

Újabb adatok a zsírok acetilkloridos víztartalom meghatározására vonatkozóan más vizsgálati módszerrel való összehasonlítás alapján

LÓRÁNT BÉLA

Budapest Főváros Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézete

Érkezett: 1962. november 16.

A szakirodalomban több cikk jelent már meg a *Smith és Bryant* által közölt vízmeghatározási módszerrel kapcsolatban [1, 2, 3, 4]. A módszer a vízmeghatározáshoz acetilkloridot ír elő és széleskörű felhasználásnak örvend, így többek között az olajok és zsírok víztartalmának a meghatározására is alkalmazható. Bár nagyobb víztartalom meghatározására is alkalmas, különösen előnyös kisebb víztartalom meghatározására, mert a körülményektől függetlenül, igen pontos eredményt ad kis anyagmennyiség felhasználásával. Ilyen esetben a később említendő 2 módszer az acetilkloridos eljárással szemben hátrányban van. Előnye még – különösen sorozatvizsgálatok alkalmával – a rövid ráfordított idő.

Az intézetünkben való alkalmazásba vételekor már kezdetben felmerült a kérdés, hogy ez a módszer más módszerrel történő összehasonlításakor azokkal szemben milyen adatokat szolgáltat. Kézenfekvőnek látszott ezért, hogy a vizsgálati minták víztartalmát ezzel és más módszerrel is meghatározzuk, s a fenti felmerült problémát az eredmények összehasonlításával döntsük el. Ez részben meg is történt és az eredményeket közöltük [3]. A megoldást azonban nem tartottuk kielégítőnek, minthogy az összehasonlítási alap, a „más módszerrel” való meghatározás útján nyert víztartalom maga is relatív érték volt a tényleges víztartalommal szemben, és illető módszerrel jellemzett tőrüssel.

Ezért elhatároztuk, hogy az acetilkloridos módszer használhatóságát a már közölt adatokon túlmenően abszolút értékkel való összehasonlítás útján is igazoljuk. Erre kézenfekvőnek látszott az a megoldás, hogy a vízmentessé tett vizsgálati anyaghoz analitikai mérlegen való lemeréssel megállapított mennyiségű vizet adunk és ennek mennyiségét különböző vizsgálati módszerrel állapítjuk meg. Az így nyert értékek mérvadók lesznek mind az egyes módszerek felhasználhatósága, mind az összehasonlításuk szempontjából.

Vizsgálati anyagként nyers napraforgóolajat választottunk, ami víztartalmú volt. Ennek alkalmas módon való kiszárítása az olajat nemcsak víz, de illóanyagmentessé is tette. Ezután ugyancsak vízmentessé szárítottunk egy emulgátort is (Tiseen 80), majd a két anyagot megfelelő arányban elkevertük és hozzá mértük a vizet, amit az olaj-emulgátor keverék összerázáskor emulzió formájában kötött meg. Az így nyert emulziót használtuk fel azután kiindulási anyagként az egyes módszerek összehasonlításánál. Az előkészítési művelet azonban maga is problémákat vetett fel, ugyanis:

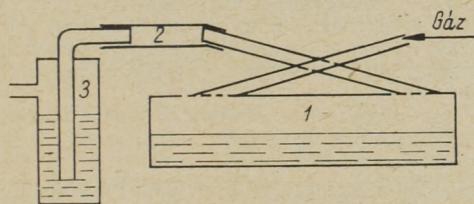
1. kérdés volt, hogyan történjék a két anyag „kiszárítása”. Ismeretes, hogy a zsírok, olajok kettős kötéseket tartalmaznak, s az ilyen anyagok magasabb hőmérsékleten való szárításkor oxigént vesznek, vagy legalább is vehetnek fel. Az ebből eredő súlyszaporulat zavarja annak megállapítását, hogy a vizsgált anyag már víz- és illóanyagmentes-e.

2. További kérdést vetett fel annak eldöntése, hogy a vizet emulgátor mellett, vagy anélkül adjuk az olajhoz, valamint az a körülmény, hogy egy mintát több részre osztva vizsgáljunk-e, vagy az egyes módszereket külön-külön bemérés útján összeállított anyaggal vessük alá vizsgálatnak.

A fenti két kérdést a következő megfontolással oldottuk meg:

ad 1. A vonatkozó magyar szabvány (MSZ 3630) azt írja elő, hogy a száradó és a félig száradó olajok – ide sorolhatjuk a napraforgóolajat is – kiszárítását inert gáz jelenlétében kell végezni, de erre vonatkozóan nem ír elő többet, bár ez lényeges lenne a művelet helyes keresztülvitele szempontjából.

Ezt a kérdést Marikovszky Zoltán tanulmányozta munkatársával Csizmadia Györggyel behatóan, sikerült is a célnak megfelelő és egyszerű készüléket szerkeszteni és módszert alkalmaznia. Ezirányú munkáját azonban az időközben bekövetkezett halála miatt nem tudta már közölni, sem a kapott eredményeket a munkatársaival, így kénytelenek voltunk a készülék használhatóságát illetően vizsgálatokat végezni, mert úgy véltük, hogy a kívánt célnak megfelelő lesz. Ezzel lehetőséget nyertünk arra is, hogy Marikovszky Zoltán helyett ismertessük a mi eredményeinkkel nyilván azonos, de már közlésre nem került saját adatait. A készüléket az alábbi ábra mutatja be:



1. M. féle készülék
2. Gumicső
3. Gázmosó

1. ábra.

Az üvegcsőből álló készülék kb. 10 cm hosszú és 2,5 cm átmérőjű, a be és elvezető cső pedig a csatlakozó gumicsövek méreteinek megfelelő. A következő módon használtuk:

A vizsgálandó anyagot hosszú és vékony nyakú tölcseren át juttattuk a készülék belsejébe, azután infravörös sugarakat kibocsátó elektromos izzólámpával felfűtöttük, közben egy acélpalackból széndioxid áramot bocsátottunk át az olaj felett. Így elértük, hogy a vizsgálandó anyag inert gázáramban melegedett fel, s száradt ki, oxigénfelvétel nélkül, az infrasugárzó viszont az egyenletes melegítést túlhevítésmentesen biztosította. Az állandó gázáram a vizsgálandó anyag felett állandóan csökkentette a folyamatos hőközlés hatására keletkező vízgőz és az esetleges oldószer parciális nyomását, ezzel elősegítette a gőzök újraképződését, végeredményben az anyag kiszáradását. Ezt a súlyállandóság mérésével kontrolláltuk. Természetesen az egyes mérések előtt a készüléket lehűtöttük, oly módon, hogy a fűtést kikapcsolva továbbra is gázáramban hagytuk az anyagot, lehűlés után pedig egy percig levegő áramot szívattunk át felette, hogy a széndioxidot levegővel cseréljük ki. Eleinte a műveletről az volt a véleményünk, hogy akadálytalanul elvégezhető. Midőn azonban vakpróbát végeztünk, száraz olajjal, visszaméréskor súlynövekedést tapasztaltunk, amit csak úgy tudtunk magyarázni, hogy az olaj széndioxidot nyelt el, s azt hidegen is oldva tartotta. E feltevés igazolásául vákuumszivattyúval vákuumot hoztunk létre az olaj felett, az így adódó súlycsökkenést a következő táblázat mutatja:

1. táblázat

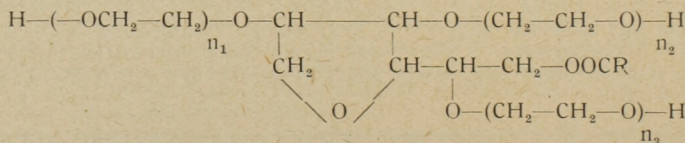
Lemért olaj és a készülék bruttó súlya g:	Melegítés és CO ₂ áram után g	Szívattva, hidegen, 20 percenként mérve: g	
51,4524	51,4686	51,4648, 51,4620, 51,4583, 51,4570	51,4561, 51,4533, 51,4527.

Ebből kitűnik, hogy az olaj széndioxidmentesítése levegő áramban megtörténik ugyan, de csak hosszú idő alatt, ez pedig analitikai szempontból hátrányos. Ezért a további vizsgálatnál azt a megoldást alkalmaztuk, hogy az olaj kiszáradása után a széndioxid áramot elzártuk, a fűtést megszüntettük, az olajat pedig a vákuumszivattyú állandó működése mellett vákuum alatt hűtöttük ki, ismét súlyállandósáig. Így gyorsabban megtörtént az elnyelt széndioxid eltávolítása, s ez a folyamat az olaj lehűlése alatt ment végbe, s ez időnyereség volt.

Ugyanígy szárítottuk ki a víz emulgálásához használt Tween 80-at is. A súlyállandósáig való szárítást – talán túlzott óvatosságból – nem tartottuk elegendőnek, ezért a kiszáritott olaj víztartalmát az acetilkloridos módszerrel is kontrolláltuk. Ekkor a vakpróba és a vizsgálati anyag titrálásakor ugyanannyi lúg fogyott, ez a víztartalom teljes eltávolítását jelentette. Hasonló eredményt kaptunk az emulgátorra is.

ad 2. A víz meghatározását elvégeztük a Marikovszky féle készülékkel, az acetilkloridos és a xilolos módszerrel. A vizsgálatok elvégzésénél a 2. szerint a következőkre kellett figyelemmel lennünk:

A Marikovszky féle készüléknél a legelőnyösebb vizsgálati körülményt kb. 10 g olaj betöltése jelenti, ezzel mintegy félig töltjük meg. Ennek, valamint az alkalmazandó mennyiségű víznek a figyelembevételével megállapítottuk, hogy az analitikai mérlegen mennyi vizet kell lemérnünk a vizsgálat céljára. A víz mennyiségének térfogatoss mérését elégtelennek tartottuk, erről egyszerű számítással bárki meggyőződhet. A lemérendő vizet egy kapillárisal vittük a nagyobb átmérőjű, a gáz elvezetésére szolgáló üvegcsőn át a készülékbe, majd ugyanezen a tágabb csőn töltöttük rá az olajat, kb 10 g-ot. A víz és az olaj súlyát az egyes betöltések utáni mérlegeléssel állapítottuk meg, így a víz mennyiségét legalább század százaléknyi pontossággal ismertük. A víz azonban ezzel a művelettel a készülékbe juttatva az olajjal nem elegyedett, abban kisebb cseppekben, lokálisan helyezkedett el, úszott benne. Ez a szárítás szempontjából előnytelen volt, mert a nagy cseppek lassabban párologtak el, de nem felelt meg a tényleges helyzetnek sem, hiszen az olajban a víz a lecitintartalom következtében finom eloszlásban, emulziószerűen van jelen. Indokoltnak tartottuk tehát emulgátor alkalmazását, e célra a Tween 80-at használtuk fel. A választás azért esett erre, mert a célnak jól megfelelt, maga is folyékony halmazállapotú anyag, az olajjal minden arányban és jól keverhető volt. Teljesség kedvéért meghatároztuk a kiszáritás előtti víztartalmát is, ez 4,1% volt. Amint ismeretes, a Tween 80 a szorbítan polietilén-glikol éterének olajsavval alkotott észtere, képlete



A fentiek alapján lemért olajat és emulgátort kevertünk össze, s ebből mérünk le a készülékbe 10 g körüli mennyiséget a már lemért vízhez. Összerázásukkor azonnal emulziót kaptunk.

Bár így minden egyes vizsgálati anyagot tételesen állítottunk elő, mégis előnyösebbnek látszott ez a megoldás, annál, mint ha egy előre elkészített olaj-emulgátor keverékből és vízből álló emulzióból vettünk volna ki az egyes vizsgálatokhoz anyagot. A tételes bemérésnél ugyanis a lemért anyagok súlyában és az alkalmazott vízmennyiség százalékában biztosak voltunk, bár így az egyes

bemérésekben levő vízmennyiségek eltértek egymástól súlyban és százalékban. Ugyanannak a víztartalomnak a beállítása ugyanis felesleges időrablás lett volna a hosszú mérlegetések miatt, ezt el akartuk kerülni. Azt a hibát, amit a különböző víztartalmú emulziók vizsgálati eredményének összehasonlításánál a nagyságrendi eltérések miatt követtünk volna el, úgy kerültük el, hogy kb. azonos nagyságrendű beméréseket készítettünk az egyes módszerek számára, ezek csak kevéssé tértek el egymástól, s így összehasonlításra alkalmasak voltak.

Ezzel szemben, ha egy előre elkészített emulzióból vettük volna ki az egyes vizsgálati tételeket, esetleges inhomogenitásból – ez eredhetett volna egyaránt az elkeverés hibájából, vagy a kezdeti homogenitás utáni emulzió szétválása következtében – származó hiba miatt az eredmények meg nem magyarázható eltérésekhez vezethettek volna.

A víztartalomnak az acetilkloridos, illetve a xilolos módszerrel való meghatározását a már közölt módon végeztük el. A vizsgálati eredményeket a 2, 3 és 4 táblázat tartalmazza:

2. táblázat

Az olaj víztartalmának szárításos módszerrel való meghatározásánál nyert értékek:

Minta szám	Vizsgált anyag súlya g	a lemért víztartalom g	%	Meghat. víztartalom %	%
1	6,9083	0,0901	1,30	0,0900	1,29
2	8,1501	0,5901	6,75	0,5924	6,78
3	8,1501	0,0237 és 0,0265 benzin: 0,0502	0,612	0,0504	0,615

3. táblázat

Az olaj víztartalmának acetilkloridos módszerrel való meghatározásánál nyert értékek:

Minta szám	Vizsgált anyag súlya g	A lemért víztartalom g	%	Meghat. víztartalom %	%
4	9,5306	0,1212	1,27	0,1187	1,25
5	11,1481	0,0737	0,66	0,0774	0,69
6	8,1458	0,0235	0,26	0,0220	0,24

Az 1. és 2. minta 94,77 g olajból és 5,80 g Tween 80-ból készült, a 3. minta pedig 47,52 g olajból és 16,98 g emulgátorból. A táblázatban megadott súlyokat a keverékekből mértük le. A második keveréknél szándékosan használtunk fel több emulgátort, annak eldöntése érdekében, hogy zavar-e a meghatározásnál. Az eredmény azt igazolta, hogy mennyisége – legalább is ilyen arányokban – közömbös. A 3. mintánál a táblázati adatok szerint nemcsak vizet mértünk az olaj-emulgátor keverékhez, hanem benzint is, hogy megállapítsuk, a készülettől várható adatoknak a valóságostól való eltérése azonos-e az első két bemérésnél nyert adatokkal.

Összehasonlítva a két táblázat adatait azt találjuk, hogy a lemért víz súlyát, a víztartalmat épp oly pontosan határoztuk meg az acetilkloridos módszerrel, mint a szárításossal, legfeljebb a századokat jelentő számjegyeknél van kisebb eltérés. Ez a titrálási módszer hátránya a mérési módszerrel szemben. Olyan igény azonban nem lép fel az olaj-zsír iparban, hogy a táblázat szerinti pontosság ne lenne mindenképp kielégítő.

4. táblázat

Az olaj víztartalmának xilolos módszerrel való meghatározásából nyert értékek:

Minta szám	Vizsgált anyag súlya g	A lemért víztartalom g	%	Meghat. víztartalom %	%
7	36,5304	1,2304	3,37	1,12	3,07
8	36,2546	0,8582	2,37	0,82	2,26
9	48,4443	0,4290	0,89	0,225	0,46
10	47,8174	0,4426	0,93	0,22	0,48

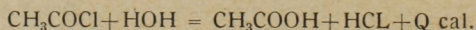
A fenti táblázatban közöljük teljesség kedvéért hasonló mérési határok között a xilolos módszerrel is meghatározott víztartalmakat az elkészített vizsgálati mintákból, mert ez a leggyakrabban használt módszer. A vizsgálatokat nagyobb zsíradék bemérésből végeztük el, mert általában az olajok zsírtartalma kicsi, s ezért olyan mennyiséget kell lemérni, hogy a belőle átdestilláló vízmennyiség még jól leolvasható, s ezáltal a víztartalom megállapítható legyen. A lemért súlyok még így sem érték el a gyakran előforduló 100 – 150 g-os mennyiséget. Az eredményeket taglalva megállapíthatjuk, hogy a módszer pontossága mind abszolút, mind relatív szempontból messze elmarad az első kettő mögött.

Az is nyilvánvaló továbbá, hogy az acetilkloridos módszer a xilossal legalább is egyenértékűen használható az olajok és zsírok víztartalmának a meghatározására, mert annál pontosabb adatokat szolgáltat. A már többször is említett előnye még a – főként sorozatvizsgálatnál mutatkozó – lényegesen rövidebb átfutási idő, ami a laboratórium számára le nem becsülhető előnyt jelent, ugyanakkor a xilolos módszernél egyszerre több, párhuzamos vizsgálat elvégzése az egész munkaasztalt lefoglalja a felállítandó hűtők miatt.

A szárításos módszer még pontosabb eredményeket ad, azonban ezt csak akkor fogadhatjuk el víztartalomként, ha meggyőződhetünk róla, hogy nincs egyéb illó anyag a vizsgálandó mintában. Minthogy ez általában nehézséget jelent, a szárításos módszert célszerűen az összes illóanyag meghatározására használhatjuk.

Mielőtt a vizsgálati adatok alapján a következtetést levonva javaslatot tennénk a vizsgálat elvégzésére és annak módjára, szükségesnek tartjuk még olyan szempontok, valamint ezek kivizsgálása során nyert tapasztalatok közlését, amelyek a vizsgálati módszerek összehasonlítása során merültek fel. E szempontok azzal az előnnyel kecsegtettek, hogy az acetilkloridos módszer idejét lényegesen le tudjuk rövidíteni. Ezért indokoltnak tartottuk a szükséges, újabb vizsgálatok elvégzését; az eredményt az alábbiakban foglaljuk össze:

Az acetilkloridos módszer alkalmazásánál a reakció egyenlet:



A keletkező hő a reakció elegyet felmelegíti, ezért jeges hűtést alkalmazunk-hogy megakadályozzuk az ecetsavnak, de főként az illékonyabb sósavnak a

felmelegedés következtében bekövetkező veszteségét, illetve ezt a minimumra csökkentjük. A hűtés mindenképp indokolt olyan esetekben, amikor a vizsgálandó minta nagyobb víztartalmú. Felmerült azonban a kérdés, hogy indokolt-e olyan esetekben, amikor a víztartalom csekély, pl. általában a zsírok esetében is, továbbá, hogy indokolt-e a hűtés a reagenszekre nyelhető sorrendben való alkalmazásánál. Az eredeti, Smith és Bryant-tól származó előírás szerint ugyanis az acetilkloridot kell a lombikban lehűteni (toluolos oldatban), hozzá mérni a piridint, majd az így létrejött komplexhez kell mérni a vizsgálandó anyagot, ha a lombik tartalma már felvette a mérlegszekrény hőmérsékletét. Már első, ezirányú vizsgálataink során idokoltnak látszott, hogy ezt a sorrendet megváltoztassuk, oly módon, hogy a zsíradékhoz – annak lemerése után – mérjük hozzá a piridint majd az elegyet lehűtve adjuk hozzá az acetilkloridos reagenst. A sorrend változtatás azzal az előnnyel járt, hogy a zsíradékban feloldódott a piridin és ezáltal – tökéletesebb eloszlása következtében – közvetlenebbé és gyorsabbá tette a víz-acetilklorid reakciót.

A reakció során képződő hőmennyiség azonban a jelenlevő víz mennyiségének a függvénye, ezért feltételezhettük a következőket:

Kis vízmennyiség esetében a képződő hőmennyiség is oly csekély, hogy az ennek következtében adódó savvesztés is elenyésző lesz. Ezirányú kísérleteinkben ezért a hűtést elhagytuk. Párhuzamos méréseket végeztünk olyan módon, hogy az olaj-piridin-toluolos acetilklorid sorrendbe egyik esetben a piridin adagolása közben hűtést iktattunk be, a másik esetben elhagytuk. A vizsgálati értékeket az 5. táblázat tartalmazza:

5. táblázat

Az acetilkloridos vízmeghatározásnál, hűtés nélkül nyert értékek:

Olaj bemérés g	Víz bemérés g	Számított víztartalom g	Mért %	Abs. eltérés
12,3947	0,0471	0,38	0,39	0,01
11,3928	0,0319	0,28	0,27	0,01
11,9583	0,0287	0,24	0,22	0,02

A párhuzamos vizsgálatok eredményei között legfeljebb 0,02% víztartalom különbséget találtunk a táblázat adatai szerint, minden esetben olyan mintából kiindulva, ahol a víztartalmat az előzőekben említett módon, analitikai mérlegben való lemeréssel, legalább 0,01% pontossáig biztosan rögzítettük. Minthogy jelen esetben ugyanazt a mintát kellett mindkét esetben vizsgálnunk, az előzőektől annyiban térünk el, hogy a vizsgálandó anyagot elkészítve kétfelé osztva vizsgáltuk, természetesen kellő gonddal végzett homogenizálás után. A mérési eltérések közül a nagyobbik, 0,02% azonban csekély, voltaképp már a mérési pontosság határértékének tekinthető, hiszen 10 g körüli bemérésnél 0,1 ml léggal (n/1) 0,0018 g vizet mérünk, ami 0,018% víztartalmat jelent. 0,01%-nyi pontosságot csak n/2 léggal érhetünk el, mert ez 0,0009 g vizet mér ml-enként. Ha még az olajok színét, továbbá a titrálásnál alkalmazott rázás következtében keletkezett olaj-víz emulzióban lejátszódó víz diffúziós jelenségeket is figyelembe vesszük, belátható, hogy az elérhető tűrés legfeljebb 0,01% abs. értékben kifejezett eltérés, s így a nyert 0,02%-os különbség feltételezésünket igazolta: a hűtés a fenti körülmények között elhagyható. Ez a kivitelezésnél csak 3 perc időnyereséget jelent.

Egy másik probléma is felvetődött, s ezt időnyereség céljából ugyancsak vizsgálat tárgyává tettük:

A titrálás előtt a beméréshez abs. alkoholt kell adnunk. Ezt az eredeti előírás szerint két lépésben kell elvégeznünk. Először 1 ml-t adagolunk, amikor a víz-acetilkloridos reakció már lezajlott, vagyis a toluolos acetilklorid hozzáadása után 5 perccel. Ennek célja az, hogy a reakciót kifejező egyenlet szerinti cserebomlás lezajlása után fennmaradó acetilkloridot az abs. alkohol észter formájában megkösse. Ha a bemérést annak figyelembevételével végeztük el, hogy a víztartalom az adagolt acetilkloridnak legfeljebb 1/3-át fogyassza el, úgy a lemért 1 ml, azaz kb. 0,8 g alkohol, amely kb. 1,4 g acetilkloridot köt meg, a fennmaradó acetilkloridot teljesen észterezi. Az újabb 10 perc múlva adagolt 20 ml alkohol egyrészt a biztonságot jelenti arra vonatkozóan, hogy ha mégis visszamaradt volna acetilklorid, azt lekösse, másrészt mint oldószer a titrálásnál elősegítse a mielőbbi semlegesítést, azzal, hogy a vizsgálandó anyag oldása révén a savmolekuláknak az emulzióból való kijutását, illetve a lúggal való lekötésüket megkönnyíti. Nyilvánvalónak látszik azonban, hogy az alkoholnak két lépésben való adagolása nem lényeges, ha mindkét lépésben abszolút alkoholt adagolunk, legfeljebb csak akkor, ha a második lépésben abszolút alkohol helyett csak a szokványos 96 %-osat akarjuk használni. Az első lépésben ugyanis ezt nem tehetjük, mert így az alkohollal vizet vinnénk a rendszerbe, amikor még az acetilklorid felesleget nem kötöttük le. Az abszolút alkoholnak 96 %-ossal való helyettesítése azonban lényegtelen anyagi előnyt jelent csak, másrészt azt a bizonytalanságot, hogy esetleges nagyobb víztartalmú bemérésnél mégsem kötötte le az 1 ml alkohol az acetilklorid felesleget és így a második lépésben adagolt alkohollal (20 ml) vizet viszünk be a rendszerbe s ezzel az eredményt meghamisítja. Így ki kell tartanunk az abszolút alkohol alkalmazása mellett mindkét lépésben, vagyis felmerül a kérdés, nem előnyösebb-e időnyereség elérése céljából az abszolút alkoholnak egy lépésben való adagolása.

Ennek eldöntése érdekében ismét párhuzamos méréseket végeztünk, oly módon, hogy azonnal 20 ml abszolút alkoholt adagoltunk, és 5 perc múlva titráltunk. A nyert értékek ismét megegyeztek, amint azt a 6. táblázat mutatja:

6. táblázat

Az acetilkloridos módszerrel — az alkoholnak egyszerre való adagolásakor —
nyert víztartalmak

Olaj bemérés g	Víz bemérés g	Számított víztartalom g	Mért %	Abs. eltérés
10,6540	0,0522	0,49	0,49	0
12,2694	0,0319	0,26	0,28	0,02
11,4231	0,0297	0,26	0,27	0,01

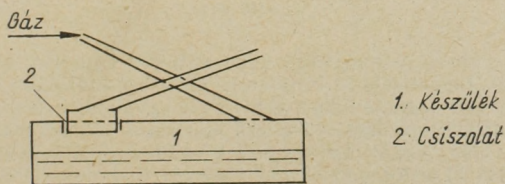
A vizsgálatot az előzőleg, a hűtés elhagyását célzó vizsgálatainknál leírt módon végeztük el. Eredményeink azt jelentették, hogy ezzel a vizsgálati időt mintegy 13 perccel rövidítettük le.

A fenti eredményeket kiértékelve megállapíthatjuk, hogy a Smith és Bryant féle vízmeghatározási módszert olajokra-zsírokra alkalmazva lényegesen lerövidítettük, ezért szükségesnek látjuk, hogy a vizsgálatok elvégzésének a módját újra rögzítsük:

A használandó vegyszerek és eszközök azonosak a már megadottakkal. A már megadott elvek szerinti mennyiségű olajat-zsírt egy üveg dugós Erlenmeyer lombikban lemérjük, s olaj esetén 2 ml, szilárd halmazállapotú zsír esetében 10–20 ml piridint pipettázunk hozzá. Az olajat óvatos keveréssel, a zsírt

enyhe melegítéssel és keveréssel feloldjuk a piridinben, majd – melegítés esetén – vízcsep alatt gyorsan lehűtjük a lombik tartalmát szobahőmérsékletre. A zsír, olaj-piridin elegybe ezután 10 ml acetilkloridos reagenst pipettázunk, a lombik tartalmát óvatos, körkörös mozgatással jól elkeverjük és 5 percig állni hagyjuk. Ezután hozzámérünk 20 ml abszolút alkoholt, úgy, hogy a pipetából kifolyó alkohol a lombik belső falát leöblítse. A lombik tartalmát ismét elkeverjük, majd 10 perces várakozás után fenoltalein indikátor mellett titrálunk. A számítás a már megadott módon történik. A vakpróbát mindenben a fentiek szerint végezzük el. Így tehát a bemérés után kb. 18 perc múlva titrálhatunk, sorozatmeghatározás esetén az egy bemérésre jutó időtartam még rövidebb. Ennyi idő alatt a xilolos módszernél még a desztillációt sem végeztük el. A beméréshez aszerint használhatunk analitikai, vagy tára mérleget, hogy mennyi a lemerendő anyagmennyiség. Általában 10 g körüli, vagy ennél nagyobb bemérés esetében eleve mérjük táramérlegen mérnünk, centigramm pontossággal. Ennél kisebb beméréshez, főként, ha 1–2 g körül, vagy még ennél is kevesebbet mérünk le, analitikai mérleget használunk milligramm pontossággal, illetve néhány tizedgrammnyi bemérésnél 0,0002 g pontossággal.

Ezzel tulajdonképp befejeztük az acetilkloridos vízmeghatározási módszer kiértékelésével kapcsolatos közleményünket. Befejezésül ezeket még kiegészítjük azokkal az adatokkal, amelyeket az eredményeink birtokában úgy szereztünk, hogy megvizsgáltuk a Marikovszky féle készülék további felhasználási lehetőségeit is. Nevezetesen, hogy alkalmas-e az olajokon kívül más, szilárd halmazállapotú zsiradék víztartalmának a meghatározására. Erre ugyanis elvben alkalmasnak látszott. Nehézséget jelentett azonban az a körülmény, hogy az olajoknak a készülékbe való juttatására szolgáló üvegcső méretei akadályozták ugyanennek a műveletnek az elvégzését szilárd zsírok esetében, olvasztott állapotban pedig az ezalatt adódó vízvesztés jelentett volna hibás eredményt. Ezért a készüléken a következő módosítást tettük:



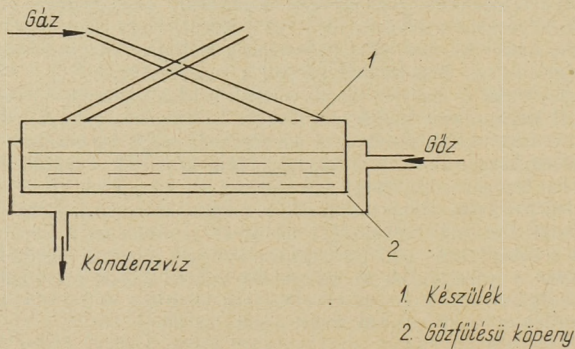
2. ábra.

A gáz elvezetésére szolgáló üvegcsövet nem fixen építettük be, hanem csiszolattal a készülékbe illeszthető üveg dugóba forrasztattuk, így lehetővé vált, hogy a készüléken oly méretű nyílást hozzunk létre, amelyen át faggyút, más szilárd halmazállapotú zsiradékot is könnyen a készülékbe adagolhattunk. Szárítás közben nem kellett akkorá gáznyomástól tartanunk, hogy a csiszolatot felemelje, bár ez a vizsgálat szempontjából semmi hibát nem jelentett volna, mert csak a gázáram ellenőrzését akadályozta volna.

A fentiekkel egyidejűleg még egy problémát kellett tisztáznunk. A szárítás mikéntje, időtartama az infra lámpa melegítadási tényezőjének a függvénye, ezért a készüléket mindig úgy helyeztük el, hogy tengelye a sugárnyaláb tengelyére merőlegesen helyezkedjék el. A szárító hatás azonban annak is a függvénye, hogy a sugárzó milyen távolságban van a készüléktől. Nyilvánvaló, hogy egyébként szabatosan lefolytatott szárítás esetén is csak akkor várhatunk megfelelő

eredményt, ha erre tekintettel vagyunk, ellenkező esetben – ha tehát egyszer közelebb, máskor távolabb helyezzük el a készüléktől – előfordulhat, hogy ugyanannyi idő alatt az egyik minta kiszárad, a másik pedig nem. Lényeges tehát, hogy mindig ugyanannyi ideig kell szárítanunk és a sugárzó-készülék távolságát állandósítanunk kell. Ezt a két adatot a víztartalomtól függően és készülékenként előzőleg súlyállandóságig való mérésekkel be kell állítanunk.

Felmerült az a kérdés is, hogy nem helyesebb-e ugyanolyan hőfokon tartani a készüléket minden vizsgálathoz, a körülményektől függetlenül. Ugyanis az előző bekezdésben említettek betartása esetében is nehéz úgy beállítanunk a szárítót, hogy mindig az előírásnak megfelelő helyzetet vegye fel. Ezért az első készüléket oly módon alakítottuk át, hogy vízgőzfűtésre tettük alkalmassá, úgy, hogy üveg fűtőköpennyel vettük körül:



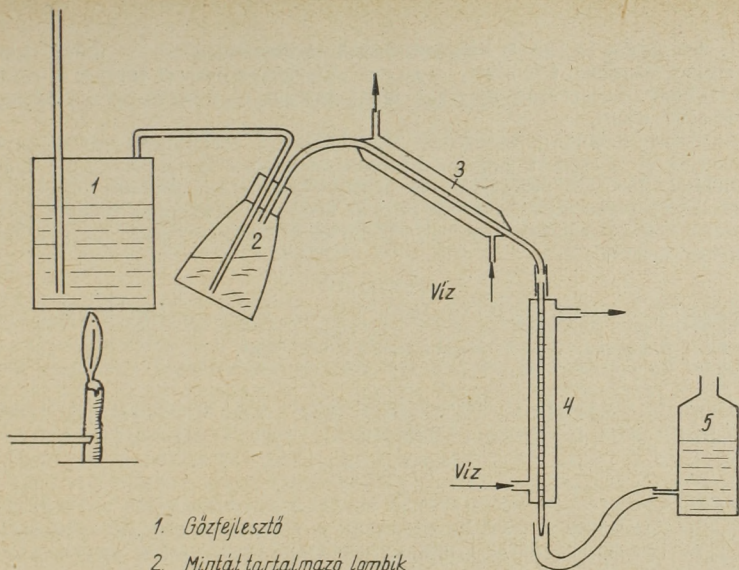
3. ábra.

Ennek az volt az előnye, hogy állandóan 100 C° körüli hőmérsékleten fűtöttük az olajat, függetlenül az infralámpa elhelyezésétől. Hátránya volt viszont az, hogy olaj, zsír széndioxidmentesítésével egyidejűleg a fűtőköpenyt is ki kellett szárítani a le méréshez, ellenkező esetben a lekondenzált és ott maradt vízgőz zavart volna. A szárítást ugyancsak vákuumszivattyúval, állandó levegő-áram átszívásával értük el az olaj lehűlése alatti széndioxidmentesítés közben.

A készüléknek mérlegen való nehézség elhelyezése miatt javasoljuk azt a megoldást, amit az intézetben is használtunk: vékony vörösréz huzalból kis akasztót készítettünk és ennek segítségével függesztettük fel a súlytányér feletti, e célra szolgáló kengyelre.

Marikovszky az olajok extrahálására használt benzint mennyiségének meghatározására alkalmazott és az irodalomból ismert vízgőzdesztillációs berendezést is módosította oly módon, hogy a benzint leolvasására használt bürettát egy Liebig rendszerű hűtőköpenybe foglalta és így megakadályozta, hogy a benzint párolgás következtében hibás eredményeket nyerjünk. A készülék vázlatos rajzát a 4. ábra mutatja:

Az 1. vízgőzkazánban levő vizet forraljuk, a fejlesztett gőzzel áthajtjuk a 2. lombikban levő olaj benzintartalmát a 3. Liebig hűtőn át a 4. jelű hűtőköpenybe forrasztott bürettába. A bürettát alul egy Mohr szorítóval ellátott gumicső zárja el, ezen át a büretta egy nívódénnyel közlekedik, hogy a lekondenzált benzint a folyadék felszínén úszva mindig a büretta 0,1 ml-es beosztás skáláján belül maradjon. A desztilláció tartama 20 perc. Ezután a benzint tér-



1. Gőzfejlesztő
2. Mintát tartalmazó lombik
3. Liebig hűtő
4. Büzetítés hűtő
5. Nivelláló edény

4. ábra.

fogatát leolvassuk és ismerve az extraháló benzin fajsúlyát, megállapítjuk a benzin súlyát, s százalékát.

A módszer lényegesen gyorsabb a szárításos módszernél, de kevésbé is pontos annál. Mégis jól alkalmazható, mert gyorsan szolgáltat kielégítő eredményt. Az összehasonlító adatokat a 7. táblázat mutatja.

7. táblázat

Az olajok benzintartalmának szárításos és desztillációs módszerrel való meghatározásánál nyert értékek összehasonlítása

Benzin tartalom %	Szárításos módszerrel nyert benzin %	Destil. módszerrel nyert benzin %	Eltérés az eredeti %-tól
0,24	0,23	0,20	0,04
0,24	0,23	0,21	0,03
0,25	0,25	0,23	0,02

A saját és az eredeti Marikovszky féle készülék, valamint az acetilkloridos módszer kiértékelésénél nyert adatok alapján a következőket tartjuk célszerűnek:

1. Az olajok és zsírok víztartalmának meghatározására – főleg kisebb víztartalom esetében, 5% alatt, – az acetilkloridos módszert tartjuk a leghasználatóbbnak. Sorozatban lényeges időnyereséget és minden igényt kielégítő pontosságot jelent.

Az összes illóanyag, ideértve az extrahálószer, meghatározását célszerűen végezzük el az eredeti, vagy az általunk módosított Marikovszky féle szárító készülékkel, illetve a desztilláló berendezéssel, a kívánt túréstől függően. Az első esetben a víztartalom levonása adja az összes illóanyag mennyiségét (extrahálószer), míg a második esetben az e két érték összegezésével kapjuk az „Összes illóanyag” értékét.

IRODALOM

- [1] Kolthoff I. M. – Stenger V. A.: Volumetric Analysis, New-York, 1947. II. kötet. 210. o.
- [2] Smith D. M. – Bryant W. M. D.: J. Am. Chem. Soc. 57., 61, 1935.
- [3] Lóránt B.: Seifen – Öle – Fette – Wachse, 34, 609, 1961.
- [4] Lóránt B.: ÉVIKE 7, 77, 1961. 7, 194, 1961. és 7, 263, 1961.

НОВЕЙШИЕ ДАННЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ АЦЕТИЛ-ХЛОРИДОМ В СОПОСТАВЛЕНИИ С ДРУГИМИ МЕТОДАМИ

Б. Лорант

Автор проверил точность метода определения влажности ацетилхлоридом в сопоставлении с другими методами и установил, что методом быстро получить точные результаты при определении влажности жиров.

NEUERE ANGABEN ÜBER DIE WASSERGEHALTSBESTIMMUNG DER FETTE MIT ACETYLCHLORID AUF GRUND EINES VERGLEICHES MIT ANDEREN PRÜFUNGMETHODEN

B. Lóránt

Verfasser unterzog die Anwendbarkeit der Wasserbestimmungsmethode mittels Acetylchlorid einer kritischen Prüfung durch Vergleichung des absoluten mit verschiedenen anderen Verfahren und bestätigte seinerseits, dass die Methode im Falle von Fetten rasche und genaue Resultate liefert.

RECENT DATA IN RESPECT TO THE DETERMINATION OF WATER CONTENT OF FATS BY ACETYL CHLORIDE, COMPARED WITH THE VALUES OBTAINED BY OTHER METHODS

B. Lóránt

The suitability of the acetyl chloride method for the determination of water content in fats was studied by comparing the absolute values with those obtained by various methods. In the case of fats and fatty substances, the acetyl chloride method proved to yield rapid and accurate results.

NOUVELLES DONNÉES CONCERNANT LE DOSAGE DE L'HUMIDITÉ AU CHLORURE D'ACÉTYLE EN COMPARAISON AVEC D'AUTRES MÉTHODES

Lóránt, B.

L'auteur a soumis à une étude critique l'emploi de la méthode du dosage de l'humidité au chlorure d'acétyle par comparaison avec des valeurs absolues obtenues avec diverses méthodes. Il a démontré que dans le cas des graisses cette méthode donne des résultats rapides et précis.