

ЖМЫХИ, ШРОТЫ И ГОРЧИЧНЫЙ ПОРОШОК

Метод определения аллилизотиоцианатов (аллилового масла)

ГОСТ
13979.7-78Oilcakes, oilmeals and poridered mustardseed cake.
Determination of isothiocyanates

ОКСТУ 9146

Дата введения 01.07.79

Настоящий стандарт распространяется на жмыхи, шроты и горчичный порошок, получаемые при переработке масличных семян горчицы, и устанавливает метод определения аллилизотиоцианатов (аллилового масла).

Метод основан на ферментативном расщеплении синегрина, отгонке выделившегося аллилизотиоцианата в раствор гидроокиси аммония и титровании образовавшихся производных тиомочевины раствором марганцовокислого калия.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор проб проводят по ГОСТ 13979.0.

Разд. 2. (Исключен, Изм. № 2).

3. УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЛЛИЛОВОГО МАСЛА
ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ

3.1. Аппаратура, реактивы и материалы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104* 2-го класса точности с погрешностью взвешивания 0,0001 г.
Весы лабораторные по ГОСТ 24104 4-го класса точности с погрешностью взвешивания не более 0,01 г.

Шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором, обеспечивающим погрешность температуры не более 3 °С.

Мельница лабораторная.

Плитка электрическая.

Сито с отверстиями диаметром 0,25 мм.

Термометр лабораторный 1-А(Б) 2 по ГОСТ 28498.

Термометр контактный.

Реле.

Колбы конические КН-1-500-29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Колбы мерные 2-500-2; 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Бюretka 6-1(2)-5 по НТД.

Бюretka 1(2)-1(2)-25(50) по НТД.

Пипетки 1-1-2; 6(7)-1(2)-5; 2-1-50 по НТД.

Цилиндры 1(3)-2(50, 100) по ГОСТ 1770.

Воронки В-36(56)-80 ХС по ГОСТ 25336.

Ступка фарфоровая с пестиком.

Фильтр ФКП-40 пор 100 ХС по ГОСТ 25336.

Шарики стеклянные диаметром 5 мм или фарфоровые осколочки.

* С 1 июля 2002 г. вводится в действие ГОСТ 24104-2001 (здесь и далее).

Стаканчики СВ-14/8, 19/9 по ГОСТ 25336.

Вата стеклянная.

Установка для определения, состоящая из:

колбонагревателя с закрытым обогревом;

колбы круглодонной К-1-500-29/32 ТХС по ГОСТ 25336;

переходной трубы;

холодильника ХПТ-1-300(400)-14/23 ХС по ГОСТ 25336;

насадки;

колб конических КН-1-250-29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей 15 %.

Кислота серная, х.ч. или ч.д.а. по ГОСТ 4204.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с $c(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

Калий йодистый по ГОСТ 4232.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) х.ч., ч.д.а. по ГОСТ 27068, раствор с $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Йод по ГОСТ 4159.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, растворы с массовой долей 0,5, 1 %.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 40 %.

Натрий щавелевокислый, х.ч. по ГОСТ 5839, перекристаллизованный.

РН-бумага универсальная индикаторная по ТУ 6-09-1181.

Спирт этиловый, ректифицированный, технический по ГОСТ 18300.

Спирт амиловый по ТУ 6-09-3467.

Асбест.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Фильтры бумажные с красной полосой по ТУ 6-09-1676.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. Для приготовления водного раствора марганцовокислого калия $c(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, 3,16 г KMnO_4 , взвешенного на весах 2-го класса точности, растворяют в 1000 см^3 дистиллированной воды, доводят раствор до кипения и оставляют на 1 ч при температуре, близкой к кипению, закрыв горло колбы конической воронкой.

При выпадении осадка MnO_2 , его отделяют фильтрованием через пористый фильтр или стеклянную вату и устанавливают массовую концентрацию раствора по щавелевокислому натрию или по тиосульфату натрия, как описано ниже.

3.2.2. Для перекристаллизации щавелевокислого натрия навеску массой 15 г, взвешенную на весах 4-го класса точности, растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды, затем подщелачивают (доводя до $\text{pH} 9-10$) 100 см^3 раствора гидроокиси натрия и дают осесть не растворимым в воде веществам. Затем раствор фильтруют и выпаривают до $1/10$ первоначального объема; при этом выпадают кристаллы океалата натрия. Осадок отделяют фильтрацией через бумажный фильтр, помещают в ступку и, растерев в порошок, промывают прямо в ступке два раза дистиллированной водой. Осадок щавелевокислого натрия подсушивают между листами фильтровальной бумаги и высушивают при температуре 240-250 °С в сушильном шкафу.

3.2.3. Для определения массовой концентрации марганцовокислого калия по щавелевокислому натрию на весах 2-го класса точности взвешивают навеску перекристаллизованного щавелевокислого натрия массой 0,2-0,25 г в коническую колбу вместимостью 250 см^3 . Навеску растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды, нагретой до 80-90 °С, добавляют 10 см^3 раствора серной кислоты ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$) 1:1 и медленно титруют раствором марганцовокислого калия $c(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Поправку к массовой концентрации раствора KMnO_4 K вычисляют по формуле

$$K = \frac{m}{V \cdot 0,0067},$$

где m — масса щавелевокислого натрия, г;

V — объем раствора $c(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, израсходованный на титрование щавелевокислого натрия, см^3 ;

0,0067 — масса щавелевокислого натрия, эквивалентная 1 см^3 раствора $c(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, г.

3.2.4. Для приготовления раствора тиосульфата натрия концентрацией c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) = 0,1 моль/дм³ на весах 2-го класса точности берут навеску тиосульфата натрия массой 25 г и растворяют при комнатной температуре в 1000 см³ свежепропущенной и охлажденной дистиллированной воды. К полученному раствору добавляют 0,2 г углекислого натрия (соды), взвешенного на весах 4-го класса точности, и оставляют стоять 10–15 дней, после чего определяют его массовую концентрацию.

3.2.5. Для определения массовой концентрации тиосульфата натрия на весах 2-го класса точности берут навеску йодистого калия (не содержащего иодата) массой 2–2,5 г в маленькую стеклянную биоксу с пришлифованной пробкой. К навеске приливают 0,5 см³ дистиллированной воды. Так как растворение йодистого калия в воде сопровождается сильным понижением температуры, то перед взвешиванием биоксу выдерживают 15 мин в весовом шкафу. Если снаружи биокса покроется влагой, влагу снимают фильтровальной бумагой и затем взвешивают. Отдельно на весах 4-го класса точности взвешивают около 0,4–0,5 г йода и осторожно переносят его во взвешенную биоксу с раствором йодистого калия. Биоксу закрывают крышкой и снова взвешивают. Массу внесенного йода рассчитывают по разнице между массой биоксы с раствором йодистого калия и йода и массой биоксы с раствором йодистого калия. Взвешенную биоксу переносят в коническую колбу вместимостью 500 см³ с пришлифованной пробкой. Для этого закрытую биоксу вводят в горло наклоненной колбы, содержащей 200 см³ дистиллированной воды и около 1 г йодистого калия, взвешенного на весах 4-го класса точности. В момент опускания биоксы на дно колбы снимают крышку с биоксы, которую также опускают в колбу. Полученный таким образом раствор йода титруют раствором тиосульфата натрия c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) = 0,1 моль/дм³ до соломенно-желтой окраски. Затем добавляют 1,5–2,0 см³ раствора крахмала с массовой долей 1 % и титруют до полного обесцвечивания раствора.

Коэффициент поправки (K_1) раствора тиосульфата натрия вычисляют по формуле

$$K_1 = \frac{m}{V \cdot 0,01269},$$

где m — масса навески йода, г;

V — объем раствора тиосульфата натрия c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) = 0,1 моль/дм³, см³;

0,01269 — масса йода, соответствующая 1 см³ раствора тиосульфата натрия c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) = 0,1 моль/дм³, г.

3.2.6. Для определения массовой концентрации марганцовокислого калия по тиосульфату натрия на весах 2-го класса точности берут навеску йодистого калия около 2 г и помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³ с пришлифованной пробкой. В колбу добавляют 15 см³ дистиллированной воды, 10 см³ серной кислоты (1:5), из бюретки приливают 25–30 см³ раствора марганцовокислого калия, разбавляют дистиллированной водой до 200 см³ и выделившийся йод титруют тем же раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтого окрашивания раствора. Затем добавляют 1 см³ раствора крахмала с массовой долей 1 % и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Параллельно проводят холостое титрование. Для этого в коническую колбу с притертой пробкой помещают 25–30 см³ дистиллированной воды, 5 см³ раствора серной кислоты (1:5), 2 г йодистого калия, взвешенного на весах 2-го класса точности. Смесь хорошо перемешивают, разбавляют водой до 200 см³ и выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии раствора крахмала с массовой долей 0,5 % так же, как пробу.

Коэффициент поправки (K_2) к массовой концентрации раствора марганцовокислого калия вычисляют по формуле

$$K_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K_1}{V},$$

где V_1 — объем раствора тиосульфата натрия c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) = 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование пробы, см³;

V_2 — объем раствора тиосульфата натрия c ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) = 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование холостой пробы, см³;

K_1 — коэффициент поправки раствора тиосульфата натрия;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³.

3.2.7. Из средней пробы образца на весах 4-го класса точности взвешивают 50–60 г исследуемого продукта, измельчают на лабораторной мельнице и просеивают через сито с диаметром

отверстий 0,25 мм до прохода 80 % от массы пробы. В пробе предварительно определяют массовую долю влаги и летучих веществ по ГОСТ 13979.1.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. В круглодонную колбу вместимостью 500 см³ помещают навеску измельченного по п. 3.2.6 продукта, массой около 5 г, взвешенную на весах 4-го класса точности. К навеске добавляют 300 см³ дистиллированной воды, 20 см³ этилового спирта и 1 г фтористого натрия, взвешенного на весах 4-го класса точности.

При анализе горчичного порошка или жмыха, прошедших тепловую обработку, этиловый спирт вносят после гидролиза синегрина.

3.3.2. При анализе шрота в колбу к навеске шрота добавляют 300 см³ дистиллированной воды, 1 г фтористого натрия, 20 см³ этилового спирта и 2,5 г семян горчицы с известным содержанием аллилизотиоцианата.

3.3.3. Горло колбы плотно закрывают пробкой, содержимое колбы перемешивают взбалтыванием и проводят ферментативное расщепление тиоглюкозидов в течение 2,5–3 ч при температуре 18–22 °C.

По окончании ферментирования колбу 2 ставят на колбонагреватель 1 в соответствии с чертежом, укутывают асбестом и присоединяют к холодильнику 4 установки с помощью переходной трубы 3.

При анализе жмыхов и шротов в колбу, во избежание вспенивания и перебросов, добавляют несколько стеклянных шариков и 0,5 см³ амилового спирта.

К нижнему концу трубы холодильника через насадку 5 присоединяют последовательно две колбы вместимостью 250 см³, приемную 6, контрольную 7. В приемную колбу приливают 30 см³, а в контрольную 15 см³ водного раствора аммиака плотностью 0,942 кг/м³.

На приемной колбе делают отметку, соответствующую объему жидкости 200 см³. Концы присоединенных с помощью шлифов к колбам 6 и 7 трубок насадки 5 должны быть погружены в раствор аммиака.

3.3.4. Включают колбонагреватель и отгоняют около 170 см³ воды вместе с летучими изотиоцианатами в приемную колбу. Затем продолжают отгонку еще 2–3 мин.

Летучие изотиоцианаты в приемной колбе связываются с аммиаком с образованием нелетучих тиопроизводных.

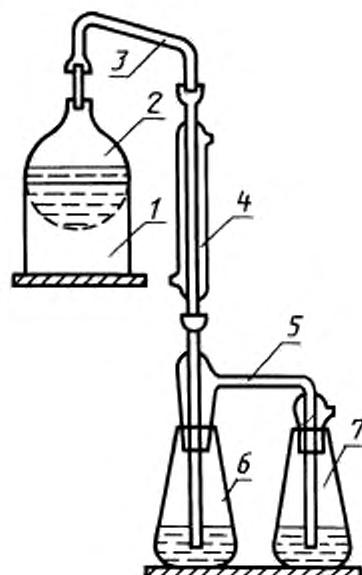
3.3.5. По окончании отгонки отсоединяют вместе с насадкой приемную и контрольную колбы, а затем выключают колбонагреватель. Это необходимо для предотвращения обратного засасывания дистиллята в холодильник и реакционную колбу.

Холодильник промывают 2–3 см³ дистиллированной воды, собирая промывные воды в приемную колбу.

Содержимое приемной и контрольной колб переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, колбы ополаскивают водой и промывные воды приливают в ту же колбу. Доводят объем жидкости в мерной колбе дистиллированной водой до 500 см³, тщательно перемешивают и используют для определения изотиоцианатов.

3.3.6. Из мерной колбы отбирают 50 см³ дистиллята, вносят в коническую колбу вместимостью 250 см³ и добавляют 2,5 см³ концентрированной серной кислоты. Подготовленную пробу титруют раствором марганцовокислого калия с $(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ до появления слабо-розовой, не исчезающей в течение 3–5 с окраски.

Установка для определения изотиоцианатов



1 — колбонагреватель, 2 — круглодонная колба; 3 — переходная трубка; 4 — холодильник; 5 — насадка; 6, 7 — приемные колбы

3.4. О б р а б о т к а р е з у л т а т о в

3.4.1. Массовую долю аллилизотиоцианата (АИТЦ) в горчичном порошке в процентах рассчитывают на абсолютно сухое вещество по формуле

$$\text{АИТЦ} = \frac{0,002479 \cdot V_0 \cdot V_1 \cdot K \cdot 100 \cdot 100}{V_2 \cdot m (100 - W)},$$

где 0,002479 — масса аллилизотиоцианата, эквивалентная 1 см³ раствора с (KMnO₄) = = 0,1 моль/дм³, г;

V_0 — объем раствора KMnO₄, израсходованный на титрование пробы, см³;

V_1 — исходный объем дистиллята, см³;

V_2 — объем дистиллята, израсходованный на титрование, см³;

K — поправка к концентрации раствора KMnO₄;

m — масса анализируемого образца, г;

W — массовая доля влаги и летучих веществ в анализируемом образце, %.

3.4.2. При анализе жмыка или шрота сначала вычисляют массовую долю аллилизотиоцианата, (X) в процентах, содержащегося в семенах, внесенных в жмык и шрот, при фактической масличности и влажности по формуле

$$X = \frac{0,002479 \cdot V_0 \cdot V_1 \cdot K \cdot 100}{V_2 \cdot m}.$$

Затем количество аллилизотиоцианата (A) в граммах, внесенное с этими семенами в анализируемую пробу, вычисляют по формуле

$$A = \frac{P \cdot m}{100},$$

где P — масса семян, г;

m — массовая доля аллилизотиоцианата в семенах, использованных для анализа, рассчитанная при фактической масличности и влажности, %.

Массовую долю аллилизотиоцианата в жмыке и шроте (АИТЦ) в процентах рассчитывают на абсолютно сухое вещество по формуле

$$\text{АИТЦ} = \frac{\left(\frac{0,002479 \cdot V_0 \cdot V_1 \cdot K}{V_2} - A \right) \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot (100 - W)},$$

где 0,002479 — масса аллилизотиоцианата, эквивалентная 1 см³ раствора с (KMnO₄) = = 0,1 моль/дм³, г;

V_0 — объем раствора KMnO₄, израсходованный на титрование пробы, см³;

V_1 — исходный объем дистиллята, см³;

V_2 — объем дистиллята, израсходованный на титрование, см³;

K — поправки к концентрации раствора KMnO₄;

A — масса аллилизотиоцианата, внесенного с семенами в качестве ферmenta, г;

m — масса анализируемого образца, г;

W — массовая доля влаги и летучих веществ в анализируемом образце, %.

3.4.3. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,05 %.

Все вычисления проводят с точностью до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

Разд. 3. (Измененная редакция, Изм. № 2).

Разд. 4. (Исключен, Изм. № 2).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством пищевой промышленности СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

А.Б. Белова, канд. техн. наук; Л.М. Заводцова, канд. техн. наук; М.А. Великоростова

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 15.05.78 № 1295

3. ВВЕДЕН ВЗАМЕН ГОСТ 13979.7-69

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 83-79	3.1	ГОСТ 13979.0-86	1.1
ГОСТ 1770-74	3.1	ГОСТ 13979.1-68	3.2.7
ГОСТ 3760-79	3.1	ГОСТ 18300-87	3.1
ГОСТ 4159-79	3.1	ГОСТ 20490-75	3.1
ГОСТ 4204-77	3.1	ГОСТ 24104-88	3.1
ГОСТ 4232-74	3.1	ГОСТ 25336-82	3.1
ГОСТ 4328-77	3.1	ГОСТ 27068-86	3.1
ГОСТ 4463-76	3.1	ГОСТ 28498-90	3.1
ГОСТ 5839-77	3.1	ТУ 6-09-1181-76	3.1
ГОСТ 6709-72	3.1	ТУ 6-09-1676-77	3.1
ГОСТ 10163-76	3.1	ТУ 6-09-3467-73	3.1
ГОСТ 12026-76	3.1		

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 3-93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6-93)

6. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в декабре 1983 г., декабре 1988 г. (ИУС 3-84, 4-89)