

WYROBY PRZEMYSŁU OLEJARSKIEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-75
	Tłuszcze roślinne jadalne Metody badań Oznaczanie zawartości miedzi	8050-11
		Grupa katalogowa XII 69

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania zawartości miedzi w olejach ciekłych, tłuszczach 100-procentowych stałych oraz emulsjach tłuszczowych.

1.2. Zakres stosowania normy. Normę stosuje się do wyrobów przemysłu olejarskiego z wyjątkiem mas tortowych.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada metody polega na wyodrębnieniu miedzi z próbki na drodze ekstrakcji na ciepło za pomocą kwasu solnego, przeprowadzeniu miedzi w kompleks dwuetylodwukarbaminianem sodowym i kolorymetrycznym oznaczaniu jego zawartości.

2.2. Aparatura i przyrządy

a) Spektrofotometr lub kolorymetr, np. typu Spekol umożliwiające wykonanie pomiaru przy długości fali 440 nm i wyposażony w kuwety o drodze optycznej 50 mm.

b) Łaźnia wodna.

c) Pompka próżniowa wodna wraz z zestawem do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem.

d) Stoper.

e) Pipety chemiczne pojemności 1, 5, 10, 20, 50 cm³.

f) Pipety serologiczne pojemności 5 cm³.

g) Erlenmajerki pojemności 300 cm³.

h) Pipety wyciągnięte z rurki szklanej.

i) Butelki polietylenowe pojemności 100 cm³.

j) Lejki o średnicy 15 cm³.

k) Biurety pojemności 50 i 10 cm³ z dokładnością 0,1 cm³.

l) Sączki ilościowe o średnicy 50 mm (średniotwarde).

l) Rozdzielacz pojemności 250 cm³.

m) Cylinder pomiarowy pojemności 25 cm³.

n) Kolby miarowe pojemności 50 i 25 cm³.

Wszystkie naczynia przed użyciem należy przeemyć kwasem azotowym stężonym.

2.3. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny roztwór 37-procentowy cz.d.a.

b) Kwas solny rozcieńczony 1:1 i 1:5.

c) Amoniak roztwór 25-procentowy cz.d.a.

d) Roztwór soli amonowej kwasu etylenodwuaminoczterooctowego (EDTA): 25 g EDTA rozpuścić w 80 cm³ wody redestylowanej i powoli dodawać przy jednoczesnym mieszaniu 20 cm³ amoniaku. W razie potrzeby filtrować.

e) 0,5-procentowy alkoholowy roztwór fenoltaleiny.

f) 1-procentowy roztwór dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego (DDTNa).

g) Czterochlorek węgla cz.d.a.

h) Siarczan miedziowy (CuSO₄ · 5H₂O) cz.d.a.

i) Kwas siarkowy stężony cz.d.a.

j) 10-procentowy roztwór kwasu siarkowego.

k) Wzorcowe roztwory miedzi I, II i III.

Roztwór I. Do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³ odważyć 3,927 g siarczanu miedziowego i dodać 1 cm³ 10-procentowego roztworu kwasu siarkowego. Po całkowitym rozpuszczeniu siarczanu miedziowego uzupełnić wodą redestylowaną do kreski. Rozcieńczenie roztworu wynosi 1 g Cu/l. Roztwór zachowuje świeżość przez 6 miesięcy.

Roztwór II. 10 cm³ roztworu I przenieść pipetą pomiarową do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą redestylowaną do kreski. Rozcieńczenie roztworu — 0,01 g Cu/l.

Roztwór III. Pobrać pipetą 50 ml roztworu II i rozcieńczyć wodą redestylowaną do 250 ml. Roz-

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Olejarskiego
Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Olejarskiego dnia 12 marca 1975 r.
jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 października 1975 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 12/1975 poz. 42)

cieńczenie roztworu — 0,0005 g Cu/l. Roztwory przechowywać w butelkach polietylenowych.

2.4. Przygotowanie szkła i sączków do oznaczania. Szkło pierwotnie umyte mieszaniną chromową i wypłukane wodą zwykłą przed użyciem przepłukać kwasem azotowym, wypłukać wodą destylowaną i na koniec wodą redestylowaną. Wysuszyć. Sączek ilościowy należy przepłukać na lejku rozcieńczonym kwasem solnym 1:5, a następnie wodą destylowaną i redestylowaną.

2.5. Sprawdzanie szkła laboratoryjnego. Szkło używane do oznaczania zawartości miedzi należy uprzednio sprawdzić, czy nie zawiera miedzi reagującej z DDTNa. Sprawdzanie wykonać na szkle, po jego uprzednim umyciu, jak w 2.4, wytrząsając w nim w ciągu 2 min 5 cm³ roztworu EDTA z 2,5 cm³ 1-procentowego roztworu DDTNa w 5 cm³ czterochlorku węgla. Pipetę służącą do pobierania roztworu napełnić 1-procentowym roztworem DDTNa i pozostawić na 1 godz. Zabarwienie roztworu czterochlorku węgla na kolor żółty jest dowodem, że szkło nie zawiera miedzi reagującej z DDTNa. Do oznaczania miedzi metodą z DDTNa można używać tylko szkła nie zawierającego miedzi reagującej z DDTNa.

2.6. Sposób mycia pipet po wykonaniu oznaczania. Pipety należy wypłukać starannie mieszaniną eteru etylowego z alkoholem etylowym cz. 1:1, a po całkowitym usunięciu oleju wysuszyć.

2.7. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Za pomocą mikrobiurety odmierzyć wzorcowy roztwór miedzi III do rozdzielaczy w ilości 0,5; 1,5; 3; 5; 7,5 i 10 cm³, co odpowiada 1; 3; 6; 10; 15 i 20 µg miedzi. Następnie kolejno dodawać do rozdzielaczy 50 cm³ wody redestylowanej, 5 cm³ roztworu DDTA i 3 krople fenoloftaleiny. Potem dodać z biurety roztwór amoniaku do momentu uzyskania trwałego, różowego zabarwienia. Następnie dodać 2,5 cm³ świeżo przygotowanego 1-procentowego roztworu DDTNa, a potem 5 cm³ czterochlorku węgla i zawartość rozdzielaczy energicznie wytrząsać przez około 1 min. Do kolby osłoniętej kartonem pojemności 25 cm³, po rozdzieleniu się warstw, należy ekstrakt czterochlorku przesączyć przez sączek świeżo przemyty czterochlorkiem węgla. Pozostałość ekstrahować ponownie 3 cm³ CCl₄ i jak uprzednio po rozdzieleniu się warstw przesączyć. Ekstrakcję powtarzać do momentu, aż ostatni ekstrakt będzie bezbarwny, wtedy roztwór w kolbie pomiarowej uzupełnić czterochlorkiem węgla do kreski. Otrzymane roztwory umieścić kolejno w kuwecie o długości 50 mm i wykonać pomiary absorbancji na kolorymetrze przy długości fali około 440 nm, stosując czysty czterochlorek węgla jako odnośnik. Skorygować otrzymane wyniki o wielko-

ści ślepej próby. Otrzymane w ten sposób wielkości nanieść na wykres.

2.8. Przygotowanie próbki. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej wykonać wg PN-60/A-86910 i PN-60/A-86911.

2.9. Wykonanie oznaczania

2.9.1. Ekstrakcja miedzi z olejów ciekłych rafinowanych i 100-procentowych tłuszczów rafinowanych. Do kolby stożkowej pojemności 300 cm³ odważyć $100 \pm 0,1$ g badanego materiału, przy czym tłuszcze stałe przed pobraniem próbki muszą być roztopione i ogrzane do temperatury około 60°C. Kolbę wraz z próbką umieścić w łaźni wodnej i po podgrzaniu do temperatury około 60°C dodać do kolby 10 cm³ kwasu solnego (1:1). Zamknąć kolbę korkiem szlifowanym i wytrząsać energicznie przez co najmniej 1 min do wytworzenia emulsji. Następnie kolbę umieścić we wrzącej łaźni wodnej na 20 min w celu całkowitego rozdziału faz. Odpipetować warstwę kwaśną i przesączyć ją przez podwójny, uprzednio przemyty sączek (jak w 2.4) zbierając przesącz w kolbie pomiarowej pojemności 50 cm³. Powtórzyć jeszcze dwukrotnie ekstrakcję za pomocą 5 cm³ kwasu solnego (1:1), a następnie 5 cm³ wody redestylowanej. W przypadku zbyt powolnego sączenia się należy zastosować pompkę wodną. Ekstrakty każdorazowo przenosić do tej samej kolby. Uzupełnić do kreski wodą redestylowaną i całość użyć do dalszego oznaczania.

2.9.2. Ekstrakcja miedzi z oleju surowego. Ekstrakcję wykonać podobnie jak dla oleju rafinowanego z tym, że należy stosować do wytrząsania po 10 cm³ kwasu solnego (1:1) i 10 cm³ wody redestylowanej. Ekstrakt zbierać w kolbie pomiarowej pojemności 50 cm³, a na końcu uzupełnić objętość kolby do kreski stosując wodę redestylowaną. Do dalszego badania pobrać 20 cm³ tego ekstraktu.

2.9.3. Ekstrakcja miedzi z margaryny i emulsji zawierających 15% fazy wodnej. Do kolby stożkowej odważyć z nieroztopionej próbki $100 \pm 0,1$ g. Kolbę umieścić we wrzącej łaźni wodnej do całkowitego stopnienia się próbki i ogrzania do około 60°C. Dodać do kolby 15 cm³ stężonego kwasu solnego. Zatkaną kolbę korkiem. Energicznie wytrząsać co najmniej przez 1 min do utworzenia się emulsji. Następnie kolbę umieścić we wrzącej łaźni wodnej do całkowitego rozdziału faz. Odpipetować dolną warstwę kwaśną do lejka umieszczonego w zestawie do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Do tłuszczu pozostałego w kolbie dodać następnie 5 cm³ kwasu solnego (1:1) i postępować podobnie jak poprzednio, tzn. wytrząsać emulsję, ogrzewać przez 20 min na wrzącej łaźni wodnej i odpipetować warstwę kwaśną

do tego samego lejka co poprzednio, Trzecią ekstrakcję powtórzyć przy użyciu 5 cm³ kwasu solnego (1:1). Połączone ekstrakty przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³, popłukując kolbę ssawkową niewielką ilością wody redestylowanej i uzupełnić do kreski. Do dalszych badań wziąć 20 cm³ ekstraktu lub, w przypadku zbyt niskiej absorpcji, całość roztworu.

2.9.4. Ekstrakcja miedzi z margaryny i emulsji zawierających powyżej 15% fazy wodnej. Do kolby stożkowej pojemności 300 cm³ odważyć 100 ± 0,1 g nieroztopionej próbki. Kolbę umieścić we wrzącej łaźni wodnej do całkowitego stopienia próbki i rozwarstwienia się fazy wodnej. Fazę wodną odpipetować do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³. Pozostałą w kolbie stożkowej fazę tłuszczową ekstrahować kwasem solnym (1:1) dodając w tym celu 10 cm³ kwasu. Po zamknięciu kolby korkiem wytrząsać zawartość energicznie przez co najmniej 1 min, do utworzenia się emulsji. Dalej postępować tak, jak w przypadku ekstrakcji miedzi z olejów (p. 2.9.1), przy czym ekstrakty kwaśne zbierać do tej samej kolby miarowej pojemności 100 cm³, do której uprzednio wprowadzono fazę wodną oddzieloną z margaryny.

2.9.5. Wykonanie oznaczania zawartości miedzi w ekstrakcie uzyskanym z próbek. Do rozdzielacza pojemności 250 cm³ przenieść odpowiednią ilość kwaśnego ekstraktu i w celu wyeliminowania jonów Fe dodać 5 cm³ roztworu EDTA, a następnie 2÷3 krople fenoloftaleiny i odmiareczkować z biurety roztworem amoniaku do trwałego różowego zabarwienia. Dalej postępować wg 2.6

tn. po dodaniu DDTNa ekstrahować czterochlorkiem węgla. Pomiar absorpcji wykonać na kolorymetrze umieszczając roztwór w kuwecie o długości drogi 50 mm przy długości fali około 440 nm. Od otrzymanej wartości odjąć wartość ekstynkcji ślepej próby. W przypadku zbyt intensywnego zabarwienia można stosować kuwety o krótszej drodze optycznej, uwzględniając proporcje przy korzystaniu z krzywej wzorcowej. Odczytać z wykresu zawartość miedzi odpowiadającą zmierzonej absorpcji.

2.10. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość miedzi na 1 kg badanego produktu obliczyć wg poniższych wzorów

dla olejów surowych, margaryn i emulsji: $Cu \text{ (mg/kg)} = 0,025W$,

dla olejów i tłuszczów rafinowanych: $Cu \text{ (mg/kg)} = 0,01W$,

w których W — stężenie miedzi odczytane z krzywej wzorcowej ng Cu.

2.11. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń różniących się nie więcej niż 0,05 mg miedzi na kilogram ciekłego oleju rafinowanego i 0,08 mg miedzi na kilogram oleju surowego oraz 0,1 mg miedzi na kilogram margaryny. Wynik należy zaokrąglić do drugiego miejsca po przecinku, zgodnie z PN-70/N-02120 Metoda Z.

2.12. Odtwarzalność metody. Średnia wyników dwóch równoległych oznaczeń wykonanych w różnych laboratoriach nie powinna różnić się więcej niż o 50%.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Zjednoczenie Przemysłu Olejarskiego, Warszawa.

2. Normy związane

PN-60/A-86910 Tłuszcze roślinne jadalne. Pobieranie próbek

PN-60/A-86911 Tłuszcze roślinne jadalne. Metody badań. Przygotowanie próbek do analizy

PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb