

УДК 543:665.3

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ**Выскубова Е.Н., Баранова Е.И., Бажина Т.П.***ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»,
Краснодар, e-mail: zina_27@bk.ru*

Целью настоящей работы было определение ряда кинетических и равновесных характеристик и параметров комплексного процесса массопереноса высших жирных кислот в системах «масло – водно-спиртовые растворы», с реагентами и электролитами различной природы для оптимизации условий косвенного потенциометрического определения кислотного числа растительных масел. На основе предложенных теоретических моделей, описывающих эмульсионную систему «масло (органические кислоты) – водный этанол – реагенты и электролиты (различной химической природы)», дана подробная кинетическая характеристика процесса экстракции и окислительно-восстановительной реакции. Установлены физико-химические закономерности массопереноса жирных кислот из неполярной фазы в полярную на основании автоматической регистрации кинетических кривых «рН – время (t)» (стеклянный электрод) и «потенциал – время». Для различных экспериментальных условий найдены потенциометрические кинетические и равновесные параметры суммарного процесса и отдельных стадий на основе температурной зависимости. Предложены условия, обеспечивающие полноту прохождения окислительно-восстановительной реакции в иодат-иодидной системе с предшествующей стадией экстракции слабых органических кислот в водно-этанольном растворе. Получены научно значимые результаты для таких разделов аналитической химии, как теория окислительно-восстановительных аналитических реакций, косвенные методы анализа в редокс-потенциометрии, автоматические приборные комплексы. Научная ценность рассматриваемых результатов состоит также в расширении возможностей потенциометрического метода для изучения кинетики сложных, многостадийных химических процессов в неводных средах. Возможно непосредственное применение результатов в технологическом контроле многих пищевых производств, исследовательской деятельности научно-технических организаций и в учебных курсах соответствующих профильных кафедр.

Ключевые слова: растительное масло, жирные кислоты, водный этанол, массоперенос, потенциометрический контроль, кислотное число

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR ELECTROMETRIC CONTROL OF PROCESSING PRODUCTS OF NATURAL RAW MATERIALS**Vyskubova E.N., Baranova E.I., Bazhina T.P.***Kuban State Technological University, Krasnodar, e-mail: zina_27@bk.ru*

The purpose of this work was to determine a number of kinetic and equilibrium characteristics and parameters of the complex process of mass transfer of higher fatty acids in systems «oil – water – alcohol solutions with reagents and electrolytes of various nature to optimize the conditions of indirect potentiometric determination of the acid number of vegetable oils. On the basis of the proposed theoretical models describing the emulsion system «oil (organic acids) – aqueous ethanol – reagents and electrolytes (of different chemical nature)», a detailed kinetic characteristic of the extraction process and the redox reaction is given. The physicochemical regularities of the mass transfer of fatty acids from the non-polar phase to the polar one are established on the basis of the automatic registration of the kinetic curves «pH – time (t)» (glass electrode) and «potential – time». For various experimental conditions, potentiometric kinetic and equilibrium parameters of the total process and individual stages were found on the basis of the temperature dependence. The conditions that ensure the completeness of the redox reaction in the iodate – iodide system with the preceding stage of extraction of weak organic acids in aqueous – ethanol solution are proposed. Received scientifically significant results for such sections of analytical chemistry as the theory of redox analytical reactions, indirect methods of analysis in redox potentiometry, automatic instrument complexes. The scientific value of the results under consideration also consists in expanding the capabilities of the potentiometric method for studying the kinetics of complex, multistage chemical processes in non-aqueous media. It is possible to directly apply the results in the techno-chemical control of many food industries, the research activities of scientific and technical organizations, and in training courses of the relevant specialized departments.

Keywords: vegetable oil, fatty acids, water ethanol, mass transfer, electrometric control, acid number

Разработку и развитие теоретических и прикладных основ инструментальных методов контроля качества пищевых продуктов, включая определение кислотных и пероксидных чисел растительных масел и жиров, следует отнести к актуальным направлениям аналитической химии сегодняшнего дня. Именно к последней проблеме проявляется большой интерес со стороны исследовательских и контрольно-

аналитических лабораторий многих стран мира, благодаря той важной биолого-медицинской, потребительской и даже социальной роли, которую играют растительные жиры в жизни современного человека [1, с. 332–336]. Вместе с тем в этой научно-технической области, прежде всего аналитического и теххимического контроля, еще остается много нерешенных вопросов, связанных с развитием теоретических

и методологической базы аналитического контроля, а также методов и средств измерений показателей качества таких трудных для анализа объектов, как растительные масла. В частности, необходимость применения неводных или смешанных водно-органических растворителей делает проблематичным долговременное использование стеклянного электрода с Н-функцией в косвенных рН-метрических методах определения кислотного числа растительных жиров [2, с. 42–44]. В основу развития данной проблематики положена и другая аналитическая реакция (окислительно-восстановительное взаимодействие в иодад-иодидной системе с переносом протона), и другой способ измерения аналитического сигнала (редокс-потенциометрия в эмульсионных водно-спиртовых растворах) без применения трудоемкого титрования.

Целью настоящей работы было определение ряда кинетических и равновесных характеристик и параметров комплексного процесса массопереноса высших жирных кислот в системах «масло – водно-спиртовые растворы» с реагентами и электролитами различной природы (хлорид натрия, иодид калия, KI + KIO₃, гексаметилентетрамин, ацетат натрия) для оптимизации условий косвенного потенциометрического определения кислотного числа растительных масел.

Материалы и методы исследования

Для повышения качества и надежности рН- и редокс-потенциометрических измерений собственно аналитического сигнала и производных от него параметров, определяющих физико-химические (кинетические и термодинамические) характеристики соответствующих гетерогенных и гомогенных реакций использовались современные информационные технологии [3, с. 92–93].

Особенно важным представляется автоматическая регистрация на основе созданного программно-технического комплекса «иономер – ЭВМ» таких кинетических зависимостей, как «рН – время» и «потенциал – время» с начальным шагом в одну секунду. Предлагаемый аппаратный комплекс состоит из потенциометрической ячейки, устройства сопряжения и персонального компьютера с соответственным программным обеспечением. Все измерения проводились с использованием иономера И-130, блока индикаторных платинового ЭПВ-1 и стеклянного ЭСЛ-43-07 электродов и хлорид серебряного электрода сравнения ЭВП 1 МЗ.

Результаты исследования и их обсуждение

Для обоснования оптимальных условий косвенного редокс-потенциометрического анализа в автоматическом режиме регистрировались кинетические потенциометрические зависимости «потенциал (E) – время (t)» (реакция по продукту) и «рН – время (t)» (реакция по исходному реагенту). На основании этих зависимостей оценивались эффективные значения начальной потенциометрической скорости:

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

$$V_0(H) = (dpH/dt)_{t=0} \quad (2)$$

в растворе 60%-ного этанола, содержащем 0,2 моль/л иодида калия и 0,01 моль/л иодата калия. Некоторые значения этих величин представлены в табл. 1. В качестве равновесной характеристики использовались значения разностного потенциометрического сигнала [4, с. 1110]:

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

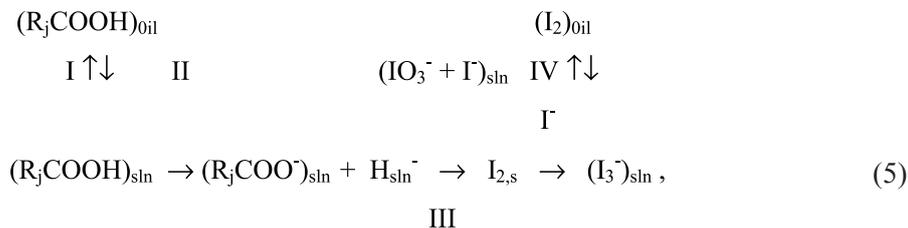
$$\Delta E_r = E_r - E_0. \quad (4)$$

Таблица 1

Эффективные значения начальных скоростей $V_0^E = (1/S)(dE/dt)_{t=0}$ и $V_0^H = (dpH/dt)_{t=0}$ в растворе 60%-ного этанола, содержащем 0,2 М иодид калия и 0,01 М иодат калия

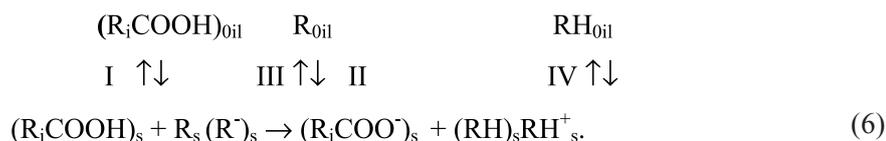
Масло	X, мг КОН	m, г	t, °C	pH ₀	V ₀ (E), с ⁻¹	V ₀ (H), с ⁻¹ 10 ⁻³	V ₀ (H) _{эк} , с ⁻¹ 10 ⁻³
Оливковое	0,33	0,23	30	6,87	4,69 10 ⁻³	–	–
Кукурузное	0,55	0,20	30	6,83	6,25 10 ⁻³	6,5	6
Подсолнечное рафинированное	0,70	0,20	30	6,55	7,50 10 ⁻³	10	50
Сливовое	0,88	0,18	30	6,60	8,94 10 ⁻³	6,8	6
Подсолнечное	3,10	0,47	30	5,81	3,44 10 ⁻²	150	210
Соевое	3,65	0,22	40	5,98	1,6 10 ⁻²	30	50
Подсолнечное	7,60	0,19	55	5,75	3,12 10 ⁻²	94	80
Рапсовое	8,20	0,20	55	5,66	8,28 10 ⁻²	110	77

Измеряемый потенциометрический аналитический сигнал в системе «масло (высшие жирные кислоты $R_i\text{COOH}$) – водно-спиртовой раствор реагента ($\text{IO}_3^- + \Gamma$)» определяется комплексной реакционной схемой [5, с.75]:



где стадия I отвечает экстракции свободных жирных кислот из неполярной фазы (масло – индекс «oil») в полярную фазу (водный этанол – индекс «sln»); стадия II – равновесие протонизации – дипротонизации органических карбоновых кислот в указанном водно-спиртовом растворе, стадия III – суммарная окислительно-восстановительная реакция с участием ионов IO_3^- , Γ и H^+ . Ионы H_{sln}^+ в растворе выступают, особенно при избытке KIO_3 и KI , как скорость-определяющий реагент. Схема позволяет изучить равновесные и кинетические характеристики путем раздельного введения компонентов (экстракция в иодиде калия) и реакция после добавки иодата калия. В отличие от растительных пищевых масел, при смешении доз эфирных масел и водно-спиртового раствора указанного реагента, образовывалась микроэмульсионная система без видимого разделения полярной и неполярной фаз.

Для сравнения с редокс-схемой (5) приведена также схема кислотно-основного химического взаимодействия, включающая наряду с экстракцией стадию взаимодействия жирных кислот с реагентом – слабым основанием взятом в избытке [5, с. 79]:



Для приведенной схемы 1 из кинетических зависимостей $\text{pH} - t$ получены опытные значения $V_0(\text{H})$ с кислотно-основным реагентом (0,2М уротропин + 0,2М хлористый натрий; $\text{pH}_0 = 8,9$), которые в первом приближении согласуются с кинетическим уравнением

$$V_0(\text{H})_{\text{ex}} = k'_{\text{ef}} \cdot C_{\text{k}}^0 (\text{pH}_0 = \text{const}), \quad (7)$$

где k'_{ef} – эффективная константа скорости; C_{k} – общая концентрация кислоты, в том числе суммы органических кислот из растительных масел исходной иодат-иодидной смеси.

В гомогенных модельных системах состава $\approx 60\%$ этанол + 0,2М иодид калия + ($6 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$ М) иодат калия + жирные (уксусная, олеиновая) кислоты из наклона линейных зависимостей $\lg V_0$ (по изменению pH) и $\lg V_0$ (по изменению потенциала) – pH_0 , $\lg V_0$ (по изменению pH) и $\lg V_0$ (по изменению потенциала) – $\lg C_{\text{k}}$ был найден общий порядок сложной окислительно-восстановительной реакции по ионам водорода, участвующим в иодат-иодидном взаимодействии, а также формальный порядок по общему содержанию жирных кислот (C_{k}). При исследовании масел вместо C_{k} в уравнения можно подста-

вить величины навески m , кислотного числа X или (mX).

Между найденными кинетическими параметрами и содержанием жирных кислот в образцах масел имеют место соотношения

$$\lg V_0(\text{H}) \cong \text{const}^{\text{I}} - \text{pH}_0', \quad (8)$$

$$\lg V_0(\text{H}) \cong \text{const}^{\text{II}} + \lg(mX), \quad (9)$$

$$\lg V_0(\text{E}) \cong \text{const}^{\text{III}} + 0,7 \lg(mX), \quad (10)$$

$$\lg V_0(\text{E}) \cong \text{const}^{\text{IV}} - \text{pH}_0', \quad (11)$$

$$\lg V_0(\text{H})_{\text{ex}} \cong \text{const}^{\text{V}} + \lg(mX). \quad (12)$$

Такая же зависимость была получена для масел с различными кислотными числами или для данного кислотного числа от количества масла (табл. 2).

С учетом известных из литературы математических моделей потенциометрической кинетики выражения (8), (10) формально указывают на возможный второй порядок процесса по ионам водорода при значительном избытке других реагентов (IO_3^- , Γ , R). Хотя из выражения (9) 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 (11) вытекает первый порядок измеряемой скорости реакции по ионам H^+ . Это кажущееся противоречие обусловлено тем, что на параметр начальной скорости по изменению потенциала по сравнению с начальной скоростью по изменению pH большее влияние по-видимому, оказывает возможное торможение на промежуточной стадии образования ионной пары йодноватой кислоты. Аналогичные кинетические характеристики были получены и в случае добавок в иодат-йодидный этанольный раствор доз исследуемых эфирных масел. На основе кинетического уравнения (8) определены приближенные значения приведенной эффективной константы скорости.

В качестве примера в табл. 3 приведены кинетические и равновесные найденные параметры $V_0(H)_{ex}$ и ΔpH_r ($\Delta E_r/S$), в различных по составу растворах для образца подсолнечного масла с кислотным числом около 3 мг КОН/г. Свод измеряемых на опыте потенциометрических значений ΔpH реакции и ΔE реакции описывается уравнением

$$\lg K_r = A + 6 (\Delta E_r / S) + 12 \Delta pH_r \quad (13)$$

где K_r – смешанно-концентрационная константа равновесия.

Логарифм константы скорости линейно зависит от ΔpH реакции с наклоном, близким к 6, а от ΔE реакции с наклоном, близким к 12 в определенном интервале температур (15–30), что подтверждает уравнение

$$(\lg K_r/6) - (\Delta E_r / S) = 2 \Delta pH_r \quad (14)$$

Представлены закономерности по влиянию состава полярной фазы на $V_0(H)_{ex}$ (экстракции) в интервале 25–30 °С (NaAc) \geq (NaCl + уротропин) $>$ (NaCl), (KI + KIO₃) $<$ (KI), (NaCl) $<$ (KI); по влиянию на ΔpH_r : (NaCl + уротропин) $>$ (NaAc) $>$ (NaCl), (KI + KIO₃) $<$ (KI), (NaCl) \ll (KI) для 25 °С и (NaAc) $<$ (NaCl + уротропин) $<$ (NaCl), (KI + KIO₃) $<$ (KI), (NaCl) \ll (KI) для 35 °С. Общую суммарную реакцию можно описать уравнением

$$V_0(E)_{ex} = k_{ef}^{m} \cdot C_k^0 \quad (15)$$

Вместе с тем однозначно оценить начальную скорость редокс-потенциометрического экстракционного процесса стадия III схема (6) (комплексный реагент KI + KIO₃) особенно для масел с низким кислотным числом достаточно трудно, так как на этот параметр, кроме кислотного числа, заметно влияет природа (консистенция) растительного масла [6, с. 173–176].

Таблица 2

Влияние кислотного числа и природы масла на параметр $V_0(e)$; 20 °С

Масло	Кислотное число, мг КОН/ г масла	$V_0(E)$
Оливковое	0,33	10^{-4}
Кукурузное	0,55	$3 \cdot 10^{-3}$
Подсолнечное (рафинированное)	0,70	$9 \cdot 10^{-3}$
Сливовое	0,88	$5 \cdot 10^{-3}$
Подсолнечное	3,10	$(0,3 - 3) \cdot 10^{-2}$
Рапсовое	8,20	$(2-3) \cdot 10^{-2}$

Таблица 3

Влияние состава раствора (содержание этанола, реагента и/или электролита) на равновесие процесса ΔpH_r (ΔE_r) и начальную скорость экстракции $V_0(H)_{ex}$ жирных кислот из подсолнечного масла с кислотным числом 3,10 мг КОН/г $m_{oil} = 0,5$ г

Состав раствора	$V_0(H)_{ex}, c^{-1}\Delta$		$\Delta pH_r (\Delta E_r/S)$	
	25 °С	30 °С	25 °С	30 °С
96% этанол; 0,1 М NaAc	0,25	0,26	0,93	0,97
67% этанол; 0,2 М NaCl	0,10	0,13	0,61	1,59
67% этанол; 0,2 М NaCl; 0,2 М уротропин	0,23	0,25	1,13	1,21
58% этанол; 0,2 М NaCl	0,16	0,26	0,72	1,55
58% этанол; 0,2 М NaCl; 0,2 М уротропин	0,29	0,51	1,08	1,32
58% этанол; 0,2 М KI	0,48	0,70	1,72	1,81
58% этанол; 0,2 М KI + 0,01М KIO ₃	0,34	0,58	0,66 (1,12)	0,69

В соответствии с линейными зависимостями $\Delta p H_r$ (ΔE_r) – T^{-1} , $\lg V_0$ (H) – (T^{-1}) и $\lg V_0$ (E) – (T^{-1}) найдены значения кажущейся теплоты реакции и значения эффективной теплоты активации, как отдельных стадий, так и суммарного процесса. Стадия собственно экстракции жирных кислот из масла в полярную фазу является эндотермической реакцией, тогда как объемная окислительно-восстановительная реакция $I^- + IO_3^- + H^+$ (R_j COOH) является экзотермической. Кажущаяся теплота стадии экстракции в 58 % этаноле возрастает в ряду реагентов (электролитов) $(KI + KIO_3) < (NaCl + \text{уротропин}) \cong (NaAc) \cong (NaCl) < (KI)$, а эффективная теплота активации экстракции, следовательно, в ряду $(NaAc) < (KI) < (NaCl) < (NaCl + \text{уротропин}) < (KI + KIO_3)$.

Изменения теплоты активации в зависимости от химической природы реагента и состава испытуемого раствора происходят несимбатно соответствующим значениям теплоты процесса экстракции. Определение физико-химических параметров сложного экстракционного процесса, представленного на схеме (6), позволило оптимизировать условия редокс-потенциометрического определения кислотного числа. Результаты косвенных потенциометрических определений кислотного числа растительных масел с различными по природе реагентами удовлетворительно согласующиеся с отраслевыми нормативами погрешности и сходимости, свидетельствуют о практически полной экстракции высших жирных кислот из масла в водно-спиртовые растворы за 0,5–3 мин (в зависимости от величины дозы масла и кислотного числа).

Заключение

Получены научно значимые результаты для таких разделов аналитической химии, как теория окислительно-восстановительных аналитических реакций, косвенные методы анализа в редокс-потенциометрии, автоматические приборные комплексы. Научная ценность рассматриваемых результатов состоит также в расширении возможностей потенциометрического метода для

изучения кинетики сложных, многостадийных химических процессов в неводных средах. Возможно непосредственное применение результатов в теххимическом контроле многих пищевых производств, исследовательской деятельности научно-технических организаций и в учебных курсах соответствующих профильных кафедр.

Список литературы

1. Owolarafe O.K., Osunleke A.S., Odejobi O.A., Ajadi S.O., Faborode M.O. Mathematical modelling and simulation of the hydraulic expression of oil from oil palm fruit. *Biosystems Engineering*. 2008. Vol. 101. № 3. P. 331–340. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2008.08.007.
2. Пилипенко Т.В., Нилова Л.П., Пилипенко Н.И. Возможность использования электрофизических методов для идентификации и контроля качества растительных масел // *Вестник Южно-Уральского государственного университета*. Серия: Пищевые и биотехнологии. 2014. Т. 2. № 2. С. 41–49.
3. Пилипенко Т.В., Астафьева В.В., Степанов Н.Ю. Изучение качественных характеристик растительных масел различными методами // *Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета*. 2015. № 39. С. 90–97.
4. Турьян Я.И. Косвенный редокс-потенциометрический метод определения антиоксидантного числа с применением модифицированных расчетных уравнений // *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 10. С. 1110–1111. DOI: 10.7868/S0424857013100150.
5. Выхубова Е.Н. Электрохимические методы определения кислотного числа растительных пищевых и эфирных масел на основе иодат – иодидной окислительно-восстановительной системы: дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2000. 178 с.
6. Турьян Я.И. Теория косвенного потенциометрического определения кислотного числа с применением однокомпонентного реагента без титрования // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 2. С. 171–177. DOI: 10.7868/S0424857015020164.
7. Турьян И.И. Теория косвенного потенциометрического определения кислотного числа с применением однокомпонентного реагента без титрования // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 2. С. 171–177 (in Russian).