1) lub (2),

c_{wzorca} jest stężeniem molowym substancji wzorcowej,

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 4.

$$a_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n c_i A_s^i - \sum_{i=1}^n c_i \sum_{i=1}^n A_s^i}{n \sum_{i=1}^n c_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n c_i \right)^2}$$

$$a_2 = \frac{\sum_{i=1}^n A_s^i \sum_{i=1}^n c_i^2 - \sum_{i=1}^n c_i \sum_{i=1}^n c_i A_s^i}{n \sum_{i=1}^n c_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n c_i \right)^2}$$

gdzie:

- i — indeks numerujący kolejny pomiar,
 n — liczba pomiarów ($n \geq 5$),
 c_i — stężenie molowe wzorca w i -tym pomiarze.

Odchylenia standardowe σa_1 i σa_2 współczynników prostej wzorcowej na poziomie ufności 0,95 (rozkład t-Studenta) nie powinny przekraczać 5% wartości tych współczynników (warunek wg wzoru 4):

$$(t_{0,95,\nu} \cdot \sigma a_1 / a_1) \cdot 100\% \leq 5\% \quad (4)$$

$$(t_{0,95,\nu} \cdot \sigma a_2 / a_2) \cdot 100\% \leq 5\% \quad (5)$$

Odchylenia standardowe obliczyć wg wzoru (6)

$$\sigma a_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_s^i - \bar{A}_s)^2 - a_1^2 \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (6)$$

$$\sigma a_2 = \sigma a_1 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n c_i^2}{n}} \quad (7)$$

w którym:

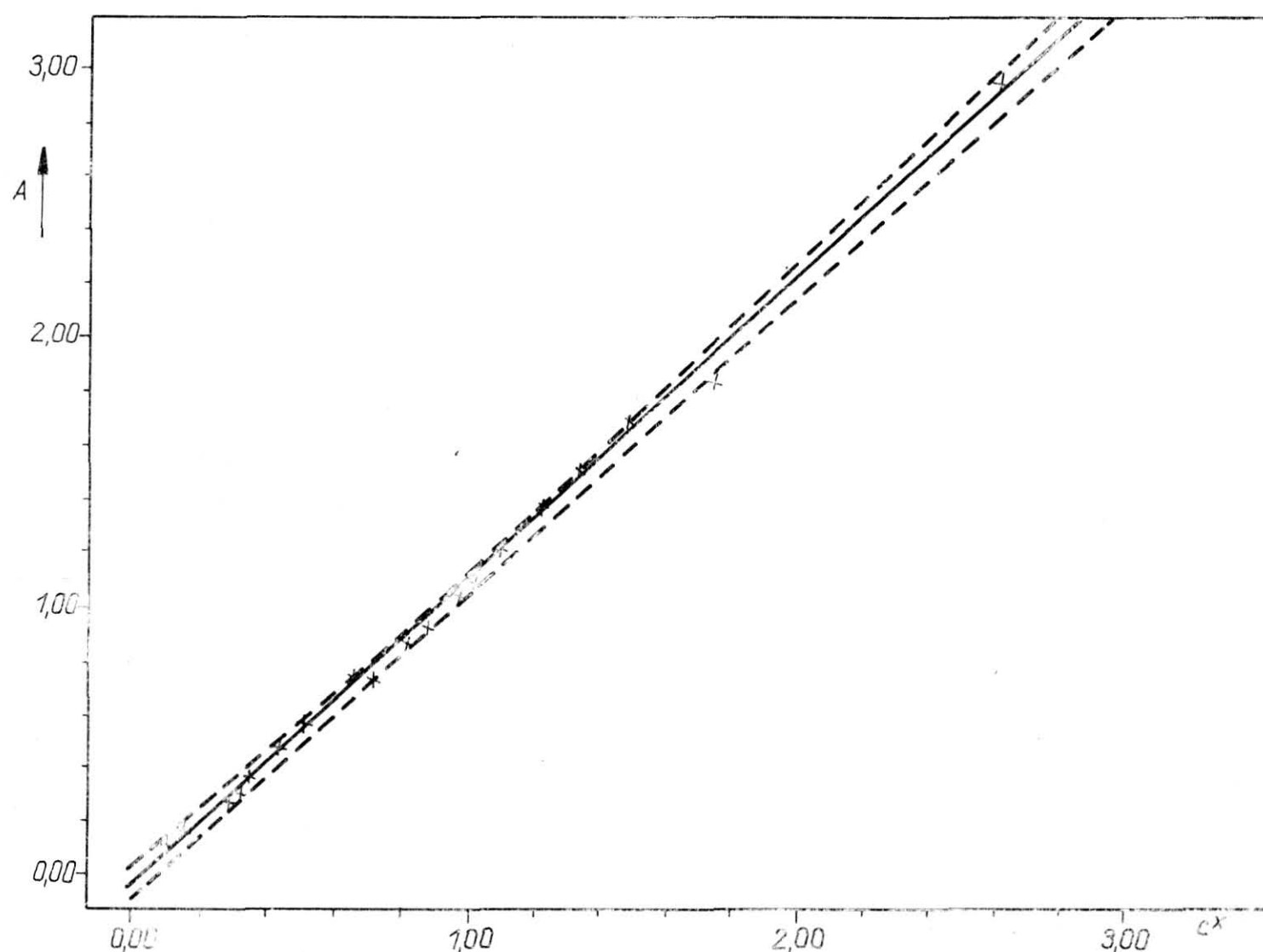
- A_s^i — skorygowana absorbancja metody trzy- lub czteropunktowej dla i -tego pomiaru spośród n pomiarów wzorcowych,
 $\bar{A}_s$ — średnia n pomiarów wzorcowych A_s^i ,
 c_i — stężenie wzorców przy otrzymywaniu prostej wzorcowej,
 $\bar{c}$ — średnie stężenie w n wzorcowych próbkach,
 $t_{0,95,\nu}$ — współczynnik uzyskany z rozkładu t-Studenta na poziomie ufności 0,95 przy stopniu swobody $\nu = n - 2$.

Jeżeli warunki wg wzoru (4) i (5) nie są spełnione, należy zwiększyć ilość roztworów wzorcowych aż do ich spełnienia.

Przykładową prostą wzorcową z naniesionymi pasmami regresji (na poziomie ufności 0,95), wynikającymi z odchyłeń standardowych współczynników regresji a_1 i a_2 podano na rys. 3.

2.5.2. Oznaczanie zawartości izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych w próbkach badanego tłuszczu. Sporządzić roztwór badanej próbki tłuszczu w cykloheksanie o stężeniu umożliwiającym uzyskanie natężenia pasma absorpcji w zakresie skorygowanych absorbancji, dla których wyznaczono prostą wzorcową. Przykładowo dla spodziewanej zawartości 10% izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych należy odważyć około 0,25 g próbki tłuszczu i rozcieńczyć cykloheksanem do kreski kolby pomiarowej.

Jeżeli próbka zawiera część nierozpuszczalną w cykloheksanie, odczekać do wyklarowania się roztworu, po czym napęlić kuwetę roztworem znad osadu. Następnie powtórzyć procedurę jak przy wyznaczaniu prostej wzorcowej.



BN-91/6133-06-3

Rys. 3

Zarejestrować widmo próbki badanej jak w 2.5.1a), następnie wyznaczyć skorygowaną absorbancję próbki wg wzoru (1) lub (2), w zależności od obecności układów izomerów trans-trans lub trans-cis sprzężonych wiązań podwójnych w próbce tłuszczu.

2.6. Obliczanie wyniku oznaczania. Stężenie izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych w próbce badanego tłuszczu (c) obliczyć w $\%(m/m)$ wg wzoru (8):

$$c = \frac{c_x \cdot M \cdot V \cdot 100}{1000 m_s} \quad (8)$$

w którym:

c — stężenie izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych w próbce tłuszczu, $\%(m/m)$,

c_x — stężenie izomerów trans izolowanych wiązań podwójnych wyznaczonych z prostej wzorcowej, odpowiadające obliczonej średniej wartości absorbancji skorygowanej próbki tłuszczu, mol/l,

M — masa molowa izomeru trans izolowanego w wiązaniu podwójnym, znajdującego się w próbce badanej, g/mol (masa molowa kwasu brazydynowego może być stosowana dla oleju rzepakowego wysokoerukowego i innych tłuszczów, w których głównym składnikiem jest kwas erukowy; masa molowa kwasu elaidynowego może być stosowana dla pozostałych tłuszczów),

V — objętość kolby pomiarowej, ml,

m_s — odważka próbki, g.

2.7. Precyzja metody. Różnica między dwoma wynikami otrzymanymi w tym samym laboratorium, na tym samym aparacie, przez tego samego analityka stosującego opisaną w niniejszej normie procedurę i identyczne odczynniki nie może przekraczać 10% średniego wyniku oznaczania.

2.8. Wynik końcowy. Za wynik końcowy oznaczania należy podać wielkość otrzymaną ze wzoru (8) oraz jej błąd wg wzoru (9):

$$c_x = \bar{c} + \frac{a_1 (\bar{A}_{s,m} - \bar{A}_s)}{k} \pm \frac{t\alpha \cdot \nu}{k} S'_A \left[\frac{(\bar{A}_s - \bar{A})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} + \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right) k \right]^{1/2} \quad (9)$$

w którym:

$\bar{c}$ — średnie stężenie we wzorcowych próbkach stosowanych do otrzymania prostej wzorcowej,

a_1 — współczynnik kierunkowy prostej wzorcowej,

$\bar{A}_{s,m}$ — średnia skorygowana absorbancja metody trójpunktowej (lub czteropunktowej) z m pomiarów nieznanej próbki,

$\bar{A}_s$ — średnia skorygowana absorbancja metody trójpunktowej (lub czteropunktowej) z n pomiarów stosowanych do sporządzania prostej wzorcowej,

$t\alpha \cdot \nu$ — współczynnik uzyskany z rozkładu t-Studenta przy przyjętym poziomie ufności α i stopniu swobody $\nu = n + m - 3$,

c_i — stężenie wzorców przy otrzymywaniu prostej wzorcowej,

n — liczba pomiarów stosowanych do otrzymywania prostej wzorcowej,

m — liczba pomiarów w analizie próbki badanej, $k = a_1^2 - (t\alpha \cdot \nu)^2 S_{a_1}^2$

$S_{a_1}^2$ — wariancja współczynnika kierunkowego prostej wzorcowej a_1

$$S_A'^2 = \left[(n-2)S_A^2 + \sum_{i=1}^m (A_{s,m}^i - \bar{A}_{s,m})^2 \right] \nu^{-1}$$

$$S_A^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (A_s^i - \bar{A}_s)^2 - a_1^2 \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-2}$$

A_s^i — skorygowana absorbancja metody trójpunktowej (lub czteropunktowej) w i -tym pomiarze wzorcowym $i = 1, 2, \dots, n$,

$\nu = m + n - 3$ liczba stopni swobody,

$A_{s,m}^i$ — skorygowana absorbancja metody trójpunktowej (lub czteropunktowej) w i -tym pomiarze próbki badanej $i = 1, 2, \dots, m$; odważki próbki badanej powinny być identyczne; ten trudny do spełnienia w praktyce warunek można zastąpić odpowiednim przeliczeniem uzyskanych absorbancji $A_{s,m}^i$ zastępując ją przez $A'_{s,i}$

$$A'_{s,i} = A_{s,m}^i \cdot \frac{m_s}{m_{s,i}}$$

gdzie:

$\bar{m}_s$ — średnia masa m odważki próbki badanej,

$m_{s,i}$ — masa i -tej odważki.

Do obliczania błędu pomiarowego i wyznaczania prostej wzorcowej zaleca się stosowanie programu komputerowego, np. opracowanego w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie programu IRAN.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa.

2. Normy związane

PN-87/C-04288/02 Tłuszcze techniczne. Metody badań. Pobieranie i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej

PN-87/C-04288/03 Tłuszcze techniczne. Metody badań. Przygotowanie próbek do analiz

3. Dokumenty zagraniczne

American Oil Chemists Society. Tentative Methods Co. 14-61

4. Wzorce. Jako wzorzec może być zastosowany inny związek niż substancje wymienione w p. 2.2, pod warunkiem, że najbliższe otoczenie (3 atomy węgla w łańcuchu alifatycznym) grupy wiązań o konfiguracji trans jest identyczne jak w podanych substancjach wzorcowych. Substancja ta nie powinna zawierać innych grup funkcyjnych niż grupy — COOH lub — COOR.

5. Autorzy projektu normy — mgr inż. Barbara Chmielarz, mgr Jan Dobrowolski, dr Michał Jamróz, mgr Hanna Turlewicz — Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa.