ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Масла растительные и жиры животные

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Временным творческим коллективом, образованным в рамках договора № 9842002 Е 4075 между АФНОР и ВНИЦСМВ с участием членов Технического комитета по стандартизации ТК 238 «Масла растительные и продукты их переработки»

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 238 «Масла растительные и продукты их переработки»

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 22 декабря 1999 г. № 642-ст

3 Настоящий стандарт гармонизирован с международным стандартом ИСО 5509—1978 «Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот»

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Масла растительные и жиры животные

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Vegetable oils and animal fats. Preparation of methyl esters of fatty acids

Дата введения 2001—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на растительные масла и животные жиры и устанавливает методы получения метиловых эфиров жирных кислот, предназначенных для целей газовой хроматографии, тонкослойной хроматографии, инфракрасной спектрометрии и других аналитических целей.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 976—81 Маргарин, жиры для кулинарии, кондитерской и хлебопекарной промышленности. Правила приемки и методы испытаний

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3273—75 Натрий металлический технический. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4919.1—77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 5471—83 Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6995—77 Метанол-яд. Технические условия

ГОСТ 8285—91 Жиры животные топленые. Правила приемки и методы испытания

ГОСТ 8677—76 Кальций оксид. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 24363—80 Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25828—83 Гептан нормальный эталонный. Технические условия

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

Издание официальное

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29228—91 (ИСО 835-2—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ИСО 661—89* Масла и жиры животные и растительные. Отбор проб

ИСО 5555—91* Масла и жиры животные и растительные. Отбор проб

3 Отбор проб

3.1 Отбор проб растительных масел — по ГОСТ 5471, маргариновой продукции — по ГОСТ 976, животных жиров — по ГОСТ 8285.

При экспортно-импортных поставках — по ИСО 5555.

4 Получение метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот из триглицеридов переэтерификацией с метанольным (этанольным) раствором метилата (этилата) натрия

Метод применим для растительных масел, животных жиров и их смесей с кислотным числом не более 2,0.

Для контроля продукции при экспортно-импортных поставках применяют только метиловые эфиры жирных кислот. Во всех остальных случаях, а также для исследовательских целей применяют метиловые или этиловые эфиры.

4.1 Аппаратура, материалы, реактивы

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

Шпатель.

Пипетка 1(2,3)-1(2)-1(2)-1; 1(2,3)-1(2) по ГОСТ 29227, ГОСТ 29228.

Пробирка П-4-10-14/23 ХС по ГОСТ 25336.

Цилиндр 1-250 или 3-250 по ГОСТ 1770.

Воронка лабораторная В-25-38 или В-36-50 ХС по ГОСТ 25336.

Колба 2-25-2 по ГОСТ 1770.

Колба К-1-1000-29/32 ТС по ГОСТ 25336.

Холодильник ХШ-1-400-29/32 ХС по ГОСТ 25336.

Стаканчик для взвешивания ВС-19/9 по ГОСТ 25336.

Перегонный аппарат, состоящий из:

колбы К-1-500-29/32 по ГОСТ 25336;

насадки Н-1-29/32-14/23 ТС по ГОСТ 25336;

холодильника ХПТ-1-400-14/23 ТС по ГОСТ 25336;

аллонжа АИО-29/32-14/23-60 или АПК-29/32 по ГОСТ 25336.

Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498 с интервалом температур 0—100 °С и ценой деления 0,5 °С.

Баня водяная.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Натрий металлический по ГОСТ 3273 или метилат натрия.

Окись кальция по ГОСТ 8677, ч. д. а.

Гексан для хроматографии [1].

Метанол-яд по ГОСТ 6995, х. ч. или спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, абсолютный.

Допускается применение другой аппаратуры и реактивов, по качеству и техническим характеристикам не уступающих перечисленным выше.

4.2 Приготовление растворов

4.2.1 Приготовление абсолютного метанола (этанола)

В колбу вместимостью 500 см^3 взвешивают (30±1) г окиси кальция, добавляют 250 см^3 метанола

* Действуют до введения в действие ГОСТ Р, разработанных на основе соответствующих ИСО.

(этанола) и кипятят с обратным холодильником типа XIII в течение 6—8 ч. Затем метанол перегоняют при температуре 64,7 °С (этанол при температуре 78,3 °С).

4.2.2 Приготовление раствора метилата натрия в метаноле (этилата натрия в этаноле) молярной концентрации 2 моль/дм^3.

Взвешивают 2,7 г метилата натрия (3,4 г этилата натрия) или 1,15 г металлического натрия в стаканчике для взвешивания с точностью до 0,01 г.

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 наливают 10—12 см^3 абсолютного метанола (абсолютного этанола) и растворяют в нем метилат натрия или нарезанный маленькими кусочками металлический натрий, который добавляют небольшими порциями. Раствор перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и доливают абсолютным метанолом (абсолютным этанолом) до метки. Раствор хранят в холодильнике.

4.2.3 Приготовление метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот

4.2.3.1 Лабораторную пробу жидкого растительного масла или предварительно расплавленного твердого растительного масла или животного жира, тщательно перемешивают.

Отобранную от лабораторной пробы навеску растительного масла или животного жира массой 0,1 г помещают в стеклянную пробирку и растворяют в 1,9 см^3 гексана.

4.2.3.2 Лабораторную пробу маргариновой продукции массой (100±5) г в стеклянном стаканчике помещают в сушильный шкаф при температуре (40—45 °С) и выдерживают до полного расслоения. Верхний жировой слой сливают, фильтруют через бумажный фильтр и хорошо перемешивают. Взвешивают навеску жировой фазы массой 0,1 г в стеклянную пробирку и растворяют в 1,9 см^3 гексана.

4.2.3.3 В гексановый раствор, полученный по 4.2.3.1 или 4.2.3.2, вводят 0,1 см^3 раствора метилата натрия в метаноле (этилата натрия в этаноле) молярной концентрации 2 моль/дм^3. После интенсивного перемешивания в течение 2 мин реакционную смесь отстаивают 5 мин и фильтруют через бумажный фильтр. При наличии метиловых эфиров (этиловых) эфиров жирных кислот с числом атомов углерода в цепи менее 8 фильтрацию заменяют центрифугированием. Полученный раствор готов к употреблению.

5 Получение метиловых эфиров жирных кислот из триглицеридов переэтерификацией с метанольным раствором гидроокиси калия

Метод применим для растительных масел, животных жиров и их смесей с кислотным числом не более 2,0.

5.1 Аппаратура, материалы, реактивы

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

Электромагнитная мешалка.

Пробирка П 4-20-14/23 ХС по ГОСТ 25336.

Колба 4-50-2 и колба 4-100-2 по ГОСТ 1770.

Колба 2-100-1 по ГОСТ 1770.

Цилиндр 1-10 по ГОСТ 1770.

Пипетка 1-1-1-2 по ГОСТ 29227.

Метанол-яд по ГОСТ 6995, х. ч., с последующим получением абсолютного метилового спирта.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363.

Гептан для хроматографии по ГОСТ 25828.

Гексан для хроматографии [1].

Метилпентадеканоат, выпускаемый промышленностью, или пентадекановая кислота с содержанием основного компонента не менее 98 %, метилированная по 6.4.2.

Допускается применение другой аппаратуры и реактивов, по качеству и техническим характеристикам не уступающих перечисленным выше.

5.2 Подготовка испытуемой пробы — по ИСО 661, с нагревом пробы выше точки ее плавления.

5.3 Приготовление растворов

5.3.1 Приготовление абсолютного метанола по 4.2.1.

5.3.2 Приготовление раствора гидроокиси калия в метаноле молярной концентрации 2 моль/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 взвешивают 11,2 г гидроокиси калия и растворяют в 80 см^3 метанола с помощью магнитной мешалки. Охлаждают до комнатной температуры и доводят метанолом до метки.

5.3.3 Приготовление раствора сравнения метилпентадеканоата в гептане (или гексане)

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 взвешивают (1±0,1) г с точностью до 0,001 г метилпентадеканоата растворяют в небольшом количестве гептана (или гексана) и содержимое колбы доводят до метки гептаном (или гексаном).

5.4 Приготовление метиловых эфиров жирных кислот триглицеридов

5.4.1 В пробирку вместимостью 20 см^3 взвешивают навеску продукта массой 1 г и растворяют в 10 см^3 гептана (или гексана).

В полученный раствор пипеткой вносят 0,5 см^3 метанольного раствора гидроокиси калия, закрывают пробирку пробкой и интенсивно встряхивают в течение 2 мин. Затем в течение 5 мин отстаивают полученный раствор для отделения глицерина и декантируют верхний слой, содержащий метиловые эфиры. Раствор готов для определения.

5.4.2 При необходимости работы с внутренним стандартом навеску продукта взвешивают с точностью до 0,001 г, растворяют в 9 см^3 гептана (или гексана), добавляют 1 см^3 раствора сравнения и далее проводят испытания по 5.4.

6 Получение метиловых эфиров жирных кислот омылением триглицеридов с последующей этерификацией в кислой среде

Метод применим для растительных масел, животных жиров и их смесей с кислотным числом более 2 и для смесей жирных кислот.

6.1 Аппаратура, материалы, реактивы

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

Высокоскоростная мешалка, оснащенная нагревателем (например магнитная мешалка).

Впускная трубка для азота.

Холодильник ХШ-1-400-29/32 по ГОСТ 25336.

Колба П-1-100-29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Колба КГУ-2-1-100-14/23 ТС по ГОСТ 25336.

Колба КН-1-100-14/23 ТХС по ГОСТ 25336.

Кипелки обезжиренные.

Воронка ВД-1(2)-100 ХС по ГОСТ 25336.

Воронка ВК-100 ХС по ГОСТ 25336.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Метанол-яд по ГОСТ 6995, х. ч., абсолютный.

Гептан для хроматографии по ГОСТ 25828.

Гексан для хроматографии [1].

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х. ч.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Натрий металлический по ГОСТ 3273.

Азот газообразный по ГОСТ 9293 ос. ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204, плотностью 1,84.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, плотностью 1,18.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Метиловый красный, раствор массовой долей 0,1 % в 60 %-ном (объемная доля) этиловом спирте или метиловый оранжевый, приготовленный по ГОСТ 4919.1.

Допускается применение другой аппаратуры и реактивов, по техническим характеристикам не уступающих перечисленным выше.

6.2 Подготовка испытуемой пробы — по ИСО 661 с нагревом пробы выше точки ее плавления.

6.3 Приготовление растворов

6.3.1 Приготовление абсолютного метанола по 4.2.1

6.3.2 Приготовление раствора метилата натрия в метаноле массовой долей 1 %.

1 г металлического натрия растворяют в 100 $см^3$ метанола.

6.3.3 Приготовление метанольного раствора хлористого водорода молярной концентрации 1 моль/$дм^3$.

В колбу с двумя горловинами вместимостью 100 $см^3$, снабженную капельной воронкой, взвешивают 50 г предварительно обезвоженного хлористого натрия, смачивают соляной кислотой и прибавляют по каплям из делительной воронки концентрированную серную кислоту так, чтобы за 20 мин было израсходовано 20 $см^3$ серной кислоты.

Образующийся газообразный хлористый водород через промывную склянку, наполненную концентрированной серной кислотой, и через капилляр вводят в колбу с двумя горловинами, в которую помещено 100 $см^3$ метилового спирта. Насыщение метилового спирта хлористым водородом проводят до увеличения первоначальной массы на 4 %. Для получения большего количества реактива дозировку реагентов соответственно пропорционально увеличивают. Полученный реактив хранят 2—3 мес в плотно закрытой стеклянной таре.

Вместо метанольного раствора хлористого водорода можно применять метанольный раствор серной кислоты при дальнейшей этерификации не менее 20 мин. В связи с тем, что в процессе реакции выделяется сульфат натрия, затрудняющий нормальное кипение, реакцию проводят при постоянном перемешивании магнитной мешалкой.

6.4 Приготовление метиловых эфиров жирных кислот из триглицеридов

6.4.1 В колбу вместимостью 100 $см^3$ взвешивают навеску продукта массой 1 г и добавляют 10 $см^3$ раствора метилата натрия в метаноле. Присоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают до кипения на водяной бане. Раствор должен быть прозрачным. Для масел, растворимых в метаноле (например касторового), прозрачность не является критерием для оценки законченности реакции. Реакция протекает не более 15 мин. Затем в колбу добавляют 13 $см^3$ метанольного раствора хлористого водорода и кипятят в течение 10 мин. После чего колбу охлаждают под струей воды и добавляют в нее 25 $см^3$ дистиллированной воды. Содержимое колбы переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$ и экстрагируют гептаном (или гексаном) 2 раза по 10 $см^3$. Объединенные экстракты промывают дистиллированной водой порциями по 7 $см^3$ до полного удаления кислоты по метиловому оранжевому (или метиловому красному). Экстракт сушат фильтрованием через слой безводного сульфата натрия и используют для испытаний.

В присутствии жирных кислот, содержащих более двух двойных связей воздух, находящийся в метанольном растворе и в колбе, рекомендуется удалить током азота. Для этого азот пропускают через раствор в течение 1—2 мин и поддерживают ток азота в верхней части обратного холодильника во время последующего омыления.

В случае предположения в испытуемой пробе значительного количества неомыляемых веществ раствор, полученный после омыления метилатом натрия, разбавляют водой и экстрагируют неомыляемые вещества диэтиловым эфиром, гексаном или петролейным эфиром, подкисляют и отделяют жирные кислоты. Затем получают метиловые эфиры по 6.4.2.

Для инфракрасной спектрометрии важно максимально полное удаление растворителя.

Для газожидкостной хроматографии и при наличии в жирных кислотах восьми и менее атомов углерода растворитель удалять не следует.

6.4.2 В испытуемых пробах, состоящих из смесей жирных кислот, этап омыления не требуется.

Навеску жирных кислот массой (1±0,1) г заливают 13 $см^3$ метанольного раствора хлористого водорода и далее по 6.4.1.

В присутствии жирных кислот, содержащих более двух двойных связей, воздух, находящийся в метанольном растворе и колбе, рекомендуется удалить током азота. Для этого азот пропускают через раствор в течение 1—2 мин и поддерживают ток азота в верхней части обратного холодильника.

7 Требования к выполнению определения

7.1 При работе с новой партией реагентов и растворителей необходимо проводить контрольное получение метилового эфира чистой стеариновой кислоты. Если при последующем его хроматографировании появятся посторонние «пики», от данного реагента следует отказаться.

7.2 При отсутствии нужного количества лабораторной пробы масса навески продукта может быть уменьшена до 10 мг и менее, с пропорциональным уменьшением количества реагентов и размеров лабораторной посуды.

8 Хранение метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот

8.1 Готовые гептановые (гексановые) растворы метиловых эфиров жирных кислот хранят в холодильнике не более 2 сут.

При длительном хранении растворов их необходимо предохранить путем добавления в раствор антиокислителя концентрацией, не мешающей дальнейшему ходу испытаний, например 0,05 г/дм^3 раствора ВНТ (2,6-ди-третбутил-4-метилфенол).

Смеси метиловых эфиров, содержащие эфиры масляной кислоты, хранят только в герметичных ампулах. Следует принимать меры предосторожности во избежание потерь метиловых эфиров во время заполнения и запаивания ампул.

9 Требования техники безопасности

9.1 Металлический натрий сильно окисляется на воздухе, энергично реагирует с водой, что может вызвать взрыв. Металлический натрий хранят в банках под слоем керосина, вазелинового масла или толуола.

9.2 Работу с металлическим натрием проводят следующим образом. Вначале готовят несколько листов фильтровальной бумаги, затем пинцетом его достают из банки, быстро обжимают фильтровальной бумагой, чистым сухим ножом обрезают окисленные края и отрезают кусок нужного размера. При работе используют индивидуальные средства защиты. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

[1] ТУ 6-09-3375—78 Гексан

ОКС 67.200.10 Н69 ОКСТУ 9109

Ключевые слова: масла растительные, жиры животные, метиловые эфиры жирных кислот, жирные кислоты, газохроматографический анализ

gost.e-ecolog.ru