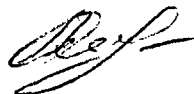


РГБ · ОА

- 3 ЯНВ 2000

На правах рукописи

Выскубова Елена Николаевна



**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КИСЛОТНОГО ЧИСЛА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПИЩЕВЫХ И
ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ИОДАТ - ИОДИДНОЙ
ОКИСЛИТЕЛЬНО - ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ**

02.00.02 - аналитическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Краснодар, 2000 г.

Работа выполнена в Кубанском государственном технологическом университете, на кафедре стандартизации, сертификации и аналитического контроля (г. Краснодар)

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Рувинский О.Е.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, старший
научный сотрудник
Темердашев З.А.

кандидат химических наук
Васильев В.Н.

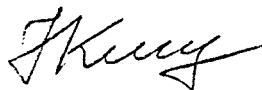
Ведущая организация: Кубанский государственный
аграрный университет

Защита состоится 21 декабря 2000 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета К 063.73.11 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, КубГУ, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КубГУ.

Автореферат разослан "21" ноября 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Н.В. Киселева

Λ 682 - 106.4 с 453.31,0
Λ 482 12 - 106.4. 453.31 0

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Продукция масложировой и парфюмерно-косметической промышленности относится к числу потребительских товаров, обладающих, соответственно, не только пищевой ценностью и биологической активностью, но и выделяющихся своей социальной значимостью, определяя уровень благосостояния и здоровья населения. В настоящее время требования качества и безопасности всех пищевых продуктов, включая и парфюмерно-косметические товары (эфирные масла), регламентируются рядом Федеральных законов ("О защите прав потребителей", "О сертификации продукции и услуг", "О качестве и безопасности пищевых продуктов" и др.) и процедурами сертификации. В этих условиях важную роль должны играть новые, более современные методы контроля качества продуктов переработки растительного масличного сырья и масложировой промышленности в целом. Отсюда актуальной научно-технической задачей является разработка термодинамических, кинетических, методологических, метрологических и инструментальных основ конкретных методов определения соответствующих параметров качества указанных объектов. Вместе с тем, сопоставление тенденции развития отечественного и зарубежного производственно-аналитического контроля в технологии растительных масел и жиров свидетельствует о все более возрастающей роли в этой области электрохимических методов анализа, обеспечивающих возможность разработки более совершенных алгоритмов количественных определений и автоматизации измерений аналитического сигнала. В решении данной проблемы, особенно в части определения кислотного числа растительных масел, доминируют два направления: традиционные титриметрические методы с рН и редокс-потенциометрической индикацией конечной (эквивалентной) точки титрования. Методы косвенной рН-потенциометрии без проведения титрования наиболее полно представлены в работах Я.И. Турьяна и сотрудников за почти двадцатилетний период (1978-1999 гг.). Несмотря на ряд очевидных достоинств вышеуказанного рН-метрического метода, последнему присущ существенный недостаток, связанный с "жесткими" условиями работы индикаторного стеклянного электрода

Автор выражает благодарность к.х.н. С.Я. Шарудиной и к.т.н. А.Н. Федорович за полезные советы и участие в обсуждении результатов работы.

(рН-функцией) в смешанных водно-органических растворителях с большим содержанием органического компонента, в том числе в водном этаноле, - уменьшение ресурса работы и надежности измерения аналитического сигнала. Потенциометрическое измерение рН с помощью металлических электродов (сурьма, висмут, ванадий) в сложных по составу, в том числе и в гетерогенных, средах с целью определения кислотного числа ограничено относительно невысокой точностью измерения рН и непродолжительным временем функционирования указанных электродов. Таким образом, перспективным и актуальным направлением в электроаналитической химии растительных масел является создание новых электрохимических методов и средств измерения кислотных и пероксидных чисел в водонерастворимых объектах растительного происхождения на основе окислительно-восстановительного взаимодействия в эмульсионных системах типа "масло - органический растворитель - вода - реагенты (электролиты)".

Диссертационная работа выполнена в соответствии с координационным планом по аналитической химии РАН /направление 2.20.4.7.2/ и планом научно-исследовательских работ Кубанского государственного технологического университета по кафедре ССиАК "Электрохимические и спектральные методы исследования в решении актуальных теоретических и прикладных вопросов теххимического и эколого-аналитического контроля" (№ государственной регистрации 01980001096).

Цель работы. Установить физико-химические характеристики потенциометрического аналитического сигнала в иодат-иодидной системе в присутствии жирных кислот (модельные растворы растительных пищевых и эфирных масел) в этанольных растворах. Разработать косвенные редокс-потенциометрические методы определения кислотных чисел растительных масел в иодат-иодидной системе. Разработать косвенные редокс-потенциометрические методы определения пероксидных чисел эфирных масел на основе автоматизированного компьютерного комплекса.

Научная новизна. Предложена теоретическая модель потенциометрического аналитического сигнала на основе эмульсионной окислительно-восстановительной иодат-иодидной системы в присутствии жирных кислот, экстрагированных из растительных масел. На основании автоматической регистрации кинетических кривых

"ртН - время (t)" (стеклянный электрод) и "потенциал - время" (платиновый электрод) установлены физико-химические закономерности массопереноса жирных кислот из неполярной фазы в полярную фазу. Для различных экспериментальных условий найдены потенциометрические кинетические и равновесные параметры суммарного процесса и отдельных стадий. На основе температурной зависимости потенциометрических равновесных и кинетических параметров определены значения кажущейся теплоты процесса и эффективной теплоты (энергии) активации в эмульсионных системах, включая и кислотно-основные реагенты. Предложены условия, обеспечивающие полноту прохождения окислительно-восстановительной реакции в иодат-иодидной системе с предшествующей стадией экстракции слабых органических кислот в водно-этанольном растворе. Разработан косвенный редокс-потенциометрический метод быстрого определения кислотного числа растительных пищевых и эфирных масел с применением окислительно-восстановительной иодат-иодидной системы в водном этаноле без проведения титрования. Разработан косвенный редокс-потенциометрический иодометрический метод определения пероксидного числа эфирных масел без проведения титрования на основе модернизации стандартного титриметрического метода.

Теоретическая и практическая значимость. Развитие физико-химических основ и расширенных функциональных возможностей косвенной потенциометрии без проведения титрования применительно к анализу водонерастворимых объектов переработки растительного сырья. Создание новых, более экспрессных вариантов редокс-потенциометрического определения кислотного числа растительных пищевых и эфирных масел и содержания органических пероксидов в эфирных маслах.

На защиту выносятся:

- комплекс для автоматического измерения интегрального и дифференциального потенциометрического аналитического сигнала в условиях динамического и статического поведения испытуемой системы;
- способ компьютерной обработки результатов потенциометрических измерений;
- экстракционно-химические модели в системах "водный этанол - реагенты (электролиты) - масло (жирные кислоты)";
- результаты исследования физико-химических закономерностей массопере-

носа жирных кислот из растительного масла (неполярная фаза) в водный этапол (полярная фаза) на основе кинстических завнсимостей;

- значения кажущейся теплоты процесса и эффективной теплоты активации гетерогенных и гомогенных реакций в эмульсионных системах и модельных растворах;

- обоснование реальной стехиометрии общей иодат-иодидной реакции в водно-этанольных растворах жирных кислот;

- выбор оптимальных условий и результатов иодат-иодометрического потенциометрического определения кислотного числа растительных пищевых и эфирных масел, иодометрического определения органических пероксидов в эфирных маслах без проведения титрования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на VIII Всероссийской студенческой научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, 1998), III Всероссийской научно-технической конференции "Методы и средства измерений физических величин" (Нижний Новгород, 1998), III и IV Всероссийских конференциях по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-98", "Экоаналитика-2000" с международным участием (Краснодар, 1998, 2000), I и II Международных научно-практических конференциях "Проблемы здорового питания" и "Продовольственный рынок и проблемы здорового питания" (Орел, 1998, 1999), Международной научно-практической конференции "Индустрия продуктов здорового питания - третье тысячелетие" (Москва, 1999), I Всероссийской научно-технической конференции "Компьютерные технологии в науке, проектировании и производстве" (Нижний Новгород, 1999), III Всероссийской научно-технической конференции "Прогрессивные технологии и оборудование пищевых производств" (Санкт-Петербург, 1999), II Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 1999), VI Всероссийской научно-технической конференции "Состояние и проблемы измерений" (Москва, 1999), V Всероссийской конференции с участием стран СНГ "ЭМА-99" (Москва, 1999), XIII Международной конференции молодых ученых "МКХТ-99" (Москва, 1999), Международной научной конференции "Прогрессивные пищевые технологии - в третьем тысячелетии" (Краснодар, 2000), 7-ом Международном.

Фрумкинском симпозиуме (Москва, 2000).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 работ в виде статей и тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Содержит 32 таблицы, 20 рисунков и 305 литературных ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Методика и условия эксперимента

Потенциометрические измерения проводились с помощью цифровых иономеров И-130 с ценой деления 0,01 ед., блока индикаторных Pt- (ЭПВ - 1) или стеклянного (ЭСЛ-43-07) электродов и хлорид-серебряного электрода сравнения (ЭВП 1 МЗ). Градуировка измерительной системы для оценки условных значений pH в водно-этанольных растворах относительно водного электрода сравнения осуществлялась с помощью стандартных водных буферных растворов. При необходимости указанный потенциометрический сигнал исправлялся на величину потенциала жидкостного соединения. Измеряемый потенциал "точечного" платинового электрода в том числе в динамических условиях системы, соответствовал составу редокс-пары $I_2 (I_3^-) / 2I^- (3I^-)$ при избытке иодид-ионов.

Определение кинетических параметров соответствующих процессов проводилось на основе экспериментальных потенциометрических зависимостей pH - время (t) и потенциал (E) - время (t). Начальная скорость как суммарная, так и отдельных стадий оценивалась из выражений

$$V_0(E) = (1/S) (dE/dt)_{t=0}, c^{-1}, \quad (1)$$

$$V_0(H) = (dpH/dt)_{t=0}, c^{-1}, \quad (2)$$

где S – крутизна электродной функции ($S = 32 мВ$).

Усредненное экспериментальное значение крутизны электродной функции определено на основе градуировочных характеристик "измеряемый редокс-потенциал $E(I_2 / 2I^-)$ - платиновый электрод - C (I_2)" в растворе 0,2М KI. В качестве равновесной характеристики использовались измеряемые значения равновесных величин pH_r и E_r , а также разностного потенциометрического сигнала

$$\Delta pH_r = pH_r - pH_0, \quad (3)$$

$$\Delta E_r = E_r - E_0. \quad (4)$$

Начальную скорость стадии собственно экстракции обозначали символом V_0 (Н) $_{ex}$. Указанные параметры для любого момента времени отличались нижним индексом "i": E_i , pH_i , $V_i(E)$ и $V_i(H)$. Параметры E_t и ΔE_t в формулах для расчета кислотного числа обозначены как E_1 и ΔE_1 .

Поскольку используемые в работе иономеры имеют двоично-десятичный выходной электрический сигнал, было разработано устройство для подключения иономера к ПЭВМ через порт параллельного обмена с целью регистрации и обработки результатов измерений, а также программное обеспечение, позволяющее осуществлять непрерывный контроль за изменением потенциала (E) электрохимической системы в ходе реакции и фиксировать его значения в начале опыта, в момент внесения добавки стандартного раствора с известной концентрацией и в конце опыта. Для аналитической обработки результатов экспериментов и графического представления полученной информации использовался табличный процессор Microsoft Excel.

Объектами исследования были растительные пищевые (оливковое, кукурузное, соевое, подсолнечное) с различным содержанием жирных кислот и некоторые косточковые масла (сливовое), предоставленные для анализа кафедрой технологии жиров КубГТУ, и эфирные масла (пихтовое, шалфейное, кориандровое), предоставленные кафедрой технологии эфирных масел КубГТУ, а также модельные растворы высших жирных кислот, таких как уксусная, олеиновая (растворение навески кислоты в бутиловом спирте) и стеариновая (растворение навески кислоты в эфирно-спиртовой смеси для обеспечения полной растворимости в смешанном полярном растворителе). Большинство исследований проводилось примерно в 60% по объему водном этаноле.

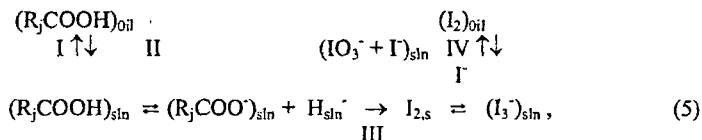
Эталонные растворы хлороводородной и уксусной кислот, а также йода готовились из соответствующих фиксаналов. Для потенциометрических исследований использовали растворы иодистого калия с концентрацией, равной $0,2 \text{ моль/дм}^3$, а также растворы иодата калия с $C(KIO_3) = 6 \cdot 10^{-3}$ и $0,01 \text{ моль/дм}^3$.

2. Потенциометрия кинетических и равновесных характеристик экстракционных систем "масло - водный этанол - реагенты (электролиты)"

Рассмотрены условия и физико-химические аспекты генерирования потен-

циометрического сигнала в системах "масло (жирные кислоты) - реагент" на основе водно-этанольных растворов в зависимости от химической природы реагента.

В окислительно-восстановительной системе $\text{IO}_3^- - \text{I}^- - \text{H}^+$ (высшие жирные кислоты R_jCOOH - растительные масла или модельные растворы) аналитический сигнал определяется следующей комплексной реакционной схемой:



где стадия I отвечает экстракции свободных жирных кислот из неполярной фазы (масло - индекс "oil") в полярную (водный этанол - индекс "sln"); стадия II - равновесие диссоциации органических карбоновых кислот в указанном водно-спиртовом растворе, стадия III - суммарная окислительно-восстановительная реакция с участием ионов IO_3^- , I^- и H^+ . Ионы H^+ выступают, особенно при избытке KIO_3 и KI , как скорость-определяющий реагент. Схема (5) позволила изучить равновесные и кинетические характеристики отдельных стадий при раздельном введении компонентов: экстракция R_jCOOH в раствор иодида калия и редокс-реакция после добавки иодата калия. В схеме (5) возможна и реализация стадии IV - массоперенос I_2 из раствора в масло, но в случае небольшой дозы масла и при условии $\text{C}(\text{KI}) \gg [\text{I}_2]$ (образуются частицы I_3^-) этот эффект можно не учитывать. Гомогенные стадии II и III можно также описать более упрощенной формализованной схемой:

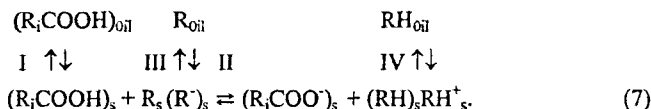


где R, A и P - соответственно R_jCOOH , H^+ , I_2 ; n - порядок гомогенной реакции III в схеме (6) по ионам H^+ . Слежение за динамикой общего процесса I или гомогенных стадий II и III осуществлялось с помощью двух сенсорных устройств: платиновый электрод измерял аналитический сигнал, обусловленный образованием продукта реакции (I_2) и, соответственно, обратимой редокс-пары $\text{I}_2 (\text{I}_3^-) - \text{I}^-$; стеклянный электрод - непосредственный отклик на изменение концентрации ионов H^+ в ходе реакции (6).

В отличие от растительных пищевых масел, при смешении доз эфирных масел и водно-спиртового раствора указанного реагента, образовывалась либо гомогенная, либо микроэмульсионная система без видимого разделения полярной и не-

полярной фаз.

В водно-спиртовых растворах реагентов (слабых оснований в избытке, например, уротропина и ацетат-ионов, или примесных количеств сильных оснований в фоновых электролитах) экстракционный процесс с учетом стадий массопередачи жирных кислот $R_f\text{COOH}$ из масла в полярную фазу и кислотно-основных химических взаимодействий может быть представлен схемой (Шарудина С.Я., Акулинин В.Е., Рувинский О.Е., 1992, 1996-1998 г.г.):



В случае реагентов - слабых оснований в растворе образуется буферная система $R(R^-)$, а для реагента - "примесное" сильное основание - буферная система $(R_f\text{COOH} - \text{RCOO}^-)$ при избытке жирных кислот из масла. На основании теории массопереноса в жидкостной экстракции для процесса (7) получены следующие кинетические уравнения

$$V_0(\text{II})x = k_{\text{ef}}^I C_k^0 (\text{pH}_0 = \text{const}), \quad (8)$$

$$V_0(\text{H})x = k_{\text{ef}}^n C_k^0 / a_{\text{H}^+}^0, \quad (9)$$

где C_k^0 - исходное содержание жирных кислот в масле, моль/дм³; $a_{\text{H}^+}^0$ (или pH_0) - активность ионов гидроксония / лиония в исходном водно-этанольном растворе реагента.

Из сочетания формальной химической кинетики и уравнения Нернста при условии избытка частиц

$$[\text{I}^-] \gg [\text{H}^+], \quad (10)$$

$$[\text{IO}_3^-] \gg [\text{H}^+] \quad (11)$$

и сохранения равновесия на стадии диссоциации слабой органической кислоты (жирных кислот масел) II получены следующие кинетические уравнения для редокс-реакции III (раствор) в схемах (5) или (6):

$$V_0(\text{H}) \cong k_{\text{ef}}^I (a_{\text{H}^+})^{n-1}, \quad (12)$$

$$V_0(\text{H}) \cong k_{\text{ef}}^{\text{II}} (C_K)^{(n-1)/2}, \quad (13)$$

$$V_0(\text{E}) \cong k_{\text{ef}}^{\text{III}} (a_{\text{H}^+})^n, \quad (14)$$

$$V_0(\text{E}) \cong k_{\text{ef}}^{\text{IV}} (C_K)^{n/2}, \quad (15)$$

где C_K - концентрация кислоты в исходной иодат-иодидной смеси.

Установлено, что опытные значения $V_0(H)$ для системы (6) с кислотно-основным реагентом (0,2М уротропин + 0,2М натрий хлор; $pH_0 = 8,9$) в первом приближении согласуется с кинетическим уравнением (8) (испытания растительных масел с различными кислотными числами и искусственных систем с добавками высших жирных кислот (до $C_K^0 \cong 1 \text{ моль/дм}^3$)). Для этих условий найдено значение $k'_{ef} \cong 0,5 \pm 0,1 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. Для данных реагентов - 0,2М уротропина и 0,1М ацетата натрия (NaAc) - в соответствии с уравнением (9) в интервале $pH_0 = 7-8$ начальная скорость процесса (5) обратно пропорциональна исходным значениям $a_{H^+}^0$; линейная зависимость в координатах $\lg [V_0(H)_{ex} / C_K^0]$ от pH_0 , при этом $\lg k'_{ef}$ из уравнения (9) равен 8,26 (96% этанол; 0,2М уротропин), 9,10 (48% этанол; 0,2М уротропин), 9,30 (48-96% этанол; 0,1М NaAc).

В модельных гомогенных системах состава $\approx 60\%$ этанол + 0,2М иодид калия + $(6 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ М})$ иодат калия + жирные (уксусная, олеиновая, стеариновая) кислоты из наклона линейных логарифмических зависимостей $\lg V_0(H)$ и $\lg V_0(E) - pH_0$, $\lg V_0(H)$ и $\lg V_0(E) - \lg C_K$ в соответствии с уравнениями (12) - (16) найден общий порядок сложной реакции (6) по ионам водорода, участвующим в иодат - иодидном взаимодействии, а также формальный порядок по общему содержанию жирных кислот (C_K): для $V_0(H)$ по ионам H^+ и жирной кислоте соответственно $n \cong 1,7$ и $n \cong 2,1$ (уксусная кислота), $n \cong 1,9$ и $n \cong 1,4$ (уксусно-ацетатный буфер), $n \cong 1,5-2,0$ и $n \cong 1,6-2,2$ (олеиновая и стеариновая кислоты); для $V_0(E)$ по ионам H^+ и C_K соответственно $n \cong 0,8$ и $n \cong 2,5$ (уксусная кислота), $n \cong 1,9$ и $n \cong 0,8$ (уксусно-ацетатный буфер), $n \cong 0,6-0,7$ и $n \cong 0,5-1,0$ (олеиновая и стеариновая кислоты).

При смешении доз растительных масел с водно-этанольными растворами реагентов потенциометрические измерения pH_0 , pH_i , pH_f , E_0 , E_i , E_f проводились в эмульсионной (гетерогенной) системе; с добавлением эфирных масел в этих условиях, по-видимому, образовалась микроэмульсионная система. Кинетические (1), (2) и равновесные (3), (4) параметры процесса (5) и реакции (6) были получены как при одновременном, так и раздельном введении реагентов в испытуемую смесь (KIO_3 , KI и масло). Между найденными кинетическими параметрами и содержанием жирных кислот в образцах масел, а также условной активности ионов H^+ (pH_0) имеют место следующие соотношения (табл. 1):

$$\lg V_0(H) \cong \text{const}' - pH_0', \quad (17)$$

$$\lg V_0(H) \cong \text{const}^{\text{III}} + \lg(mX), \quad (18)$$

$$\lg V_0(E) \cong \text{const}^{\text{IV}} + 0,7 \lg(mX), \quad (19)$$

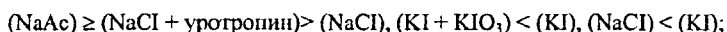
$$\lg V_0(E) \cong \text{const}^{\text{V}} - \text{pH}_0', \quad (20)$$

$$\lg V_0(H)_{\text{ex}} \cong \text{const}^{\text{VI}} + \lg(mX), \quad (21)$$

где X - кислотное число, мг KOH/г масла, найденное титриметрическим методом по ГОСТ 5476 - 80, m - навеска масла, г.

С учетом математической модели потенциометрической кинетики (Efstathio S.E. и др., 1985г.) выражения (17), (19) указывают на второй порядок процесса (5) по ионам водорода при значительном избытке других реагентов (IO_3^- , I, RCOOH). Хотя из выражения (18) формально следует более высокий порядок по ионам H^+ , если только в данной среде не образуется буфер (жирная кислота и ее соль). В то же время из соотношения (20) вытекает первый порядок измеряемой скорости реакции (6) по ионам H^+ . Это кажущееся противоречие обусловлено, по-видимому, тем, что на параметр $V_0(E)$, по сравнению с $V_0(H)$, большее влияние оказывает равновесие или кинетика на промежуточной стадии: $\text{H}^+ + \text{IO}_3^- \rightleftharpoons \text{HIO}_3$ (Morgan K.J. и др., 1951г.). Аналогичные кинетические характеристики были получены и в случае добавок в иодат-иодидный этанольный раствор доз и образцов эфирных масел. В отличие от растительных масел, приведенных в таблице 1, внесение в этанольные растворы только одного иодида калия (без KIO_3) эфирных масел инициирует новый окислительно-восстановительный процесс с выделением йода, обусловленный реакцией органических перекисей с иодид-ионами. Установлено, что начальная потенциометрическая скорость $V_0(\text{I})$ практически не зависит от дозы (навески) эфирного масла. С использованием кинетического уравнения (17) определены приближенные значения приведенной (на единицу активности ионов H^+ - а H^+) эффективной константы скорости $k_{\text{eff}}' = (3 \pm 1) \cdot 10^4 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ (уксусная и олеиновая кислоты, усреднение по маслам в табл. 1), имеющей псевдвторой порядок.

Влияние состава водно-этанольной полярной фазы на начальную скорость жирной кислоты из растительных масел $V_0(H)_{\text{ex}}$ в интервале 25-30°C характеризуется следующими закономерностями:



по влиянию на равновесный параметр ΔpH_r :

Таблица 1 - Кинетические потенциометрические параметры, измеренные в эмульсионной системе $\text{IO}_3^- - \text{I}^- - \text{H}^+$ (R_1COOH) - масло - 60% об. водный этаноле

Масло	X, мгКОН/г	m, г	t_{C}	pH ₀	$V_0(\text{E}), \text{c}^{-1}$	$V_0(\text{H}), \text{c}^{-1}$	$V_0(\text{H})_{\text{ex}}, \text{c}^{-1}$
Оливковое	0,33	0,23	30	6,87	$4,69 \cdot 10^{-3}$	-	-
Кукурузное	0,55	0,20	30	6,83	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Подсолнечное рафинированное	0,70	0,20	30	6,55	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Сливовое	0,88	0,18	30	6,60	$8,94 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Подсолнечное	3,10	0,47	30	5,81	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$15 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$
Соевое	3,65	0,22	40	5,98	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	510^{-3}
Подсолнечное	7,60	0,19	55	5,75	$3,12 \cdot 10^{-2}$	$94 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Рапсовое	8,20	0,20	55	5,66	$8,28 \cdot 10^{-2}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$77 \cdot 10^{-3}$

для 25°C ($\text{NaCl} + \text{уротропин}$) > (NaAc) > (NaCl), ($\text{KI} + \text{KIO}_3$) < (KI), (NaCl) < < (KI);

для 35°C (NaAc) < ($\text{NaCl} + \text{уротропин}$) < (NaCl), ($\text{KI} + \text{KIO}_3$) < (KI), (NaCl) < < (KI).

Вместе с тем, однозначно оценить начальную скорость $V_0(\text{E})$ экстракционного процесса (5) (комплексный реагент $\text{KI} + \text{KIO}_3$), особенно для масел с низким кислотным числом, достаточно трудно, так как на этот параметр, по-видимому, кроме кислотного числа, заметно влияет природа (консистенция) растительного масла.

В некоторых случаях автоматическая регистрация кривых $\text{E} - t$ фиксировала значение $V_0(\text{E}) \equiv 0$ вплоть до $t = 10-15$ секунд, что может быть обусловлено и установлением в первые секунды реакции стационарного состояния между скоростью редокс-реакции (стадия III) и скоростью диссоциации жирных кислот (стадия II) в процессе (7). Таким образом, в присутствии реагентов начальная скорость экстракции $V_0(\text{H})_{\text{ex}}$ или $V_0(\text{E})$, в сущности, отражает кинетику суммарного прохождения гетерогенных и гомогенных химических стадий процессов (5) и (7).

Из наклона линейных зависимостей ΔpH_t , $(\Delta \text{E}_t) - \Gamma^{-1}$, $\lg V_0(\text{H}) - (\Gamma^{-1})$ и

$\lg V_0(E) - (T^{-1})$ были определены значения кажущейся теплоты реакции и эффективные значения теплоты активации как отдельных стадий в схемах (5)-(7), так и соответствующего суммарного процесса. Полученные данные указывают, что стадия собственно экстракции жирных кислот из масла в полярную фазу является эндотермической реакцией, тогда как объемная окислительно-восстановительная реакция $\Gamma + \text{IO}_3^- + \text{H}^+ (\text{R}_j\text{COOH})$ является экзотермической. Тот же вывод следует и для суммарного процесса (5).

Найденная кажущаяся теплота стадии экстракции в 58% этаноле (96% растворе для NaAc) возрастает в ряду реагентов (электролитов)

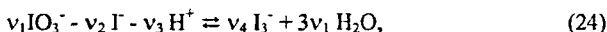
$$(\text{KI} + \text{KIO}_3) < (\text{NaCl} + \text{уротропин}) \cong (\text{NaAc}) \cong (\text{NaCl}) < (\text{KI}), \quad (22)$$

а условная теплота активации экстракции, следовательно, в ряду

$$(\text{NaAc}) < (\text{KI}) < (\text{NaCl}) < (\text{NaCl} + \text{уротропин}) < (\text{KI} + \text{KIO}_3). \quad (23)$$

Из (22) и (23) следует, что изменения теплоты активации в зависимости от химической природы реагента и состава испытуемого раствора происходят несимбатно соответствующим значениям теплоты процесса экстракции. Кроме того, численные значения теплоты реакции и теплоты активации гомогенной редокс-реакции процесса (5) при раздельном введении в раствор KI окислителя KIO_3 , найденные из температурных зависимостей ΔE_r и $V_0(E)$, заметно выше этих параметров из аналогичных зависимостей для $\Delta p\text{H}_r$ и $V_0(\text{H})$.

Получено выражение константы равновесия (K_r) для суммарной окислительно-восстановительной реакции в системе $\text{IO}_3^- - \Gamma - \text{H}^+$



связывающее величину K_r с потенциометрическими параметрами ($\Delta E_r/S$) и $\Delta p\text{H}_r$:

$$\lg K_r \cong A_1 + v_3 \Delta p\text{H}_r + v_4 (\Delta E_r/S) \quad (25)$$

или

$$(\lg K_r / v_4) - (\Delta E_r/S) \cong A_2 + v_3 / v_4 \Delta p\text{H}_r. \quad (26)$$

Из сопоставления на основе (25), (26) рассчитанных значений $\lg K_r$ с экспериментальными величинами $\Delta p\text{H}_r$ и ΔE_r в интервале температур 15 - 25 °C (область линейного участка) определены стехиометрические коэффициенты реакции (24): $v_3 = 12$, $v_2 \cong 6$ и, следовательно, $v_1 = 2$, что согласуется с теоретическим анализом Я.И. Турьяна (1989г.)

3. Редок-потенциометрическое определение кислотного числа растительных масел.

Разработанный косвенный электрохимический метод определения кислотного числа без проведения титрования основан на измерении равновесного редок-потенциометрического сигнала E_r (E_1) в водно - этанольной эмульсионной системе $\text{IO}_3^- - \Gamma$ - масло (органические кислоты). Значения разностного потенциометрического сигнала ΔE_r (E_1) в предложенных условиях (таблица 2) квантуются относительно прямой с наклоном $S = 32\text{мВ}$ для группы масел с кислотным числом X от 0,33 до 8,2 мг КОИ/г масла. Аналогичная закономерность наблюдалась для соответствующих модельных растворов ($\approx 60\%$ об. водный этанол) уксусной и олеиновой кислот ($C_K \geq 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) и йода в 0,2М KI ($C(I_2) \geq 0,1$ моль/дм³). Полнота прохождения процесса (5) при определении кислотного числа растительных масел достигается при снижении навески растительного масла до 0,2г и повышении температуры испытуемого раствора (реагент + масло) от 30 до 55⁰С в зависимости от значения кислотного числа (см. табл. 1).

Как следует из табл. 2, общее время определения кислотности, включая длительность стадий экстракции и реакции, составляет не более 5 минут для рафинированных масел и не более 10 минут в случае нерафинированных масел.

Методика определения. В потенциометрическую ячейку (химический стакан на 50см³) вносят навеску образца масла около 0,2г с погрешностью измерения $\pm 0,2$ мг. В другой аналогичный химический стакан помещают 15см³ этилового спирта-ректификата и 5см³ 1,0М раствора иодистого калия. Эту смесь нагревают до 30-55⁰С и быстро приливают к навеске масла. Включают магнитную мешалку и погружают блок измерительных электродов в испытуемый раствор. Затем добавляют 5см³ 0,05М раствора иодата калия и через 3-5 минут (в зависимости от образца масла) измеряют установившееся равновесное значение потенциала E_1 . После этого вносят 0,5см³ фиксального раствора йода с концентрацией $C(1/2I_2) = 0,1$ моль/дм³ в количестве известной добавки и измеряют равновесное значение потенциала E_2 . Кислотное число растительных масел X вычисляют по формуле:

$$X = \frac{VC(1/2I_2)56,11}{m(10^{\Delta E/S} - 1)}, \quad (27)$$

где 56,11 - молярная масса КОИ, г/моль, $\Delta E = E_2 - E_1$, мВ, V - объём добавки, см³,

m - масса образца масла, г.

Результаты редокс-потенциометрического определения кислотного числа растительных масел представлены в таблице 3.

Таблица 2 - Равновесные потенциометрические параметры, измеренные в эмульсионной системе $\text{IO}_3^- - \text{I}^- - \text{I}^+$ ($\Sigma \text{R}_i\text{COOH}$) - масло - 60 % водного этанола; усл. - см. табл. 1.

Масло	X, мг КОН/г	Время достижения равновесия t_r , мин.		E_r , мВ
		экстракции	реакции	
Оливковое	0,33	2	3	9,3
Кукурузное	0,55	2	2-3	2,0 - 2,7
Подсолнечное	0,70	2	3-4	6,0 - 8,0
Сливовое	0,88	2	2-3	4,2 - 5,0
Соевое	3,65	2	6	23,6 - 29,4
Подсолнечное	7,60	2-3	5	33,5 - 36,2
Рапсовое	8,20	3-4	5	36,2

Сопоставление рассчитанных ($t_{\text{расч}}$) и табличных значений критерия Стьюдента ($t_{\text{табл}} = 2,78$ ($n = 5$), $t_{\text{табл}} = 2,57$ ($n = 6$)) показало, что значимая систематическая составляющая общей погрешности ($\pm \Delta X$) имеет место только для двух образцов масла - №№ 1,2 (табл. 3); для остальных семи проанализированных образцов значимая систематическая погрешность отсутствует. Установлено, что наибольшее расхождение результатов двух параллельных определений удовлетворяет отраслевому и рассчитанному нормативу сходимости. С учетом полученных значений (C_K)_{min} в модельных растворах величина X_{min} составляет 0,3 мг КОН/г.

Алгоритмы и условия иодат-иодидного потенциометрического (без титрования) определения кислотного числа эфирных масел практически идентичны выше-рассмотренной методике определения кислотного числа пищевых растительных масел. Однако анализ можно проводить при комнатной температуре ($\approx 20^\circ\text{C}$) в интервале значений кислотного числа $X = 1-31$ мг КОН/г масла; навеска пробы масла 0,2-0,5 г. Результаты определения X представлены в таблице 4. Показано, что присутствующие в эфирных маслах органические перекиси не влияют на редокс-потенциометрическое определение кислотного числа при использовании непосредственно смешанного иодат-иодидного реагента.

Таблица 3 - Результаты иодат-иодометрического потенциометрического определения кислотного числа растительных масел; условия - см. табл. 1

№	Масло	Найдено X, мг КОН/г		$S_r \cdot 10^2$	n	$t_{расч}$
		ГОСТ5476-80	$X \pm \Delta X$			
1.	Оливковое	0,33	$0,31 \pm 0,02$	4,9	5	2,98
2.	Кукурузное	0,40	$0,39 \pm 0,07$	13,9	5	0,42
3.	Кукурузное	0,55	$0,61 \pm 0,02$	2,7	5	7,89
4.	Подсолнечное рафинированное	0,73	$0,76 \pm 0,04$	3,9	5	2,27
5.	Сливовое	0,88	$0,91 \pm 0,05$	3,8	5	1,92
6.	Подсолнечное	3,10	$2,84 \pm 0,46$	13,1	5	1,57
7.	Соевое	3,65	$3,48 \pm 0,21$	4,8	5	2,29
8.	Подсолнечное	7,60	$7,50 \pm 0,10$	1,2	6	2,46
9.	Рапсовое	8,20	$8,17 \pm 0,15$	1,8	6	0,50

Таблица 4 - Результаты иодат-иодометрического потенциометрического определения кислотного числа эфирных масел $\approx 60\%$ этанол, 0,2М KI + 0,01М KIO₃

№	Масло	Найдено X, мгКОН/г		$S_r \cdot 10^2$
		ГОСТ 14618.7-78	Потенциометрия $X \pm \Delta X$	
1	Кориандровое	2,46	$2,89 \pm 0,19$	7,14
2	Пихтовое	16,98	$17,20 \pm 0,65$	3,62
3	Шалфейное	30,81	$29,77 \pm 1,78$	1,43

4. Редокс-потенциометрический метод определения пероксидного числа эфирных масел.

Разработан новый вариант косвенного йодометрического потенциометрического метода определения содержания гидропероксидов в эфирных маслах без проведения титрования. Все операции пробоподготовки проводили в соответствии со стандартной методикой по ГОСТ 14618. 3 - 78 (растворение пробы масла в ледяной уксусной кислоте, ее нейтрализация бикарбонатом натрия и введение дозы насыщенного раствора йодида калия). Но вместо титрования рабочим раствором тиосульфата натрия измеряли равновесное значение потенциала "точечного" платинового электрода E_1 , вносили 0,5-1,0см³ фиксального раствора йода с $C(I/2I_2) = 0,1$ моль/дм³ и измеряли значение потенциала E_2 . Массовую долю пероксидов (X, %) в пересчете на активный кислород вычислили по формуле

$$X = 0,08 V_{ct} / m (10^{AE/S} - 1), \quad (28)$$

где крутизна электродной функции $S = 24,5\text{мВ}$ была найдена из градуировочной характеристики $E - C (I_2)$ в данных экспериментальных условиях. Результаты определения (таблица 5) имеют удовлетворительные метрологические характеристики, в том числе в сравнении с отраслевыми нормативами.

Таблица 5 - Результаты редокс-потенциометрического определения пероксидного числа (гидропероксидов) эфирных масел

№	Масло	Найдено X, мгКОН/г		n	$S_r \cdot 10^2$
		Титриметрия, X по ГОСТ 14618.3-78	Потенциометрия $X \pm \Delta X$		
1	Кориандровос	0,23	$0,218 \pm 0,016$	8	8,4
2	Шалфейнос	0,14	$0,014 \pm 0,009$	12	9,6

На примере образцов кориандрового масла установлена возможность более быстрого редокс-потенциометрического определения пероксидного числа на основе применения этанольных растворов иодида калия с более высоким содержанием спирта и в качестве известной добавки - окислителя-реагента, а не конечного продукта реакции - $I_2 (I_3^-)$.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны алгоритмы, программное обеспечение и устройство для автоматического компьютерного измерения потенциометрического аналитического сигнала.

2. На основе автоматической регистрации кинетических кривых "рН - время" (стеклянный электрод) и "потенциал - время" (платиновый электрод) при смешении доз растительного масла и водно-этанольных растворов реагентов (электролитов) исследованы физико-химические закономерности массопереноса жирных кислот из неполярной фазы (масло) в полярную (водный этанол).

3. С учетом химической природы реагентов - слабых оснований в избытке и окислительно-восстановительной иодат-иодидной системы, предложены возможные теоретические модели процесса и на основе теории массопереноса в жидкостной экстракции и положений формальной кинетики получены соответствующие

потенциометрические кинетические уравнения.

4. Для различных экспериментальных условий измерены кинетические и равновесные потенциометрические параметры, на основе температурной зависимости которых найдены значения кажущейся теплоты процесса и эффективной теплоты (энергии) активации реакций в эмульсионных системах "масло (жирные кислоты) - реагенты - водный этанол".

5. Установлены ряды влияния природы реагентов (электролитов) на указанные величины.

6. На основе значений равновесных рН - редокс-потенциометрических параметров установлена реальная стехиометрия иодат-иодидной реакции в водно - этанольных растворах уксусной кислоты.

7. Разработан редокс-потенциометрический метод определений быстрого определения кислотного числа растительных масел с применением иодат-иодидной окислительно-восстановительной системы в водном этаноле без проведения титрования.

8. Разработан нитриметрический потенциометрический метод определения органических пероксидов (пероксидного числа) в эфирных маслах с удовлетворительными метрологическими характеристиками.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Строкач Т.А., Усачева Т.Н., Чертова С.А., Выскубова Е.Н., Шарудина С.Я., Рувинский О.Е. Перспективы косвенной редокс-потенциометрии жирных кислот в органических средах на основе иодат-иодидной системы // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тез. докл. VIII Всерос. студ. науч. конф. / Екатеринбург, 1998. С.71 - 72.
2. Выскубов Е.В., Выскубова Е.Н., Рувинский О.Е., Усачева Т.Н. Компьютерное моделирование потенциометрических измерений при исследовании водно-спиртовых растворов эфирных масел // Методы и средства измерений физических величин: Тез. докл. III Всерос. науч.-техн. конф. / Нижний Новгород, 1998. - С.31.
3. Рувинский О.Е., Привалова И.М., Сирко В.Н., Андреева Л.П., Выскубова Е.Н., Шарудина С.Я., Федорович А.Н. Потенциометрический контроль примесных содержаний кислот в растительном сырье и продуктах его переработки /Анализ объектов окружающей среды: Тез. докл. III Всерос. конф. "Экоаналитика-98" с междунар. участием // Краснодар, 1998. - С. 379-381.
4. Рувинский О.Е., Выскубова Е.Н., Шарудина С.Я. Развитие методов инструментального контроля кислотных чисел растительных пищевых и эфирных

- масел // Проблемы здорового питания: Тез. докл. I Междунар. науч.-практич. конф. / Орел, 1998. - С.16.
5. Рувинский О.Е., Выскубова Е.Н., Шарудина С.Я. Физико-химические аспекты потенциометрического контроля кислотного числа растительного масла // Индустрия продуктов здорового питания – третье тысячелетие: Тез. докл. / М., 1999. - Ч. 1. - С. 247–248.
 6. Выскубов Е.В., Выскубова Е.Н., Рувинский О.Е. Цифровая компенсация инерционности электродной системы при проведении потенциометрических измерений // Компьютерные технологии в науке, проектировании и производстве: Тез. докл. I Всерос. науч.-техн. конф. / Нижний Новгород, 1999. Ч. IV. - С. 31.
 7. Выскубова Е.Н. Автоматизация потенциометрических измерений при исследовании количественного состава растительных масел // Компьютерные технологии в науке, проектировании и производстве: Тез. докл. I Всерос. науч.-техн. конф. / Нижний Новгород, 1999. Ч. VI. - С. 35.
 8. Рувинский О.Е., Выскубова Е.Н. Потенциометрические измерения при определении кислотности пищевых и эфирных масел // Прогрессивные технологии и оборудование пищевых производств.: Тез. докл. III Всерос. науч.-тех. конф. технол. СПб, 1999. - С. 170–171.
 9. Выскубова Е.Н., Цымбаленко Е.Н., Морозова О.В., Шарудина С.Я. Редокс-потенциометрический нитриметрический метод определения перекисного числа эфирных масел // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. II Всерос. конф. молодых ученых / Саратов, 1999. С. 114.
 10. Выскубова Е.Н. Рувинский О.Е., Шарудина С.Я. Кинетические особенности иодаг-иодидной системы в присутствии жирных кислот и растительных масел в водном этаноле // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. II Всерос. конф. молодых ученых / Саратов, 1999. С. 113.
 11. Рувинский О.Е., Выскубова Е.Н., Баранова Е.И. Особенности редокс-потенциометрических измерений параметров состава в гомогенных и гетерогенных системах // Состояние и проблемы измерений: Тез. докл. VI Всерос. науч.-техн. конф. / М., 1999. - С. 277–278.
 12. Рувинский О.Е., Выскубова Е.Н., Шарудина С.Я. Потенциометрия кинетики экстракции в системах растительные масла – водный этанол-реагенты и проблемы определения кислотного числа // Электрохимические методы анализа "ЭМА-99": Тез. докл. V Всерос. конф. с участием стран СНГ / М., 1999. С. 199–200.
 13. Выскубова Е.Н., Рувинский О.Е., Шарудина С.Я. Редокс- и рН-потенциометрия микроэмульсионной системы в водном этаноле // Успехи в химии и химической технологии: Тез. докл. XIII Междунар. конф. молодых ученых по химии и химич. технологии "МКХТ-99" / М., 1999. - Ч. 3. - С.26.

14. Выскубова Е.Н., Рувинский О.Е., Федорович А.И., Малука Л.М. Редокс-потенциометрическое определение кислотного и перекисного чисел эфирных масел // Продовольственный рынок и проблемы здорового питания: Тез. докл. II Междунар. науч.-практич. конф. / Орел, 1999. - С. 177.
15. Рувинский О.Е., Выскубова Е.Н., Шарудина С.Я. Редокс-потенциометрическое определение кислотного числа растительных масел без проведения титрования // Известия вузов. Пищевая технология. - 2000, № 4. - С. 108–111.
16. Выскубова Е.Н., Выскубов Е.В., Рувинский О.Е. Использование современных информационных технологий в обработке результатов потенциометрических измерений // Анализ объектов окружающей среды: Тез. докл. IV Всерос. конф. "Экоаналитика -2000" с межд. участ. / Краснодар, 2000. - С. 166–167.
17. Выскубова Е.Н., Шарудина С.Я., Рувинский О.Е. Автоматизированное редокс-потенциометрическое определение растительных пищевых масел // Прогрессивные пищевые технологии – в третьем тысячелетии: Тез. докл. Междунар. науч. конф. - Краснодар, 2000. - С. 358–359.
18. Выскубова Е.Н., Шарудина С.Я., Рувинский О.Е. Потенциометрическое определение кислотного числа эфирных масел иодат-иодидным методом // Прогрессивные пищевые технологии – в третьем тысячелетии: Тез. докл. Междунар. науч. конф. - Краснодар, 2000.- С.360.
19. Выскубова Е.Н., Кожевникова О.В., Берешполец А.А., Шарудина С.Я. Редокс-потенциометрическое определение органических гидроперекисей в эфирных маслах // Прогрессивные пищевые технологии – в третьем тысячелетии: Тез. докл. Междунар. науч. конф. - Краснодар, 2000. - С. 361–362.
20. Рувинский О.Е., Выскубова Е.Н. Редокс-потенциометрия с переносом протона в микроэмульсионной системе // Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология: 7-ой Междунар. Фрумкинский симпозиум: Тез. докл. / М., 2000. - Ч. 1. - С. 211–212.