الفصل الثامن

اختبارات ضبط الجودة

1-8 طرق أخذ العينات:

من الصعب جداً الإحاطة بكل طرق أخذ العينات بحيث تغطي جميع الحالات. إن أفضل العينات الممثلة للكل هي المأخوذة من الزيوت السائلة الرائقة الممزوجة جيداً. أما الزيت العكر الذي يحتوي على مواد راكدة كالدهون الصلبة أو الماء، والمواد الأخرى غير الذائبة فمن الصعب أخذ نموذج منها، لذلك يجب في مثل هذه الحالات مزج محتوى الخزان، وقد يسخن كله أو تؤخذ عينة ممثلة لكل مسافة معينة من العمق.

أخذ النماذج من الخزانات أو الشاحنات (A.O.C.S. C 1-47)

أ - استعمال أنبوب ذي قطر داخلي حوالي 5 سم، وبطول حوالي 3 م، نهايته السفلى يمكن أن تغلق إغلاقاً محكماً بسدادة تفتح وتغلق عند المقبض في الطرف العلوي.

يدفع الأنبوب، ونهايته السفلى بحالة الفتح، إلى داخل المادة الدهنية السائلة أو الصلبة حتى يصل إلى القاع تقريباً، ثم تغلق النهاية السفلية من المقبض، وبذلك يكون الأنبوب قد احتوى على عينة ممثلة لجميع الطبقات التي مر بها. تؤخذ النماذج من مواقع مختلفة من الخزان أو الشاحنة، ومن الأفضل تسخين الدهن الصلب ومزجه أولاً، إذا كان ذلك ممكناً، قبل سحب العينة.

وقد يصنع الأنبوب بأشكال وأطوال أخرى بحيث تلائم الأحواض والخزانات الأصغر حجماً.

ب ـ هناك جهاز صغير معد لأخذ عينات من أعماق مختلفة يدعى القنبلة لشبهه بها. يعلق الجهاز بسلك أو بقطعة من الصلب طويلة ويغطس في الزيت إلى العمق المطلوب، ثم يفتح لكي يمتلىء بالعينة ويغلق بعد ذلك لسحبه مع المحتوى.

كمية العينة المأخوذة: يجب أن يكون حجم العينة المأخوذ من المادة الدهنية من على ظهر شاحنة حوضية أو من على ظهر الباخرة بحدود 4 ليتر تقريباً، أما النماذج المسحوبة من خطوط الإنتاج فيجب أن لا تقل عن (1) ليتر. أما العبوات المسوقة فيجب أن تؤخذ منها النماذج بمقادير تتعلق بحجم الإرسالية كما يلي:

عدد العبوات في الارسالية	عدد العبوات في العينة المسحوبة
10 — 1	3 — 1
25 — 10	4 — 2
50 — 25	6 — 3
75 — 50	8 — 6
100 — 75	10 — 8

2-8 طرق تجهيز العينات للاختبار:

الأجهزة والمواد:

ـ فرن كهربائي مزود بمنظم حراري.

ـ كبريتات الصوديوم اللامائية.

طريقة العمل:

أ ـ العينات السائلة الرائعة الخالية من الرواسب:

تمزج العينة جيداً بقلب الوعاء عدة مرات حتى تتجانس العينة.

ب ـ العينات المعكرة أو المحتوية على راسب:

تجهز العينة لتقدير الرطوبة والمواد الطيارة أو الشوائب غير الذائبة. يقلب الوعاء المحتوي على العينة عدة مرات إلى أن يتوزع الراسب توزيعاً منتظماً في الزيت.

أما العينات التي تجرى عليها الاختبارات الأخرى فتجهز بوضع الوعاء في الفرن في الدرجة 50 س°. وتمزج العينة جيداً بقلب الوعاء عدة مرات حتى تصبح العينة متجانسة. في حالة بقاء العينة غير رائقة بعد التسخين والتقليب، يرشح الزيت داخل الفرن أو يتم الترشيح في قمع ذي جدارين متصل بحمام مائي بحرارة50 س° للحصول على راشح رائق تماماً.

ج ـ العينات الصلبة:

تصهر العينة بوضعها في الفرن عند درجة حرارة تزيد بمقدار 10 س° على درجة انصهار الدهن، وإذا أصبحت العينة بعد التسخين رائقة تماماً تمزج جيداً بقلب الوعاء عدة مرات، أما إذا احتوت العينة على راسب أو عكر فتتبع الطريقة المذكورة في (ب) أعلاه.

د ـ العينات التي تتأثر فيها النتائج باحتمال وجود رطوبة:

في حالة الاختبارات التي تتأثر نتائجها باحتمال وجود رطوبة في الزيت (مثل تقدير قرينة اليود) يجب تجفيف العينة أولاً بمزجها جيداً، ثم توضع في الفرن عند 50 س° بعد إضافة كبريتات الصوديوم اللامائية بمقدار 1-2 غم بكل 10 غم زيت وتقلب جيداً ثم ترشح في الفرن أو في قمع زجاجي مسخن بالماء الحار.

3-8 الاختبارات الفيزيائية:

1-3-8 تقدير الكثافة النسبية (الوزن النوعي) (A.O.C.S. 28 003)

الكثافة النسبية للزيت هي النسبة بين وزن حجم معين منه في الدرجة 25 س° إلى وزن حجم مساو له من الماء في نفس درجة الحرارة.

أما بالنسبة للدهون الصلبة، فتقدر الكثافة النسبية في الدرجة 60 س°، وتعرَّف الكثافة النسبية في هذه الحالة بأنها النسبة بين وزن حجم معين من الدهن في درجة الحرارة 60 س° ووزن حجم مساو له من الماء في درجة حرارة 25 س° وقد تصحح هذه الكثافة إلى 25 س° حسب الطريقة الحسابية المذكورة أدناه.

الأجهزة: أ) قنينة كثافة سعة 50 مل. ب) حمام مائي منظم للحرارة.

طريقة الاختبار:

تغمر قنينة الكثافة في محلول حمض الكروم لعدة ساعات ثم تنظف بغسلها بالماء وتشطف بالماء المقطر وتجفف وتوزن بدقة (و1).

تملأ القنينة بماء مقطر حديث الغلي ومبرد إلى 20 س° مع ملاحظة ملئها تماماً، ويجب تفادي وجود فقاعات هوائية بداخلها.

توضع في الحمام المائي في الدرجة 25 س° على أن يغمر جسم القنينة كلية في الحمام، وبعد 30 دقيقة تستخرج القنينة، ويعدل سطح الماء عند العلامة داخل قنينة الكثافة وتغلق. تجفف جيداً وتوزن (و2).

العينة السائلة:

تفرغ القنينة وتجفف جيداً وتملأ بعينة الزيت المبردة إلى درجة حرارة 20س° وتوضع في الحمام المائي عند حرارة 25 س° وتترك لمدة 30 دقيقة. يعدل مستوى الزيت، وتغلق القنينة وتجفف من الخارج جيداً وتوزن (و3).

الحسابات:

$$\text{كثافة الزيت عند } 25 \text{ س}^\circ = \frac{\text{وزن الزيت}}{\text{وزن الماء المقطر}}$$

$$= \frac{(و3 - و1)}{(و2 - و1)}$$

و1 = وزن قنينة الكثافة وهي فارغة.

و2 = وزن قنينة الكثافة مع وزن محتواها من الماء.

و3 = وزن قنينة الكثافة مع وزن محتواها من الزيت.

الكثافة النسبية للدهون الصلبة.

عند تقدير كثافة عينة من الدهن الصلب فإنه يجب صهر العينة أولاً في حرارة 60 س° لتحويلها إلى سائل، ثم تعبأ في قنينة الكثافة وتوضع في حمام مائي بحرارة 60 س° وتوزن بعد ذلك بنفس الطريقة السابقة.

$$\text{الكثافة النسبية في } 60\text{س}^\circ = \frac{\text{وزن عينة الدهن في الدرجة } 60 \text{ س}^\circ}{\text{وزن عينة الماء الدرجة } 25 \text{ س}^\circ}$$

ويمكن تصحيح هذه القراءة إلى الدرجة 25 س° كما يأتي:

الكثافة عند 25س° = الكثافة عند 60 س° + (60-25) (0,00064)

2-3-8 تقدير قرينة الانكسار (A.O.C.S 28.007)

تعرف قرينة الانكسار بأنها النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ التام وسرعته عند اختراقه المادة، ونظراً لصعوبة قياس سرعة الضوء، فقد تمت الاستعاضة عنها بمعرفة النسبة بين جيب زاوية سقوط الشعاع الضوئي على سطح الزيت، وجيب زاوية انكسار الضوء في الزيت، وتستعمل الموجة

الضوئية لأشعة الصوديوم التي طولها 589,3 تانومتر ، وتقاس الزاوية نسبة إلى العمود الساقط على سطح الزيت.

الأجهزة:

جهاز قياس زاوية الانكسار (رفراكتومتر) نوع Abbe Refractometre والملحق به حمام مائي لضبط درجة الحرارة.

طريقة الاختبار:

ينظف الموشور الزجاجي بقطعة قطن مبللة بالأستون ويجفف تماماً. تضبط درجة حرارة الجهاز عند الدرجة 20 س° للزيت و 40° للدهون شبه الصلبة و65 س° للدهون التي تزيد درجة انصهارها عن 40 س° توضع قطرة أو قطرتان من الدهن على الموشور السفلي ويطبق الموشور العلوي ويترك / 5 / دقائق. تقرأ قرينة الانكسار عدة مرات ويؤخذ متوسط القراءات. ينظف الموشوران بقطعة قطن مبللة بالأستون.

الحسابات:

تضاف قيمة 0,00036 عن كل درجة ارتفاع في درجة الحرارة عن الدرجة المطلوبة.

تطرح قيمة 0,00036 عن كل درجة انخفاض في درجة حرارة الاختبار عن الدرجة المطلوبة.

ملاحظة: يبين الجدول التالي قرينة الانكسار بعض الزيوت النباتية التجارية:

جدول (6) قرينة الانكسار لبعض الزيوت النباتية*.

نوع الزيت	قرينة الانكسار في الدرجة 40 س°
زيت جوز الهند	1,450 — 1,448
زيت الذرة	1,473—1,470
زيت بذرة القطن	1,470 — 1,463
زيت الزيتون	1,468 — 1,466
زيت النخيل	1,464 — 1,450
زيت الفول السوداني	1,465 — 1,462
زيت السمسم	1,468 — 1,464
زيت فول الصويا	1,472 — 1,470
زيت عباد الشمس	1,470 — 1,468

* المصدر: Hart, F.L., and Fisher, H. j, 1971.

3-3-8 تقدير درجة الانصهار (A.O.C.S 28.011).

نظراً لكون المواد الدهنية عبارة عن خليط من مواد معقدة التركيب لذلك فإنها لا تملك درجة انصهار حادة، بل إن قوامها يبدأ بالتغيير تدريجياً حتى تصبح سائلة، ولهذا فإن درجة الانصهار المقدرة مخبرياً يجب أن تعرّف بالطريقة التي تستخدم.

الأجهزة والمواد:

أ ـ أنابيب زجاجية شعرية ذات جدار رقيق ومفتوحة من الطرفين. قطرها الداخلي حوالي ١ مم وطولها 50-60 مم تغسل جيداً بحمض الكروميك ثم بالماء المقطر ثم بالأسيتون، وتجفف بعد ذلك بالفرن.

ب ـ ميزان حرارة دقيق ±0,2 س°.

جـ ـ دورق زجاجي سعة 500 مل.

د ـ جهاز مزج ويفضل أن يكون آلياً.

طريقة الاختبار:

تجهز عينة الدهن كما في البند (8-2 ـ جـ).

تسخن العينة الصلبة، وعند وصول درجة حرارتها إلى أعلى من درجة انصهارها بحوالي 10 س° يغمس فيها أحد طرفي الأنبوبة الشعرية حتى يصعد فيها عمود من الدهن طوله 1 سم. تغلق نهاية الأنبوبة بلهب خفيف، ويترك عمود الدهن ليتصلب بخفض درجة حرارته إلى ما بين 4-10 س°، وتحفظ الأنبوبة عند هذه الدرجة لمدة حوالي 16 ساعة.

تثبت الأنبوبة إلى ساق ميزان الحرارة بواسطة قطعة من المطاط بحيث يكون عمود الدهن عند مستوى مستودع الزئبق.

يعلق ميزان الحرارة في وسط الدورق الزجاجي الذي يحتوي على 350 مل من الماء درجة حرارته أقل من درجة انصهار الدهن المتوقعة بعشر درجات بحيث يكون مستوى السطح العلوي لعمود الدهن تحت مستوى سطح الماء بحوالي /30/ مم.

يسخن الدورق برفق مع تقليب الماء جيداً بحيث ترتفع درجة حرارته بمعدل 0,5 س° / دقيقة. وتلاحظ درجة الحرارة التي يصبح عندها الدهن في الأنبوبة رائقاً وتسجل هذه الدرجة حيث تكون هي نقطة انصهار الدهن.

يؤخذ معدل ثلاث قراءات بحيث يكون التقارب بينها بحدود ±0,5 س°.

4-3-8 اختبار التعكير (A.O.C.S. 28.116)

يجري اختبار التعكير للدلالة على كفاءة عملية إزالة الستيارين خلال

عملية التنقية. يجب أن تكون العينة المستعملة خالية من الرطوبة (بند 8-2-د).

الأجهزة والمواد:

- أنبوبة زجاجية عديمة اللون، جافة ونظيفة سعة 100-115 مل.
- حمام ثلج.

طريقة الاختبار:

تملأ الأنبوبة بالزيت وتغلق بسدادة من الفلين ويحكم الإغلاق بشمع البارافين. تغمر الأنبوبة في حمام ثلج مجروش، ويراعى أن يبقى الحمام ممتلئاً بالثلج بإزالة الماء الزائد وإضافة ثلج جديد كلما دعت الحاجة. بعد حوالي 5,5 ساعة ترفع الأنبوبة من الحمام ويفحص الزيت لاكتشاف ما إذا كان هناك أي تعكير يدل على وجود الستيارين.

إن الزيوت التي تتم معالجتها جيداً أثناء التصنيع تكون خالية من الدهون التي تتصلب في هذه الدرجة.

8-3-5 قياس اللون (A.O.C.S Cc 13b-45)

الأجهزة والمواد:

جهاز لوفيبوند: (lovibond — 14A) لقياس اللون بالمقارنة مع شرائح قياسية صفراء وحمراء،

الصفراء بأرقام: 70, 50, 35, 20, 15, 10, 5, 3, 2, 1

والحمراء بأرقام: 1-0,1 بفارق (0,1) وحدة لكل شريحة (10 شرائح).
12-1 بفارق (1,0) وحدة لكل شريحة.
20-16

ملاحظة: تحفظ الشرائح القياسية نظيفة وخالية من الزيوت ويحافظ عليها من الخدش.

ـ أنابيب زجاجية قياسية بطول 154 مم، وقطر داخلي 19 مم وقطر خارجي 22 مم.

ـ ورق ترشيح ذو مسامات دقيقة نوع واتمان رقم 12

ـ تراب قاصر.

طريقة الاختبار:

من الأفضل إزالة الشوائب من الزيت بمعاملته بـ 0,5 غ من التراب القاصر لكل 300 غ. زيت. يتم المزج جيداً وبصورة بطيئة، وفي حالة العينة الصلبة يتم المزج بدرجة تزيد 10-15° عن درجة الانصهار.

ترشح عينة الزيت من خلال ورق الترشيح. تنظف الأنابيب الزجاجية القياسية بمحلول رابع كلور الكربون، وتجفف وتوضع فيها العينة إلى الحد المطلوب ثم توضع الأنابيب في الموضع المخصص لها في جهاز اللوفيبوند. توضع في الجانب الآخر الشرائح القياسية الصفراء والحمراء حتى يصبح اللون الظاهر خلال هذه الشرائح مشابهاً للون الزيت.

الحسابات:

يعبر عن اللون بوحدات اللوفيبوند: أصفر، أحمر (مجموع شرائح اللون الأصفر ومجموع شرائح اللون الأحمر).

مثال: الزيوت المبيضة الناتجة من كلٍ من بذور القطن والفول السوداني والذرة لها الشرائح التالية:

الصفراء رقم 10 مثلاً،

والحمراء بين رقم 1-3,5،

أو 35 أصفر، إلى 3,5 أحمر أو أعلى من ذلك.

6-3-8 الرطوبة والمواد الطيارة (A.O.C.S Ca 2C-25)

الأجهزة والمواد:

ـ حاضنة (فرن) مع تيار هواء مندفع.

ـ صحون المنيوم لتقدير الرطوبة قطر 5 سم، وارتفاع 2/1,9 سم مع غطاء.

ـ وعاء تجفيف.

طريقة الاختبار:

1 ـ تحضير العينة: تحضر العينة السائلة بالمزج الجيد، وإذا كانت صلبة فيلين قوامها قليلاً على النار ولكن دون أن تنصهر، لأن الماء يهبط تحت سطح الدهن عند ذلك.

2 ـ يوزن صحن الألمنيوم فارغاً (أ) بعد تجفيفه بالفرن.

3 ـ يضاف حوالى 5 غ من الزيت إلى صحن الألمنيوم ويوزن الصحن (ب). يوضع الصحن والغطاء في الفرن في درجة حرارة 101 س° لمدة 30 دقيقة، ثم يستخرج من الفرن ويغطى بالغطاء، ويوضع في وعاء التجفيف يبرد ويوزن.

4 ـ تعاد الخطوة (3) لمدة 30 دقيقة أخرى ويعاد الوزن، ثم تعاد العملية مرة ثالثة حتى ثبات الوزن (جـ).

الحسابات:

$$\text{الرطوبة والمواد الطيارة \%} = \frac{\text{الفقد في الوزن}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$= \frac{\text{ب ـ جـ}}{\text{ب ـ أ}} \times 100$$

حيث أن: ب = وزن الصحن مع عينة الزيت.

جـ = وزن الصحن مع عينة الزيت بعد التجفيف.

أ = وزن الصحن فارغاً.

4-8 الاختبارات الكيميائية:

1-4-8 تقدير الشوائب غير الذوابة (A.O.C.S. Ca 3-46)

تقدر الشوائب غير الذوابة في كل من الكيروسين والأثير البترولي، وهي تشمل المواد الغريبة الصلبة كبقايا البذور الزيتية والأوساخ وأية مواد أخرى.

الأجهزة والمواد:

- أسبستوس بعد غسله بحمض الهيدروكلوريك.
- فرن في الدرجة 101س°.
- بوتقة (جوش) خزفية.
- دورق تفريغ زجاجي مع سدادة من المطاط تلائم بوتقة جوش المستعملة.
- مضخة تفريغ مربوطة إلى دورق التفريغ.
- وعاء تجفيف.

الكواشف:

- كيروسين نقي، ويفضل ترشيحه في بوتقة جوش قبل استعماله.
- أثير بترولي - درجة غليانه 40-60 س°.
- كحول إيتيلي 95 %.

طريقة الاختبار:

1 - تحضر طبقة من الأسبستوس سمكها حوالي 2 مم في قاع بوتقة جوش، وتغسل الطبقة بالماء أولاً ثم بقليل من الأيتانول ثم بالأثير، وتجفف في الدرجة 101 س° وتبرد في وعاء التجفيف إلى حرارة الغرفة، وتوزن ويعاد تجفيفها وتبريدها ووزنها حتى ثبات الوزن (و1).

2 - تؤخذ عينة من الزيت المتبقى بعد تقدير نسبة الرطوبة والمواد الطيارة في البند (8-3-6) وتوزن بدقة (ع).

3 ـ يضاف إلى العينة 50 مل من الكيروسين، ويسخن المحلول على حمام مائي، ثم يرشح من خلال بوتقة جوش مع استعمال التفريغ. يغسل الوعاء خمس مرات يستخدم في كل منها 10 مل من الكيروسين الساخن مع ترشيح الكيروسين من خلال البوتقة قبل إضافة الكمية الأخرى. تغسل البوتقة بأثير بترولي لإزالة الكيروسين تماماً.

4 ـ تجفف البوتقة ومحتوياتها في الدرجة101 سº ثم تبرد في وعاء التجفيف، وتوزن ويعاد التجفيف والتبريد والوزن حتى ثباته (و2).

الحسابات:

النسبة المئوية (%) للشوائب غير الذوابة =

$$= \frac{\text{وزن الشوائب على طبقة الأسبستوس}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$= \frac{و_2 - و_1}{ع} \times 100$$

2-4-8 الكشف عن التزنخ الابتدائي (اختبار كرايز kreis test):

(المصدر: P 301 و Hart and Fisher 13-18).

إن اختبار كرايز يساعد في الكشف عن التزنخ في الزيوت نتيجة إضافة الأكسجين عند الروابط المضاعفة بسبب وجود بعض الأنزيمات أو العوامل المساعدة الأخرى. ويسبب هذا التزنخ مواد الدهيدية ذات سلاسل أقصر من الأحماض الدهنية الأصلية التي نتجت عنها. وتتكون هذه الألدهيدات في بداية عملية التأكسد.

الأجهزة والمواد:

أنابيب اختبار سعة 150×25 مم، تغسل قبل استعمالها بمنظف،

وتشطف بالماء الساخن، وتترك لعدة ساعات في حمض الكروميك ثم يعاد غسلها وشطفها بالماء جيداً. وتجفف في الفرن قبل استعمالها.

الكواشف:

- حمض الهيدروكلوريك كثافته النوعية 1,18.
- محلول 0,1 % فلوروكلوسنيول في الأثير.

طريقة الاختبار:

يوضع 10 مل من عينة الزيت أو الدهن المنصهر في أنبوبة اختبار ويضاف إليها 10 مل من حمض الهيدروكلوريك، ويرج المزيج بشدة لمدة 30 ثانية. ثم يضاف 10 مل من 0,1 % محلول فلوروكلوسنيول بالأثير.

النتيجة:

إذا ظهر لون أحمر وردي في طبقة الحمض، دل ذلك على وجود تزنخ أولي. إن الزيوت النقية لا تعطي هذا اللون بعد عملية التنقية مباشرة، إلا أن عمليات التخزين (خصوصاً في ظروف سيئة) تسبب ظهور هذا اللون.

3-4-8 تقدير رقم البيروكسيد: (A.O.A.C 28022)

يقدر رقم البيروكسيد بقياس كمية اليود المحررة من محلول يوديد البوتاسيوم المشبع في درجة حرارة الغرفة بواسطة نموذج من الزيت أو الدهن المذاب في خليط من حمض الخل الثلجي والكلوروفورم.

ويعبر عن رقم (قرينة) البيروكسيد بعدد مل مكافىء البيروكسيد لكل كغ من المادة الدهنية، ويعتبر هذا الرقم دليلاً على مقدار الأكسدة التي تعرض لها النموذج.

الأجهزة والمواد:

- دوارق مخروطية سعة 250 مل بأغطية زجاجية.
- مدرج زجاجي.

ـ ماصة.

ـ سحاحة.

ـ حمام مائي.

الكواشف:

أ ـ **المحلول المذيب:** يحضر بمزج 3 حجوم من حمض الخل الثلجي مع حجمين من الكلوروفورم.

ب ـ محلول يوديد البوتاسيوم المشبع: يذاب يوديد البوتاسيوم في ماء مقطر تم غليه وتبريده حديثاً، على أن يبقى يوديد البوتاسيوم الصلب في قعر الوعاء (محلول مشبع). يخزن المحلول في الظلام، ويفحص يومياً لمعرفة صلاحيته وذلك بإضافة 0.5 مل منه إلى 30 مل من محلول الإذابة، وقطرتين من محلول النشاء، فإذا ظهر لون أزرق بإضافة أكثر من قطرة من محلول ثيوكبريتات الصوديوم 0.1 عياري فيجب تحضير المحلول مجدداً.

جـ ـ دليل النشاء، محلول 1% مجهز حديثاً بإذابة 1 غم من النشاء القابل للذوبان في كمية قليلة من الماء، ويخفف إلى 100 مل ثم يغلى ويبرد إلى حرارة الغرفة قبل الاستعمال.

د ـ محلول 0.1 عياري من ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$، يحضر حسب المصدر (A.O.A.C 50037).

معايرة المحلول (المصدر A.O.A.C 50 038)

تتم معايرة ثيوكبريتات الصوديوم بأخذ حوالي 0.2 غ من ثاني كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) الصلب المجفف في الدرجة 100 س°. ويوضع في وعاء زجاجي ويضاف له 80 مل من الماء الذي يحتوي على 2غ من يوديد البوتاسيوم ثم يضاف 20 مل من حمض الهيدروكلوريك، ويترك الخليط في

الظلام لمدة /10/ دقائق، يعاير الخليط بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ويضاف النشاء عند قرب اختفاء لون اليود.

$$\text{عيارية ثيوكبريتات الصوديوم} = \frac{\text{و}}{\text{ح} \times 49{,}03} \times 100$$

و = وزن ثنائي كرومات البوتاسيوم.

ح = حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم اللازمة للتشبع.

هـ ـ محلول 0,01 عياري ثيوكبريتات الصوديوم، ويحضر بتخفيف المحلول المحضر أعلاه (0,1ع).

طريقة الاختبار : (A.O.A.C 28023)

توزن كمية من الزيت أو الدهن المنصهر بمقدار (5) غ وتوضع في دورق زجاجي مخروطي. يضاف 30 مل من المحلول المذيب (حمض الخل الثلجي + كلوروفورم 2:3)، ويرج الدورق لإذابة المادة الدهنية، يضاف 0,5 مل من محلول يوديد البوتاسيوم المشبع ويترك لمدة دقيقة مع الرج أحياناً ثم يضاف 30 مل ماء. يعاير المزيج ببطء باستعمال محلول 0,1 غ ثيوكبريتات الصوديوم مع الرج الشديد حتى يختفي اللون الأصفر لليود. يضاف عند ذلك 0.5 مل من دليل النشاء وتستمر المعايرة حتى يكاد يختفي اللون الأزرق.

إذا تم استعمال أقل من 0,5 مل من محلول ثيوكبريتات الصوديوم 0,1 عياري تعاد المعايرة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم 0,01 عياري.

يجرى اختبار عينة (شاهد) بتطبيق جميع الخطوات أعلاه بدون وجود عينة المادة الدهنية.

الحساب:

$$\textbf{رقم البيروكسيد} = \frac{\text{ح} \times \text{ع}}{\text{و}} \times 1000$$

ح = حجم ثيوكبريتات الصوديوم.

ع = عيارية ثيوكبريتات الصوديوم.

و = وزن عينة المادة الدهنية.

4-4-8 تقدير رقم (قرينة) التصبن (A.O.A.C 28025)

يدل رقم التصبن على مقدار هيدروكسيد البوتاسيوم (مغ) اللازم لتصبن 1 غرام من المادة الدهنية، أي مجموع الأحماض الدهنية الحرة فيها وتلك المتحدة مع الغليسرول.

إن رقم التصبن للمادة الدهنية المنقاة يعتبر دليلاً على الوزن الجزيئي المكافىء للمادة الدهنية. وإذا تم تقدير رقم التصبن، ثم رقم الحموضة فإن الفرق بينهما (قرينة التصبن - قرينة الحمض) يساوي قرينة الأستر، وهو رقم يدل على مقدار الغليسريدات الموجودة.

الأجهزة والمواد:

- مكثف عاكس.
- دوارق زجاجية مخروطية سعة /250/ مل تناسب المكثف.

الكواشف:

- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي 0,5 عياري: هناك طرق مختلفة لتحضير هذا المحلول وتخليصه من الكاربونات. والطريقة البسيطة تتم بإذابة 40 غم من هيدروكسيد البوتاسيوم و 45 غ من أكسيد الكالسيوم في ليتر من المحلول باستعمال الايتانول. ويمزج الكل جيداً، ويترك إلى اليوم التالي حيث يتم ترشيحه. ويحفظ الراشح الرائق في وعاء زجاجي ذي غطاء زجاجي محكم.
- حمض الهيدروكلوريك 0,5 عياري.
- دليل الفينول فتاليين 1 % في الإيتانول.

طريقة الاختبار (A.O.A.C 28026)

يوزن بدقة حوالي 5 غ من المادة الدهنية في دورق مخروطي، ويضاف 50 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي. يربط الدورق إلى المكثف، ويغلى المزيج حتى يتم تصبن العينة. يبرد الخليط ويعاير، بحمض الهيدروكلوريك (0,5) غ وباستعمال 0,5 مل من دليل الفينول فتالين.

ملاحظة: يجري اختبار عينة شاهد في نفس الشروط (بدون مادة دهنية).

الحسابات:

$$\text{(قرينة) رقم التصبن} = \frac{28,05 \times (\text{ض} - \text{ح})}{\text{و}}$$

ح = حجم حمض الهيدروكلوريك (0,5غ).
ض = حجم حمض الهيدروكلوريك لمعايرة العينة الشاهد.
و = وزن عينة المادة الدهنية.

ملاحظة: الرقم 28,05 = الوزن الجزيئي المكافىء لهيدروكسيد البوتاسيوم 0,5 عياري = 56,1×0.5.

5-4-8 تقدير قرينة (رقم) اليود (A.O.C.S Cd 1-25).

يستعمل رقم اليود للدلالة على عدم الإشباع (عدد الروابط المضاعفة)، ويعبر عنه بعدد غرامات اليود التي تمتصها 100 غ من المادة الدهنية تحت ظروف قياسية.

من المعروف أن الجزيء الواحد من حمض الأوليك ذو رابطة مضاعفة واحدة، ويمتص وزناً مكافئاً واحداً (126,91) غ من اليود. أما حمض اللينولييك فله رابطتان مضاعفتان فيمتص ضعف ذلك.

الأجهزة والمواد:

- **دوارق زجاجية سعة كل منها** 500 مل ذوات فوهات عريضة وأغطية زجاجية محكمة الإغلاق.
- دوارق حجمية سعة كل منها 1ليتر.
- سحاحات إحداها سعتها/ 20 / مل واثنتان سعة كل منهما/ 25 / مل.
- قناني زجاجية سعة كل منها 1 ليتر.
- ورق ترشيح واتمان رقم 41 أو ما يعادله.

الكواشف:

- رابع كلور الكربون.
- محلول يوديد البوتاسيوم (15 %) الخالي من اليودات، ويحضر بإذابة / 150 / غراماً في ليتر من المحلول في الماء المقطر. دليل النشاء (1 %) ويمكن حفظه بإضافة 0,125 % من حمض الساليسيليك.
- محلول ثيوكبريتات الصوديوم (0,1) عياري بإذابة 25 غراماً في ليتر من المحلول.

ملاحظة: يمكن إيجاد عيارية ثيوكبريتات الصوديوم بنفس الطريقة المتبعة في الفقرة (8-4-3) الخاصة برقم البيروكسيد.

- محلول فيش (Wijs)، وتوجد طرق مختلفة لتحضيره إلا أن أسهلها هي طريقة Pomeranz يذاب 9 غ من ثلاثي كلوريد اليود (ICl_3) في خليط مكون من 700 مل حمض الخل الثلجي و 300 مل من رابع كلور الكربون.
- محلول من الخلات الزئبقي (2,5 %) في حمض الخل الثلجي، ويستعمل كعامل مساعد لتقصير فترة التفاعل بين اليود والحوامض الدهنية معايرة محلول (فيش):

يوضع 20 مل من محلول فيش في دورق مخروطي سعة /500/ مل مزود بغطاء زجاجي محكم يضاف /15/ مل من محلول يوديد البوتاسيوم (15 %) و 150 مل من الماء المقطر، ويعاير المزيج بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم مع الرج بشدة، ثم يضاف دليل النشاء لحظة الإقتراب من مرحلة

اختفاء اللون. تستمر إضافة ثيوكبريتات الصوديوم حتى يكاد يختفي اللون الأزرق.

وإذا أريد تقدير تركيز اليود في محلول (فيش) تتبع المعادلة التالية:

$$\text{مغ يود / 1 مل من محلول فيش} = \frac{(126.9)\ (ع)\ (ح_1)}{ح_2}$$

$ح_1$ = حجم ثيوكبريتات الصوديوم

ع = عيارية ثيوكبريتات الصوديوم.

$ح_2$ = حجم محلول فيش المستعمل في المعايرة (20 مل).

طريقة الاختبار:

يجب أن تكون عينة المادة الدهنية جافة، ويجب أن تعامل كما في البند (8-2- د) الخاص بتجهيز العينات.

توزن كمية من المادة الدهنية بدقة طبقاً للجدول التالي (رقم 7) في زجاجة نظيفة جافة سعة 500 مل ذات غطاء زجاجي، وتذاب في 20 مل من رابع كلور الكربون ويضاف 25 مل من محلول (فيش) و10 مل من محلول خلات الزئبقي (2,5 %). تغلق الزجاجة وتمزج محتوياتها جيداً، ثم تترك لفترة 3 دقائق. يضاف 20 مل مـــن محلول 15 % يوديد البوتاسيوم و100 مل من الماء المقطر، ويعاير اليود المنطلق بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم مع إضافة النشاء قرب نهاية المعايرة ($ح_1$).

ملاحظة: يجري اختبار عينة شاهد بنفس الشروط ($ح_2$).

الحسابات:

$$\text{رقم اليود} = \frac{ع\ (ح_2 - ح_1) \times 12,69}{و}$$

ع = عيارية ثيوكبريتات الصوديوم.

ح$_2$ = حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم (مل) للشاهد.

ح$_1$ = حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم (مل) المستعمل في معايرة عينة الدهن.

و = وزن عينة الدهن.

جدول (7) وزن عينة الدهن لتقدير قرينة اليود (A.O.C.S Cd-1-25).

رقم (قرينة) اليود	وزن العينة غ	رقم (قرينة) اليود	وزن العينة غ
3,1	10	100 - 90	0,22
10 - 3	2,54 - 3,17	120 - 100	0,21
20 - 10	1,27 - 1,59	160 - 130	0,61 - 0,90
40 - 30	0,63 - 0,79	180	0,14 - 0,176
60 - 50	0,42 - 0,53	200	0,13 - 0,16
80	0,32 - 0,40		

6-4-8 تقدير رقم الحموضة (قرينة الحموضة) (A.O.C.S Ca 5a - 40)

إن المواد الدهنية، المكررة بطريقة صحيحة تكاد تكون خالية من الأحماض الدهنية الحرة، أما المواد الدهنية الخام، أو تلك التي حدثت فيها عمليات التحلل بفعل الأنزيمات أو الرطوبة أو بعض العوامل المساعدة، فإنها تحتوي على أحماض دهنية حرة، وتزداد كمية هذه الأحماض بزيادة التحلل.

تعرَّف قرينة (رقم) الحموضة بأنها كمية (مغ) من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة 1 غم من الدهن. أيضاً قد يعرف الدهن المعد للطعام بأنه مساو لحجم (مل) من هيدروكسيد الصوديوم العيارية (1ع) لمعادلة الحموضة في 100غم من الدهن. كما يمكن تحويل رقم (قرينة) الحموضة إلى ما

يعادله من الحامض الدهني الأوليك الحر (282 غم) أو أي حمض دهني آخر.

الأجهزة والمواد:

- دوارق زجاجية مخروطية سعة 250 مل.

الكواشف:

إيتانول 95 % ويجب أن يعادل قبل استعماله بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بحيث يصبح لونه ورديا خفيفاً قبل الاستعمال مباشرة.

- صبغة الفينول فتاليين 1 % في 95 % ايتانول.
- محاليل هيدروكسيد الصوديوم 0,1 و 0,25 عياري في حالة الدهن الخام.

طريقة الاختبار:

يضاف وزن معين من الدهن إلى الدورق المخروطي، ويعتمد وزن النموذج على مقدار الحموضة المتوقعة حسب الجدول التالي:

جدول (8): العلاقة بين وزن عينات الدهن المناسبة لتقدير الحموضة، ونسبة الحموضة المتوقعة، وعيارية محلول هيدروكسيد الصوديوم، وحجم الإيتانول المضاف.

نسبة الحموض الحرة %	وزن عينة الدهن غ	حجم الايتانول مل	عيارية محلول NaOH
0,2 - 0	56,4	50	0,1
1,0 - 0,2	28,2	50	0,1
50,0 - 1,0	7,05	75	0,25

يضاف حجم قياس من الايتانول المتعادل المسخن فوق النموذج و 2 مل من دليل الفينول فتاليين.

يعاير المحلول بهيدروكسيد الصوديوم حتى الوصول للون وردي ثابت لمدة 30 ثانية.

الحسابات:

أ ـ رقم الحموضة (مـل هيدروكسيـد الصوديـوم لكل 100 غم دهن

$$= \frac{\text{ح} \times \text{ع}}{\text{و}} \times 100$$

ح = حجم هيدروكسيد الصوديوم.

ع = عيارية هيدروكسيد الصوديوم.

و = وزن العينة.

ب ـ رقم الحموضة (مغ KOH / 1غ زيت) = $\frac{(\text{ح})\ (\text{ع})\ (56{,}1)}{\text{و}}$

جـ ـ تحسب نسبة الأحماض الدهنية الحرة في أكثر الحالات كحمض أولييك

$$\%\ \text{كحمض أولييك} = \frac{\text{ح} \times \text{ع} \times 28{,}2}{\text{و}}$$

د ـ وفي زيت جوز الهند وزيت نوى النخيل (البالميت) فإن النسبة تحسب كحمض لوريك:

$$= \frac{\text{ح} \times \text{ع} \times 20}{\text{و}}$$

هـ ـ أما في زيت النخيل فتحسب النسبة كحمض بالمتيك.

$$= \frac{\text{ح} \times \text{ع} \times 25{,}6}{\text{و}}$$

7-4-8 تقدير المواد غير القابلة للتصبن (A.O.A.C. 28.081)

تشمل المواد غير القابلة للتصبن الكحولات الأليفاتية، والستيرولات،

والصباغات الكاروتينية، والهيدروكربونات الأخرى، والمواد الراتنجية، وتتميز كلها بأنها قابلة للذوبان بالمذيبات العضوية، إلا أنها لا تتصبن بالمواد القلوية.

الأجهزة والمواد:

- مكثف عاكس مع دورق مخروطي مناسب حجم 200 مل.
- دوارق مخروطية أخرى سعة 250 مل.
- أقماع فصل حجم 250 مل (عدد 3).

الكواشف:

- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ويحضر بإذابة 30 غ من الهيدروكسيد في 20 مل من الماء المقطر (3+2).
- الايتانول 95 %.
- أثير كثافة 0,720 - 0,724 في الدرجة 15,5 س°. ويجب أن لا تزيد المواد غير الطيارة فيه في الدرجة 80° على 0,001 %.
- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم 0,5 عياري في الماء.
- محلول هيدروكسيد الصوديوم 0,1 عياري في الايتانول.

طريقة الاختبار:

يوزن 2 - 2,5 غ بدقة في الدهن في دورق مخروطي ويضاف إليه 25 مل إيتانول و 1,5 مل محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (3+2). يوضع المكثف العاكس ويغلى المزيج على حمام بخار مع الرج أحياناً لمدة 30 دقيقة، على أن لا يفقد الكحول أثناء التسخين. ينقل المحلول إلى قمع فصل، ويغسل الدورق المخروطي بـ 50 مل من الماء أولاً. ثم بـ 50 مل من الأثير، ويضاف الكل إلى قمع الفصل أيضاً، ويمزج الكل ويترك لتنفصل الطبقتان. تسحب طبقة الصابون السفلية، وتصب طبقة الأثير من فوهة القمع إلى قمع فصل ثانٍ يحتوي على 20 مل ماء، ويغسل القمع الأول بالأثير، ويوضع فوق الماء والأثير بالقمع الثاني.

أما طبقة الصابون فتستخلص بالأثير مرتين (50 / مل في كل مرة) ويخلط الأثير مع محتويات القمع الثاني، وإذا كانت طبقة الأثير تحتوي على مواد عالقة صلبة فيجب ترشيح الأثير خلال ورق ترشيح. يرج مستخلص الأثير رجاً خفيفاً مع قليل من الماء، ثم يفصل الماء ويغسل الأثير بالماء مرتين. (20 / مل كل مرة)، على أن يرج في كل مرة بشدة. ثم يغسل بكمية 20 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم المائي (0,5 ع)، ومرة أخرى بالماء (20 مل)، ومرة ثانية بـ 20 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم (0,5 ع)، ومرة ثالثة بالماء، ثم مرة ثالثة بهيدروكسيد البوتاسيوم (0,5 ع). ويغسل الأثير بعدئذ مرتين بالماء (/ 20 / مل في كل مرة) بحيث يكون الماء الناتج غير قلوي مع الفينول فتالين. ينقل الأثير إلى دورق معلوم الوزن (و1) ويغسل القمع بالأثير الذي يضاف إلى الدورق. يبخر الأثير ثم يضاف 2-3 مل من الأستون، ويبخر المذيب كاملاً باستعمال تيار الهواء الخفيف. بوضع الدورق في حمام مائي مغلي، ثم يجفف بعد ذلك في الفرن تحت حرارة 100 س°. ويوزن ويعاد التجفيف والتبريد والوزن حتى ثبات الوزن (و2).

تذاب المواد غير المتصبنة في الوعاء (و2) في 2 مل من الأثير و (10) مل من الإيتانول، ويعاير المحلول بهيدروكسيد الصوديوم الكحولي (0,1) ع مع استعمال الفينول فتالين.

يجب أن لا يزيد حجم القلوي المستعمل للمعايرة على 0,1 مل، وإذا زاد الحجم عن ذلك تعاد عملية الاختبار مجدداً. . إن كمية القاعدة المستعملة في معايرة المواد غير المتصبنة تساوي كمية الأحماض الدهنية الموجودة (كل 1مل 0,1 ع قلوي يعادل 0,0282 غ حمض أوليك). يقدر وزن الأوليك بأنه = ح.

ملاحظة: يعاد الاختبار مجدداً ولكن بدون عينة (شاهد). ويقدر وزن المواد المتبقية (ض).

الحسابات:

النسبة المئوية (وزناً) للمواد غير المتصبّنة:

$$\frac{(و_2 - و_1) - (ح - ض)}{و} \times 100 .$$

مع العلم أن:

$و_2$ = وزن المواد غير المتصبنة مع وزن الدورق.

$و_1$ = وزن الدورق فارغاً.

و = وزن عينة الدهن.

ح = وزن حامض الأوليبك المعاير بالقاعدة (مل قاعدة).

ض = المواد غير المتصبنة في حالة الاختبار (الشاهد).

8-4-8 تقدير الأحماض الطيارة: A.O.A.C 28.036 28.037

إن الأحماض الدهنية الناتجة من عملية تصبن الغليسريدات تنقسم إلى قسمين رئيسيين هما، أحماض متطايرة يمكن أن تتصاعد مع البخار المار من خلالها، وأخرى ليس لها القابلية على التطاير وهي الأحماض الدهنية ذات السلاسل الطويلة.

تختلف الأحماض المتطايرة فيما بينها من حيث قابليتها للذوبان بالماء.

أ - رقم ريخرت ميسل (Reichert - Meissl value)

وهو رقم يدل على الأحماض الدهنية المتطايرة القابلة للذوبان في الماء، مثل حمض البيتيريك، والكابرويك، ويعبر عنها بعدد المليلترات من محلول مائي قلوي 0,1 ع اللازمة لمعايرة الأحماض الدهنية المتطايرة الناتجة من التقطير البخاري لـ / 5 / غ دهن بطريقة قياسية.

ب - رقم بولنسكي (Pole neski value):

ويشير إلى الأحماض المتطايرة غير القابلة للذوبان في الماء مثل

الكابريليك والكابريك واللوريك. ويعبر عنها بعدد المليلترات من محلول قلوي مائي 0,1 ع اللازمة لمعايرة هذه الأحماض ـ الناتجة بالتقطير البخاري لـ / 5 / غم دهن بطريقة قياسية.

جـ ـ رقم كيرشنر (Kirschner):

وهو مقياس لحمض البيتيريك ويعبر عنه بعدد المليلترات من محلول مائي قلوي 0,1 ع اللازمة لمعايرة الأحماض الدهنية الطيارة الذائبة بالماء والتي تكون أملاح فضة ذائبة ؛ وهي الأحماض الناتجة من التقطير البخاري لـ / 5 / غ من الدهن. تحت ظروف قياسية.

الأجهزة والمواد:

ـ مدرجات زجاجية سعة 25 و 100 مل.

ـ دوارق زجاجية مخروطية للمعايرة.

ـ ماصة سعة 50 مل.

ـ ورق ترشيح واتمان رقم 4، أو 41 أو ما يعادله، قطر 9 سم.

ـ جهاز تقطير كما هو موضح في الشكل (10) ويتكون من الأجزاء التالية:

أ ـ دورق الغلي المسطح القاع ـ دورق بولنسكي.

ب ـ وصلة دورق بولنسكي.

جـ ـ سدادات مطاطية لتثبيت الوصلة بالدورق وبالمكثف.

د ـ مكثف زجاجي.

هـ ـ دورق استقبال زجاجي ذو عنق مدرج عند 100 و 110 مل.

و ـ ألواح اسبستوس مربعة، أبعادها 120 مم وسمكها 6 مم لها فتحة دائرية في الوسط بقطر 65 مم، تستعمل لتثبيت دورق بولنسكي فوق اللهب أثناء عملية التقطير.

ز ـ لهب بنزين أو لهب غاز بحجم مناسب.

الكواشف:

- محلول هيدروكسيد الصوديوم 50 % وزن بالماء (1+1).
- محلول غليسرول الصودا ويحضر بإضافة 20 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 50 % إلى 180 مل من الغليسرول النقي.
- مسحوق كربون السيليكون Sic.
- دليل الفينولفتالين 0,5 % في الأيتانول (95 %).
- حمض الكبريتيك المخفف (1 حامض مركز + 4 ماء).
- محلول هيدروكسيد الصوديوم (0,1) ع مقدراً بدقة.
- محلول هيدروكسيد الباريوم 0,1 ع مقدراً بدقة.
- مسحوق كبريتات الفضة.

طريقة تقدير رقم ريخرت.:

يوزن (5) غ ±0,1 من الدهن في دورق بولنسكي، ويضاف إليه 20 مل من محلول غليسرول الصودا، ويسخن المزيج فوق اللهب مع الرج المستمر إلى أن يتم تصبين المادة الدهنية ويصبح السائل رائقاً تماماً وخالياً من قطرات الدهن. يبرد الدورق إلى حوالي 100 س° ويضاف 135 مل ماء مقطر سبق غليه وتبريده قبل الإضافة.

يضاف 6 مل من حمض الكبريتيك (1+4) وعدد من قطع كربون السيلكون. ويتم توصيل الدورق بالجهاز، ويتم التقطير - يثبت اللهب لتقطير 110 مل في حوالي 30 دقيقة تحسب من بداية أولى القطرات. عند وصول حجم السائل المقطر إلى 110 مل يرفع الدورق المستقبل للقطرات ويوضع محله مدرج زجاجي حجم 25 مل ويطفأ اللهب ويفصل جهاز التقطير.

ملاحظة: تعاد العملية كلها مجدداً ولكن بدون عينة الدهن كاختبار شاهد.

يبرد السائل المقطر (110) مل إلى 15 س° ويرشح خلال ورق ترشيح، ويؤخذ من الراشح 100 مل إلى دورق المعايرة تتم المعايرة. بـ 0,1 ع محلول هيدروكسيد الصوديوم باستعمال دليل الفينولفتاليين حيث يقدر حجم القاعدة لمعايرة عينة الدهن (ح1) وحجم القاعدة لمعايرة الاختبار الشاهد(ح2).

الحساب:

رقم ريخرت = (ح1 ـ ح2) 1,1

ح1 = حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم 0,1 ع اللازم لمعايرة الأحماض الذائبة بالماء والناتجة من تقطير / 5 / غم من المادة الدهنية.

ح2 = حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم 0,1 ع اللازم لمعايرة المواد المقطرة في اختبار الشاهد.

طريقة تقدير رقم بولنسكي:

يرشح ما تبقى من السائل المقطر (المتبقي في كل من الدورق والمدرج الزجاجيين) على ورقة الترشيح التي تم الترشيح عليها سابقاً، ويغسل المكثف والدورق (حجم 110) والمدرج (حجم 25مل) ثلاث مرات.

يستعمل فيها 15 مل من الماء المقطر الذي درجة حرارته 15 س°، حيث يحرر الماء في كل مرة في المكثف والدورق والمدرج، ثم على ورق الترشيح لإزالة ما تبقى من الأحماض الدهنية الذائبة في الماء.

تذاب الأحماض الدهنية غير الذائبة بالماء بغسلها بالايتانول المتعادل 3 مرات بمعدل 15 مل في كل مرة على أن يغسل كل من المكثف ودورق تجميع السائل (حجم 110 مل) والمدرج (حجم 250 مل) ودورق الترشيح. يجمع الايتانول من المرات الثلاث السابقة ويعاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0,1 غ باستعمال دليل الفينول فتالين.

الحساب:

رقم بولنسكي = ح1 - ح2.

ح1 = حجم القاعدة المستخدم لمعايرة الايثانول في حال العينة.

ح2 = حجم القاعدة المستخدم لمعايرة الايثانول في حالة العينة الشاهد.

رقم كيرشنر Hart and Fisher 13.5,P291.

أ - تعاد الفقرة (8-4-8)الخاصة بتصبين عينة من الدهن ثم التقطير في دورق بولنسكي وتجميع السائل المقطر في دورق حجم 110 مل.

ب - يؤخذ 100 مل من هذا السائل المقطر ويضاف إليه محلول هيدروكسيد الباريوم 0,1 ع حتى الوصول إلى لون وردي فاتح في دورق مغلق لتجنب امتصاص CO_2 (حجم القاعدة = ح1).

جـ - يضاف 0,3 غ من مسحوق كبريتات الفضة، المسحوق جيداً، ويترك لفترة ساعة ويرشح على ورق الترشيح في مكان مظلم.

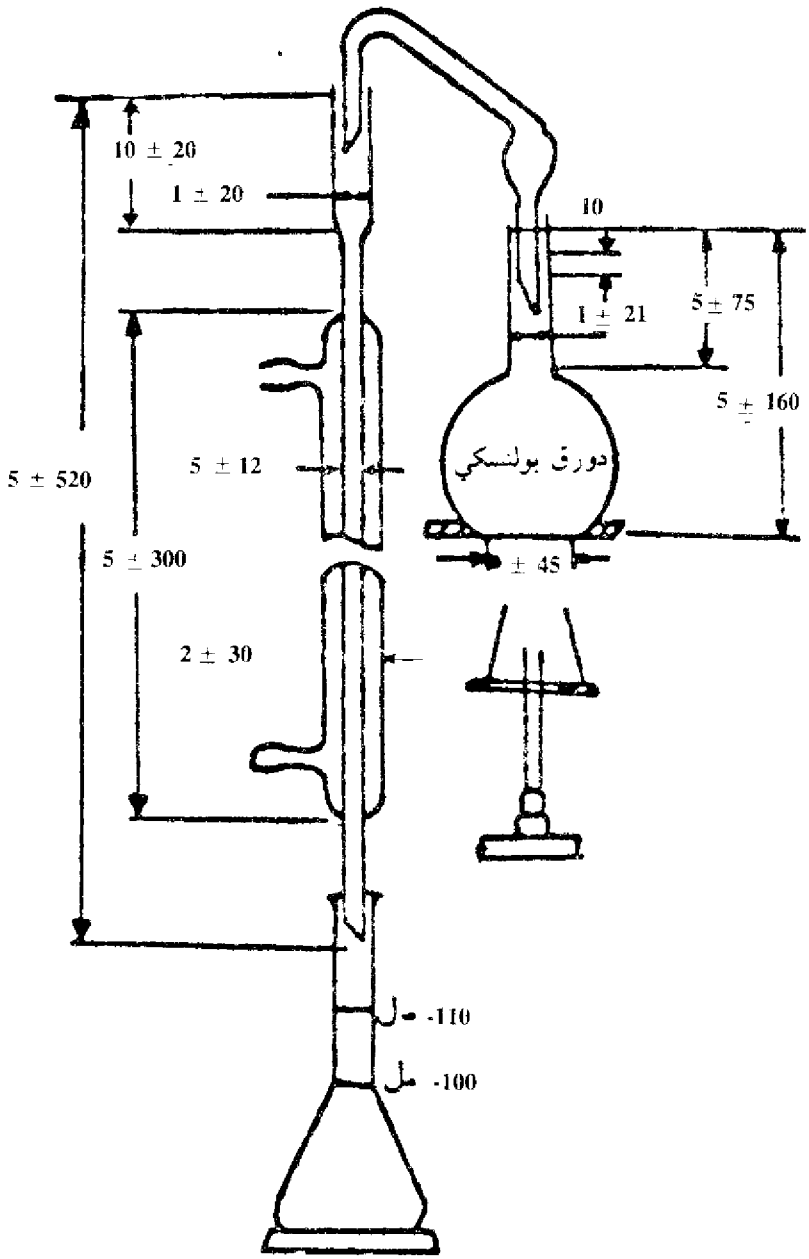
يؤخذ 100 مل من الراشح إلى دورق بولنسكي حجم 300 مل ويضاف 35 مل ماء و10 مل من حمض الكبريتيك (1+4) وقليل من كربون السيليس. يوصل الدورق بجهاز التقطير ويتم تجميع 110 مل من السائل المقطر في حوالي /20/ دقيقة. يرشح السائل على ورقة ترشيح.

د - يؤخذ 100 مل من الترشح ويعاير بمحلول هيدروكسيد الباريوم 0,1 ع حتى الوصول إلى لون وردي فاتح (ح3).

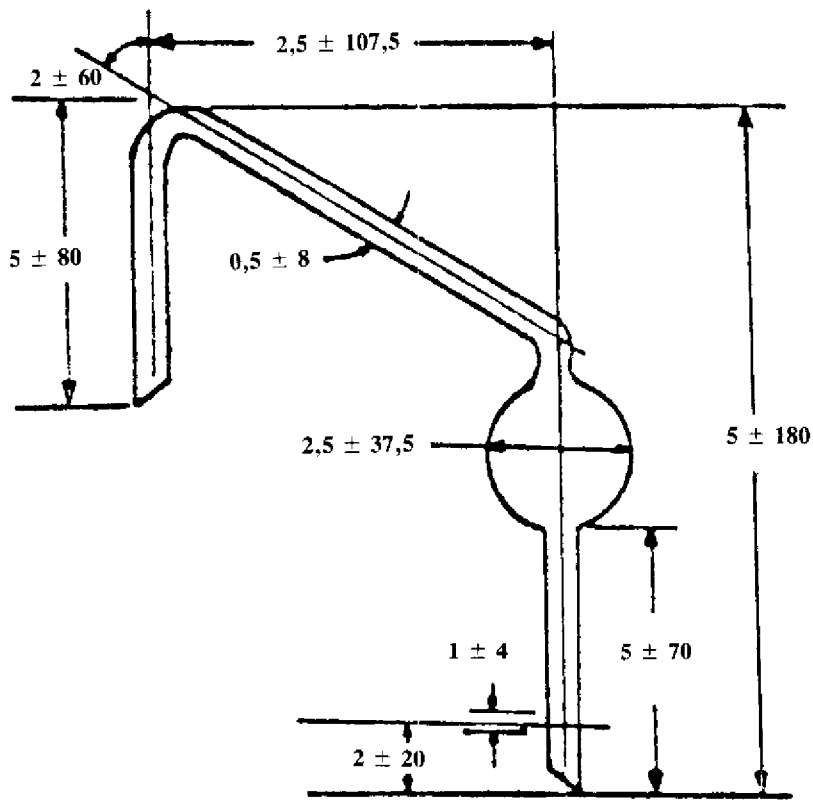
الحساب:

$$\text{رقم كيرشنر} = \frac{(ح_3 - ح_2)\ (ح_1 + 100)\ 121}{10,000}$$

ح1 = حجم محلول هيدروكسيد الباريوم المستعمل في معادلة 100 مل من المحلول المقطر في الخطوة (ب).



شكل رقم (10)
جهاز تقطير بولنسكي
الأبعاد بالمليمتر



شكل رقم (11)
وصلة دورق بولنسكي
الأبعاد بالمليمتر

ح2 = حجم محلول هيدروكسيد الباريوم المستعمل في معايرة العينة.

ح3 = حجم محلول هيدروكسيد الباريوم المستعمل في معايرة الاختبار الشاهد.

نورد فيما يلي جدولاً، بأرقام كل من ريخرت ـ ميسل وبولنسكي وكيرشنر لبعض أنواع الزيوت النباتية التجارية ومقارنتها بالزبدة.

جدول (9): يبين كل من أرقام ريخرت ـ ميسل وبولنسكي وكيرشنر لبعض الزيوت النباتية والزبدة.

نوع الدهن	رقم ريخرت	رقم بولنسكي	رقم كيرشنر
الزبدة	36-24	3,5 - 1	28 - 20
زيت جوز الهند	8-6	18 - 12	2 - 0,5
زيت الذرة	أقل 0,5	أقل 0,5	-
زيت بذرة القطن	أقل 1,0	0,9 - 0,7	-
زيت الزيتون	2 - 0,5	2,0 - 1,0	-
زيت النخيل	أقل من 0.5	أقل من 1,0	أقل من 1,0
زيت الفول السوداني	أقل من 0.5	أقل من 0,5	-
زيت السمسم	أقل من 0,5	أقل من 0,5	-

9-4-8 تقدير الصابون (طريقة وولف WOLFF).

الأجهزة والمواد:

ـ أنابيب اختبار 150×40 مم، ذات سدادات زجاجية.

ـ سحاحة دقيقة سعة 5 مل.

الكواشف:

- اسيتون مقطر مضاف إليه 2 % ماء.
- حمض الهيدروكلوريك 0,01 ع.
- دليل أزرق بروموفينول 1 % في الايتانول 95 %.
- محلول الاختبار - يضاف 0,5 مل من بروموفينول لكل 100 مل من الأستون المائي ويعادل بإضافة الحامض أو القلوي لإعطاء لون أصفر، على أن يتم التحضير والمعادلة قبل الاستعمال مباشرة.

طريقة الاختبار:

يوزن 40 غ من الزيت في أنبوبة اختبار مغسولة مسبقاً بالأستون المائي. يضاف (1 مل) من الماء إلى الزيت، ويدفأ الكل فوق حمام بخار مع الرج بشدة، ثم يضاف / 50 / مل من محلول الاختبار المتعادل ويدفأ الكل فوق حمام بخار ويرج جيداً، وتترك المحتويات حتى تنفصل إلى طبقتين.

إذا كان الصابون موجوداً في عينة الزيت، فإن الطبقة العلوية تتلون بلون أخضر أو أزرق، فيضاف ببطء قليل من حمض الهيدروكلوريك 0,01 ع باستعمال السحاحة الرقيقة حتى يعود اللون الأصفر. ويسخن المزيج مع الرج حتى يصبح اللون الأصفر في الطبقة العلوية ثابتاً، وإذا عاد اللون الأخضر أو الأزرق، يضاف قليل من الحمض مرة أخرى.

ملاحظة: يجري اختبار عينة الشاهد بدون عينة الزيت كما يفضل إجراء اختبار الشاهد على كمية من الزيت الخالي تماماً من الصابون، إن توفر ذلك، وتقارن الطبقة العلوية المتكونة مع تلك التي تم الحصول عليها في حالة العينة أعلاه.

الحساب:

النسبة المئوية بالوزن للصابون الذائب مقدراً كأوليات الصوديوم (Na-oleate).

$$\text{النسبة المئوية (\%) للصابون} = \frac{0{,}304 \times \text{ح} \times \text{ع}}{\text{و}} \times 100$$

حيث أن:

ح = حجم حمض الهيدروكلوريك المستعمل.

ع = عيارية حمض الهيدروكلوريك.

و = وزن العينة.

10-4-8 تقدير الرماد (A.O.C.S Ca 11-55)

تقدر بهذه الطريقة المواد المتبقية بعد حرق عينة الدهن تحت ظروف التجربة.

الأجهزة والمواد:

- بوتقة أو طبق حرق من البلاتين (أو أي نوع آخر مماثل) سعة 100 مل.
- فرن حرق كهربائي دقيق عند 600 س°.

طريقة الاختبار:

يوزن الطبق أو البوتقة (و1) ويضاف إليها حوالي 50 غ من الدهن الموزون بدقة. يسخن الدهن داخل الطبق بتوجيه اللهب نحوه بعناية حتى نقطة الاشتعال. يقلل بعد ذلك اللهب لبقاء الدهن يحترق ببطء إلى أن تحترق معظم العينة، تضاف كمية أخرى من الدهن / 25 / غ وتحرق العينة حتى يصبح لونها أسود فحمياً. توضع البوتقة في الفرن الكهربائي عند حرارة 600 س° لمدة ساعة ثم تبرد قليلاً، وتوضع في وعاء تجفيف، وتبرد إلى حرارة الغرفة.

يوزن الوعاء، وتكرر عملية الحرق مرة أخرى، ثم تبرد وتوزن وتكرر العملية حتى ثبات الوزن.

الحساب:

$$\text{النسبة المئوية (وزناً) للرماد} = \frac{\text{وزن الرماد (غ)}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$= \frac{\text{و}_3 - \text{و}_1}{\text{و}_2} \times 100$$

حيث:

و_3 = وزن البوتقة مع مخلفات الحرق.

و_2 = وزن البوتقة مع عينة الدهن.

و_1 = وزن البوتقة وهـي فارغة.

11-4-8 تقدير النيكل:

يستعمل النيكل كعامل مساعد في هدرجة الزيوت النباتية، ولذلك فإنه من المفضل تقدير كمية النيكل في الزيوت المهدرجة للتأكد من سلامة عملية الترشيح بعد الهدرجة.

الامتصاص الذري: Atomic Absorption

المصدر: (A.O.A.C. 25, 044 — 25,048)

تقدر معظم العناصر المعدنية حالياً بما فيها النيكل بطريقة الامتصاص الذري.

مجمل الطريقة: يتم حرق عينة الدهن والحصول على الرماد الـذي يذاب بحمض النيتريـك ويقرأ الامتصـاص الذري في مـوجة طـولها 232 نانومـتر، ويمكن قراءة العينـات التي تحتوي عـلى أكثر من 0,05 إلى 10 ميكروغرام نيكل في كل (1 مل) من المحلول.

يستعمل النيكل المذاب في حمض النيتريك كمحلول قياسي. تلجأ المختبرات التي تفتقر إلى أجهزة الامتصاص الذري إلى استعمال الطرق الكلاسيكية، الكيميائية في تقدير هذه العناصر.

طريقة جليوكسيم ثنائي الميتيل:

Dimethyl Glyoxime = Ch_3 C (MoH). C (MoH) CH_3

المصادر: 1) Winton and winton - P525

2) Fischer and Peter P 628

الأجهزة والمواد:

- ورق ترشيح.
- فرن كهربائي أو مصباح غاز حرق.
- دوارق مخروطية سعة كل منها 100 مل.
- ماصات.
- ميزان حساس.
- بوتقة حرق وتجفيف.
- مطياف لقراءة الكثافة الضوئية Spectrophotometre.
- قطارة.

الكواشف:

- حمض الهيدروكلوريك المحلول بالماء (6 جزء حمض مركز + 4 جزء ماء).
- مسحوق ترترات الصوديوم.
- مسحوق ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3. 5H_2O$.
- مسحوق هيدروكلور وأمين الهيدروكسيد.

Hydroxylamine Hydrochloride = $NH_2OH. Hcl$.

- محلول منظم مكون من 60 غم خلات الصوديوم في 200 مل ماء + 1,2 مل حمض الخل الثلجي.

- محلول جليوكسيم ثنائي المتيل 1 % في الايتانول.
- نترات النيكل في محلول مائي كمحلول قياسي.
- بيريدين.
- كلوروفورم.

طريقة الاختبار:

1 - تحضير العينة: تؤخذ 10 غ، من عينة الدهن في دورق مخروطي ويضاف إليها 10 مل من حمض الهيدروكلوريك (6+4) ويسخن المزيج لمدة (30 دقيقة) مع إمرار تيار من الهواء داخل المحلول لضمان التقليب المستمر، ولضمان استخلاص النيكل.

يعزل القسم المائي ويرشح ويغسل القسم الدهني بالماء الحار ويضاف ماء الغسل إلى القسم المائي، ويوضع هذا في بوتقة.

يبخر الراشح حتى الجفاف، وتؤخذ المادة الجافة المتبقية في 3-5 مل ماء ويضاف البريدين لترسيب الحديد.

يفصل الراسب بالطرد المركزي، ويؤخذ السائل الرائق، ويبخر ويحرق بالفرن الكهربائي.

2 - المعاملة بالكاشف وقراءة الكثافة الضوئية:

يضاف 5 مل من الماء إلى العينة الجافة، وتنقل إلى دورق مخروطي ويضاف 0.5 غ من مسحوق ترترات الصوديوم، و2.5 غ من ثيوكبريتات الصوديوم، و5 مل من المحلول المنظم، و50 مغ من هيدروكلوريد أمين الهيدروكسيد، و2 مل من محلول جليوكسيم ثنائي الميتيل. يمزج الكل جيداً.

يضاف 5 مل كلوروفورم، وترج المحتويات لدقيقة واحدة. يترك

الدورق لتنفصل الطبقتان. تسحب طبقة الكلوروفورم بقطارة، وتقدر الكثافة الضوئية على المطياف بموجة ضوئية طولها 366 نانومتر.

3 ـ المحلول القياسي:

يحضر المحلول القياسي من نترات النيكل ثم يوضع بتراكيز متقاربة مع تلك الموجودة في عينة الدهن، وتؤخذ حجوم مختلفة من المحلول القياسي (1-5 مل) في دوارق زجاجية وتعامل كما في الخطوة (2) سابقاً. تقرأ الكثافة الضوئية لهذه النماج ويعمل المنحنى القياسي، تركيز النيكل على المحور الأفقي والكثافة الضوئية على المحور العمودي. النتيجة: يقدر تركيز النيكل من معرفة الكثافة الضوئية ومقارنتها بالمنحنى القياسي. يقدر النيكل مغ / كغ دهن.