

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

إعداد الكيميائي
طارق إسماعيل كاخيا
رئيس الجمعية الكيميائية السورية

تحليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

الفصل الأول

- مقدمة :

تحتل البذور والثمار الزيتية والشحوم الحيوانية مكاناً هاماً بين المنتجات الزراعية وهي المنتج الأول لاستخراج وصناعة الزيوت .
وجرت العادة على الاهتمام بالمنتج النهائي في العمليات الصناعية من حيث مطابقته للمواصفات القياسية , ولكنها الآن أصبحت تهتم بجميع المراحل التي يمر خلالها المنتج بدءاً من المادة الخام مروراً بمراحل التصنيع وبعملية التصنيع متضمنةً أجهزة التصنيع وأدواته , وبالمواد المساعدة حتى تسويق المنتج .
ولمعرفة الصفات التي تتمتع بها هذه المنتجات لابد من التعرف على كيمياء هذه المواد الدهنية , وبالتالي لا يمكن شرح كيمياء المواد الدهنية دون الرجوع إلى أصلها ومنشئها , حيث يمكن تصنيف المواد الدهنية حسب المنشأ إلى فئتين :

أ - مواد دهنية من أصل نباتي : كالبذور الزيتية (فول الصويا , فول سوداني , بذور قطن , بذور سلجم , بذور دوار الشمس) , أو لحمة الثمار الزيتية (ثمار النخيل , ثمار الزيتون...) .

ب - مواد دهنية من أصل حيواني : (بقر , غنم , خنزير , ماعز...)
وتصنف المواد الدهنية بطريقتين :

أ - وفق استعمالاتها إلى :

مواد دهنية غذائية .

مواد دهنية ذات أغراض صناعية .

ب - وفق قابليتها للجفاف إلى :

زيوت جفوفة : زيت كتان , زيت دوار الشمس .

زيوت نصف جفوفة : زيت قطن , زيت صويا , زيت سمسم , زيت ذرة

, زيوت الأسماك .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

زيوت غير جفوفة : زيت زيتون , زيت فول سوداني , زيت نخيل , زيت خروع , الشحوم الحيوانية .

وتختلف مواصفات المواد الدهنية باختلاف صفاتها الفيزيائية وصفاتها الكيميائية .

أ - الصفات الفيزيائية :

من المعروف أن المواد الدهنية تكون إما سائلة أو صلبة في درجة الحرارة العادية وتزداد الغليسيريدات صلابة بزيادة إشباعها ووزنها الجزيئي لذلك نقوم بهدرجة الزيوت السائلة إذا أردنا الحصول منها على مواد صلبة .

إن درجة انصهارها تزداد بازدياد عدد ذرات الكربون , وتتناقص كلما زاد عدد الروابط غير المشبعة .

وتتناقص درجة انحلالها بالماء وفي المذيبات العضوية بازدياد عدد ذرات الكربون , وتزداد كلما زاد عدد الروابط غير المشبعة .

كذلك تزداد قرنيّة الانكسار بازدياد عدد ذرات الكربون وتزداد كلما زاد عدد الروابط غير المشبعة .

أما في المجال الطيفي فتتصف السلاسل الدهنية بالصفات التالية :

1 - يوجد امتصاص للسلاسل متعددة الروابط المضاعفة المتجاورة في مجال الأشعة فوق البنفسجية عند طول الموجة $350 \mu\text{m}$ ميلي ميكرون . وفي حال عدم وجود مواد صبغية فلا يوجد امتصاص في مجال الأشعة المرئية عند طول الموجة $(380 - 780) \mu\text{m}$ ميلي ميكرون .

كما يوجد امتصاص في مجال الأشعة تحت الحمراء يميز المجموعة الوظيفية للسلسلة المضاعفة عند طول الموجة $(10.5 - 10) \mu$.

ب - الصفات الكيميائية :

1 - ذات وظيفة حمضية واحدة .

2 - سلاسل مستقيمة وغير متفرعة .

3 - سلاسل ذات عدد زوجي من ذرات الكربون .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وتقسم الأحماض إلى :

أ - مشبعة : وتكون صلبة وخاملة كيميائياً بصورة عامة كحمض الستياريك .

ب - غير مشبعة : وتكون سائلة وتقبل تفاعلات أكسدة وإضافة ويمكن أن تحوي روابط مضاعفة أحادية كحمض أوليك , وثنائية كحمض لينوليك , وثلاثية كحمض لينولينيك .

ج - أحماض أستيلينية ذات روابط ثلاثية ($-C \equiv C-$) .

- أحماض دهنية حلقية ذات حلقة مغلقة .

- أحماض ذات سلاسل متشعبة .

طرق أخذ العينات

أخذ العينة الممثلة وتحضيرها للتحليل :

أ - طرق أخذ العينة :

بما أن لطرق أخذ العينة تأثير كبير على نتلج التحليل فسنبداً ببيان هذه الطرق ووصف الأدوات والأجهزة الممكن استخدامها وذلك حسب نوع العينة المراد فحصها , حيث تعتبر عملية أخذ العينة من أي مادة غذائية لغرض التحليل الكيميائي من أهم العمليات التحضيرية ولهذا يجب على المحلل الاهتمام بها حيث أنه لا بد أن تكون العينة المنتقاة ممثلة للكمية الكلية للمادة الغذائية . ولن يكون للتحليل الكيميائي أي قيمة مهما بلغت دقته ما لم تكن العينة المحللة ممثلة للمقدار الكلي للمادة .

ومن الأمور الواجب مراعاتها عند أخذ عينات للتحليل وخاصة المواد غير المصنعة (المواد الأولية) ما يلي :

- 1 - أخذ كمية وفيرة من العينة .
 - 2 - أخذ محتويات العينة بشكل عشوائي وليس بالاختيار .
 - 3 - تلافي حدوث أي تغيير في تركيب المادة مثل فقد الرطوبة أو فقد المكونات الضارة أو حدوث تحلل أو تغييرات أو تفاعلات تلقائية .
- كما يجب أن يهتم المحلل بالعبوة نفسها التي يتم فحص محتوياتها بالنسبة للمنتج النهائي وما قد يكون مدوناً على بطاقتها من بيانات ومدى مطابقة حالة المادة لتلك البيانات كما ينصح بتقدير الوزن الصافي للمادة المعبأة .
- ويتطلب تحضير العينة إجراء تصغير في مقدارها إلى الحد الذي يمكن عنده إجراء التحليل الكيميائي وذلك بأن تؤخذ عينة ممثلة من تلك العينة المركبة بالطرق التي سنذكرها . كما يجب تصغير حجم الجزيئات المكونة لها بطحنها وأن يكون ذلك مصحوباً بالخلط الجيد . وتمتاز السوائل بسهولة إجراء الخلط , أما المواد الصلبة فهناك صعوبة في خلطها حيث قد تختلف مكوناتها من حيث

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

درجة صلابتها ووزنها النوعي ، وقد تكون غير متجانسة التوزيع لذلك يجب طحنها ثم خلطها وإجراء عملية الطحن يمكن استخدام الهاون العادي أو مفرمة كهربائية أو خلطات كهربائية أو الطواحين المخبرية المستخدمة لمثل هذا الغرض . وتختلف كمية المادة التي يراد أخذ عينة منها من كمية صغيرة إلى كميات قد تصل إلى حمولة قطار أو سفينة ، وتعتبر عملية أخذ العينة من أوعية أو أكوام أو أكياس صغيرة عملية سهلة وبسيطة نوعاً ما ، أما المواد الموجودة بكميات كبيرة أو في عبوات ذات حجم كبير فإنه ليس من السهولة الحصول على عينة ممثلة منها ، فليس من الممكن مثلاً خلط عبوات عربة سكة حديد أو بواخر في الشحنات الكبيرة .

في هذه الحالات تؤخذ كميات صغيرة من أجزاء مختلفة من الشحنة وتخلط جيداً ثم تؤخذ العينة المطلوبة للتحليل الكيميائي من المخلوط الناتج .

وتوجد أدوات سيذكر وصفها فيما بعد يمكن بواسطتها أخذ العينات على أعماق وأبعاد مختلفة من الشحنة بعضها معد لأخذ عينات المساحيق والحبوب وبعضها لأخذ عينات الزيوت والسوائل الأخرى والبعض الآخر لأخذ عينات المواد الصلبة ، أما إذا كانت المواد معبأة في عدد كبير من الصناديق أو الأكياس أو البراميل فيجب اختيار عدد منها بحيث تمثل العدد الكلي . وعادة يؤخذ العدد المساوي للجذر التربيعي للعدد الكلي .

على أن لا يجري ذلك بطريقة الانتقاء وإنما بشكل عشوائي ومن هذا العدد تؤخذ عينات من أجزاء وأعماق مختلفة ثم تخلط جيداً ، وهذه تسمى العينة المركبة .

ثم تؤخذ العينة النهائية اللازمة للتحليل من المخلوط الناتج وبعد الحصول على العينة تنقل إلى وعاء خاص لحفظها .

وهناك قاعدة عامة في حالة وجود عدد كبير من العبوات وهي أخذ عدد منها يمثل الجذر التربيعي للعدد الكلي .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

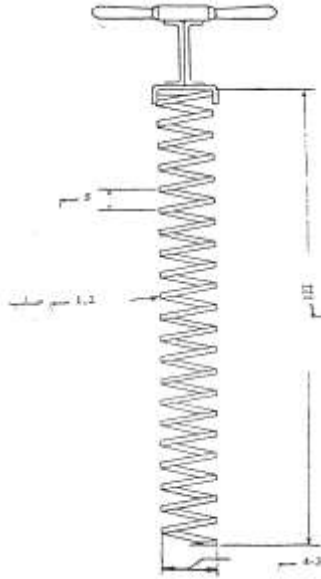
وتوجد طريقة شائعة للحصول على عينات ممثلة تسمى طريقة **التقسيم الرباعي** حيث يجري خلط مكونات العينة المركبة المأخوذة جيداً بصرف النظر عن كيفيةها ثم تكوم بشكل مخروطي أو أسطواني ثم تقسم إلى أربعة أرباع يؤخذ منها ربعان متقابلان يخلطان جيداً ثم يكوم المخلوط الناتج ثانية ، وتكرر العملية عدة مرات حتى نحصل على الكمية النهائية المناسبة للتحليل ويفضل طحن المواد في كل مرة قبل الخلط كي نحصل في النهاية على عينة متجانسة دقيقة الجزيئات وممثلة بشكل دقيق للمادة المأخوذة منها .

أ - أجهزة (أدوات) أخذ العينة :

هناك عدة أدوات لأخذ عينات المواد تختلف في شكلها وطريقة استعمالها تبعاً لنوع المادة ومن هذه الأدوات أنبوبة سحب البذور ، أسطوانة سحب العينات ، وما يسمى بالسارق ، أنبوبة أخذ العينة والجاروف .

أ - 1 - أنبوب سحب البذور :

ويتألف من شريط حلزوني من الصلب لولبي الشكل ، (ويستخدم مثل هذا الجهاز لأخذ عينات بذور القطن وما يشابهها من البذور) كما هو مبين بالشكل التالي :



أنبوب سحب البذور

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

لأخذ البذور يدخل الأنبوب في البذور فتندفق كمية من البذور في داخله بحدود 2 كغ , وعندما توجد شحنة البذور في شاحنات يدخل هذا الجهاز في مناطق مختلفة من الشحنة وتؤخذ كمية 1 كغ لكل طن من الحمولة , أما إذا كانت الحمولة تفرغ من الشاحنة عن طريق حزام ناقل فيوضع الجهاز في طريق البذور المارة وتسحب عينات عشوائية بحدود 1 كغ لكل طن من الحمولة , وهذه الكمية كافية لتعطي نتيجة تحليل تدل تقريباً على صفات كامل الكمية .

أ - 2 - اسطوانة سحب العينات :

ويتألف هذا الجهاز من أسطوانة مدببة الرأس طولها 152 سم قطرها 5 سم عرضها 3 سم .

قضيب خشبي أسطواني بطول الأسطوانة السابقة يدخل بداخلها لإحكام غلقها عند غمرها في أكوام البذور , (ويستخدم مثل هذا الجهاز لأخذ عينات بذور الفول السوداني وما يشابهها من البذور) .

لأخذ البذور تقسم الشحنة وهي على ظهر الشاحنة إلى أربعة أقسام وتغمر أسطوانة سحب البذور وبداخلها قضيب الخشب في كل قسم وبعد الغمر يسحب القضيب الخشبي وتدار الأسطوانة كي تملأ بالبذور .

أما إذا كانت البذور تفرغ بطريقة الحزام الناقل فتستعمل أسطوانة مماثلة وبشكل عشوائي كما ذكرنا سابقاً وذلك لسحب 1 كغ من البذور لكل 1 طن من الشحنة .

وإذا كانت البذور موضوعة في أكياس يسحب 10 % من الأكياس بشكل عشوائي بالجهاز بحيث يكون وزن العينة 100 كغ لكل 25 طن من الشحنة.

أ - 3 - السارق :

ويستعمل السارق بأخذ العينات السائلة , وهو عبارة عن أنبوبة طويلة ذات ثقب في الطرف السفلي يمكن إقفالها بضغط بسيط على زر في الطرف العلوي للأنبوبة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ولأخذ عينة ما يغمس السارق في المادة ويترك بعض الوقت حتى يصعد السائل في الأنبوبة إلى مستواه في الخارج ثم تغلق الثقوب السفلية بالضغط على الزر في الطرف العلوي وهنا يسحب السارق من المادة محملاً بالعينة حيث يجري تفريغها منه في وعاء حفظ العينة .

أ - 4 - أنبوبة أخذ العينة :

هي عادة أنبوبة من البرونز أو النحاس لها طرف مخروطي مدبب ، وينتهي طرفها العلوي بمقبض مناسب وتمتد على طول طرف الأنبوبة فتحة مناسبة السعة تجعل منها ما يشبه الجاروف الطويل الضيق .
وتستعمل هذه الأنبوبة عادة لأخذ عينات المساحيق والحبوب حيث يفرس الطرف المدبب في العبوات التي قد تكون أكياس أو شلالات بحيث تكون الفتحة الطولية في الأنبوبة في السطح السفلي لها ثم تدار الأنبوبة داخل المادة وبذلك تمتلئ بها .

وهناك صور أخرى لطرق أخذ العينة كأن تصنع من أسطوانتين تنزلقان داخل بعضهما على شكل التلسكوب مع وجود نفس الفتحات الطولية في كل منهما بحيث يمكن بإدارة إحدى الأنبوبتين أن تقع الفتحتان فوق بعضهما وبذلك تصبح الأنبوبة جاهزة للامتلاء بالعينة عند غرسها بالعبوة ثم بتدوير الأنبوبة الخارجية تقفل الفتحة الجانبية الطولية ثم تسحب الأنبوبة من العبوة بدون فقد محتوياتها ثم تنقل إلى وعاء حفظ العينة .

أ - 5 - المحاول :

هو عبارة عن جاروف طويل وطرفه وجوانبه حادة بحيث يمكن غرسه في المادة الغذائية مثل (الزبدة ، المرجرين ، السمن) وإدارته فيها يقطع قالباً منها يمكن نزع ونقله إلى وعاء حفظ العينة . وهناك نوع آخر من المحاول مصنوع على شكل بريمة وتستخدم في أخذ عينات أنواع خاصة من الذور مثل بذرة القطن ويمكن بواسطته أخذ عينات يصل وزنها إلى حوالي 5 كغ في كل مرة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمسراعة

ولاستخدام هذه الأدوات ينصح بغرسها بكامل طولها في العبوة ويكون مكان الغرس إما في العبوة أو في الركن العلوي لها متجهاً نحو الركن السفلي المقابل وماراً بمركز العبوة وعادة تؤخذ ثلاث عينات بهذه الطريقة على أبعاد متساوية .

أ - 5 - أما المواد الصلبة أو المجمدة فتستخدم لأخذ العينات منها آلة تسمى بآلة الحفوف حيث ينتج عند استعمالها ما يشبه النشارة التي تنقل بسرعة إلى وعاء حفظ العينة .

ب - وعاء حفظ العينة :

وهي عبارة عن أوعية معدنية أو بلاستيكية ذات غطاء محكم تحفظ فيها العينات ليتم منها أخذ عينات متعددة للتحاليل المختلفة اللازمة .
وتعتبر أوعية حفظ العينات ذات أهمية كبرى ، ومن الممكن استخدام أوعية زجاجية نظيفة جافة وذات أغطية محكمة .

أما إذا كانت المادة محفوظة في علب فمن المستحسن أخذ العبوة كاملة .
ويجب على أخذ العينة أن يختم وعاء العينة بعد إحكام غلقه وذلك للتأكد من عدم العبث بمحتوياته قبل وصوله للمختبر .
وهناك إجراءات يجب عملها أثناء وبعد أخذ العينة ، من الضروري ملاحظة وتدوين جميع الظروف الطبيعية وقت أخذها كدرجة الحرارة والرطوبة لأنها قد تؤثر على العينة المأخوذة .

كما يجب أن تلتصق على وعاء حفظ العينة بطاقة بتون عليها المعلومات التي يجب أن تشمل المقدار الكلي للمادة المأخوذ منها العينة ، ومقدار العينة نفسها وتاريخ أخذها والطريقة المتبعة في أخذها ومكان أخذ العينة .
وقد يستدعي الأمر حفظ العينات مدة من الزمن قبل تحليلها وإن كان ذلك غير مرغوب فيه لأن ذلك يعرضها إلى :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- 1 - تغيرات نتيجة فقد أو امتصاص الرطوبة أو فقد المكونات الطيارة أو الأكسدة بالهواء .
- 2 - تحللها ولا سيما التحلل المائي .
- 3 - التخمرات التي يمكن أن تتعرض لها بفعل الأحياء الدقيقة .
ولتلافي ذلك يجب استخدام أوعية محكمة الإغلاق قاتمة لا تسمح للضوء بالنفاذ عبرها وحفظها في درجات حرارة منخفضة .

- طرق تجهيز العينات للفحص والتحليل :

أ - العينات السائلة الخالية من الرواسب :

تمزج العينة جيداً بقلب الوعاء عدة مرات حتى تتجانس العينة .

ب - العينات المعكرة أو المحتوية على راسب :

تجهز العينة لتقدير الرطوبة والمواد الطيارة أو الشوائب غير الذوابة . وذلك

بقلب الوعاء المحتوي على العينة عدة مرات إلى أن يتوزع الراسب توزيعاً

منتظماً في الزيت .

أما العينات التي تجري عليها الاخ تبارات الأخرى فتجهز بوضع الوعاء في

الفرن بدرجة 50 م° , ثم تمزج العينة جيداً بقلب الوعاء عدة مرات حتى تصبح

العينة متجانسة .

في حالة بقاء العينة غير راتقة بعد التسخين والتقليب , يرشح الزيت داخل

الفرن أو يتم الترشيح في قمع ذي جدارين متصل بحمام مائي بحرارة 50 م°

للحصول على رشاحة راتقة تماماً .

ج - العينات الصلبة :

تصهر العينة بوضعها في الفرن عند درجة حرارة تزيد بمقدار 10 م° على

درجة انصهار الدهن , وإذا أصبحت العينة بعد التسخين راتقة تماماً تمزج جيداً

بقلب الوعاء عدة مرات , أما إذا احتوت العينة على راسب أو عكر فتتبع

الطريقة المذكورة في الفقرة (ب) أعلاه .

د - العينات التي تتأثر فيها النتائج باحتمال وجود رطوبة :

في حالة الاختبارات التي تتأثر فيها النتائج باحتمال وجود رطوبة في الزيت

(مثل تقدير قرينة اليود) يجب تجفيف العينة أولاً بمزجها جيداً , ثم توضع في

الفرن عند درجة حرارة 50 م° بعد إضافة كبريتات الصوديوم اللامائية بمقدار (

1 - 2) غ لكل 10 غ من الزيت وتقلب جيداً ثم ترشح في الفرن أو في قمع

زجاجي مسخن بالماء الحار .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمسرعة

أما الزيوت فإنها ترشح إذا كانت غير شفافة مع المحافظة على حفظ العينات في مكان بارد بعيداً عن الضوء والهواء لمنع حدوث التزنخ .

ب - وزن العينة :

هناك عدة طرق لوزن العينة بعد الأخذ بالاعتبار مدى دقة وحساسية الميزان المستعمل في عملية أخذ الوزن ومجال خطأه وبعد تصفير الميزان نذكر منها :

ب - 1 - وزن العينة بالفرق :

من الممكن استخدام هذه الطريقة دائماً خاصة في حالة العينات التي تتأثر بالهواء الجوي فيزداد أو يفقد جزء من وزنها , وهنا توضع العينة المعدة للتحليل في أنبوبة عينات لها سدادة أو في طبق وزن مغطى ثم توزن هذه الأنبوبة مع العينة ثم تصب العينة في دورق أو كأس ثم توزن زجاجة الوزن أو أنبوبة العينات ثانية والفرق بين الوزنين هو وزن العينة المأخوذة , في هذه الطريقة مدة تعرض العينة للهواء قصيرة جداً وهي المدة التي تنقل بها العينة من الأنبوبة إلى الدورق أو الكأس .

ب - 2 - وزن العينة مباشرة :

يمكن استخدام هذه الطريقة إذا كانت العينة المأخوذة لا تتأثر بالهواء ويمكن في هذه الحالة استخدام زجاجة ساعة أو طبق وزن وذلك بإجراء يتم تصفير للميزان بعد أن يوضع به الكأس ثم تضاف العينة ويؤخذ وزنها .

ب - 3 - وزن عينة محددة :

وتستخدم هذه الطريقة عندما يراد الحصول على وزن محدد من العينة لسهولة الحسابات أو لضرورة إجراء التحليل على كم محدد من المادة وهنا أيضاً يتم تصفير الميزان على الكأس أو الدورق المستخدم في التحليل ثم تضاف المادة بحذر مع بقاء الكأس على الميزان إلى أن نحصل على الوزن المطلوب وبالذقة المطلوبة .

ب - 4 - أخذ حجم محدد للحصول على وزن العينة :

وتستخدم هذه الطريقة عندما يراد الحصول على وزن صغير جداً من العينة ويكون المطلوب تكرار هذا التحليل عدة مرات ، ومن المحتمل هنا حدوث فرق كبير في الوزن وخاصة عند التحليلات المكررة ويمكن تقليل هذا الفرق إذا كانت المادة قابلة للذوبان هنا تطبق طريقة استعمال الحجم فمثلاً بدلاً أن نأخذ 1 ملي غرام من العينة القابلة للذوبان في الماء أو أي مذيب آخر أو المطلوب إجراء تجارب مكررة يوزن 1 غرام بالضبط من العينة وتنتقل إلى دورق معياري سعة 250 مل وأي خطأ نسبي يحدث أثناء وزن 1 غرام سيكون حتماً أقل من الخطأ في وزن 1 ملي غرام وتذاب هذه العينة وتخفف إلى الحجم المطلوب وبذلك تكون العينة موزعة توزيعاً متجانساً في كامل المحلول ويكون كل 1 مل من المحلول يحوي على $\frac{1}{250}$ من الوزن الكلي للمادة المذابة أي 0.004 غرام ، فإذا أخذنا حجماً قدره 25 مل من هذا المحلول فإنه سيحتوي على $\frac{1}{10}$ من وزن العينة الأصلية أي 0.1 غرام .

وبما أن الأجزاء المأخوذة من المحلول لإجراء التحليل تحتوي نفس الأجزاء من الوزن للمادة الأصلية فبسهولة يمكن أخذ عدة عينات للتحليل من نفس المحلول وهذه الطريقة تعتبر أسرع وأدق ولهذه الطريقة ميزة أخرى حيث يمكن تحليل مواد صعبة الخلط فتكون عينة كبيرة من المادة أكثر تمثيلاً من العينة الصغيرة وأكثر تجانساً .

ج - تحضير المحاليل ومعايرتها :

يعبر عن تركيز المحلول بعدة طرق وأهمها طريقتين :

المحاليل المئوية ، والمحاليل الحاوية على وزن محدد من المذاب في وحدة الحجم من المحلول .

ج - 1 - المحاليل المئوية :

وتكون إما مئوية حجمية أو مئوية وزنية .

وتستعمل عادة المحاليل المئوية الحجمية للتعبير عن تركيز المحاليل التي يكون فيها كل من المذيب والمذاب سوائا ، ويحسب تركيز المحاليل المئوية الحجمية على أساس حجم المذاب في حجم معين من المحلول في درجة حرارة معينة .

مثلاً محلول 10 % حجماً من الكحول الإيثيلي المطلق يحضر بإذابة 10 مل من الكحول الإيثيلي النقي في كمية من الماء ثم يكمل الحجم بالماء إلى 100 مل ويجب دائماً ذكر درجة حرارة المحلول عند التعبير عن تركيز المحاليل الحجمية وذلك بسبب تغير حجم المحاليل بتغير درجة الحرارة .

أما المحاليل المئوية الوزنية فهي تحتوي على وزن معين من المذاب في وزن معين من الماء ويمكن حساب تركيز المذاب في 1 مل من المحلول عند درجة حرارة ما إذا عرفت الكثافة النوعية عند نفس درجة الحرارة من التركيز المئوي .

والمحاليل التي تحتوي على وزن معين من المذاب في وحدة الحجم من المحلول لا تسمى محاليل مئوية ويجب ذكر كونها محضرة وزن لحجم . ويفضل استخدام محاليل ممددة حيث يمكن خفض تركيز أي محلول بتمديده حيث يكون الخطأ في حالة المحاليل المخففة بسيط جداً ويزيد الخطأ كلما زاد التركيز .

ج - 2 - المحاليل العيارية :

وهي المحاليل التي يكون فيها تركيز المذاب مقدراً على أساس كمية المواد المتفاعلة في وحدة الحجم وتكون هذه الكمية عبارة عن الوزن المكافئ بالغرامات أو أجزاء أو مضاعفات الغرام فيسمى بالمحلول الأساس . أو قد يكون هذا الوزن عبارة عن الغرام الجزيئي أو أجزائه أو مضاعفاته فيسمى بالمحلول الجزيئي .

د - معايرة المحلول :

بعد تحضير المحلول يجب معاملته بمحلول آخر معروف القوة من مادة مناسبة بكمية مكافئة للمادة المراد تقديرها .

وتسمى هذه العملية المعايرة بالتقريب وذلك لأنها تعتمد على تقطيط من المادة المعايير بها عن طريق السحاحة , ولمعرفة نقطة انتهاء المعايرة يضاف إلى المحلول ما يسمى بالكاشف أو الدليل الذي يظهر تغيراً لونياً عند انتهاء التفاعل.

هـ - معايرة العينة :

تجرى عملية المعايرة مع مراعاة ما يلي :

- 1 - أن تتفاعل المادة المراد تقديرها بشكل تام مع الكاشف وبنسب متكافئة .
- 2 - أن يكون التفاعل سريعاً ويحدث بمجرد إضافة المواد لبعضها , وفي بعض الحالات يمكن إضافة مواد مساعدة لتسريع عملية التفاعل .

3 - يجب أن يحدث التفاعل تغييراً ظاهراً في بعض الخواص الطبيعية أو

الكيميائية للمحلول عند نقطة التكافؤ .

4 - استعمال دليل يظهر تغييراً في اللون أو يظهر راسب ثابت عند نقطة

انتهاء التفاعل .

5 - أن يمكن للمادة التي تستعمل كمادة عيارية ابتدائية أن تحضر وتنقى

وتجفف وتحفظ في حالة نقية , وأن تبقى ثابتة دون تغيير عند تعرضها للهواء

أثناء الوزن , وأن لا يتغير تركيبه أثناء التخزين , وأن تكون قابلة للذوبان في

الشروط التي سوف تستعمل فيها المعايرة , وأن تكون عديمة اللون قبل وبعد

المعايرة كي لا يتدخل لونها بلون الدليل المستعمل , وأن لا يتكون معها ناتج

أثناء المعايرة .

6 - كما يجب أن يكون وزن المادة المستخدمة في المعايرة صغير وتستخدم

عادة وزنتان لكل تقدير .

وأن يكون أيضاً حجم المحلول المستخدم في المعايرة صغيراً لتفادي الأخطاء

الناجمة عن تصفية الأواني المستعملة في قياس الحجم .

7 - تجرى عملية المعايرة إلى النهاية أي إلى نقطة انتهاء المعايرة فقط ولا يسمح بزيادة كمية المادة المضافة ومعايرة هذه الزيادة بمعايرة جديدة .

8 - يجب إعادة إجراء المعايرة عدة مرات وأن لا يزيد الفرق بين ثلاث تقديرات متتالية تحت نفس الظروف عن (0.1 - 0.2) % من حجمها .
و - اختيار الدليل في عملية المعايرة :

كما ذكرنا سابقاً يجب في أثناء إجراء عملية المعايرة استخدام ما يسمى بالدليل لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل , وهذه الدلائل يتغير لونها تبعاً لتركيز شاردة الهيدروجين في المحلول وأهم خاصية مميزة لهذه الدلائل هي تغير لونها من اللون الحمضي إلى اللون القلوي ليس فجائياً أو حاداً ولكن هذا التغير يحدث في حدود ضيقة لرقم الحموضة وهناك لكل دليل مجال خاص لتغير لونه .
ويختلف موضوع تغيير اللون بالنسبة لرقم الحموضة (PH) اختلافاً كبيراً باختلاف الدلائل .

ولهذا يمكن اختيار الدليل الذي يظهر تغيراً في لونه قريباً من نقطة انتهاء التفاعل , ويوجد عدد كبير من المركبات التي يمكن استخدامها كدلائل بعضها موجود في الطبيعة وبعضها يحضر في المعمل .

حيث من الممكن أن لا تنطبق نقطة نهاية المعايرة مع نقطة التكافؤ وذلك حسب نوع الدليل لذلك يجب استعمال الدليل الذي يكون الفرق فيه بين النقطتين أقل ما يمكن .

والجدول التالي يبين حدود تغيير اللون لبعض الدلائل الشائعة الاستعمال

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

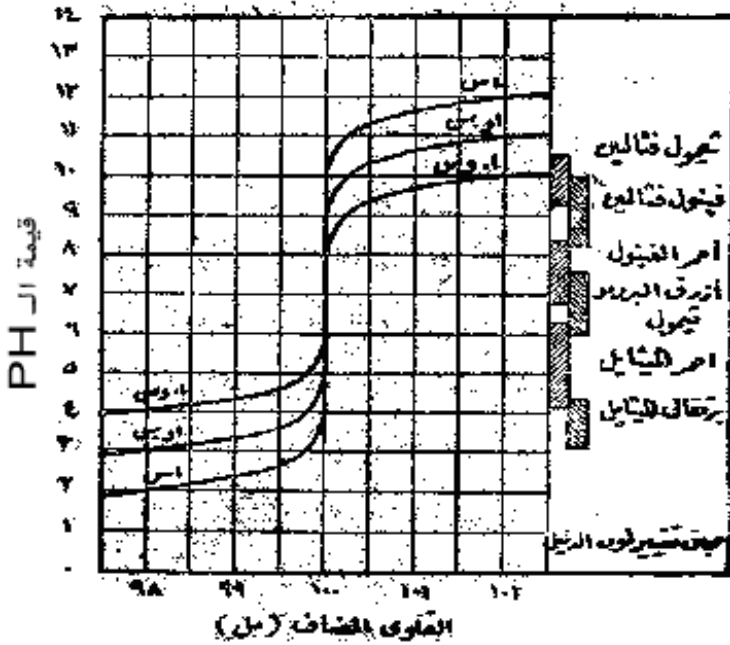
مجال تغير الـ PH	اللون في الوسط القلوي	اللون في الوسط الحمضي	طبيعة الدليل	المذيب	الدليل
2.8 - 1.2	أصفر	أحمر	حمضي	ماء	أزرق التيمول
3.0 - 1.3	أصفر	أحمر	قلوي	ماء	تروبولين
3.0 - 3.9	أصفر	أحمر	قلوي	كحول 90 %	أصفر الميتيل
6.2 - 4.2	أصفر	أحمر	قلوي	ماء	أحمر الميتيل
4.6 - 3.0	أرجواني	أصفر	حمضي	ماء	أزرق البرومو فينول
4.4 - 3.1	أصفر برتقالي	أحمر	قلوي	ماء	برتقالي الميتيل
5.4 - 3.8	أزرق	أصفر	حمضي	ماء	أخضر البرومو كريزول
6.7 - 6.0	أزرق	أصفر	حمضي	ماء	أزرق البروم و ثيمول
8.0 - 6.4	أحمر	أصفر	حمضي	ماء	أحمر الفينول
6.4 - 4.8	أحمر	أصفر	حمضي	ماء	أحمر كلوروفينول
8.0 - 6.8	بني مصفر	أحمر	حمضي	كحول 70 %	الأحمر المتعادل
9.0 - 7.4	أرجواني	أصفر	حمضي	ماء	أرجواني الكريزول
9.6 - 8.0	أزرق	أصفر	حمضي	ماء	أزرق التيمول
9.8 - 8.0	أحمر بنفسجي	عديم اللون	حمضي	كحول 70 %	فينول فتالين
10.5 - 9.3	أزرق	عديم اللون	حمضي	كحول 90 %	ثيمول فتالين
12.0 - 10	بنفسجي	أصفر	حمضي	ماء	أصفر الأليزارين

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ولكي نستطيع اختيار المشعر المناسب الممكن استعماله في عملية التعادل يجب دراسة المنحني البياني الذي يبين التغيير في رقم الحموضة قريباً من نقطة التفاعل النظرية .

الشكل التالي يبين منحني بياني لمعادلة 100 مل من حامض قوي (حمض كلور الماء) ، بقلوي قوي (محاليل هيدروكسيد الصوديوم) إلى ما بعد نقطة انتهاء التعادل بقليل .

حيث نلاحظ أنه بإضافة القلوي يرتفع رقم الحموضة بالتدريج إلى ما قبل نقطة انتهاء التعادل النظرية بقليل حيث يكون تغير رقم الحموضة بعدها سريعاً .



نستنتج من ذلك أنه يمكن في حالات التعديل هذه يمكن استخدام أي دليل يعمل في حدود رقم حموضة (3.0 - 10.5) حيث يكون تغير اللون محدداً وظاهراً والخطأ غير محسوس إذ أنه عند إضافة 99.8 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الأساسي نجد أن رقم الحموضة = 3 حيث يكون دليل برتقالي المثل (3.1 - 4.4) موجوداً في الشكل الحمضي .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وعند إضافة 99.9 مل من محلول الصودا الكاوية يرتفع رقم الحموضة إلى 3.3 حيث يكون معظم الدليل لا زال في اللون الحمضي ، وبإضافة آخر 0.1 مل أي 100 بإضافة مل من محلول الصودا الكاوية يتغير رقم الحموضة تغييراً فجائياً من (3.3 إلى 7) وعلى ذلك يحدث هذا التغيير الفجائي . وبالتالي نستنتج ما يلي :

1 - عند معايرة محلول حامضي ضعيف بمحلول قلوي قوي نستعمل الفينول فتالئين كمشعر .

2 - عند معايرة محلول قلوي ضعيف بمحلول حمضي قوي نستعمل أحمر الميتيل كمشعر .

3 - عند معايرة محلول حمضي ضعيف بمحلول قلوي قوي نستعمل أحمر الميتيل كمشعر .

4 - عند معايرة محلول أملاح الأحماض الضعيفة جداً بمحلول الأحماض القوية نستعمل برتقالي الميتيل كمشعر .

وإذا كان من الصعب إدراك نقطة تغير اللون نستعمل أزرق البروموفينول ويمكن استعمال أحمر الميتيل أو عباد الشمس للكربونات أو الكبريتيد إذا أجريت عملية التعادل عند درجة غليان المحلول .

5 - عند معايرة محلول قلوي ضعيف بمحلول حامضي قوي في وجود أملاح القلويات والأحماض الضعيفة نستعمل الفينول فتالئين كمشعر .

6 - عند معايرة محلول حامضي قوي بمحلول قلوي قوي في وجود أملاح الأحماض القوية والقلويات الضعيفة نستعمل برتقالي الميتيل كمشعر .

7 - يجب تجنب معايرة محلول حمض ضعيف بمحلول قلوي ضعيف (كحمض الخل بهيدروكسيد الأمونيوم حيث لا يمكن الحصول على نقطة محددة لتغير اللون) .

كما لا يمكن معايرة محلول أملاح الأحماض الضعيفة جداً بمحلول أحماض ضعيفة (مثل كربونات الصوديوم مع حمض الخل) .

8 - للحصول على نتائج معايرة دقيقة يفضل أن تكون قاعدة السحاحة المستخدمة للتعديل من الزجاج الأبيض غير الشفاف ، أو توضع ورقة من الورق الأبيض تحت دورق التنقيط .

ويستحسن تحضير محلول للمقارنة يتكون تقريباً من نفس تركيز محتويات نقطة انتهاء التفاعل ويضاف إليه عينة من هذا المحلول فيمكن بذلك مقارنة اللون المطلوب وملاحظة أقل تغير يحدث .

- بعض الأمثلة على تحضير محاليل قياسية :

1 - تحضير محاليل قياسية حمضية :

يستعمل عادة محاليل كل من حمض كلور الماء وحمض الكبريت وكلاً من هذين الحمضين موجودين تجارياً على شكل محاليل مركزة .

يمكن تحضير محاليل معروفة التركيز من هذين الحمضين بالتمديد المناسب ، ويستخدم عادة حمض كلور الماء لسهولة ذوبانه بالماء ، أما حمض الكبريت فيستخدم في معايرة المحاليل الساخنة في الحالات التي تتطلب غليان لمدة مع الحمض .

ملاحظة :

بعد إجراء عملية تحضير المحلول القياسي يتم التأكد من تركيزه بمعايرته بمحلول آخر قياسي معروف التركيز .

مثال :

تحضير محلول 0.1 نظامي من حمض كلور الماء :

نأخذ 9 مل من حمض كلور الماء المركز بسحاحة أو أنبوب مدرج وتصب في دورق معايرة سعة 1 لتر فيه حوالي 500 مل من الماء المقطر ثم يكمل الحجم بالماء المقطر إلى لتر ويخلط جيداً ، فيكون تركيز المحلول 0.1 نظامي تقريباً ، وإذا أريد تحضير محلول 1 نظامي يؤخذ 90 مل من الحمض المركز ويكمل الحجم إلى لتر بالماء المقطر ثم تتم معايرته بمحلول قلوي معروف

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

التركيز ، وإذا أريد تحضير محلول تركيزه 0.01 نظامي يمدد 100 مل من محلول 0.1 نظامي إلى لتر بالماء المقطر .

ويقدر تركيز حمض كلور الماء عادة بواسطة كربونات الصوديوم اللامائية النقية أو بواسطة البوراكس .

يوزن بدقة 0.2 غ من كربونات الصوديوم وتوضع في دورق مخروطي سعة 250 مل وتذاب في (50 - 75) مل من الماء المقطر ويضاف إليها نقطتين من برتقالي الميثيل يعاير محلول الكربونات بالحامض من السحاحة تبعاً مع تحريك الدورق باستمرار ويستمر في ذلك إلى أن يتغير لون برتقالي الميثيل إلى أصفر باهت ، يغسل بعدها جدار الدورق من الداخل بالماء المقطر ويكمل التفتيش نقطة نقطة إلى أن يتلون المحلول باللون البرتقالي أو الأحمر الخفيف ، وتكرر العملية مرتين بعد أن تجدد حجم الحمض في المرة الأولى بحدود 0.5 مل ، ومن وزن كربونات الصوديوم وحجم حمض كلور الماء المستعمل يمكن حساب تركيز الحمض بدقة .

ويمكن تحضير محلول 0.1 N بالضبط من الكربونات بوزن 1.3 غ بالضبط ونقلها كمياً إلى دورق عياري سعة 250 مل وتذاب بالماء المقطر وتكمل الحجم بالماء إلى العلامة . وتؤخذ 25 مل منه وتعاير بالحمض مع ملاحظة عدم زيادة الفرق في قراءة السحاحة بين كل عمليتي معايرة عن 0.1 مل ويمكن استعمال دليل أزرق البرومو فينول فبإضافة نقطتين من الدليل إلى محلول الكربونات يتلون المحلول بلون أزرق يصبح أخضر أرجواني عند نقطة التعادل .

2 - تحضير محاليل قياسية من القلويات :

تستعمل عادة هيدروكسيدات الصوديوم والبوتاسيوم في تحضير المحاليل القياسية من القلويات لأنها قواعد قوية قابلة للذوبان في الماء . ويستعمل عادة هيدروكسيد الصوديوم لرخصه وكل هذه القلويات لا يمكن الحصول عليها بدرجة عالية من النقاوة لذلك لا يمكن تحضير محلول قياسي منها بإذابة وزن معروف منها في حجم محدد من الماء .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

فكل من هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم مواد متميعة وتحتوي دائماً على نسبة من الكربونات والماء .

إن وجود الكربونات يعطي نتائج غير دقيقة باستعمال بعض الدلائل لذا يجب تحضير الهيدروكسيدات الخالية من الكربونات ، وفي بعض الأحيان تعتبر هيدروكسيدات الصوديوم : النقي الذي يحتوي على (1 - 2) % كربونات الصوديوم ، والتجاري المحضر من فلز الصوديوم والذي يحتوي على أكثر من 1 % كربونات الصوديوم ، نقية بنسبة كافية .

ولتحضير محاليل عيارية من هيدروكسيد الصوديوم نتبع إحدى الطرق التالية :
1 - نزن وبسرعة 4.2 غ من هيدروكسيد الصوديوم النقي في زجاجة ساعة وتذاب في الماء وتكمل إلى لتر بالماء المقطر المغلي سابقاً وتخلط جيداً وتقلب وتحفظ في زجاجة لها سدادة من المطاط .

2 - يذاب 50 غ من هيدروكسيد الصوديوم في 50 مل من الماء المقطر في دورق حجمي ثم ينقل المحلول لزجاجة لها غطاء ويترك حتى يصبح المحلول رائقاً .

ثم يحضر منه محلول 0.1 نظامي لهيدروكسيد الصوديوم بأخذ 6.5 مل من المحلول المركز الرائق بواسطة ماصة مدرجة وتصب في دورق سعة لتر وتكمل إلى لتر بالماء المقطر المغلي حديثاً .

3 - نزن 5 غ من هيدروكسيد الصوديوم الجاف في زجاجة ساعة بواسطة ميزان عادي وتنقل إلى كأس بيركس سعة 500 مل وتذاب في حوالي 300 مل من الماء يذوب المحلول ويضاف ببطء (20 - 25) مل من محلول مكون من (2 - 2.5) غ من بلورات هيدروكسيد أو كلوريد الباريوم الجافة حيث تترسب كربونات الباريوم يؤخذ المحلول الرائق إلى دورق سعة لتر وتكمل إلى لتر بالماء المقطر المغلي حديثاً وتخلط جيداً ويترك المحلول ليرقد ، ثم يسحب المحلول الرائق أو يرشح في زجاجة نظيفة لها سدادة مطاطية .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

معايرة محلول N 0.1 من هيدروكسيد الصوديوم :

المحاليل القلوية المحضرة بأي من الطرق السابقة يجب تقدير قوتها بالضبط، والمحاليل التي ستستعمل في وجود ثاني أكسيد الكربون أو مع الأحماض القلوية يقدر تركيزها بواسطة ثاني يودات البوتاسيوم أو حمض كلور الماء الذي سبق أن ضبط تركيزه بالبوراكس أو كربونات الصوديوم ، أما إذا كان المحلول القلوي سيستعمل في تقدير تركيز حمض ضعيف فيفضل معايرته بحمض

عضوي كحمض البنزويك أو فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية اللذان يتوا جدان تجارياً بنسبة عالية من النقاوة تفوق الـ 99.9 % ويفضل فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية لأنها أسهل ذوباناً بالماء ولها وزن جزيئي أكبر ، وإذا احتوى المحلول القلوي على كربونات كما هو الحال في طريقة التحضير رقم 1 فيجب استخدام كاشف برتقالي الميثيل أو أزرق البر ومو فينول وذلك إذا تمت المعايرة بحمض كلور الماء المعروف التركيز ، أما الفينول فثالئين أو أي كاشف آخر يتغير لونه في مجال مشابه لمجال الفينول فثالئين ويتأثر بثاني أكسيد الكربون فيجب عدم استعماله في عمليات المعايرة التي تتم عند درجات الحرارة العادية . أما عند معايرة هيدروكسيد الصوديوم الخالي من الكربونات كما هو الحال في طريقة التحضير رقم 2 فيمكن استعمال الفينول فثالئين أو أزرق الثيمول ويكون التعادل إما بواسطة حمض كلور الماء أو بثنائي يودات البوتاسيوم أو بفثالات البوتاسيوم الهيدروجينية أو بحمض البنزويك أو أي حمض عضوي آخر .

1 - تقدير تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم بمعايرته بحمض كلور الماء المعروف التركيز بالضبط :

ينقل 25 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى ورق مخروطي سعة 250 مل بالماصة ويمدد قليلاً بالماء ثم يضاف 1 - 2 نقطة من كاشف برتقالي الميثيل ويعاير بحمض كلور الماء السابق تحديد تركيزه . وتكرر العملية إلى أن يكون الفرق بين عمليات التقدير بحدود 0.1 مل ويمكن التقليل من الخطأ

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

التجريبي الناشئ عن تكرار عمليات التقدير باستعمال السحاحة في أخذ عينة محلول الصودا الكاوية وأن يؤخذ 40 مل منها .

2 - تقدير تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم بمعايرته بفتالات البوتاسيوم الهيدروجينية (الحامضية) :

فتالات البوتاسيوم الحامضية النقية تبلغ درجة نقاوتها 99.9 % وهي مادة غير متميعة ومع ذلك يفضل تسخينها لمدة ساعتين على درجة 120 م ° ثم تركها لتبرد في مجفف إذا لم تكن نقاوتها مؤكدة . وتوزن عدة وزنات منها من (0.6 إلى 0.7) غ وتوضع في دوارق مخروطية من البيركس سعة 250 مل ويضاف إلى كل دورق 75 مل ماء مقطر مغلي ويسد الدورق ويحرك بلطف إلى أن تذوب المادة الصلبة . تعابير محتويات الدورق بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بالسحاحة مستعملاً الفينول فتالئين أو أزرق الثيمول ككاشف . ويمكن تحضير محلول N 0.1 بالتقريب من فتالات البوتاسيوم الحامضية بوزن 5.1 غ بالضبط من المادة النقية وتذاب في الماء ويكمل الحجم إلى 250 مل في دورق عياري ويسجل 25 مل في كل عملية تعديل .

1 - البذور والثمار الزيتية

* الصفات الفنية للبذور الزيتية :

تمر صناعة إنتاج الزيوت النباتية بعدة مراحل حتى وصول الزيت للمستهلك وتبدأ من عملية زراعة البذور وتأمين أفضل الشروط للحصول على منتج يحتوي على أكبر نسبة من الزيت ، ثم مرحلة الحصاد وجني البذور بالآلات الأتوماتيكية ثم تنتقل البذور إلى المصانع حيث يتم التنظيف ثم التخزين بالشروط المثلى وتأتي أخيراً مرحلة تصنيع البذور لاستخراج الزيت منها .
ولإجراء عملية التصنيع بشكل ناجح فإنه يلزم معرفة الصفات الفنية التكنولوجية للبذور بشكل جيد .

وهذا يتطلب التعرف على أجزاء النباتات التي تعطي الزيوت ، وتقسم الأجزاء إلى ما يلي :

ثمار : مثل الزيتون ، والنخيل .

لب الثمار : مثل القسم اللحمي لجوز الهند .

البذور القرنية : مثل الفستق السوداني وفول الصويا .

لب البذور: مثل القطن وعباد الشمس .

الجنين : مثل الذرة والقمح .

تختلف الصفات الفنية للبذور الزيتية فيما بينها اختلافاً كبيراً ، ويمكن أن يوجد هذا الاختلاف في النوع الواحد للبذور . مثل اختلاف أحد أصناف بذور عباد الشمس عن الصنف الآخر بشكل مميز .

وتساعد هذه الصفات الفنية للحصول على نوعية أفضل من المواد الخام ودقة واقتصادية أفضل في إنجاز كل مرحلة من مراحل تصنيع البذور ومن أهم هذه الصفات :

أ - شكل وحجم البذور الزيتية :

يعتبر شكل وأبعاد وحجم البذور الزيتية خاصة هامة يتوقف عليها اختيار أجهزة نقل وتنظيف وتصنيف البذور الزيتية .

إضافة إلى العمليات التكنولوجية اللاحقة مثل التكمسي ر وإزالة القشور والتحويل إلى رقائق بالنسبة لبذور القطن مثلاً.

وعندما تكون أبعاد البذور الزيتية مختلفة يجب إجراء عملية فرز لهذه البذور بهدف الحصول على بذور متجانسة بالشكل والحجم مما يسهل سير العمليات التكنولوجية اللاحقة ويؤدي إلى الحصول على أعلى مردود للزيت.

ب - كتلة الألف حبة :

تتعلق كتلة الألف حبة للبذور أو الثمار الزيتية بأبعادها ويمكن التعبير عنها بالحالة الجافة أو الرطبة ، وتعبر كتلة الألف حبة عن مدى تراص البذور حول بعضها ، وكلما كانت كتلة الألف حبة كبيرة تكون نوعية البذور جيدة (أي تراص جيد للبذور أو الثمار) .

وتحسب كتلة الألف حبة على أساس المادة الجافة من المعادلة التالية :

$$Q = \frac{q(100 - V_s)}{100}$$

حيث أن :

Q - كتلة الألف حبة مقدره بالغرام على أساس المادة الجافة .

q - كتلة الألف حبة مقدره بالغرام عند الرطوبة Vs .

Vs - النسبة المئوية لرطوبة البذور (%) .

وتتراوح كتلة الألف حبة لبذور القطن على أساس المادة الجافة بين

110 - 160 غرام ، وفول الصويا بين 140 - 200 غرام .

ج - كتلة الحبة الواحدة :

ما يقصد بكتلة الحبة الواحدة هو الوزن المطلق للحبة أو البذرة الزيتية

الواحدة مقدرأ بالملغ .

وتصنف البذور الزيتية إلى ثلاث مجموعات رئيسية (I , II , III) بناءً على كتلتها .

ويوضح الجدول التالي كتلة الحبة الواحدة لعدد من البذور الزيتية مع التصنيف :

البذور الزيتية	كتلة الحبة الواحدة (ملغ)	تصنيف المجموعة
الفسق السوداني	1200 – 1000	I
الخرع	300 – 160	I
فول الصويا	200 – 140	I
القطن	165 – 110	I
عباد الشمس	100 – 45	I
الكتان	15 – 3	II
القنب	26 – 12	II
اللفت	5.5 – 1.9	III
الحبة السوداء	0.7 – 0.4	III
السهم	0.9 – 7.5	III

1 - 1 - الاختبارات والتحليل الخاصة بالبذور الزيتية :

أ - الاختبارات الفيزيائية :

أ - 1 - تقدير الكثافة النسبية للبذور الزيتية :

يعبر عن الكثافة النسبية للبذور الزيتية بكتلة الحبة الواحدة بالنسبة إلى حجمها ، وتتعلق هذه القيمة بتركيب البذرة .

وإن زيادة حجم الهواء الموجود بين اللب والقشرة يؤدي إلى تخفيض الكثافة النسبية للبذور الزيتية .

ويصل حجم الهواء الموجود في بعض البذور الزيتية بين اللب والقشرة إلى حوالي 30 % من حجم البذرة الكلي مثل بذور عباد الشمس .

تتراوح الكثافة النسبية لأغلب الزيوت ال نباتية بين (0.900 - 0.930)
وبذلك تكون الكثافة النسبية للبذور الزيتية ذات المحتوى المرتفع من الزيت أقل
من الواحد .

وتقسم البذور الزيتية حسب كثافتها النسبية إلى مجموعتين ، الأولى كثافتها
النسبية أقل من الواحد ، والثانية أكبر من الواحد .

الكثافة النسبية لبذور المجموعة الأولى :

- عباد الشمس 0.84 – 0.64

- القنب 0.92 – 0.86

- الخروع 0.92 – 0.90

- السمسم 0.94 – 0.90

الكثافة النسبية لبذور المجموعة الثانية :

- الصويا 1.35 – 1.15

- الذرة 1.35 – 1.20

- الكتان 1.25 – 1.20

- الحبة السوداء 1.15 – 1.10

ويعبر عن الكثافة بتعابير أخرى مثل :

1 - الكثافة اللترية للبذور الزيتية :

تقدر الكثافة اللترية للبذور الزيتية بـ (كغ / لتر) وتعتبر هذه الخاصة ذات
أهمية كبيرة من أجل تحديد أبعاد أجهزة نقل البذور . وتعتمد الكثافة اللترية
للبذور على شكل وحجم البذور.

2 - الكتلة الحجمية للبذور الزيتية :

تقدر الكتلة الحجمية للبذور الزيتية بـ (كغ / م³) وتعتبر هذه الخاصة ذات
أهمية كبيرة من أجل تخزين البذور الزيتية في المخازن الأرضية والصوامع .
وتعتمد الكتلة الحجمية على نوعية البذور وعلى كمية الشوائب الناعمة
والخشنة الموجودة مع البذور.

وبزيادة النسبة المئوية للشوائب العضوية تنخفض الكتلة الحجمية وهذا يؤدي إلى تخفيض طاقة تخزين البذور الزيتية .

فمثلاً تتراوح الكتلة الحجمية لبذور عباد الشمس الخالية من الشوائب بين (405 - 410) كغ / م³ ، وعند وجود شوائب عضوية (أ جرام) بنسبة 5 % تنخفض الكتلة الحجمية إلى (385 - 390) كغ / م³ ، وعندما تصل نسبة الشوائب العضوية إلى 10 % تنخفض الكتلة الحجمية إلى (365 - 370) كغ / م³ . ومن هنا تتضح أهمية تخزين البذور الزيتية بأقل نسبة أ جرام قبل التخزين بهدف الوصول إلى أعلى طاقة تخزين .

تتعلق الكثافة النسبية للبذور الزيتية كذلك بنسبة الرطوبة الموجودة في البذور وتنخفض الكثافة النسبية بازدياد النسبة المئوية للرطوبة . فمثلاً عينة من بذور عباد الشمس التي تحتوي على 5 % رطوبة كانت الكتلة الحجمية 410 كغ / م³ ، وعندما وصلت الرطوبة في نفس العينة إلى 10 % كانت كتلتها الحجمية 400 كغ / م³ ، وعندما وصلت الرطوبة إلى 20 % أصبحت كتلتها الحجمية 385 كغ / م³ ، ويعزى انخفاض الكثافة النسبية للبذور الزيتية بزيادة الرطوبة إلى زيادة حجم البذور .

3 - نفاذية كتلة البذور الزيتية :

تتعلق نفاذية كتلة البذور الزيتية بأب عاد وأشكال البذور إضافة إلى كمية ونوعية الشوائب (الأ جرام) الموجودة في البذور وكذلك برطوبة البذور بشكل أساسي . ومن المعروف أن البذور الضخمة تؤدي إلى حجم فراغات بين البذور أكبر من البذور الناعمة ، أي تكون نفاذية كتلة البذور الكبيرة أكبر من نفاذية كتلة البذور الصغيرة .

وتمثل نفاذية كتلة البذور ρ : بحجم الهواء الموجودة بين الفراغات ونحصل عليها من الحجم الكلي الذي يطرح منه حجم البذور الحقيقي .

$$\rho = V_u - V_s$$

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

$$\% \rho = \frac{V_u - V_s}{V_u} \times 100$$

حيث أن :

ρ % - النسبة المئوية لنفاذية كتلة البذور .

V_u - حجم البذور الكلي م³ .

V_s - حجم البذور الحقيقي م³ .

وكلما كانت قيمة النسبة المئوية لنفاذية كتلة البذور الزيتية كبيرة كان الفراغ بين البذور كبيراً وكان مرور الهواء أسهل وأسرع ، حيث أن زيادة النفاذية يساعد على حدوث تهوية فعّالة للبذور وسهولة دخول الغازات كما يؤدي ذلك إلى تبريد كتلة البذور بسحب الحرارة وكذلك سحب الرطوبة مما يؤدي إلى حفظ البذور أثناء التخزين بشكل أفضل ويعيق عملية الإنبات .

تمتلك بذور عباد الشمس أكبر نسبة مئوية للنفاذية بي ن جميع البذور الزيتية بسبب شكل البذور الذي يساعد على وجود فراغات بنسبة كبيرة ، وفيما يلي النسبة المئوية للنفاذية لبعض البذور الزيتية :

البذور الزيتية	النفاذية %
عباد الشمس	80 - 60
الخروع	60 - 40
الصويا	45 - 40
الكتان	45 - 35
اللفت	35 - 30
الحبة السوداء	30 - 25

كما تتأثر نفاذية البذور بطريقة الامتلاء والعلو الذي تسقط منه البذور ومدة تخزين البذور وسماكة طبقة البذور .

4 - حجم البذور الزيتية :

يقصد بذلك حجم البذرة الزيتية الواحدة ويمكن أن يقدر بالسم³ أو بالملم³ ، وهي القيمة الواجب معرفتها من أجل الحسابات المتعلقة بنقل البذور الزيتية بالشفط وكذلك في مرحلة التجفيف ، ويتعلق حجم البذور الزيتية بشكل أساسي برطوبة البذور .

ويوضح الجدول التالي تأثير الرطوبة على حجم بذور عباد الشمس :

19.07	15.78	12.98	10.13	6.07	رطوبة البذور %
0.103	0.102	0.095	0.094	0.091	حجم البذرة الواحدة (سم ³)

إن زيادة الرطوبة تؤدي إلى انتفاخ البذور ، وهذا يؤدي إلى زيادة حجم البذور نتيجة زيادة القطر المكافئ للبذور .

ويحسب القطر المكافئ لبذور عباد الشمس من العلاقة التالية :

$$d_2 = d_1 + 1.4 \cdot 10^{-2} \cdot w_s \text{ (mm)}$$

حيث أن :

d_2 - القطر المكافئ للبذور (مم) عند الرطوبة المرتفعة .

d_1 - القطر المكافئ للبذور (مم) عند الرطوبة المنخفضة .

w_s - النسبة المئوية لرطوبة البذور .

مثال : لدينا بذور عباد الشمس : أخذت بذرة وتم تحديد d_1 فوجد أنه

2.1 مم عند رطوبة 5 % ، وبعد رفع الرطوبة إلى 10 % تصبح قيمة القطر

المكافئ عندها :

$$d_2 = 2.1 + 1.4 \cdot 10^{-2} \cdot 10$$

$$d_2 = 2.1 + 0.14 = 2.24 \text{ mm}$$

5 - زاوية السقوط والزوايا الحرجة للبذور الزيتية :

غالباً ما تكون زاوية السقوط قريبة جداً من الزاوية الحرجة أو أعلى قليلاً

وتسمى كذلك الزاوية الحرجة بزاوية الاحتكاك ، وتتعلق زاوية السقوط والزوايا

الحرجة بشكل عام بما يلي :

- شكل البذور .
- حجم البذور .
- رطوبة البذور .
- نسبة الشوائب في البذور .
- حالة البذور (سليمة أم هناك أجزاء متعفنة) .

وإن زيادة نسبة الرطوبة ونسبة الشوائب للبذور ال زيتية تؤدي إلى زيادة زاوية السقوط ، حيث أن زيادة نسبة الشوائب في بذور عباد الشمس من (0 إلى 10) % تؤدي إلى زيادة زاوية السقوط من (27° إلى 32°) كذلك تبين أن زاوية السقوط تنخفض بزيادة احتواء البذور على أجزاء متعفنة ويعرف معامل الاحتكاك بأنه يساوي ظل زاوية الاحتكاك ، وتعتبر زاوية السقوط ذات أهمية كبيرة من أجل تصميم صوامع تخزين البذور أو (مخازن البذور) وأجهزة نقل البذور ، وتسمى زاوية السقوط بزاوية التراكم كذلك .

الزاوية الحرجة (زاوية الاحتكاك) هي الزاوية التي تقع فيها البذور على سطح مائل وتبقى ساكنة دون أن تنزلق ، وإن زيادة هذه الزاوية قليلاً يؤدي إلى حركة البذور (انزلاقها على السطح المائل) ، وتعتمد الزاوية الحرجة بشكل أساسي على نفس العوامل التي تعتمد عليها زاوية السقوط إضافة إلى اعتمادها على نوع مادة القاعدة التي يتم عليها السقوط (حديد ، ألمنيوم ، خشب ، ... الخ) وعلى صقالة مادة القاعدة ، حيث أن زاوية الاحتكاك للحديد أقل من الخشب إضافة إلى أن زيادة صقالة المعدن تؤدي إلى تخفيض زاوية الاحتكاك وتعتبر زاوية الاحتكاك خاصة مهمة للبذور الزيتية من أجل تصميم السيور الناقلة ومن أجل تصميم أرضية مخازن البذور إضافة إلى أهميتها من أجل تصميم آلات تنظيف البذور .

ويبين الجدول التالي زاوية احتكاك بعض البذور الزيتية على الحديد :

البذور الزيتية	الرطوبة %	زاوية الاحتكاك على الحديد (°)
عباد الشمس	7.9	17
اللب	5.5	21
القشرة	11.5	25
فول الصويا	12 - 10	24
اللفت	10 - 9	22

6 - قشور البذور الزيتية :

تعتبر المهمة الأساسية لقشور البذور الزيتية هي المحافظة على البذور من التأثيرات الخارجية ، وتتراوح النسبة المئوية لقشور البذور الزيتية بين 7-45 % وزناً تبعاً لنوع البذور وحجمها . وتحتوي البذور الكبيرة بشكل عام على نسبة قشور أخفض من البذور الصغيرة .

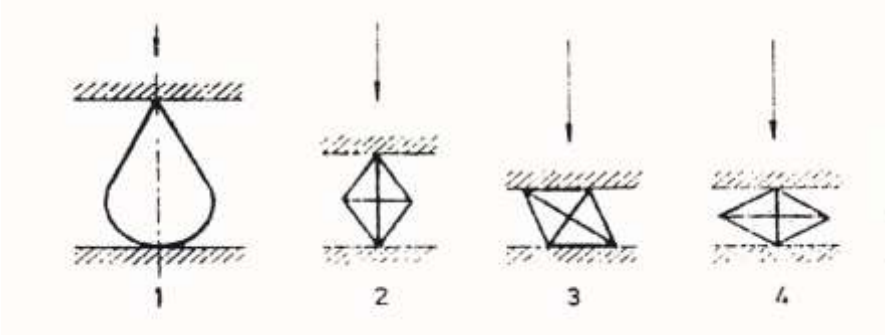
ويوضح الجدول التالي النسبة المئوية لقشور بعض البذور الزيتية :

نوع البذور	النسبة الوزنية للقشور %
القطن	45 - 40
عباد الشمس	25 - 20
السمسم	12 - 8
الخرع	20 - 15
فول الصويا	13 - 7

تحتل سماكة القشور والمسافة بين اللب والقشرة دوراً مهماً أثناء الحصاد وخلال مراحل النقل والتخزين ، وتعتبر قشور بذور عباد الشمس حساسة بشكل خاص بالمقارنة مع بقية قشور البذور ويقدر ما تكون سماكة البذور صغيرة يقدر ما تكون المسافات أقل بين القشرة واللب .

7 - صلابة البذور:

يقصد بصلابة البذور مقدار القوة الم مطبقة على هذه البذور والتي يؤدي إلى تحطيمها ، ويمكن أن تتشقق القشرة وينفصل عنها اللب نتيجة تأثير القوة اللازمة على البذور ، وتكون القوة المطبقة على البذور من النوع الساكن أو من النوع المتحرك ، وتؤدي زيادة القوة إلى زيادة سرعة التشوه بشكل كبير، ويمكن تحطيم أو تكسير البذور باتجاهات مختلفة تبعاً لتوضع البذور أثناء تطبيق القوة الخارجية . ويبين الشكل التالي احتمالات تأثير القوى الخارجية على بذور عباد الشمس .



كما تعتمد ليونة ومرونة قشور البذور الزيتية على تركيب وحجم ورطوبة البذور .

ويبين الجدول التالي تأثير رطوبة بذور عباد الشمس على صلابتها تبعاً لطريقة تأثير القوى المطبقة وفق الشكل السابق بالنسبة لبذور عباد الشمس .

طريقة تأثير القوى المطبقة (كغ)				القشرة	
4	3	2	1	السماكة %	الرطوبة %
4.2	4.8	4.7	5.5	47	8.4
4.0	4.5	4.1	4.2	40	8.6
3.4	3.9	3.8	4.0	35	11.8

أ - 2 - تقدير نسبة الشوائب الصغيرة الحجم في البذور الزيتية :

ويقصد بالشوائب المواد الغريبة التي تمر عبر فتحات غربال هزاز مخبري يعمل بمحرك كهربائي له أبعاد ومواصفات مماثلة لأبعاد الغربال المستعمل في عملية تنظيف البذور في قديم تحضير البذور .

أما الشوائب ذات الحجم الأكبر فإنها تفصل باليد .
وسنقوم فيما بعد بشرح طريقة تقدير نسبة الشوائب .

أ - 3 - تقدير درجة البذور الزيتية :

تصنف البذور الزيتية إما بتعيين النسبة المئوية للبذور السليمة ، والرطوبة ، والأجرام ، أو بشكل أدق أن تأخذ بعين الاعتبار إضافة إلى ذلك مردودها من الزيت .

ونجد فيما يلي تصنيف البذور الزيتية المعتمد في التبادل التجاري .

أ - بذور الصويا :

تصنف بذور الصويا إلى خمسة أصناف هي : (بذور صفراء ، بذور خضراء ، بذور بنية ، بذور سوداء ، بذور مختلطة) .

وتصنف من حيث درجة جودتها إلى الأنواع التالية :

النوع	الرطوبة %	الكسر %	بذور مصابة %	أجرام %	بذور ملونة %
1	13	10	0.2	1	1
2	14	20	0.5	2	2
3	16	30	1.0	3	5
4	18	40	3.0	5	10

وتعتبر البذور التي تحتوي على نسب أعلى من المذكورة أعلاه بذوراً متدنية

ب - بذور الكتان :

وتصنف بذور الكتان على الشكل التالي :

النوع	% بذور مصابة
1	20
2	30

وتعتبر البذور التي تحتوي على نسب أعلى من المذكورة أعلاه بذور رديئة .
والتي تحتوي على بذور محروقة ، والتي تكون رطوبتها أكثر من 11 % ، أو
تكون متعفنة أو متحمضة .

ج - بذور القطن :

وتصنف بذور القطن على النحو التالي حيث يأخذ بعين الاعتبار قرينتي الكمية
والنوعية .

- قرينة الكمية :

- 1 - إذا كانت نسبة الزيت في البذور تساوي 16.5 % أو أكثر .
فإن قرينة الكمية = 4 مرات (نسبة الزيت) + 6 مرات (نسبة الأمونياك) + 5 .
 - 2 - إذا كانت نسبة الزيت في البذور أقل من 16.5 % . فإن
قرينة الكمية = 6 مرات (نسبة الزيت) + 6 مرات (نسبة الأمونياك) - 28 .
- وعندما يدخل اللنت في الحساب فإن قرينة الكمية تحسب على الشكل التالي :

- 1 - إذا كانت نسبة الزيت في البذور تساوي 16.5 % أو أكثر .
فإن قرينة الكمية = 4 مرات (نسبة الزيت) + 6 مرات (نسبة الأمونياك) + (نسبة
اللنت - 11.5) + 5 .
 - 2 - وإذا كانت نسبة الزيت في البذور أقل من 16.5 % .
فإن قرينة الكمية = 6 مرات (نسبة الزيت) + 6 مرات (نسبة الأمونياك) + (نسبة اللنت
- 11.5) - 28 .
- قرينة النوعية :

تعتبر قرينة النوعية دليلاً على نقاوة وسلامة البذور . وتصنف كما يلي :

- بذور ممتازة : وهي البذور التي تحتوي على النسب التالية :

- أ - أجرام 1 % حد أعلى .
- ب - رطوبة 12 % حد أعلى .
- ج - حموضة حرة 1.8 % حد أعلى .
وتعطى لها درجة 100 .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- بذور جيدة :
 - وهي البذور التي تحتوي على أجرام ورطوبة وحموضة أكثر من النسب المذكورة أعلاه فتنقص علامتها كما يلي :
 - 0.4 علامة لكل 0.1 % تزيد عن 1.8 حموضة حرة .
 - 0.1 علامة لكل 0.1 % تزيد عن 1 % أجرام .
 - 0.1 علامة لكل 0.1 % تزيد عن 1 % رطوبة .
 - بذور متدنية :
 - وهي البذور التي تحتوي على أكثر من 12.5 % أحماض حرة وأجرامها تزيد عن 10 % ورطوبتها تزيد عن 20 % .
 - بذور رديئة :
 - وهي البذور التي قرينة نوعيتها أقل من 40 % .
- و من المعادلة التالية :

$$\text{درجة الجودة \%} = \frac{\text{قرينة الكمية} \times \text{قرينة النوعية}}{100}$$

- تصنف البذور كما يلي :
- بذور ذات جودة أساسية تكون درجتها تساوي 100 .
 - بذور جيئة تكون درجتها تساوي أكثر من 100 .
 - بذور متدنية تكون درجتها تساوي أقل من 100 .
- د - البذور الزيتية الأخرى :
- وتصنف على أساس نسبة البذور السليمة , ونسبة البذور المصابة , ونسبة البروتين والزيت .

أ - 4 - تقدير الرطوبة والمواد الطيارة :

تعتبر الرطوبة أهم عامل يتحكم في تخزين البذور ، ومن المعروف أنه يمكن تخزين بذور القطن التي تحتوي على نسبة رطوبة أقل من 10 % بحالة جيدة ، بينما تتلف البذور التي تحتوي على أكثر من 14 % رطوبة بسرعة . كما تتفاوت درجات تلف البذور التي تحتوي على رطوبة بين (10 - 14) % . وعموماً تؤثر درجة الحرارة ودرجة الرطوبة ودرجة جودة البذور على مدى إمكانية حفظها لمدة طويلة . أضف إلى ذلك أن زيادة الرطوبة في عينة ما معناه نقص المكونات الأخرى ولهذا فإنه عادة تتناسب قيمة المادة الأولية عكساً مع مقدار ما تحتويه من الرطوبة .

- طرق تقدير الرطوبة :

هناك طريقتان لتقدير الرطوبة واختيار إحدهما يتوقف على نوع وطبيعة المادة الأولية وعلى مقدار السرعة المطلوبة في التقدير وكذلك مدى الدقة المطلوبة .

الطريقة الأولى :

تتوقف على قياس صفة فيزيائية للمادة الأولية بشرط أن يتغير مقدارها تغيراً منتظماً بتغيير نسبة الرطوبة في المادة . ومن أهم ذلك خاصية التوصيل الكهربائي وهي طريقة تقديرية سريعة .

الطريقة الثانية :

تتوقف على فصل الماء من المادة الأولية بالتجفيف ثم حساب نسبة الرطوبة من الفرق في وزن المادة قبل وبعد التجفيف . وتتلخص هذه الطريقة بتسخين عينة من المادة الأولية في فرن بدرجة حرارة (100 - 105) م° ويجري التسخين حتى الوصول إلى الوزن الثابت وقد أثبتت التجارب أن أكبر فقد في الوزن تحت هذه الظروف يحدث في الإثني عشرة ساعة الأولى .

الأجهزة :

- فرن تجفيف مزود بتيار هواء .
- صحون ألومنيوم لتقدير الرطوبة ذات قطر 5 سم و ارتفاع 2 سم .
- وعاء تجفيف زجاجي (ديكساتور) يحتوي على مادة مجففة مثل السليكا .

طريقة الاختبار :

- توزن صحون التجفيف مع الغطاء بعد أن تكون قد جففت بالفرن على درجة حرارة 130 م° ثم بردت في المجفف ويسجل وزنها وليكن و .
- يوزن مقدار معلوم من عينة البذور المطحونة المنظفة سابقاً حوالي (5 - 10) غ ويسجل الوزن وليكن وع .
- تنتشر البذور في الصحن ويوضع الغطاء تحت القاعدة .
- يوضع الصحن في فرن كهربائي يمكن فيه التحكم بدرجة الحرارة عند (130) م° ولمدة من الزمن يجب تحديدها وذكرها مع النتيجة (3 ساعات) .
- ينقل الصحن من الفرن ويغطى بسرعة , ويترك حتى يبرد في المجفف ثم يوزن ويسجل الوزن وليكن ود والفقد في الوزن يمثل وزن الرطوبة .
- الحساب :
- تحسب النسبة المئوية للرطوبة بالمعادلة التالية :

$$\text{الفقد بالوزن} \times 100 \cdot$$

$$\text{رطوبة ومواد متطايرة \%} = \frac{\text{وزن العينة}}{\text{وع - ود}} \times 100$$

وزن العينة

$$100 (\text{وع} - \text{ود})$$

$$\text{وع} - \text{ود}$$

وع = وزن الصحن مع العينة .

و = وزن الصحن فارغاً مع الغطاء .

ود = وزن الصحن مع المادة الجافة المتبقية .

أ - 5 - تقدير نسبة الأجرام :

يقصد بالأجرام كل ما هو غريب عن العينة من حصى و تراب و شوائب كما

يقصد بها أيضاً الأقسام التالفة من العينة لتعفن أو تفسخ أو غيره

طريقة الاختبار :

يوزن مقدار معلوم من العينة وليكن 10 غ وتتقى يدوياً من كل الشوائب ثم

توزن الشوائب وتحسب النسبة المئوية للأجرام في المادة وفق المعادلة التالية :

وزن الشوائب

$$\text{الأجرام \%} = \frac{\text{وزن العينة}}{100} \times 100$$

وزن العينة

ولحساب النسبة المئوية للأجرام في بذور القطن مثلاً يجب أن تتضمن ما يلي :

أ - تحديد النسبة المئوية للشوائب :

1 - يوزن مقدار معين من البذور وليكن و ثم تنظف من الشوائب .

2 - توزن العينة النظيفة وليكن وزنها و₁ وتحسب النسبة المئوية للشوائب

من العلاقة التالية :

و - و₁

$$\text{نسبة الشوائب \%} = \frac{\text{و}}{\text{و}_1}$$

و

حيث :

و₁ = كتلة العينة النظيفة .

و = كتلة العينة قبل التنقية .

ب - تحديد النسبة المئوية للقطن غير المحلوج :

نأخذ العينة النظيفة وينقى منها القطن غير المحلوج وتوزن هذه الكمية .

ومن هذا الوزن تحسب النسبة المئوية للقطن غير المحلوج .

ج - تحديد النسبة المئوية للبذور الفارغة والمحروقة والمتعفنة :

نأخذ من البذور 100 حبة بشكل عشوائي ونقص كل حبة من هذه الحبوب ونستثني جانباً جميع البذور الفارغة والمحروقة والمتعفنة مع عدد ووزن كل منها ومنها نحسب :

1 - النسبة المئوية للبذور الفارغة .

2 - النسبة المئوية للبذور المحروقة .

3 - النسبة المئوية للبذور المتعفنة .

وبالتالي تكون النسبة المئوية للأجرام =

النسبة المئوية للبذور الفارغة والمحروقة والمتعفنة + النسبة المئوية للقطن غير المحلوج + النسبة المئوية للشوائب والأوساخ والمواد الغريبة .

ب - الاختبارات الكيميائية :

ب - 1 - تقدير نسبة الزيت في البذور :

تقدر بهذه الطريقة جميع المواد الدهنية المستخلصة تحت الظروف المذكورة ، وتجري عملية استخلاص الزيت أو الدهن الخام من العينة باستعمال مذيب لا مائي والمذيب المفضل عادة هو إيتير البترول أو الهكسان .
- الأجهزة :

1 - جهاز استخلاص يدعى جهاز سكسوليت .

2 - ورق ترشيح مناسب (واتمان) رقم (2) بقطر 15 سم .

3 - قطن .

4 - فرن تجفيف مجهز بتيار هواء بحرارة 130 م ° .

5 - مشبك معدني لتجفيف النماذج .

6 - طاحونة مخبرية لطحن البذور .

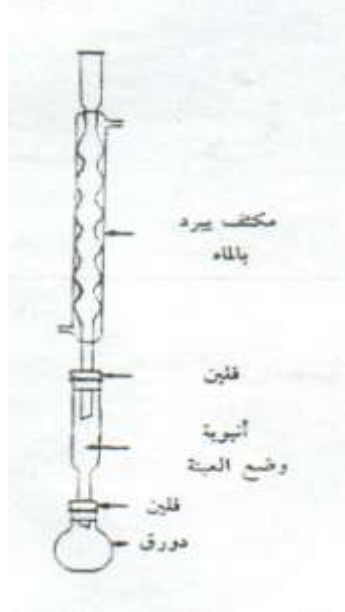
7 - صحن زجاجي بغطاء لتغطية النماذج .

8 - فرن يسخن بالأشعة تحت الحمراء لتسهيل عملية إزالة الزغب .

- طريقة الاختبار :

1 - التخلص من الزغب وتهيئة البذور للاستخلاص :

توضع عينة من البذور الممزوجة النظيفة مقدارها 60 غ في وعاء مناسب ثم توضع في فرن التجفيف عند درجة حرارة 130 م° لمدة ساعتين .
ثم تخرج العينة وتوضع في صحن زجاجي وتغطى بالغطاء .
توضع في الفرن ذو الأشعة ويعير على درجة الحرارة 115 م° حتى يصبح الزغب جافاً وهشاً وسهل النزع .
ثم تطحن البذور وتوضع في قارورة زجاجية ذات غطاء وتغطى .
وهذه البذور جاهزة لإجراء اختباري نسبة الزيت ، ونسبة النيتروجين .



جهاز استخلاص الزيت من البذور الزيتية

2 - تقدير نسبة الزيت :

تجرى عملية الاستخلاص في جهاز يدعى جهاز سكسوليت المبين بالشكل التالي حيث يوضع المذيب السهل التطاير في دورق ويوضع الدورق في حمام مائي ويتصل بالدورق أنبوبة الاستخلاص حيث يوضع بها كشتبان (خرطوشة)

من السيليلوز والتي يوضع بها الوزن المعلوم من العينة المراد تقدير نسب الدهن أو الزيت الخام بها .

تتصل بأنبوب الاستخلاص أنبوبة جانبية ملتوية تعمل وظيفة (سيفون) فهي تسمح بتجميع السائل المكثف في أنبوبة الاستخلاص إلى ارتفاع معين يعقبه اندفاع السائل عن طريق أنبوب سيفون إلى الدورق .

وعادة تلف العينة جيداً بورقة ترشيع قبل وضعها في الخرطوشة ومن ثم وضعها مع الخرطوشة في أنبوبة الاستخلاص .

يركب في أعلى أنبوبة الاستخلاص مكثف مائي . ونظراً لكون المذيبات المستعملة عبارة عن سوائل طيارة وسريعة الاشتعال لذلك يجب أن تكون كل الوصلات الزجاجية محكمة الإغلاق تماماً وأن يكون تكثيف الأبخرة في المكثف كاملاً حتى لا تتسرب الأبخرة من المكثف ويستحسن أن يكون الجهاز بأجمعه من الزجاج .

- طريقة العمل :

يؤخذ حوالي (4 - 5) غ من العينة الجافة والمطحونة وتوضع في ورقة ترشيع وتلف جيداً ثم تلف هذه بورقة ترشيع ثانية بحيث تبقى الورقة الثانية مفتوحة من جهة واحدة .

وتوضع في خرطوشة جهاز الاستخلاص ثم تسد فوهة الخرطوشة بالصوف الزجاجي لمنع خروج محتوياتها خارجاً خلال عملية الاستخلاص .

1- توضع كمية كافية من المحل (إيتز البترول) أو الهكسان في الدورق حوالي 25 مل من الأثير في الدورق .

2- يركب الجهاز مع التأكد من جريان الماء في المبرد .

3- تجرى عملية الاستخلاص لمدة (6 - 8) ساعات في حمام مائي .

4- يسخن المحل في الدورق بلطف في حمام مائي أو على مسخن كهربائي بحيث يكون تواتر قطرات الأثير المتكاثفة العائدة إلى الدورق حوالي 150 قطرة / دقيقة وتتكاثف أبخرة المحل في المبرد وتتساقط على الجسم الصلب المراد

استخلاص الزيت أو الدهن منه حيث ينحل منه ما هو قابل للانحلال في المحل وهكذا . عندما يبلغ المحلول مستوى أعلى من المستوى العلوي للأنبوب الدقيق يعود فيسقط المحلول في الدورق وهكذا يتابع المحل التبخر و التكاثر في المبرد وحل ما يمكن حله من المادة ثم يسقط المحلول إلى الدورق وهكذا يزداد تركيز محلول الدورق على التتابع .

5- يجب حدوث تفريغ المذيب من جسم الجهاز كل (7-8) دقائق .

6- يجرى التخلص من المذيب بعد انتهاء العملية وذلك برفع الخرطوشة من جسم الجهاز ثم توصيل الجهاز ثانية مع إجراء التسخين لحين امتلاء جسم الجهاز بالمذيب .

7- المتبقي من المذيب والدهن في الدورق ينقل إلى كأس زجاجي معلوم الوزن ويوضع في فرن كهربائي عند درجة 100 م° لمدة 8 ساعات وذلك لتبخير الجزء المتبقي من المذيب مع الدهن .

ثم ينقل الكأس إلى مجفف إلى أن يبرد ، ثم يوزن ويكون الفرق بين وزن الكأس وهو فارغ ووزنه بعد تبخير الأثير منه هو وزن المستخلص الأثيري (الدهن أو الزيت) في العينة ويمكن من ذلك حساب نسبته المئوية .

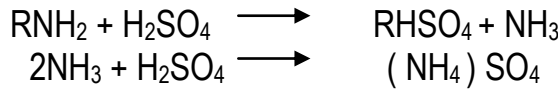
8- يحذر استعمال التسخين المباشر عند الاستخلاص بمحلات ذات درجة غليان منخفضة وذات قابلية للاشتعال السريع مثل (الايتر والهكسان) .
وإذا أريد تقدير نسبة الزيت على أساس الوزن الجاف تستعمل هذه النسبة المئوية في المعادلة التالية :

$$\text{النسبة المئوية للزيت} \\ \text{الزيت \% على أساس الوزن الجاف} = 100 \times \frac{\text{النسبة المئوية للزيت}}{100 - \text{رطوبة \%}}$$

ب - 2 - تقدير نسبة البروتين في البذور الزيتية :

تستخدم هذه الطريقة لتقدير النتروجين في البذور الزيتية وفي الكسبة ومنه يمكن معرفة كمية البروتين وتستخدم هذه الطريقة مع وسائط الزئبق Hg أو السيلينيوم Se أو غيرها من الوسطاء (ويعتبر الزئبق أفضل هذه الوسطاء من حيث الكفاءة إلا أنه لا بد من ترسيبه قبل إجراء عملية التقطير لأنه يشكل مركبات معقدة مع النشادر ويمكن أن يستعمل وسطاء أخرى ويكون ترتيبها حسب شدة الفعالية تنازلياً الزئبق , السيلينيوم , النحاس , المنغنيز وكبريتات النحاس اللامائية) .

ويستخدم لهذه التجربة جهاز (كداهل) وذلك على أساس معايرة البروتينات بصورة عامة حيث تعتمد على تخريب المواد العضوية بحمض الكبريت المركز والحرارة بوجود 1 غ من كبريتات النحاس اللامائية و 0.7 غ من أكسيد الزئبق أو 0.5 غ من معدن الزئبق أو ما يعادل ذلك من الكبريتات فينطلق النشادر الذي يتفاعل مع حمض الكبريت مشكلاً كبريتات الأمونيوم المنحلة والتي لا تتطاير عند درجة حرارة التجربة البالغة 400 م° حيث درجة غليان كبريتات الأمونيوم 490 م° ويحترق الكربون والهيدروجين بفعل أكسجين حمض الكبريت الذي يلعب دور مؤكسد وذلك وفق التفاعل التالي :



بعد تمام تخريب كامل المادة العضوية تضاف ماءات الصوديوم بكمية كافية لتعديل حمض الكبريت المتبقي والمتفاعل مع كبريتات الأمونيوم لتحرير النشادر ويتم ذلك وفق التفاعل التالي :



حيث يتم امتصاص كمية النشادر المنطلقة بكمية معينة من محلول عياري من حمض الكبريت وعند تحرر لكل النشادر نعاير فائض حمض الكبريت .
- الأجهزة المستخدمة :

1- جهاز كداهل للهضم والتقطير , مع مصدر حراري .

- 2 - قوارير كداهل حجم 800 مل .
- 3 - زجاجة تجميع أو استقبال .
- الكواشف المستخدمة :
- 1 - زئبق - أكسيد الزئبق أو أي وسيط آخر .
- 2 - حمض الكبريت كثافته 1.84 .
- 3 - بودرة معدن التوتياء (20 / ميث) .
- 4 - كبريتات البوتاسيوم أو الصوديوم .
- 5 - محلول سولفيت الصوديوم بنسبة 4 % في الماء .
- 6 - محلول هيدروكسيد الصوديوم كثافته 1.5 .
- 7 - محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.25 عياري .
- 8 - محلول حمض الكبريت 0.5 عياري .
- 9 - محلول كاشف أحمر المينيل 0.1 % في الكحول ، أو محلول الأليرازين الأحمر 0.3 % في الماء المقطر .

- إجراء التجربة :

- 1 - تستعمل عينة نظيفة حسب الطريقة المذكورة سابقاً .
- 2 - توزن كمية معلومة من المادة حوالي (1.7032) غ ويقدر الوزن حسب كمية الآزوت فيها وتوضع في قارورة كداهل سعة 500 مل (وهو دورق من الزجاج المقاوم للحرارة ذو قاع مستو وعنق ضيق طويل) .
وإذا كان الحساب قد أجري على أساس عياري (1) فيؤخذ من العينة كمية تبلغ (1.4004) غ .
- 3 - نضيف إليه نحو 25 سم³ من حمض الكبريت المركز و 15 غ من كبريتات النحاس أو كبريتات الصوديوم و 0.7 غ أكسيد الزئبق أو 0.65 غ من الزئبق مع قليل من قطع الخزف والزجاج .
- 4 - نثبت الدورق مائلاً على شبكة معدنية يغلي المخلوط تدريجياً وذلك لمدة (5 - 15) دقيقة ثم يغلي على الهادئ إلى درجة غليان الحمض حتى يتغير

- لونه ويصبح لونه شفافاً عديم اللون أو مائلاً للاصفرار ، أي حتى تتم عملية الهضم تماماً ويستغرق ذلك من ساعة إلى عدة ساعات .
- 5 - تضاف إلى الدورق كمية 250 مل من الماء في الدرجة 25 م° وتغلي لمدة 5 دقائق ثم يستمر بالهضم لمدة نصف ساعة بعد أن يصبح السائل رائقاً .
- 6 - يبرد المحلول ويضاف إليه 300 مل ماء مقطر وتوضع حبيبات من التوتياء لتجنب الانفجارات في المحلول ، وكمية كافية من محلول كبريتات الصوديوم حوالي (25 مل) من أجل ترسيب الزئبق .
- 7 - نضع في زجاجة الاستقبال كمية كافية من الحمض بحيث تكون هناك زيادة تساوي 0.5 مل على الأقل من الحمض 0.5 عياري .
- ثم تضاف كمية كافية من الماء لتغطية نهاية الأنبوب المكثف .
- 8 - نبدأ بتقطير المحلول بعد إضافة كمية كافية من القلوي 60 مل من محلول الصود الكاوي بحذر شديد حتى يصبح الوسط قلويًا قويًا .
- 9 - نصل قارورة كلداهل بالطرف الآخر من المكثف ونمزج الكل بالرج ثم نتسخن للبدء بالتقطير ، ويقطر حوالي 150 مل .
- 10 - نلتقط ناتج التقطير في أريونة تحتوي بدقة على 50 مل من محلول 0.5 عياري من حمض الكبريت .
- 11 - يعاير ناتج التقطير في زجاجة الاستقبال بواسطة محلول ماءات الصوديوم 0.5 عياري بوجود بضع نقاط من محلول أحمر الميثيل .
- 12- نعاير أيضاً عينة بيضاء (شاهد بنفس الشروط) في نفس الوقت .
- 13 - تعين رطوبة العينة كما مر سابقاً .
- الحسابات :

نحسب نسبة الأمونياك ثم البروتين كما يلي :

$$\text{NH}_3 \% = \frac{0.017032 \times \text{ن} \times (\text{ح ب} - \text{ح ع})}{100}$$

و

- إذا كانت عيارية القلوي = 0.25 وكان الوزن مناسباً تصبح المعادلة :

$$\frac{(ح ب - ح ع)}{4} = \% \text{NH}_3 \text{ الأمونياك}$$

حيث أن :

ح ب = مل قلوي مستخدم لمعايرة الشاهد .

ح ع = مل قلوي مستخدم لمعايرة العينة .

و = غ وزن العينة .

ثم نحسب النسبة على أساس رطوبة معينة .

وإذا أريد تحويل الأمونياك إلى بروتين يضرب الناتج بـ 5.14 .

مثلاً : بفرض أن

حجم الحمض (N 0.1) قبل التفاعل ح³ سم³ .

حجم الصود الكاوي (N 0.1) اللازم للتعاادل ح² سم³ .

حجم الحمض (N 0.1) المكافئ للنشادر المركز ح¹ - ح² = ح³ سم³ .

وزن النتروجين المكافئ لـ ح³ سم³ حمض 0.1 ن موجود في 25 سم³ من

المحلول الأصلي للمادة = 0.0014 ح .

وزن النتروجين الموجود في 500 سم³ من المحلول الأصلي للمادة أو في

3.5 غ من المادة .

$$= \frac{500}{25} \times ح \times 0.0014$$

$$= ح \times 20 \times 0.014$$

وزن النتروجين الموجود في 100 غ مادة = $100 \times ح \times \frac{2}{3.5} \times 0.0014$

بما أن المواد البروتينية في الكسبة تحوي 16 % نتروجين .

$$\text{النسبة المئوية للبروتين} = \frac{100}{16} \times 0.0014 \times \frac{20}{3.5} \times ح = 5 \times ح$$

أي : النتروجين % = $(ح - ح¹) \times ع \times 1.4 / غ$.

ح1 : عدد الميلترات من ماءات الصوديوم المستهلكة في الشاهد .

ح2 : عدد الميلترات من ماءات الصوديوم المستهلكة في التجربة .

ونحصل على كمية البروتين من المعادلة التالية :

$$\text{بروتين \%} = \text{النتروجين \%} \times 6.25$$

ب - 3 - تقدير نسبة الأحماض الدهنية الحرة في الزيت :

لقد ذكرنا سابقاً بأن المواد الدسمة تحتوي على كميات متفاوتة من الأحماض الحرة التي تزيد نسبتها أحياناً أثناء المعالجة أو التخزين .

وإن المواد الدهنية المكررة بطريقة صحيحة تكاد تكون خالية من الأحماض الدهنية الحرة أما المواد الدهنية الخام , أو تلك التي حدثت فيها عمليات التحلل بفعل الأنزيمات أو الرطوبة أو بعض العوامل المساعدة فتحتوي على أحماض دهنية حرة وتزداد كمية هذه الأحماض بزيادة التحلل . ومن الطبيعي أن تتأثر جودة المواد الدسمة بنسبة الأحماض الحرة فيها .

ويمكن أن يعبر عن حموضة الزيت أو الدهن بإحدى الوحدات التالية :

- 1- درجة الحموضة : وهي عدد الميلترات من محلول عشر نظامي من (KOH) اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة في 10 غ من المادة الدسمة
- 2- الرقم الحمضي : وهو عدد الميليغرامات من البوتاس الكاوي اللازمة لتعديل الأحماض الحرة الموجودة في غرام واحد من المادة الدسمة .
- 3- النسبة المئوية للأحماض الدهنية الطليقة : محسوبة على أساس حمض الأوليئك ويعبر عنها بقرينة الحموضة .

حيث تعرف قرينة (رقم) الحموضة بأنها كمية (ملغ) هيدروكسيد

البوتاسيوم اللازمة لمعادلة 1 غ من الدهن .

- تقدير النسبة المئوية للأحماض الدهنية الطليقة :

تنطبق هذه الطريقة على جميع الدهون النباتية الخام والمكررة .

- الأدوات :

1 - أرلينماير 250 مل .

2 - سلندر مدرج 50 مل .

3 - سحاحة ببقية ± 0.05 مل .

- المحاليل :

- 1 - كحول إيثيلي نقي بتركيزه 95.5 % يجب أن يعطي نقطة تحول واضحة ومميزة وحادة باستعمال مشعر فينول فتالئين ويجب أن يكون معادلاً بالقلوي إلى لون زهري فاتح مستقر وذلك قبل عملية المعايرة مباشرة .
- 2 - محلول مشعر فينول فتالئين 1 % كحولي في كحول 95 % .
- 3- محلول عشر نظامي من ماءات البوتاسيوم أو ماءات الصوديوم .

- خطوات العمل :

- 1- يجب أن تكون العينة ممزوجة جيداً ومصهورة قبل أخذ الوزن ويجب أن تسخن حوالي 10 درجات أعلى من درجة انصهار العينة فقط .
- 2 - يوزن مقدار معين من الدهن في الأريلينم اير ويعتمد وزن العينة على مقدار الحموضة الحرة المتوقعة وحسب الدهن إذا كان خام أو مكرر وبالتالي تكون كمية الكحول المستخدم وعتارية محلول الهيدروكسيد مناسباً لذلك . والجدول التالي يبين العلاقة بين وزن عينات الدهن المناسبة لتقدير الحموضة ونسبة الحموضة المتوقعة وعتارية هيدروكسيد الصوديوم وحجم الإيتانول المضاف :

ملاحظات	عتارية محلول NaOH	حجم الإيتانول / مل	وزن عينة الدهن / غ	نسبة الحموضة الحرة %
زيت منزوع الرائحة	0.01	25	0.2±10	0.2 - 0
زيت (خام-مبيض)	0.1	25	0.2±10	1 - 0.2
زيت خام مخزن	0.25	50	0.2±10	50 - 1

- 3- بعد أخذ الوزن المطلوب يضاف الحجم المناسب من الكحول وتغلى العينة على حمام مائي لمدة خمس دقائق ثم يضاف 2 مل من الفينول فتالئين.

4- نعاير بمحلول عياري من ماءات الصوديوم مع التحريك بشدة أثناء المعايرة وتستمر المعايرة حتى ظهور أول لون زهري فاتح ثابت ويجب أن يبقى ثابتاً مدة 30 ثانية .

- الحسابات :

أ - تحسب نسبة الأحماض الدهنية الحرة في أكثر الحالات كحمض أوليك :

$$\frac{282 \times 100 \times \text{ع} \times \text{ح}}{1000 \times \text{و}} = \text{الحموضة الحرة \% كحمض أوليك}$$
$$= \frac{28.2 \times \text{ع} \times \text{ح}}{\text{و}}$$

حيث :

و = وزن العينة .

ب - وفي زيت جوز الهند وزيت نوى النخيل , فتحسب نسبة الحموضة

الحرّة كحمض لوريك :

$$\frac{20 \times \text{ع} \times \text{ح}}{\text{و}} = \text{الحموضة الحرة \% كحمض لوريك}$$

هـ - أما في زيت النخيل فتحسب النسبة كحمض بالميتيك :

$$\frac{25.6 \times \text{ع} \times \text{ح}}{\text{و}} = \text{الحموضة الحرة \% كحمض بالميتيك}$$

ب - 4 - تقدير نسبة الزغب (اللنت) في بذور القطن :

1- نأخذ 30 غ مثلاً من البذور من أمكنة مختلفة .

2- تنقل هذه البذور إلى وعاء مخروطي فخاري ذو مسام قطره السفلي

(5 - 6) سم والعلوي (7 - 10سم) وعمقه 8 سم .

3- قبل بدء التجربة يملأ الوعاء الفخاري بحمض كلور الماء ويترك لمدة

(10 - 20) دقيقة ثم يفرغ الحمض منه كي تبقى أبخرة / آثار الحمض القادرة

على إضعاف (إتلاف) الزغب بوقت قصير لا يكفي لإزالة رطوبتها .

- 4- بعد حوالي 5 دقائق نضع البذور في الوعاء الفخاري بهدوء دون ضغط أو رج وتغلق فوهته بزجاجة ساعة أو ورقة ترشيح ويترك في الفرن بدرجة (120 - 130) م° لمدة (30 - 45) دقيقة .
- 5- ثم تنقل البذور بعد تبريد الوعاء إلى كيس من الكتان ويتم فركها بلطف لمدة (2 - 3) دقيقة حتى يزال اللنت من على البذور .
- 6- تعاد البذور إلى سطح ورقة نظيفة وتفصل البذور والقشور واللبن عن اللنت وتوزن كلها مع بعضها في زجاجة موزونة بدقة .
- 7- وتقدر نسبة اللنت المئوية .

$$\text{اللنت \%} = \frac{2a - 1a}{1a} \times 100$$

حيث $1 =$ وزن العينة .

$2 =$ وزن البذور بعد إزالة اللنت .

ب - 5 - تقدير نسبة القشر في البذور المقشورة :

يستخدم هذا الإجراء في البذور بعد دخولها الكسارات والقشارات لنزع القشر عنها والهدف منها مراقبة ضياع اللب في القشر وضياع البذور الصحيحة في القشر , ونسبة الزيت في القشر الناتج وكذلك نسبة القشر المتبقي مع اللب ووفقاً لنتائج التحليل هذه يعدل عمل المقاشر وفقاً للمواصفة المطلوبة مثلاً يجب أن لا تزيد نسبة ضياع الزيت في القشر عن 0.75 % من وزن القشر ويفضل أن لا تزيد نسبة القشر في البذر المراد استخراج الزيت منه عن 10 % , ونسبة اللنت عن 3 % في حالة بذور القطن حتى لا يضيع الزيت بامتصاص اللنت له ويضيع في الكسبة , وكذلك أن لا تزيد نسبة اللب في القشر عن 1 % .

- الإجراء :

نأخذ العينة المقشورة ونقوم بوزنها , ثم نخلها بالغربال وننزع القشر عنها , ثم نقوم بوزن القشر .

الحساب :

$$\text{القشر \%} = \frac{1}{و} \times 100$$

حيث و¹ = وزن القشر .

و = وزن العينة .

ب - 6 - تقدير نسبة الألياف :

- يطلق اسم الألياف الخام على الجزء المتبقي من المادة الغ ذاتية بعد هضمها بالحمض المخفف والقلوي المخفف وهو مقياس للسليولوز وما يصحبه من اللكتين ونلاحظ أنه كلما كانت العينة مطحونة طحناً ناعماً كلما قلت نسبة الألياف الخام في النتيجة كما أن عدم استخلاص الدهن من العينة قبل إجراء التحليل قد يزيد من النتيجة النهائية بعض الزيادة وكما أن الغليان الشديد والسريع يعطي نتائج أقل مما لو أجري الغليان بطيئاً , وعادة يؤدي التأخير في الترشيح بعد الهضم مع الحامض والقلوي إلى نتائج منخفضة .

وللزيادة في دقة النتائج يقترح معاملة العينة مبدئياً بأنزيم الليبسين إذا كانت تحتوي كمية من السوتين وذلك لتحويله إلى صورة ذوابة حيث يزداد الترشيح صعوبة كلما ارتفعت نسبة البروتين في العينة ومن أمثلة ذلك بعض البذور الزيتية كبذور السمسم والقطن , والوعاء الذي يفضل إجراء الهضم فيه عبارة عن كأس سعة (500 - 600) مل من النوع الطويل , كما أن هناك أجهزة كهربائية مصممة لإجراء عملية الهضم تعرف باسم أجهزة هضم الألياف الخام , ويسمح الجهاز الواحد بإجراء 6 عمليات هضم في وقت واحد .

- الإجراء :

1 - المتبقي الجاف من البذور المهروسة بعد عملية الاستخلاص بالإيتر ينقل إلى ورق مخروطي سعة 750 مل , ويضاف حوالي 0.25 غ من الاسبستوس إلى العينة .

- 2 - يضاف 200 مل من حمض الكبريت ثم يغلى ويوصل الدورق بمكثف عكوس ويجري الهضم عند درجة الغليان لمدة 30 دقيقة (يجب أن يبدأ الغليان بعد 1 دقيقة بالضبط) .
- 3 - يحرك الدورق بشكل دائري بعد كل 5 دقائق لخلط المحتويات حيث تميل المادة الصلبة للتعلق بجوانب الإناء وبذلك تخرج من المحلول ويجب منع ذلك قدر الإمكان .
- 4 - استعمال تيار قوي من الهواء موجه داخل الدورق ليساعد على تقليل الفوران الذي قد يؤدي لصعود المحتويات إلى الفوهة وربما في داخل المكثف
- 5 - ترشح المحتويات على قماش الترشيح المثبت في قمع ترش يوح ويغسل جيداً بماء يغلي حتى يزول الحامض منه .
- 6 - تغلى كمية من الصودا الكاوية وتحفظ عند درجة الغليان تحت مكثف عكوس لحين استعمالها .
- 7 - ينقل كل ما يمكن نقله على قماش الترشيح إلى الدورق المخروطي بواسطة سباتولا (ملعقة مخبرية ذات سعة محددة) , ثم يفرد القماش في قمع كبير موضوع على فوهة الدورق ويغسل باقي الراسب العالق بواسطة 200 مل من الصودا الكاوية التي تغلي .
- 8 - في الحال يوضع المكثف العاكس في فوهة الدورق ثم يجري الغليان لمدة 20 دقيقة مع تحريك الدورق حركة دائرية كل 5 دقائق .
- 9 - بعد انتهاء الغليان يؤخذ الدورق وترشح المحتويات على نفس القماش ويغسل جيداً بالماء المغلي .
- 10 - ينقل الراسب على القماش بواسطة سباتولا مع الماء إلى بوتقة الترميد ثم تغسل المحتويات جيداً بالماء ثم بمقدار 15 مل من الكحول الإيثيلي .
- 11 - تجفف البوتقة ومحتوياتها في مجفف عند درجة حرارة (100 - 110) م ° إلى أن يثبت الوزن ثم تبرد في مجفف , ثم توزن وليكن الوزن و 1 .

12 - تحرق البوتقة في فرن كهربائي عند درجة الاحمرار المعتم حوالي 600 م ° حتى تزول كل المواد العضوية لمدة حوالي 20 دقيقة ثم توزن وليكن وزنها 29 .

13 - الفرق في الوزن نتيجة الحرق و2 - 19 يمثل وزن الألياف في العينة ومنه يمكن حساب النسبة المئوية .

ب - 7 - المواد البكتينية :

تعتبر المواد البكتينية مركبات كربوهيدراتية غروية ذات وزن جزيئي عالي جداً ومعقدة التركيب والمواد البكتينية موجودة بين الخلايا وتعمل كحام بين الخلايا . وتقسم المواد البكتينية على النحو التالي :

1 - البروتو بكتين : وهو المادة الأصلية وهي المواد البكتينية الغير ذوابة في الماء والغير متحللة وعادة تتواجد هذه المادة متحدة مع السيللوز ويمكن تحليلها من السيللوز وتحويلها إلى مادة قابلة للذوبان (بكتين) بإحدى الطرق التالية :
أ - الغليان لمدة طويلة مع الماء وتحت ضغط عال .

ب - بالمعاملة بمحلول 0.5 % أوكسالات النشادر عند درجة حرارة (70 - 90) م ° وهذه الطريقة هي المتبعة في المعمل .

ج - بتأثير أنزيم بروتو بكتيناز المحضر من مهروسات الأنسجة النباتية .
د - بالتسخين مع حمض ممدد وهي الطريقة المتبعة في الصناعة .

2 - البكتين : وهي مادة ذات وزن جزيئي عال تكون محلولاً غروبياً في الماء . ويمكن ترسيبه من هذا المحلول بواسطة الكحول حيث يعمل كمادة نازعة للماء أو بواسطة أملاح الرصاص أو أملاح معادن ثقيلة أخرى ولكنه لا يترسب بأملاح الكالسيوم ، ويحتوي البكتين على مجموعات ميتوكسيل تعادل حوالي 13 % من وزنه .

ملاحظة :

يستعمل البكتين : - كعامل مستطب في صناعة الزيوت العطرية والمعدنية ، في صناعة بعض مواد التجميل ، في صناعة المرببات والجلي ، في صناعة

الفطائر والمايونيز وعمل الحلوى , في مكان الجلاتين في المثلجات اللبنية , وفي الصيدلة .

- أهم طرق تقدير المواد البكتينية هي طريقة Wichmann Chernoff لحمض البكتيك , وطريقة بكتات الكالسيوم لكاري هاينز والطريقتين مبنيتان على إجراء عملية تصيبين للراسب الكحولي بواسطة القلوي على البارد ثم تحويل حمض البكتيك الناتج إلى صورة يمكن ترشيحها بسهولة ثم غسلها وتجفيفها ثم وزنها .

وعموماً تتلخص جميع الطرق في تحضير مستخلص من العينة في الماء أو سترات الأمونيوم أو حمض كلور الماء الممدد ثم تجرى إحدى العمليات التالية :

1 - الترسيب الكحولي أو الأستون .

2 - تحويل البكتين بعملية التصيبين بالصودا الكاوية إلى بكتات الصوديوم , ثم تكوين حمض البكتيك الجلاتيني القوام من بكتات الصوديوم بإضافة حمض كلور الماء له مع الغليان وهذا أساس طريقة Wichmann Chernoff .

3 - طريقة مبنية على تحليل البكتين بتسخينه مع حمض كلور الماء فيتولد غاز ثاني أكسج الكربون ثم يقاس مقدار الغاز المتولد .

4 - طريقة مبنية على تصيبين البكتين إلى بكتات ثم ترسيب حمض البكتيك بصورة بكتات الكالسيوم بعد تميضه بحمض الخل الممدد وهذا أساس طريقة Carre Haynes .

أ - تقدير البكتين بصورة بكتات الكالسيوم (طريقة Carre Haynes) :

- الإجراء :

1 - نأخذ حجم من مستخلص العينة المحضر بالطرق السابقة بحيث يعطي (0.02 - 0.03) غ بكتات الكالسيوم .

2 - يعادل المحلول ثم يخفف بحيث لا يزيد الحجم الكلي بعد الإضافات المختلفة عن 500 مل .

- 3 - يضاف 100 مل من ماءات الصوديوم 1 عياري ثم يترك المخلوط لمدة ساعة على الأقل ويفضل تركه لمدة ليلة كاملة للتأكد من تجميع الراسب .
 - 4 - يضاف 50 مل من حمض الخل 1 عياري وبعد ذلك بـ 5 دقائق يضاف 50 مل من محلول 1 عياري من كلور الكالسيوم .
 - 5 - يترك المحلول لمدة ساعة , ثم يغلي لبضع دقائق ثم يرشح المحلول .
 - 6 - يغسل الراسب بالماء المغلي حتى يتخلص الراشح من شوارد الكلور ثم ينقل الراسب من ورقة الترشيح إلى الكأس بواسطة الماء المغلي ثم يغلي بضع دقائق يرشح بعدها ثم يغسل الراسب على ورقة الترشيح ويختبر الراشح بالنسبة لشوارد الكلور وتكرر هذه العملية حتى يصبح الراشح خالياً تماماً من شوارد الكلور وعادة مرتين تكفي .
 - 7 - ينقل الراسب من على ورقة الترشيح إلى بوتقة جوش سبق تجفيفها عند درجة حرارة 100 م ° ووزنها .
 - 8 - تجفف الجفنة مع محتوياتها , ثم الوزن الناتج هو وزن بكتات الكالسيوم الراسب .
- ب - تقدير البكتين للمواد الغنية بالأوكسالات (طريقة Carre Haynes) :
- في هذه الطريقة يتلافى تشكيل أكسالات الكالسيوم الغير ذائبة في الماء بإضافة حمض الخل الممدد .
- 1 - نأخذ حجم من مستخلص العينة المحضر بالطرق السابقة بحيث يحتوي حوالي 0.02 غ بكتين .
 - 2 - يضاف 4 أمثال حجمه كحول إيثيلي الذي يحتوي على حمض كلور الماء بكمية كافية لتجعله 01 عياري .
 - 3 - يترك الخليط لمدة ليلة كاملة ثم يرشح ويغسل الراسب مرة بالكحول المحمص .

- 4 - ينقل الراسب من على ورقة الترشيح بالماء المغلي حيث يذوب فيه , ثم تضاف الصودا الكاوية لإجراء التحلل المائي ثم تضاف الكمية اللازمة من كلور الكالسيوم كما ذكرنا في الطريقة السابقة .
- 5 - ثم يجري الترشيح وغسل الراسب للتخلص من شوارد الكلور . ويتابع العمل كما مر في الطريقة السابقة .

- الزيوت والدهون

* تقدير درجة الزيت الخام والمكرر:

إن تقدير درجة الزيت الخام والمكرر يعتمد على :

1- مصادر ونوع الزيت :

يجب معرفة المنطقة الناتجة منها البذور والطرق المتبعة في تصنيعها .
فمثلاً يقسم زيت فول الصويا تبعاً لطريقة استخلاصه إما بالمعاصر الحلزونية
أو المذيبات وحسب طريقة التخلص من الرواسب .

وقد يستخلص زيت بذور القطن بالمعاصر الحلزونية أو المذيبات .
وأي زيوت لا تنطبق عليها المواصفات الكيمائية والفيزيائية القياسية لا
تقبل للتداول في التجارة .

2- الأحماض الدسمة الحرة :

تبين نسبة الأحماض الدسمة الحرة في الزيت الخام مقدار الفقد المتوقع
خلال عملية التكرير .

- وعادة في حالة الزيوت الطبيعية التي تحتوي أقل من 3.25 % من
الأحماض الدسمة ينخفض السعر بمقدار 0.5 % لكل زيادة قدرها 1 % من
الأحماض الدسمة الحرة المنفق عليها .

- أما في حالة ال زيوت الخام التي تحتوي على أكثر من 3.25 %
أحماض دسمة حرة والتي تعتبر ذات طعم غير مقبول تتعرض لخفض
سعرها بمقدار 1.5 % لكل زيادة قدرها 1 % من الأحماض الدسمة الحرة
المنفق عليها .

3- فاقد التكرير :

يفقد زيت بذور القطن ذو الجودة العالية 9 % منه خلال التكرير لذلك
يتخذ هذا الرقم كأساس لتقدير أسعار زيوت القطن , ويتخذ رقم 5 كأساس
لفقد تكرير زيت فول السوداني ، ورقم 7 كأساس لفقد تكرير زيت فول

الصويا . ويقل الفقد في الزيت بطرق التكرير الحديثة المستمرة عن الفقد بالطرق غير المستمرة والتي تستخدم هيدروكسيد الصوديوم لمعادلة الأحماض الدهنية المنفردة .

4- اللون :

جرت العادة على اعتبار لون الزيت أساساً لتقدير قيمته لأن الزيوت ذات الألوان الداكنة تحتاج إلى تكاليف إضافية لتحسين لونها ولأن اللون الداكن يكون دليلاً على انخفاض جودة الزيت .

وتزال الصبغات شبيهة الكاروتينات و الصبغات الأخرى الموجودة طبيعياً في الزيت بسهولة خلال التبييض والتكرير ، بينما يصعب إزالة الألوان الداكنة المتشكلة نتيجة سوء في عمليات عصر واستخلاص الزيت والعمليات الأخرى التي يتعرض لها وطريقة ومدة تخزينه والتي تدل على تدني في درجة جودة الزيت .

لذلك يفضل عند تقدير درجة جودة الزيت تقدير لونه بعد تكريره وتبييضه ومقارنته بلون الزيت الخام بعد تكريره فقط .

وعند تقدير سعر الزيت المكرر توجد حدود لمقارنة الألوان ، ويتم ذلك بجهاز قياس اللون (الكلروميتر ، اللوفيبوند) .

فمثلاً يكون اللون الأحمر وفق لوفيبوند وبخلفية من الكوارتز قي اس 5.4 إنش لزيت بذور القطن الأصفر الممتاز حوالي (5.0) .

وزيت فول السوداني الأصفر الممتاز بنفس الخلفية حوالي (7.6) .

و كذلك بالنسبة لزيت الذرة المكرر الممتاز (7.6) .

وعادة يتفق على درجات الألوان قبل أي تعاقد تجاري .

5- الرطوبة والمواد الغير الذائبة والمواد غير المتصنبة :

عند بيع بعض الزيوت الخام على أساس الفقد عند التكرير لا يدخل في

الاعتبار وجود رطوبة أو أي شوائب غير ذائبة .

أما في الزيوت الأخرى مثل زيت النخيل فيوجد حد أقصى للرطوبة يبلغ 2 % لا يمكن تجاوزه .

ومن المفروض ألا تحتوي الزيوت المكررة أي كمية من الماء . وتحدد جمعية منتجات بذور القطن الأمريكية 0.1 % ماء كحد أقصى في الزيوت المكررة لكل من بذور القطن وفول الصويا والفسنق السوداني .
أما بالنسبة للدهون والشحوم غير الغذائية والمستخدمه في الصابون فتؤخذ قيمة معينة لكل من الرطوبة والمواد غير الذائبة والمواد غير المتصبنة كحد أعلى تقدر على أساسها الدرجات المختلفة .

6- الرقم اليودي :

يعتبر الرقم اليودي مقياساً لقابلية الزيوت للجفاف والتجمع كما في حالة زيت فول الصويا وزيت بذور الكتان .

2-1 - الاختبارات الفيزيائية والكيميائية الخاصة بالدهون والزيوت :

أ - الاختبارات الفيزيائية :

أ - 1 - تقدير الكثافة النسبية (الوزن النوعي) :

تبنى الطرق العادية لتقدير الوزن النوعي على النسبة الوزنية لحجمين متساويين مثلاً (طريقة قنينة الكثافة وطريقة ميزان وستفالد) ، أو النسبة الحجمية لوزنين متساويين مثل : طريقة الهيدرومترات .

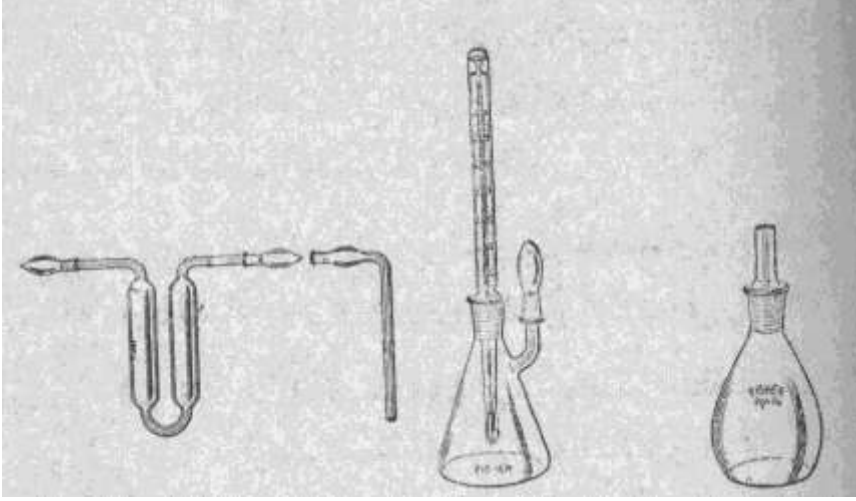
1 - طريقة قنينة الكثافة :

تبنى هذه الطريقة على مقارنة أوزان الحجوم المتساوية من السائل والماء عند درجة حرارة معينة ، وتتألف قنينة الكثافة من وعاء زجاجي مصمم بحيث يحتوي دائماً على حجم معين من السائل عند درجة حرارة معينة . ويمكن بواسطتها الحصول على دقة عالية في تقدير الوزن النوعي للسوائل . ولها عادة عدة أنواع :

أ - البكنوميتر : وهي أبسطها ويمكن تزويد غطاءها بميزان حرارة لقياس درجة حرارة السائل فيها الشكل أ .

ب - ويمكن تزويد القنينة بذراع جانبي له أنبوبة شعيرية لضبط حجم السائل الشكل ب .

ج - وقد تكون قنينة الكثافة أنبوب على شكل حرف U يملأ السائل بها وتعلق في حمام مائي عند درجة حرارة معينة حيث يتمدد السائل وتخرج الكمية الزائدة إلى الخارج ثم يجفف الأنبوب ويعلق في الميزان ويعين وزنه الشكل ج والشكل التالي يبين الأنواع الثلاثة لقنينة الكثافة :



ج

ب

أ

- طريقة الاستعمال :

- 1 - توزن القنينة وهي فارغة وجافة .
- 2 - ثم تملأ إلى نهايتها بماء درجة حرارته أقل بـ (2 - 3) ° م من الدرجة المراد تقدير الوزن النوعي عندها .
- 3 - تسد القنينة بالغطاء الزجاجي المصنفر الذي يتوسطه أنبوبة شعرية حيث يندفع الماء الزائد منها لتفادي انحباس أية فقاعات هوائية بداخله .
- 4 - تغمر القنينة إلى رقبتها بالماء عند درجة الحرارة المطلوبة وتترك لمدة (20 - 30) دقيقة حتى تكتسب محتوياتها درجة حرارة الحمام المائي ثم تزال آخر قطرة من الماء على فوهة الأنبوبة الشعرية بواسطة ورقة ترشيش مع عدم ملامسة الورقة الفوهة حتى لا تسحب الماء من الداخل .
- 5 - ترفع القنينة من الحمام المائي وتجفف جيداً ثم توزن .
- 6 - بنفس الطريقة تملأ القنينة بالسائل المراد تقدير كثافته النوعية (الزيت مثلاً) وتعُدل درجة حرارته بواسطة الحمام المائي ثم تجفف وتوزن

ويكون الوزن النوعي للسائل =

وزن القنينة مع السائل عند درجة د - وزن القنينة فارغة وجافة

وزن القنينة مع الماء عند درجة د - وزن القنينة فارغة وجافة

6 - بالنسبة للدهون : تصهر عينة الدهن وترشح لفصل الرواسب وآثار

الرطوبة منها ثم تبرد إلى درجة تقل قليلاً عن 60 م ° ثم تملأ القنينة بالدهن

المسال وتستكمل التجربة حسب الاختبار السابق مع مراعاة ضبط درجة

الحمام المائي عند الدرجة 60 م ° ثم توزن القنينة مع بالدهن المسال ويكون :

الوزن النوعي للدهن =

وزن القنينة مع الدهن عند درجة 60 - وزن القنينة فارغة وجافة

وزن القنينة مع الماء عند درجة 20 - وزن القنينة فارغة وجافة

ملاحظة :

لتفادي انحباس الفقاعات الهوائية في القنينة يجب عند ملئها أن يصب

الزيت ببطء إلى ناحية جدارها ثم تترك لتبرد بعد إتمام ملئها بدون قلنسوة

حتى تتسرب منها فقاعات الهواء وقد يحتاج هذا الأمر إلى فترة من الوقت .

2- طريقة ميزان وستفالد :

تبنى هذه الطريقة على قاعدة أرخميدس التي تقول : (أن الجسم الصلب

المغمور في سائل يعاني نقصاً في وزنه يساوي وزن السائل المزاح) .

فيغمر جسم ما ذي حجم ثابت في الماء عند درجة حرارة (د) ويقدر النقص

في وزن الجسم فهذا النقص في الوزن يعادل وزن الماء المزاح عند درجة

حرارة (د) ، وب نفس الطريقة فإن النقص في وزن الجسم إذا ما غمر في

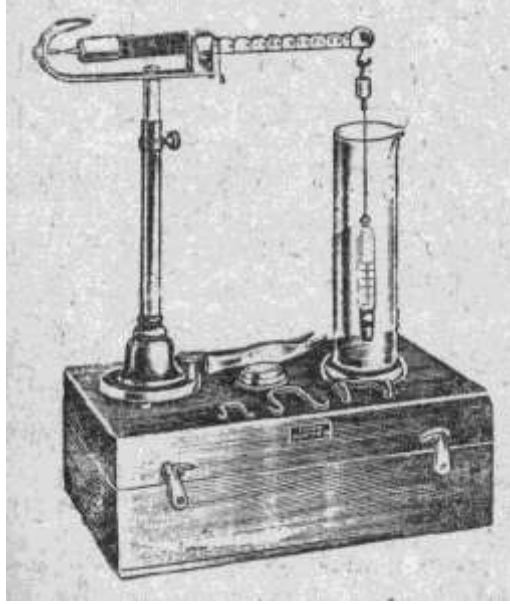
سائل ما عند درجة حرارة (د) سوف يعطي وزن السائل المزاح عند درجة

حرارة (د) . والنسبة بين وزن السائل المزاح عند درجة حرارة (د) إلى

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وزن الماء المزاح عند درجة حرارة (د) . عبارة عن الوزن النوعي النسبي . وبنفس الطريقة فإن النقص في وزن الجسم إذا ما غمر في السائل المراد حساب وزنه النوعي عند نفس درجة الحرارة سيعطي و زن السائل المزاح عند هذه الدرجة .

والنسبة بين وزن السائل المزاح عند الدرجة (د) إلى وزن الماء المزاح عند نفس الدرجة هو الوزن النوعي النسبي للسائل .
وهذا الميزان معد لقراءة الوزن النوعي النسبي عند الدرجة 15.5 م° لذلك يجب إجراء كل التقديرات عند هذه الدرجة .
والشكل التالي يبين شكل ميزان وستفال :



كما أنه يوجد جداول تصحيح لبعض السوائل فيمكن بذلك إجراء القياس عند درجة حرارة أخرى ثم تصحيحها عند الدرجة 15.5 م° .
3 - طريقة الهيدرومتر (مقياس الكثافة) :
للهدرومتر وزن ثابت فعندما يعلق في سائل فإنه يغمر إلى ال عمق الذي يكون فيه وزن السائل المزاح مساوياً لوزن الهيدرومتر .

يُدرج جذع الهيدرومتر لقراءة الكثافة النوعية مباشرة إذا ما استعمل عند درجة حرارة معينة عادة (15.5 م°) والقيمة الناتجة عبارة عن الوزن النوعي النسبي للسائل , وتدرج الهيدرومترات لتعيين قراءة مجالات ضيقة وواسعة من الكثافة النوعية .

فمثلاً يوجد هيدرومتر لقراءة الوزن النوعي للسوائل الأخف من الماء وآخر لقراءة الوزن النوعي للسوائل الأثقل من الماء .

ومن الواضح أن مثل هذه الهيدرومترات المدرجة التي تقرأ مجالات واسعة من الوزن النوعي لا تكون قراءتها بنفس الدقة التي تقرأ بها بالهيدرومترات التي تعين مجالاً ضيقاً من الوزن النوعي لذلك فهي تستعمل لتعيين الوزن النوعي التقريبي للسائل .

ومن ثم يتم تقدير الوزن النوعي بدقة باختيار هيدرومتر تعطي تدرجاته المجال التقريبي للوزن النوعي السابق تقديره .

وتوجد هيدرومترات خاصة مصنوعة لتعطي قراءات أخرى غير القراءات الدالة على الوزن النوعي .

فهيدرومتر البومييه تقرأ درجات البومييه .

وفي حالة السوائل الأثقل من الماء فإن درجات البومييه يمكن تحويلها إلى قيم الوزن النوعي بواسطة المعادلة :

145

$$\frac{\text{الوزن النوعي}}{145} = \text{قراءة البومييه}$$

وفي حالة السوائل الأخف من الماء فإن درجات البومييه يمكن تحويلها إلى قيم الوزن النوعي بواسطة المعادلة :

140

$$\frac{\text{الوزن النوعي}}{140} = \text{قراءة البومييه} + 140$$

- طريقة الاستعمال :

- 1- يبرد السائل إلى درجة 15.5 م ° ويصب في أنبوب اختبار ذو قطر أكبر قليلاً من قطر انتفاخ الهيدرومتر .
 - 2- يغمس الهيدرومتر بلطف في السائل ويدفع قليلاً إلى ما تحت مستوى نقطة التعادل للتغلب على تأثير اللزوجة والتوتر السطحي .
 - 3- يترك ليثبت وتؤخذ قراءة الهيدرومتر عند مستوى السائل .
- ويجب حفظ درجة حرارة السائل عند درجة 15.5 م ° حتى يمكن قراءة الوزن النوعي مباشرة من الهيدرومتر .
- ويوجد لبعض أنواع الهيدرومترات جداول لإجراء التصحيح اللازم عند درجة حرارة مخالفة للدرجة التي درج عندها الهيدرومتر .

أ - 2 - تقدير قرينة الانكسار :

يعتبر معامل انكسار المواد النقية ثابتاً ومميزاً طبيعياً لها , ويستعمل عادة معامل انكسار الزيوت والدهون كمقياس للتعرف عليها وتقدير جودتها فيزداد معامل انكسار الزيت بزيادة الرقم اليودي , كما يمكن حساب الرقم اليودي لنوع م عين من الزيت من العلاقة بين معامل انكسار الزيت ورقمه اليودي . ويستعمل لذلك جهاز آبي وهو أكثر مقاييس الانكسار انتشاراً ويمتاز ببساطته وسهولة استعماله وصلاحيته لإعطاء معاملات في مجال واسع من (1.3000 - 1.7000) بدقة مقدارها (0.0001) .

ولإجراء الاختبار بهذا الجهاز توضع قطرات من السائل المراد اختباره لتكوين غشاء رقيق بين موشوري الجهاز وهذا الغشاء المتكون يجعل عملية القياس ممكنة حتى بالنسبة للسوائل ذات الألوان القاتمة أو غير الشفافة ويقاس معامل انكسار السوائل بهذا الجهاز عن طريق قياس الزاوية الحرجة للانعكاس الكلي للمادة المختبرة منسوباً إلى الجهاز ومضروباً بمعامل انكسار

الزجاج , إلا أن تدرج الجهاز يكون محسوباً بحيث نقرأ معامل انكسار السائل مباشرة .

- استعماله لقياس قرينة انكسار الزيوت والدهون :

توضع في الجهاز بضع قطرات من الزيت أو الدهن المنصهر درجة حرارتها 20 م° للزيوت و 40 م° للدهون و 65 م° للدهون التي تزيد درجة انصهارها عن 40 م° . وإذا اختلفت درجة حرارة التقدير يجرى التصحيح عليها باستخدام معامل التصحيح وقدره 0.000365 لكل درجة مئوية مع العلم أن معامل الانكسار يزيد كلما انخفضت درجة الحرارة .

في الزيوت : $m_{20} = m + 0.00035 (d - 20)$

في الدهون : $m_{40} = m + 0.00036 (d - 40)$

في الدهون المرتفعة درجة الانصهار $m_{65} = m + 0.00036 (d - 65)$

حيث أن د : درجة حرارة الاختبار .

أ - 3 - تقدير اللزوجة :

تعبر اللزوجة عن قياس الاحتكاك الداخلي للجزيئات أي قياس قوى

الاحتكاك الخفية الناتجة عن القوى المقاومة التي تعيق الحركة (الانسياب أو

السيولة) , و تعتمد القوى المقاومة على درجة الحرارة ، ولذا فإن اللزوجة

تختلف باختلاف درجات الحرارة . وتعتمد لزوجة الأحماض الدهنية

والجليسيريدات الثلاثية على نوعيتها وخاصة طول السلسلة في الأحماض

الدهنية ودرجة عدم تشبعها , وتؤدي زيادة الكتلة الجزيئية إلى زيادة اللزوجة

بينما تؤدي درجة عدم التشبع إلى انخفاض اللزوجة , وتعتبر لزوجة الزيت

عالية لاحتوائه على جزيئات كبيرة تتحرك ببطء بسبب قوى تجاذب داخلية

بين السلاسل الأليفاتية في جزيء الجليسيريد , ويعبر عن اللزوجة بقيم نسبية

كما يعبر عن وحدة اللزوجة بالبواز .

والبواز : عبارة عن القوى التي إذا طبقت على واحدة المساحة بين مستويين متوازيين مساحة كل منهما 1 سم² ويبعدان عن بعضهما 1 سم يحدث اختلاف في سرعة الانسياب بين المستويين مقداره 1 سم / ثانية .
والسنتيواز : يعادل 1 / 100 من البواز .
ويتم قياس للزوجة بعدة أجهزة نذكر منها : جهاز استوالد ذو الأنبوبة الشعرية وجهاز هوبل ذو الكرة الساقطة وجهاز أنكلر .
- وصف جهاز أنكلر Angler :

نرمز للزوجة سائل بهذا الجهاز عند درجة حرارة التجربة بـ ل حيث :

زمن سيلان حجم معين من السائل

= ل

زمن سيلان نفس الحجم من الماء

يتألف هذا الجهاز من وعاء أسطواني قعره على شكل مخروط له فتحة صغيرة تسمح لسيلان السائل وله غطاء يمر به ميزان حرارة ومحرك , وفي أسفل الوعاء الداخلي حوالة خاصة ذات سعة (100 - 240) سم³ لاستقبال عينة السائل , ويحيط بالجهاز حمام مائي للتسخين .
وتقاس للزوجة عادة عند درجات الحرارة (20 - 40 - 65) م° وذلك حسب نوعية السائل (الزيت أو الدهن) , وتعطي للزوجة الحركية التي تمثل للزوجة الديناميكية والكثافة .
ويعبر عنها بوحدة الستوك (1 st = 100 c. st) .

والجدول التالي يوضح للزوجة الحركية في بعض الزيوت والدهون :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

المواد الدهنية	اللزوجة CP		
	20 م°	40 م°	65 م°
زيت جنين الذرة	65-10	26-22	8-7
زيت الكتان	60-40	22-20	7-6
زيت نواة النخيل	-	22-20	7-6
زيت النخيل	-	35-30	9-8
زيت الخروع	1150-850	155-130	22-20
زيت اللفت	106-95	35-30	11-10
زيت الصويا	63-58	25-21	8-7
زيت عباد الشمس	61-55	24-20	8-7
زيت شحم البقر	-	35-30	9-8

أ - 4 - الرطوبة والمواد المتطايرة :

لا بد في عمليات التحليل الكيميائي للمواد الغذائية أن يجري تقدير الرطوبة تقديراً دقيقاً ليتسنى بذلك حساب نسب المكونات الأخرى على أساس الوزن الجاف من جهة ولنتمكن من التعرف على مدى صلاحيتها للحفظ والتخزين أو نوع الطريقة التي يمكن بها حفظها وتخزينها , هناك عدة طرق لتقدير رطوبة الدهون والزيوت نذكر منها :

1 - طريقة الفرن الهوائي :

الأجهزة والأدوات :

- فرن مع تيار هوائي دافع .

- صحن ألومنيوم لتقدير الرطوبة بقطر 5 سم وارتفاع 2 سم مع غطاء .

- مجفف (ديكساتور) يحتوي على مادة ماصة للرطوبة (سليكاجل) .
طريقة الاختبار :

1 - تحضير العينة :

تحضر العينة السائلة بالمزج الجيد , وإذا كانت صلبة فيلين قوامها قليلاً على النار ودون أن تتصهر , لأن الماء يهبط تحت سطح الدهن عند ذلك .

2 - يوزن صحن الألمنيوم فارغاً وليكن وزنه أ بعد تجفيفه بالفرن .

3 - نزن حوالي 5 غ من الزيت في الصحن السابق ويوزن الصحن مع الزيت وليكن الوزن ب .

يوضع الصحن والغطاء في الفرن في درجة حرارة 101 م ° لمدة 30 دقيقة , ثم نخرجه من الفرن ويغطى بالغطاء ويوضع في وعاء التجفيف يبرد ويوزن وليكن الوزن ج .

4 - تعاد الخطوة 3 لمدة 30 دقيقة أخرى ويعاد الوزن , ثم تعاد العملية مرة ثالثة حتى ثبات الوزن وليكن ج .
الحسابات :

الفقد بالوزن

$$100 \times \frac{\text{وزن العينة}}{\text{وزن العينة}} = \text{الرطوبة و المواد المتطايرة } \%$$

وزن العينة

ب - ج

$$100 \times \frac{\text{ب - ج}}{\text{ب - أ}} =$$

ب - أ

2 - طريقة السخان الكهربائي :

- الخطوات :

1 - يوضع بيشر حجم 50 مل في الفرن على درجة حرارة 130 م ° لمدة نصف ساعة على الأقل .

- 2 - يبرد البشر في الديكساتور إلى درجة حرارة الغرفة ثم يسجل وزنه بدقة
- 3 - توزن عينة مقدارها 20 غ من الزيت أو الدهن .
- 4 - تسخن العينة على السخان الكهربائي ويراعى أثناء التسخين تحريك البشر بشكل دائري خفيف وذلك لتجنب الفوران .
- 5 - تنتهي عملية التبخير عند ملاحظة اختفاء الفقاعات أو الرغوة أو يمكن وضع صحن زجاجي على البشر ومراقبة وجود بخار متكثف أم لا .
- 6 - عند الوصول إلى نقطة النهاية تسخن العينة حتى تقترب من نقطة التسخين مع مراعاة عدم الزيادة في مدة التسخين .
- 7 - تبرد العينة إلى درجة حرارة الغرفة داخل الديكساتور ثم يوزن البشر مرة أخرى .

الحسابات : الفرق في الوزن

$$\text{النسبة المئوية للرطوبة والمواد المتطايرة} = \frac{\text{وزن العينة}}{100} \times 100$$

3 - طريقة كارل فيشر :

- وتتلخص هذه الطريقة بإضافة كمية زائدة من محلول فيشر للمعلق (العينة في الكحول الميتيلي) , ثم تجري معايرة للكمية الزائدة بمحلول عياري من الماء في الكحول الميتيلي وتعرف نقطة انتهاء المعايرة بتحول اللون البني أولاً إلى الأحمر والبرتقالي ثم إلى اللون الأصفر البراق .
- تحضير محلول فيشر :
- يمرر غاز ثاني أكسيد الكبريت على 700 مل بيريدين نقي حتى يحصل إضافة مقدارها 380 غ , ثم يبرد المحلول على الثلج ويضاف ببطء 500 غ من اليود مع التحريك من وقت لآخر ويحضر الميثانول الجاف بأن يقطر الكحول النقي في جو من الآزوت .
- أما محلول الماء العياري فهو محلول 0.5 % من الماء في الكحول الميتيلي الجاف .

- طريقة التحليل :

1 - تضاف بالتنقيط كمية (15 - 20) مل من محلول فيشر على محلول الماء في الكحول الميثيلي العياري ويحسب العامل R .

$$\frac{\text{محلول الماء القياسي} / \text{مل}}{\text{محلول فيشر المستعمل} / \text{مل}} = R$$

2 - يعاير 25 مل من الميثانول المستعمل بإضافة كميات زائدة من محلول فيشر ثم المعايرة الرجعية بمحلول الماء القياسي حيث نحسب العامل b وهو تصحيح لمقدار الماء الموجود في 25 مل من الكحول الميثيلي المستعمل كمذيب للصبغة .

$$b = (\text{محلول فيشر} / \text{مل}) \times R - (\text{محلول الماء العياري} / \text{مل})$$

3 - ويحسب معامل الماء W بإذابة وزن معين من الماء (0.93 - 0.15) غ .

وزن الماء بالغرامات

$$W = \frac{b - (\text{محلول فيشر} / \text{مل}) \times R}{(\text{محلول الماء العياري} / \text{مل}) - (\text{محلول فيشر} / \text{مل})}$$

وتحسب الرطوبة في العينة بالمعادلة التالية :

$$\text{الرطوبة} \% = \frac{W \times [10 - (\text{الماء القياسي} / \text{مل}) - R \times (\text{محلول فيشر} / \text{مل})]}{\text{وزن العينة}}$$

ملاحظة :

محلول فيشر يتلف بسرعة لذلك يجب أن يعين مقدار R, b يومياً أما قيمة W عادة تبقى ثابتة ولا يعاد تقديرها إلا عند تحضير كمية جديدة من محلول الماء العياري .

- طريقة العمل :

- 1 - يؤخذ وزن مناسب من العينة بحيث يحتوي على 100 ملغ ماء ويضاف إليه 25 مل كحول ميثيلي جاف .
 - 2 - يوضع الخليط في حمام مائي ويسخن لدرجة الغليان .
 - 3 - يبرد الخليط ثم يضاف محلول فيشر بكمية زائدة (حوالي 2 مل زيادة) ثم يجري التعديل الرجعي بمحلول الماء القياسي وتحسب كمية الرطوبة وفق العلاقة السابقة .
- أ - 5 - تقدير درجة الانصهار :**

- طريقة العمل :

- 1 - يصهر الدهن في أقل وقت ممكن عند درجة حرارة لا تزيد على 10 درجات فوق درجة الانصهار الكلي للدهن ويمزج جيداً بطريقة التحريك ، وإذا تبين أن الدهن المنصهر غير رائق فيرشح وهو لا يزال سائلاً خلال ورق ترشيح تام الجفاف مع استعمال قمع زجاجي مسخن من الخارج . بغلاف تسخين ، يسخن الدهن الرائق ثانية للتخلص من بقايا الماء ، بحيث يجب أن تكون العينة جافة تماماً . وعند وصول درجة حرارته إلى حوالي 10 م ° فوق درجة انصهاره .
- 2 - تغمس عدد من الأنابيب الشعرية النظيفة فيه حتى يصعد فيها منه ما ارتفاعه (1 ± 0.2) سم) ثم تبرد الأنابيب الشعرية باستخدام قطعة جليد إلى أن يتجمد الدهن فيها .
- 3 - توضع الأنابيب الشعرية بشكل عمودي في بيشر وتوضع في ثلاجة عند درجة حرارة بين (4 - 10) م ° لخفض درجة حرارتها لمدة لا تقل عن 16 ساعة .

- نخرج العينات من الثلاجة ويربط ثلاث منها إلى ميزان حرارة بالمطاط بحيث تكون نهايتها السفلية مجاورة تماماً لمستودع زئبق ميزان الحرارة ، يوضع ميزان الحرارة والأنابيب الشعرية في حوالة أو في بيشر

سعة 600 مل يحتوي على ماء مقطر بارد بحيث يغمر ميزان الحرارة قليلاً في الماء ويغمر الدهن الذي في الأنابيب الشعرية ، ممكن أن نضيف للماء ثلج لنحصل على درجة حرارة أقل بحوالي 10 درجات على الأقل من درجة الانصهار المتوقعة .

4 - يوضع البيشر على سخان كهربائي .

نبدأ عملية التسخين مع التحريك المستمر للماء بحيث ترتفع درجة حرارته بمعدل 1 م ° / دقيقة وتنقص النسبة إلى نصف درجة في الدقيقة عند الاقتراب من درجة الانصهار .

5 - يستمر بالتسخين مع التحريك حتى يبدأ الدهن بالصعود داخل الأنبوب وعندها تلاحظ درجة حرارة الماء التي يبدأ عندها الدهن في الصعود في الأنابيب الثلاث .

وتسجل القراءات ويؤخذ المتوسط لها على أنه درجة انصهار الدهن .
ملاحظة :

ممكن تطبيق طريقة سريعة للفحص الروتيني ولكنها ليست دقيقة تماماً وذلك بجعل مدة التبريد ساعة واحدة أو ساعتين ويجب ذكر ذلك عند إعطاء النتيجة أو عند اتباع ذلك (كأن نقول درجة الانصهار بعد 2 ساعة من التبريد) .

أ - 6 - اختبار التعكير في الزيت : (الناتج عن وجود الستيارين)

- اختبار الغشاوة :

ويقصد بها درجة الحرارة التي يتشكل عندها في العينة غشاوة بسبب المرحلة الأولى من تشكل البلورات (عملية البلورة) .

- الأدوات :

1 - دورق حجمي سعة 115 ملم .

2 - مقياس حرارة .

- 3 - حمام مائي بارد حاوي على : (مياه باردة + ثلج + ملح) , وذلك للتحكم بدرجة الحرارة المطلوبة , حيث أن درجة حرارة الحمام المائي البارد بالنسبة لاختبار الغشاوة يجب أن لا تقل عن 2 م ° أو تزيد عن 5 م ° .
- 4 - يبشر يتم وضع المياه فيه وكذلك الثلج .

- طريقة العمل :

- 1 - يجب أن تكون العينة جافة بشكل تام قبل إجراء التجربة , حيث يتم تسخين (60 - 70) غ إلى الدرجة 130 م ° قبل العمل .
- 2 - نأخذ 45 مل من الزيت الذي تم تسخينه ويتم وضعه في الدورق الحجمي .

- 3 - يوضع الدورق في الحمام المائي البارد ويتم تشغيل خلاط ليتم التجانس الحراري عندما تصل العينة إلى درجة حرارة أعلى بـ 10 درجات من درجة الغشاوة المتوقعة يتم تشغيل الخلاط بسرعة ثابتة لتجنب التبريد السريع وبالتالي تصلب بلورات الدسم على جوانب وأسفل الدورق .
- 4 - ومن عند هذه النقطة يجب أن لا يتم نزع مقياس الحرارة من العينة خوفاً من دخول فقاعات هواء ويجب أن يكون مستوى المياه في الحمام المائي نفس مستوى الزيت في الدورق .

- 5 - يتم إخراج الدورق للفحص المنتظم ويتم النظر إلى العينة ودرجة الغشاوة هي عندما يتشكل غشاوة في العينة بحيث تصبح العينة مغبشة .

أ - 7 - قياس اللون طريقة لوفيبوند :

- وصف الجهاز :

- 1 - جهاز لوفيبوند (lovibond - 14 A) لقياس اللون مع شرائح قياسية على أن يحافظ على هذه الشرائح نظيفة وخالية من الخدش .
- 2 - خلايا من الكوارتز توضع بها العينة بعدة قياسات (1 - 5.25) إنش .

- 3 - ورق ترشيح ذو مسامات دقيقة من نوع واتمان رقم 2 .

- خطوات العمل :

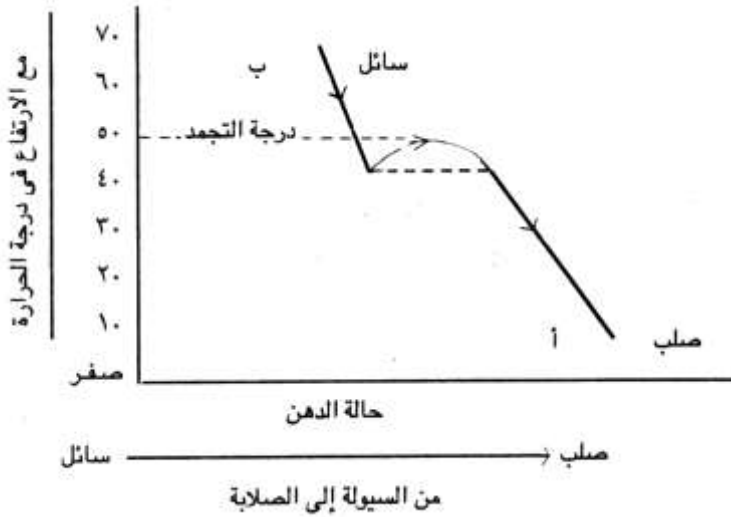
- 1 - يجب أن تسخن العينة إلى درجة حرارة أعلى بحوالي 10 درجات من حرارة انصهارها .
 - 2 - من الضروري أن تكون خلية القياس نظيفة وأن يتم القياس من خلال ضوء محيط وغير مواجه للنافذة ولا ضوء الشمس المباشر .
 - 3 - تنقل العينة المراد قياس لونها إلى الخلية المناسبة (5.25 إنش) عادة , في الزيوت ذات الألوان المقبولة .
 - 4 - توضع الخلية التي تحتوي العينة المراد قياس لونها في المكان المخصص لها داخل الحجرة في الجهاز .
 - 5 - مباشرة يجري تحديد اللون بتغير موضع المرشحات المرقمة (مقاييس الألوان) الموجودة في الجهاز , بحيث تكون نسبة اللونين الأحمر إلى الأصفر 10 : 1 .
 - 6 - يجري تصحيح بسيط بالمرشحات ذات الأرقام الصغيرة للحصول على التطابق اللوني الأدق .
 - 7 - إذا لم نتمكن من الحصول على التطابق التام نقوم بإضافة أقل نسبة ممكنة من اللون الأزرق أو اللون الأبيض (المقارن أو المحايد) على أن لا تزيد عن 9 أزرق , 3 محايد ويجب ذكرها عند تحديد لون الدهن المدروس
 - 8 - بعد إتمام القياس نأخذ كل القراءات وتكون مجتمعة تمثل درجة لون الدهن المدروس .
 - 9 - يقوم بالقياس فنيين مدربين باستعمال نفس الأدوات وبنفس الظروف وتسجل النتائج بالطريقة التالية : **أحمر/ أصفر/ أزرق / مقارن .**
 - 10 - يجري القياس عدة مرات .
- ملاحظة :** يجب أن لا يزيد الفرق بين القياسيين عن القيم التالية :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

الفرق المقبول	القراءة / أحمر
0.2	حتى 0.9
0.4	1 - 2.9
0.5	3 - 4
1	4.1 - 12

أ - 8 - تقدير درجة تجمد المواد الدسمة (التتر) :

تعريفها : « هي أعلى درجة حرارة تبدأ عندها المادة الدسمة المنصهرة في التجمد عند تبريدها تدريجيا » . ولشرح معنى درجة الصلابة - انظر الرسم البياني التالي :



من الرسم نجد :

- 1- عند تبريد الشحم السائل في مثالنا السابق (والتي تمثله النقطة ب بالشكل) تنخفض درجة حرارته إلى 40 م° مع بقاءه في الحالة السائلة .
- 2- مع استمرار خفض درجة الحرارة يبدأ الشحم في التحول من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة .

وعندما تبدأ بلوّرات الشحم بالتكوّن بتطلق منها طاقة حرارية تسمى بطاقة التكوين أو الطاقة الكامنة للتجمد ، فترتفع درجة حرارة الشحم مرة أخرى بحوالي (2 أو 3) م° لتصل إلى (42 أو 43) م° .

وتسمى هذه الدرجة العالية من الحرارة عندئذ بدرجة التجمد أو التتر .

3 - مع استمرار التبريد تبدأ درجة حرارة الشحم في الانخفاض مرة أخرى مع تحوّل الشحم من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة .

وكما ارتفعت وازدادت درجة التجمد للمادة الدسمة كلما :

1 - ازدادت صلابتها .

2 - ازدادت نسبة الأحماض المشبعة وقلت نسبة الأحماض الغير مشبعة

فيها .

ب - التحاليل الكيميائية :

ب -1- تقدير الشوائب غير الذوّابة في المحلات العضوية :

تقدر الشوائب غير الذوّابة في كل من الكيروسين والإيتر البترولي

والهكسان ، وهي تشمل المواد الغريبة الصلبة كبقايا البذور الزيتية والأوساخ

وأية مواد أخرى

- الأجهزة والأدوات :

1 - أسديستوس بعد غسله بحمض كلور الماء .

2- فرن يسخن حتى الدرجة 105 م° .

3 - بوتقة جوش خزفية .

4 - ورق تفريغ زجاجي مع سداة من المطاط تلائم بوتقة جوش

المستعملة .

5 - مضخة تفريغ مربوطة إلى ورق التفريغ .

6 - وعاء تجفيف .

- الكواشف :

- 1 - كيروسين نقي , ويفضل ترشيحه في بوتقة جوش قبل استعماله .
- 2 - إيتير بترولي درجة غليانه بين (40 - 60) م ° .
- 3 - كحول إيتيلي 95 % .

- طريقة الاختبار :

- 1 - نحضر طبقة من الأسبيستوس سمكها حوالي 2 مم في قاع بوتقة جوش وتغسل الطبقة بالماء أولاً ثم بقليل من الإيتانول ثم بالإيتير وتجفف في الدرجة 101 م ° وتبرد في وعاء التجفيف إلى درجة حرارة الغرفة , ثم توزن ويعاد تجفيفها وتبريدها ووزنها حتى ثبات الوزن وليكن 1 و .
 - 2 - تؤخذ عينة من الزيت المتبقي بعد تقدير نسبة الرطوبة والمواد المتطايرة كما سبق وتوزن بدقة وليكن الوزن و .
 - 3 - يضاف إلى العينة 50 مل من الكيروسين , ويسخن المحلول على حمام مائي , ثم يرشح من خلال بوتقة جوش مع استعمال التفريغ .
ثم يغسل الوعاء خمس مرات يستخدم في كل مرة 10 مل من الكيروسين الساخن مع ترشيح الكيروسين من خلال البوتقة قبل إضافة الكمية الأخرى , ثم تغسل البوتقة بإيتير البترول لإزالة الكيروسين تماماً .
 - 4 - تجفف البوتقة ومحتوياتها في الدرجة 101 م ° ثم تبرد في وعاء التجفيف وتوزن ويعاد التجفيف والتبريد والوزن حتى ثبات الوزن وليكن 2 و .
- الحسابات :

وزن الشوائب على طبقة الاسبيستوس

$$\text{الشوائب غير الذوابة \%} = \frac{\text{وزن العينة}}{100} \times 100$$

وزن العينة

$$2 و - 1 و$$

$$= \frac{\text{وزن العينة}}{100} \times 100$$

و

ب - 2 - الكشف عن التزنخ الابتدائي (اختبار كرايس) :

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

- الأجهزة والأدوات :

- أنابيب اختبار سعة 150×25 مم , تغسل قبل استعمالها بمنظف , وتنشطف بالماء الساخن , وتترك ساعات في حمض الكروميك ثم يعاد غسلها وشطفها بالماء جيداً , وتجفف بالفرن قبل استعمالها .

- الكواشف :

1 - حمض كلور الماء كثافته 1.18 .

2 - محلول 0.1 % فلوروكلوسينيول بالإيتر .

- طريقة الاختبار :

يوضع 10 مل من عينة الزيت أو الدهن المنصهر في أنبوبة اختبار ويضاف إليها 10 مل من حمض كلور الماء ويرج المزيج بشدة لمدة 30 ثانية , ثم يضاف 10 مل من 0.1 % محلول فلوروكلوسينيول في الإيتر .

- النتيجة :

ظهور لون أحمر وردي في طبقة الحمض دل ذلك على وجود تزنخ أولي علماً بأن الزيوت النقية لا تعطي هذا اللون بعد عملية التفتيح مباشرة , إلا أن عمليات التخزين (وخاصة في ظروف سيئة) تسبب ظهور هذا اللون .

ب - 3 - تقدير رقم البيروكسيد : P.V

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

ويعبر عن رقم (قرينة) البيروكسيد بعدد ملي مكافيء بيروكسيد لكل 1 كغ من المادة الدهنية , ويعتبر هذا الرقم دليلاً على مقدار الأكسدة التي تعرض لها الزيت أو الدهن المأخوذ منه العينة .

ويطبق هذا الاختبار على جميع أنواع الزيوت النظامية متضمنة السمن والمرجرين وأي تغيير في شروط التجربة يؤدي إلى تغيير في النتائج .

- الأدوات والأجهزة :

1 - ماصة سعة 1 مل لمحلول يود البوتاسيوم .

2 - أرلينماير سعة 250 مل ذات غطاء .

3 - سحاحة سعة (50 - 100) مل .

4 - مؤقت زمني .

- الكواشف :

1- المحلول المذيب :

مزيج حمض الخل الثلجي والكلوروفورم بنسبة (3 : 2) حجماً بالترتيب .

ملاحظة :

إن الكلوروفورم مركب سام جداً ومخدر لذا يجب الابتعاد عن استنشاقه وتجنب تماسه مع الجلد , وهو مركب غير قابل للاشتعال ولكنه يحترق إذا تعرض للهب أو حرارة عالية .

2- محلول يود البوتاسيوم المشبع :

ويحضر عند الاستخدام مباشرة وذلك بإذابة كمية زائدة من يود

البوتاسيوم الصلب في ماء مقطر مغلي حديثاً حوالي 10 غ في 6 مل من

الماء ويجب أن يبقى المحلول مشبعاً أثناء الاستخدام ويحفظ في مكان مظلم

عند عدم استخدامه .

ويمكن اختباره بإضافة قطرتين من محلول النشاء إلى 0.5 مل من اليوديد

في 30 مل من المحلول المذيب إذا تشكل لون أزرق فهذا يتطلب إضافة أكثر

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

من قطرة من هيبوسولفيت الصوديوم N 0.1 وبالتالي استبعاده وتحضير محلول جديد .

3- محلول هيبوسولفيت الصوديوم N 0.1 معايير بشكل دقيق :

ملاحظة :

ويجب التأكد من عيارية الهيبوسولفيت بمعايرته بثاني كرومات البوتاسيوم . ويحضر محلول هيبوسولفيت الصوديوم N 0.1 بإذابة 24.9 غ منه بالماء المقطر وإكمال الحجم إلى 1 لتر .

يجب طحن وتجفيف ثاني كرومات البوتاسيوم للحصول على نعومة فائقة عند درجة حرارة 105 م ° وتبريده في نازع الرطوبة , ثم نزن منه (0.16 - 0.22) غ في دورق حجمي معايرة نحلها في 25 مل من ماء مقطر ثم نضيف 5 مل من حمض كلور الماء المركز و 20 مل من محلول يود البوتاسيوم ونحركها بشكل دائري ونترك المحلول 5 دقائق ثم نضيف 100 مل ماء مقطر ثم نعاير بمحلول هيبوسولفيت الصوديوم حتى يكاد يختفي اللون الأصفر ثم نضيف (1 - 2) مل من محلول النشاء ونستمر بالمعايرة ببطء حتى اختفاء اللون الأزرق .

$$20.394 \times \text{كتلة كرومات البوتاسيوم} / \text{غ}$$

$$\text{نظامية الثيو سلفات} = \frac{\text{حجم الثيو سلفات} / \text{مل}}{\text{حجم الثيو سلفات} / \text{مل}}$$

ومنه يمكن تحضير المحلول ذو التركيز N 0.01 بأخذ 100 مل من ثيوسلفات الصوديوم N 0.1 ويكمل حجمها إلى لتر بالماء المقطر في دورق عياري سعة 1 لتر .

4 - محلول النشاء :

ويحضر بصنع معجونة (مطبوخ) من 1 غ من النشاء مع كمية قليلة من الماء البارد مع التحريك حتى الوصول إلى 100 مل من الماء المغلي ثم

نغلي لعدة ثواني ثم نبرد مباشرة يمكن إضافة حمض الساليس ليك (حمض الصفصاف) لحماية المشعر .

ويمكن حفظ المشعر لمدة (2 - 3) أسبوع عند الدرجة (4 - 10) م°
وإذا لم يعطي اللون الأزرق إثناء المعايرة نتلفه .
- اختبار مشعر النشاء :

نأخذ 5 مل من محلول النشاء في 100 مل من الماء المقطر ثم نضيف 0.05 مل من محلول الكلور 50 ppm , (والذي يحضر بتمديد 1 مل من فوق كلور الصوديوم التجاري 5 % حتى 1 لتر) .
ثم نعاير بثيو سلفات الصوديوم 0.1 N ويجب أن يبدأ اللون الأزرق القاتم الفاتح بالتغير بإضافة 0.05 مل من ثيوسلفات الصوديوم 0.1 N .
- طريقة العمل :

- 1 - يوضع (0.05 ± 5) غ من المادة الدسمة في أرلينة ذات غطاء ويضاف إليها 30 مل من المذيب (حمض الخل الثلجي + كلوروفورم)
3 : 2 حجماً , نحرك حتى انحلال العينة .
- 2 - نضيف 0.5 مل من محلول يود البوتاسيوم المشبع وتخض جيداً لمدة دقيقة كاملة في الظلام ثم تترك في الظلام لمدة 5 دقائق .
ثم نضيف مباشرة 30 مل ماء مقطر عند كشف العينة .
- 3 - أخيراً نعاير بإضافة هيبوسولفيت الصوديوم (0.1 N إذا كان البيروكسيد المتوقع للزيت عالياً , وب 0.01 N إذا كان البيروكسيد المتوقع للزيت منخفضاً) وذلك ببطء شديد مع التحريك الشديد حتى يختفي اللون الأصفر لليود وبعدها نضيف 2 مل مم محلول النشاء ونستمر بالمعايرة مع التحريك حتى اختفاء اللون الأزرق .
ونجري تجربة الشاهد بشكل يومي ومعايرة الشاهد يجب أن لا تزيد عن 0.1 مل من الهيبوسولفيت 0.1 N .

- الحسابات :

$$\frac{(ح - ح') \times ن \times 1000}{\text{قرينة البيروكسيد}} =$$

و

حيث أن :

- ح : حجم هيبوسولفيت الصوديوم اللازم لمعايرة العينة (مل) .
- ح' : حجم هيبوسولفيت الصوديوم اللازم لمعايرة الشاهد (مل) .
- ن : تركيز الهيبوسولفيت .
- و : وزن العينة المأخوذة من الزيت (غ) .

ب - 4 - تقدير رقم (قرينة) الحموضة :

لقد ذكرنا سابقاً بأن المواد الدسمة تحتوي على كميات متفاوتة من الأحماض الدسمة الحرة التي تزيد نسبتها أحياناً أثناء المعالجة أو التخزين . ومن الطبيعي أن تتأثر المواد الدسمة بنسبة الأحماض الحرة الموجودة بها ويمكن أن يعبر عن كما ذكرنا سابقاً بـحموضة الزيت أو الدهن بإحدى الوحدات التالية :

1- درجة الحموضة : وهي عدد المليلترات من محلول عشر نظامي من (KOH) اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة في 10 غ من المادة الدسمة .

2- الرقم الحمضي : وهو عدد الميليغرامات من البوتاس الكاوي اللازمة لتعديل الأحماض الحرة الموجودة في غرام واحد من المادة الدسمة .

3- النسبة المئوية للأحماض الدهنية الطليقة : محسوبة على أساس حمض الأوليك (حمض الزيت) .

- الكواشف المستخدمة في تجربة إيجاد قرينة الحموضة :

- 1 - محلول عشر نظامي من البوتاس الكاوي .
- 2 - محلول مشعر فينول فتالئين 1 % كحولي في كحول 95 % .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- 3 - كحول إيثيلي أو ميتيلي نقي بتركيزه 95.5 % يجب أن يعطي نقطة تحول واضحة ومميزة وحادة باستعمال مشعر فينول فتالئين ويجب أن يكون معادلاً بالقلوي إلى لون زهري فاتح مستقر وذلك قبل عملية المعايرة مباشرة
- 1 - نأخذ 10 غ من الزيت المراد إيجاد قرينة حموضته أو 11 سم³ منه
- 2 - يضاف الحجم المناسب من الكحول وتغلى العينة على حمام مائي لمدة خمس دقائق ثم يضاف حوالي 2 مل من الفينول فتالئين .
- 3 - نعاير بواسطة القلوي (N 0.1) مع التحريك بشدة أثناء المعايرة وتستمر المعايرة حتى ظهور أول لون زهري فاتح ثابت ويجب أن يبقى ثابتاً مدة 30 ثانية .

$$\frac{ح \times ع \times 28.2}{\text{الحموضة الحرة } \%} =$$

و

فالحموضة الحرة الموجودة في الزيت = $0.282 \times ح$

وبالتالي فإن :

$$ح \times ع$$

$$100 \times \frac{\text{قرينة الحموضة}}{\text{ح} \times \text{ع}} =$$

و

حيث :

ح = حجم هيدروكسيد الصوديوم .

ع = عيارية هيدروكسيد الصوديوم .

و = وزن العينة .

$$\text{رقم الحموضة} = (\text{ملغ هيدروكسيد البوتاسيوم لكل 1 غ زيت}) = \frac{U \times I \times 56.1}{a}$$

ب - 5 - تقدير رقم (قرينة) التصبن :

يمكن تصبين المواد الدسمة بواسطة محلول قلوي ومن معرفة كمية القلوي اللازم للتصبن يمكن معرفة قرينة التصبن وبالتالي الوزن الجزيئي الوسطي للمادة الدسمة إذ أن رقم التصبن يتناسب عكساً مع الوزن الجزيئي للأحماض الدسمة الموجودة .

ويعرف رقم التصبن :

بأنه عدد الميليغرامات من البوتاس الكاوي (هيدروكسيد البوتاسيوم) اللازمة لتصبين غرام واحد من المادة الدسمة أي مجموع الأحماض الدهنية الحرة فيها وتلك المتحدة مع الغليسروول .
إذاً رقم التصبن للمادة الدهنية المنتقاة يعتبر دليلاً على الوزن الجزيئي المكافئ للمادة الدهنية .

وإذا تم تقدير رقم التصبن ثم رقم الحموضة فالفرق بينهما هو

(قرينة التصبن - قرينة الحموضة) = قرينة الإستر .

وقرينة الإستر أو رقم الإستر يدل على مقدار الغليسيريديتات الموجودة .

الجدول التالي يبين رقم التصبن لبعض الدهون والزيوت الشائعة :

رقم التصبن	الزيت أو الدهن	رقم التصبن	الزيت
173	زيت الخردل	193	دهن الغنم
190	زيت الزيتون	194	زيت الجوز
191	زيت الذرة	195	دهن البقر
191	زيت السمسم	197	دهن الخنزير
191	زيت اللوز	200	زيت النخيل
192	زيت فول الصويا	227	زبدة
193	زيت بذرة القطن	253	زيت جوز الهند
193	زيت فستق العبيد		

- الأجهزة والأدوات :

1 - مكثف عكوس .

2 - دوارق زجاجية مخروطية سعة 250 مل تناسب المكثف .

- الكواشف الضرورية :

1 - محلول (N 0.5) من حمض كلور الماء أو حمض الكبريت .

2 - محلول كحولي 1 % من فينول فتالئين (كاشف) .

3 - محلول كحولي من هيدروكسيد البوتاسيوم (N 0.5 = KOH)

(ويحضر بإذابة 28.5 غ من البوتاس الكاوي في أقل كمية ممكنة من الماء

ثم تكملة الحجم إلى لتر بإضافة الكحول الإيثيلي ذو التركيز 95.5 % ويمزج

جيداً إلى أن تختفي المادة الصلبة من المحلول ويترك لليوم التالي ثم يتم

ترشيحه) . ويحفظ الراشح الرائق في وعاء زجاجي ذي غطاء زجاجي

محكم . ويكون المحلول في هذه الحالة عديم اللون لمدة طويلة .

- طريقة العمل :

يؤخذ حوالي 5 غ من الزيت موزونة بدقة وتوضع في دورق زجاجي

سعة 200 سم³ مزود بمكثف إرجاع ويضاف لها 45 سم³ محلول البوتاس

الكاوي الكحولي وتوضع على حمام مائي وتسخن ببطء مع التحريك الدائري

للدورق من وقت لآخر ولمدة ساعة تقريباً ويمكن التأكد من تمام التصبن

بإضافة قليل من الماء ثم يحرك الخليط فإن ظهرت أية عكارة دل ذلك على

عدم تمام عملية التصبن . ثم تبرد المحلول ونضيف 3 نقاط من محلول

الفينول فتالئين إلى المحلول ونعاير بحمض كلور الماء (N 0.5) ،

ولمعرفة كمية القلوي الزائد نجري تجربة الشاهد بنفس الطريقة السابقة

وبنفس الشروط إلا أنه بدون وجود المادة الدسمة .

$$\text{ح} - \text{ح} \times 28.05$$

$$\text{رقم التصبن} = \frac{\text{ح} - \text{ح} \times 28.05}{\text{و}}$$

و

- ح : الحجم بالسـم³ لمحلول الحمض المستهلك في تجربة المادة الدسمة .
ح : الحجم بالسـم³ لمحلول الحمض المستهلك في تجربة الشاهد .
و : وزن المادة الدسمة بالغرام .

- ملاحظات :

- 1- يجب أن يكون الكحول المستعمل في تحضير محلول البوتاس الكاوي الكحولي نقياً خالياً من الألهيد لأن وجود الألهيد في الكحول وفي وجود البوتاس الكاوي مع التسخين يتجمع مكوناً مركبات صمغية صفراء اللون يسود لونها بالتدريج مما يؤثر على لون المحلول و بذلك يصعب تحديد نقطة انتهاء التفاعل .
- 2- في حالة وجود زيت قاتم اللون ولا يمكن اختزال لونه يخفف (يمدد) بإضافة حوالي 50 سم³ من الكحول .
- 3- تجرى عملية التصبين بعيداً عن الهواء بقدر الإمكان حيث أن المحلول الكحولي للقلوي يمتص ثاني أكسيد الفحم من الهواء بسهولة .
- 4- لا يتم التصبين بانتظام إلا بوجود مقدار زائد من البوتاس .

ب - 6 - تقدير قرينة اليود :

- تعرف قرينة اليود بأنها عدد الغرامات من اليود التي يتم تثبيتها على 100 غرام من المادة الدسمة . وهي تدل على عدد الروابط المضاعفة وبالتالي على درجة عدم إشباع المادة الدسمة .
- وتقسم الزيوت تبعاً لعددها اليودي إلى زيوت جفوفة وزيوت نصف جفوفة وزيوت غير جفوفة .
- والجدول التالي يبين الرقم اليودي لبعض الزيوت والدهون الغذائية :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

رقم اليود	الزيت أو الدهن	رقم اليود	الزيت أو الدهن
93	زيت الفول السوداني	128	زيت فول الصويا
85	زيت الزيتون	127	زيت عباد الشمس
75	شحم الخنزير	120	زيت الذرة
55	زيت النخيل	110	زيت بذر القطن
35	زيت الكاكاو	108	زيت السمسم
32	الزبدة	104	زيت الخردل
9	زيت جوز الهند	97	زيت اللوز

أ- طريقة هوبل لتقدير الرقم اليودي :

وهي الطريقة الأكثر انتشاراً عادة وهي مبنية على استعمال محلول كحولي لليود في وجود كلور الزئبق .

1- محلول هوبل (محلول اليود) يحضر من محلولين هما :

أ - حل 30 غ من $HgCl_2 + 500$ سم³ كحول إيتيلي 90 % .

ب - حل 25 غ من $I_2 + 500$ سم³ كحول إيتيلي 90 % .

يمزج المحلولان قبل 48 ساعة من الاستخدام .

2 - تحضير محلول يود البوتاسيوم :

يحضر بحل 15 غ من KI في الماء المقطر ويكمل الحجم بالماء المقطر

حتى 100 سم³ .

3 - تحضير محلول هيبوسولفيت الصوديوم (0.1 N) :

يحضر بحل 24.9 غ من $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ في الماء المقطر ويكمل

الحجم بالماء المقطر حتى لتر واحد .

- طريقة العمل :

- تؤخذ وزنة دقيقة من المادة الدسمة ما بين (0.3 - 0.4) غ , وتوضع

في ورق مخروطي جاف ونظيف سعته 500 سم³ .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- يضاف إليها 15 سم³ كلوروفورم وتحرك حتى الذوبان .
- ثم يضاف إليها 25 سم³ من محلول هوبل المحضر قبل 48 ساعة .
- يحرك المزيج بشدة ويسد بسدادة محكمة ويتترك في درجة حرارة (18 - 20) م° لمدة 24 ساعة في مكان مظلم .
- يضاف بعد ذلك 15 سم³ من محلول يود البوتاسيوم ويحرك بشكل جيد
- ثم يضاف 100 سم³ من الماء المقطر المغلي حديثاً والمبرد ويعاير
- المزيج بمحلول هيبوسولفيت الصوديوم (0.10) نظامي حتى الحصول على اللون الأصفر .
- يضاف بعد ذلك أربع نقاط من كاشف م طبوخ النشاء ثم تكمل المعايرة حتى نقطة تحول اللون الأزرق الناتج إلى لون الماء الشفاف .
- تجرى تجربة الشاهد بنفس الشروط السابقة وبدون استخدام مادة دسمة.

$$ح 1 - ح 2$$

$$قربنة اليود = \frac{1.270 \times}{\text{و}}$$

و

حيث :

- ح 1 : حجم هيبوسولفيت الصوديوم المستهلكة لمعايرة الشاهد .
- ح 2 : حجم هيبوسولفيت الصوديوم المستهلكة لمعايرة العينة .
- و : وزن المادة الدسمة .

ب- طريقة فيجس لتقدير الرقم اليودي :

وجد فيجس أن استعمال ثلاثي كلور اليود المذاب في حمض الخل أسرع في فعله من محلول هوبل وتعيين قربنة اليود في هذه الطريقة لا يتطلب أكثر من ساعتين .

- المحاليل اللازمة لهذه الطريقة :

- 1 - رابع كلور الكربون النقي .
- 2 - محلول يود البوتاسيوم (0.1 N) .

- 3 - محلول هيبوسولفيت الصوديوم (0.1 N) .
 - 4 - حمض الخل الثلجي النقي 99.5 % .
 - 5 - محلول خلي من ثلاثي كلور اليود (محلول فيجس) .
 - 6 - 1 % من النشاء القابل للذوبان في الماء .
- تحضير محلول فيجس : يُحضّر المحلول بإحدى الطرق الثلاث الآتية :
- أولاً :

- 1 - يحل 13 غ من اليود في لتر من حمض الخل الثلجي (مع التسخين البسيط إذا لزم الأمر لتسهيل ذوبان اليود) ثم يبرد المحلول الناتج ثانية .
 - 2 - نأخذ 10 مل من محلول اليود في زجاجة سعة 300 مل نضيف إليها 50 مل من الماء ونعادل اليود بمحلول التيوكبريتات العياري مستخدمين النشاء ككاشف .
 - 3 - ننقل 30 مل من محلول اليود إلى زجاجة ثم يمرر تيار من غاز الكلور الجاف في محلول اليود السابق حتى يقف تغير لون المحلول .
 - 4 - نأخذ 10 مل من المحلول بعد تمرير غاز الكلور فيه إلى زجاجة سعة 300 مل ونضيف إليها 10 مل من محلول KI (المحضر بإذابة 150 غ KI في لتر ماء) و 50 مل من الماء ، ونعاير كما سبق بمحلول الثيوسلفات العياري .
- ويجب إضافة كمية من غاز الكلور كافية لمضاعفة كمية الثيوسلفات التي لزمتم لمعايرة المحلول الأصلي ولا ضرر إن زادت كمية الكلور عن ذلك زيادة طفيفة .
- 5 - نستمر بمعايرة كميات قدرها 10 مل من المحلول بعد كل عملية إضافة لغاز الكلور حتى نحصل على النتيجة المطلوبة .
 - 6 - بعد ذلك يضاف إلى هذا المحلول كمية الـ 30 مل المحضرة في الفقرة رقم 3 ويجري الخلط .

وبالنسبة لزيادة طفيفة من اليود غير ضارة ولكن يجب أن لا يحتوي محلول ويجس أي زيادة من الكلور (أي لا يوجد به أي كلور حر) .
7 - يحفظ المحلول في الظلام وفي زجاجات عاتمة ذات أغشية زجاجية ويسجل عليها تاريخ التحضير .

8 - مدة صلاحية هذا المحلول 30 يوم لشدة حساسيته وخاصة للضوء .

- طريقة العمل :

1 - نزن بدقة (0.5 - 0.8) غ من العينة المرشحة مسبقاً والمسخنة إلى درجة أعلى بعشر درجات من درجة انصهارها في أرلينة ذات غطاء محكم سعة 500 مل .

2 - نضيف 15 سم³ من الكلوروفورم (أو رابع كلور الكربون) إلى العينة وترج جيداً حتى تذوب العينة .

3 - نضيف 25 سم³ بالضبط من محلول فيجس إلى العينة وتترك الأريلينة في مكان مظلم لمدة (0.5 - 2) ساعة حسب نوع الزيت إذا كان جفواً أو غير جفوف .

4 - بعد ذلك يعالج المزيج بـ 20 سم³ من محلول يود البوتاسيوم العشر نظامي ويضاف له 100 سم³ ماء ونخلط جيداً .

5 - يعاير اليود الحر بمحلول هيبوسولفيت الصوديوم بوجود مطبوخ النشاء حيث تتم إضافة المحلول تدريجياً مع التحريك الثابت القوي وتستمر الإضافة حتى يشارف اللون الأصفر على الاختفاء , بعدها يضاف (1 - 2) مل من مطبوخ النشاء ثم تستكمل المعايرة حتى اختفاء اللون الأزرق تماماً .

6 - تجرى تجربتين على الزيت وتجربة على الشاهد مع مراعاة أن تكون درجة الحرارة نفسها في كل التجارب وأن تترك نفس المدة في المكان المظلم

7 - تحسب قرينة اليود من المعادلة التالية :

$$12.69 \times \text{ع} \times (\text{ح} - \text{ح})$$

$$\text{قرينة اليود} = \frac{\text{ح} - \text{ح}}{\text{ع}}$$

و

- حيث : ح : حجم محلول الهيوسولفيت المستخدم لمعايرة الشاهد .
ح : حجم محلول الهيوسولفيت المستخدم لمعايرة العينة .
ع : تركيز محلول الهيوسولفيت .
و : وزن العينة

ثانياً :

- 1 - يذاب 9 غ من ثلاثي كلور اليود في لتر واحد من مزيج من 700 مل من حمض الخل الثلجي و300 مل من رابع كلور الكربون .
- 2 - يضاف 10 غ من اليود ويحرك المحلول حتى تصبح كمية اليود المذابة كافية لرفع درجة تركيز الهالوجين الذي سبق تقديره إلى أكثر قليلاً من مرة ونصف من الرقم السابق وذلك لضمان عدم وجود أي أثر من ثالث كلور اليود الذي يتسبب بعدم ثبات المحلول و حدوث تفاعلات ثانوية .
- 3 - يرشح المحلول و يؤخذ السائل الرائق ويخفف بـ حمض الخل الثلجي أو بمزيج من حمض الخل الثلجي ورابع كلور الكربون حتى تصبح 5 مل من المحلول معادلة تماماً لـ 10 مل من محلول هيوسولفيت الصوديوم .
- 4 - تتم معايرة محلول فيجس والمحلول المحضر السابق كما يلي :
(يؤخذ 5 مل من المحلول في قارورة بواسطة ماصة ويضاف إليها 5 مل من محلول يود البوتاسيوم و 30 مل من الماء المقطر ثم تجري المعايرة بمحلول هيوسولفيت الصوديوم وباستخدام النشا كدليل) .
هذا المحلول إذا حضر بعناية وحفظ في الظلام في زجاجة محكمة الإغلاق فإنه يحفظ ويصلح لسنوات . ويجب أن يكون حمض الخل ورابع كلور الكربون المستخدمان خاليين تماماً من المواد القابلة للتأكسد .

ثالثاً :

- 1 - يذاب 8 غ من ثلاثي كلور اليود في 450 مل حمض الخل الثلجي .
- 2 - يذاب 9 غ من اليود في 450 مل من حمض الخل الثلجي (مع التسخين البسيط إذا لزم حتى يذوب كامل اليود) .
- 3 - يضاف محلول اليود إلى المحلول الأول تدريجياً ، إلى أن يتحول اللون إلى أحمر بني .
- 4 - ثم يضاف 50 مل أخرى من محلول اليود ويخفف المزيج بحمض الخل الثلجي حتى تصبح 10 مل من المزيج معادلة تقريباً لـ 20 مل من محلول هيبوسولفيت الصوديوم .
- ويقدر الهالوجين بالمعايرة في وجود الماء ومزيد من يود البوتاسيوم .
- 5 - يسخن المحلول إلى الدرجة 100 °م لمدة 20 دقيقة ، ثم يترك ليبرد مع ملاحظة منع تعرض المحلول لبخار الماء .
- ج - طريقة هانس لتقدير قرينة اليود :
اقترح هانس استعمال بروم اليود بدلاً من كلور اليود حيث أنه أسهل في التحضير وأكثر ثباتاً من محلول فيجس .
- تحضير محلول هانس :
 - 1 - يذاب 13.2 غ يود في 1000 مل حمض الخل الثلجي 99.5 % ، ثم يضاف كمية كافية من البروم لتضاعف كمية الهالوجين الموجود .
 - ملاحظة :** يذاب اليود بواسطة الحرارة ولكن يجب أن يكون المحلول بارداً عند الإضافة .
 - 2 - محلول عشر نظامي من هيبوسولفيت الصوديوم .
 - 3 - دليل النشا : يحضر بغلي 1 غ في 100 مل من الماء المقطر لمدة 10 دقائق ويبرد .
 - 4 - محلول KI : ويحضر بإذابة 150 غ من KI في لتر ماء .
 - 5 - محلول عشر نظامي من بيكربونات البوتاسيوم .

- طريقة العمل :

- 1 - يوزن 0.1 غ من الزيت في أرلينة ذات غطاء زجاجي مصنفر ثم يضاف لها 10 مل كلوروفورم .
- 2 - ثم يضاف 25 مل من محلول هانس ويترك المزيج لمدة 30 دقيقة مع التحريك من وقت لآخر .
- 3 - ثم تتم معايرة الزائد من اليود كما يلي : يضاف 10 مل من محلول يود البوتاسيوم ويحرك بشدة ثم يضاف 100 مل ماء مقطر ويعاير اليود الزائد بمحلول الهيبوسولفيت الذي يضاف تدريجياً مع التحريك المستمر حتى يختفي اللون الأصفر .

ب - 7 - قرينة الاستيل :

تعطي هذه القرينة فكرة عن مقدار احتواء المواد الدسمة على وظائف غولية , إذ أن الغليسيريدات التي تملك وظائف غولية تتأستل ببلا ماء حمض الخل وتعطي حمض الخل . ويعرف رقم الاستيل بأنه :

عدد مقدار الميليغرامات من البوتاس الكاوي اللازم لتعادل حمض الخل الناتج عن تحليل غرام واحد من الدهن المؤسئل وفق المعادلة الكيميائية :



- الكواشف :

- 1 - بلا ماء حمض الخل .
- 2 - حمض كلور الماء (N 0.1) .
- 3 - هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي (N 0.1) .
- 4 - هيدروكسيد الصوديوم (N 0.1) .
- 5 - حمض الكبريت (N 0.1) .

- طريقة العمل :

- الطريقة الأولى :

1 - يجري قياس عيار البوتاس الكاوي الكحولي باستعمال حمض كلور الماء 0.1 نظامي بأخذ (5 - 10) مل منها وتمدد بحجم مساو لها من الماء ثم تعابير باستعمال الفينول فتالئين كمشعر .

2 - يوضع 10 غرامات من الدسم مع 20 سم³ من بلا ماء حمض الخل في حوجة ذات قعر كروي وطويلة العنق , توصل بمكثف إرجاع وتثبت الحوجة فوق لوحة من الاسبستوس مجهزة بفتحة قطرها 4 سم . ثم تسخن بواسطة لهب لطيف مباشر وتغلي لمدة ساعتين .

3 - يضاف إلى المحلول 500 سم³ من الماء الغالي ونسخن لمدة نصف ساعة .

4 - يترك المزيج مدة من الزمن ليبرد فيلاحظ حصول طبقتين منضدتين فتسحب الطبقة المائية ثم يغسل الزيت المتبقي 3 مرات بالماء لإزالة أي أثر لحمض الخل (يمكن التأكد من إزالة الحمض بواسطة ورقة عباد الشمس) . ثم يجمع الدسم على ورقة ترشيح ويجفف عند الدرجة 100 م° .

5 - يؤخذ حوالي 1 غ من الدهن المؤسئل في دورق جاف ويضاف إليه 50 سم³ من محلول البوتاس الكاوي (N 0.1) ويسخن المخلوط على حمام مائي لمدة نصف ساعة أو حتى يتم التصبن ويتضح ذلك بعدم وجود أي دهن أو زيت غير ذائب .

6 - ينقل المحلول إلى طبق تجفيف ويبخر منه الكحول ويؤخذ المتبقي في (10 - 15) سم³ ماء ويضاف لها قطرات من فينول فتالئين وتتم معايرته , وهناك طريقتان للمعايرة .

7 - تتم المعايرة بحمض كلور الماء (N 0.1) لمعرفة كمية البوتاس الكاوي الذي أضيف لغرض التصبن ويسخن المخلوط إلى الدرجة (70 - 80) م° ثم تسحب الطبقة المائية التي تمرر في ورقة ترشيح مبللة .

8 - المتبقي يغسل ثلاث مرات بالماء الساخن ويضاف الماء إلى الطبقة المائية السابق فصلها .

9 - تعابير الطبقة المائية وما أضيف إليها من ماء الغسيل بالصود الكاوي (N 0.1) ويجب أن تكون كمية الصود الكاوي المستعملة مساوية لحمض الخل المتبقي نتيجة التحلل المائي (التصبن) .

$$\text{وتكون النتيجة : } \text{س} = \frac{60}{56} \times \text{ط} = 1.07$$

$$\text{أي : } \text{س} = 1.071 \times \text{ط}$$

حيث أن : 56 غ KOH تعدل 60 غ من حمض الخل .

ط : كمية البوتاس الكاوي المستهلكة من أجل 1 غ دسم مؤستل .

- الطريقة ثانية :

يضاف حمض الكبريت (N 0.1) بكمية أدنى من الكمية اللازمة لإشباع البوتاس الكاوي حسب المعادلة (*) ثم يجري التقطير بوجود تيار من بخار الماء . يجمع تقريبا (600 - 700) سم³ من القطارة وتعابير بالبوتاس الكاوي .

$$\text{فتكون قرينة الاستيل} = \frac{\text{ح} \times 5.6}{\text{و}}$$

و

حيث أن :

ح : حجم البوتاس الكاوي .

و : وزن الدسم المؤستل .

ب - 8 - تقدير الأحماض الطيارة :

يمكن تقدير الأحماض الكلية المتطايرة بفصل الأحماض المتطايرة الموجودة وذلك بتبخيرها إما بالتقطير المباشر أو التقطير البخاري أو بالاستخلاص بالمذيب ثم بمعايرة إما القسم المتقطر أو القسم المتبقي من

عملية التقطير بمحلول معروف القوة من أساس ما باستعمال الفينول فتالئين كدليل .

وهناك طريقة غير مباشرة تعتمد على تحديد الأحماض الكلية قبل وبعد عملية التبخير .

- طريقة العمل :

في الحالة الأولى : تبخر عينة مقدارها (25 - 50) مل على حمام بخار حتى الجفاف وتجفف لمدة ساعة عند الدرجة 100 م ° وتقدر بعد ذلك الأحماض الكلية الثابتة تحت نفس الظروف المشابهة لعملية تقدير الأحماض الكلية في العينة الأصلية وخاصة فيما يتعلق بتركيز الكحول في المحلول النهائي .

وفي حالة التقطير المباشر : تتلخص هذه الطريقة بتقطير محلول مخفف من الأحماض المتطايرة الحرة إلى حجم معلوم 110 مل ثم جمع المتقطر على 10 دفعات (10 مل) ثم معايرة الحامض الموجود في كل دفعة .
وتعتمد هذه الطريقة على أن لكل من هذه الأحماض سرعة تبخر ثابتة إذا بخرت تحت ظروف معينة , أي أنه لو وجد الحامض في مخلوط ما فإنه يتبع في خواصه كما لو كان موجوداً بمفرده وبذلك فهو يتبع قانون التقطير الخاص به . وتتلخص الطريقة عند تطبيقها في تقدير الكمية الكلية للأحماض المتطايرة الموجودة في عينة معلومة في تقطير حجم معين إلى أن يصبح حجم المتقطر $\frac{1}{11}$ من الحجم الأصلي المأخوذ وتحت هذه الظروف يحتوي المتقطر على 95 % من حامض البيروفيك , و 80 % من حمض الخل الموجود أصلاً . كما يؤخذ 100 مل من العينة السائلة وتخلط بواسطة 20 مل من الماء وتقطر , ويجمع 75 مل من المتقطر ويعاير 50 مل منه بهيدروكسيد الصوديوم 0.1 N .

وعادة نستخدم طرق التقطير المباشرة في تقدير الأحماض الدهنية المتطايرة في الزيوت فنصين الدهن بمحلول الصود و الغليسرين وتمدد بالماء ثم تحمض وتقطر بنفس الدورق في ظروف خاصة .
وتنقسم الأحماض الدهنية الناتجة عن عملية تصبن الغليسريدات إلى قسمين رئيسيين هما , أحماض متطايرة يمكن أن تتصاعد مع البخار المار من خلالها , وأخرى لها القابلية على التطاير وهي الأحماض الدهنية ذات السلاسل الطويلة .
وبشكل خاص هناك عدة طرق لتحديد الأحماض الدهنية المتطايرة وذلك حسب اختلاف ذوبانيتها بالماء .

نذكر منها :

ب - 8 - أ - رقم ريخرت ميسل :

وهو رقم يدل على الأحماض الدهنية المتطايرة القابلة للذوبان في الماء , مثل حمض البهيتيريك , والكابرويك , ويعبر عنها بعدد المليلترات من محلول مائي قلوي 0.1 عياري اللازمة لمعايرة الأحماض الدهنية المتطايرة الناتجة من التقطير البخاري لـ 5 غ دهن بطريقة قياسية .

ب - 8 - ب - قرينة بولينسكى :

ويشير إلى الأحماض الدهنية المتطايرة غير القابلة للذوبان في الماء مثل الكابريليك والكابريك واللوريك .

ويعبر عنها بعدد المليلترات من محلول مائي قلوي 0.1 عياري اللازمة لمعايرة الأحماض الدهنية المتطايرة الناتجة من التقطير البخاري لـ 5 غ دهن بطريقة قياسية .

ب - 8 - ج - رقم كيرشنر :

وهو مقياس لحمض البيوتيريك , ويعبر عنه بعدد المليلترات من محلول مائي قلوي 0.1 عياري اللازمة لمعايرة الأحماض الدهنية المتطايرة الذائبة

في الماء والتي تكون أملاح فضة ذائبة وهي الأحماض الناتجة من التقطير البخاري لـ 5 غ دهن بطريقة قياسية .

- الأجهزة والأدوات :

1 - سلندرات زجاجية سعة 25 و 100 مل .

2 - دوارق زجاجية مخروطية للمعايرة .

3 - ماصة سعة 50 مل .

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

5 - جهاز تقطير ويتكون من الأجزاء التالية :

أ - دورق الغلي المسطح القاع - دورق بولنسكي .

ب - وصلة دورق بولنسكي .

ج - سدادات مطاطية لنتثبيت الوصلة بالدورق وبالمكثف .

د - مكثف زجاجي .

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

و - ألواح أسبيستوس مربعة ، أبعادها 120 مم وسمكها 6 مم لها فتحة

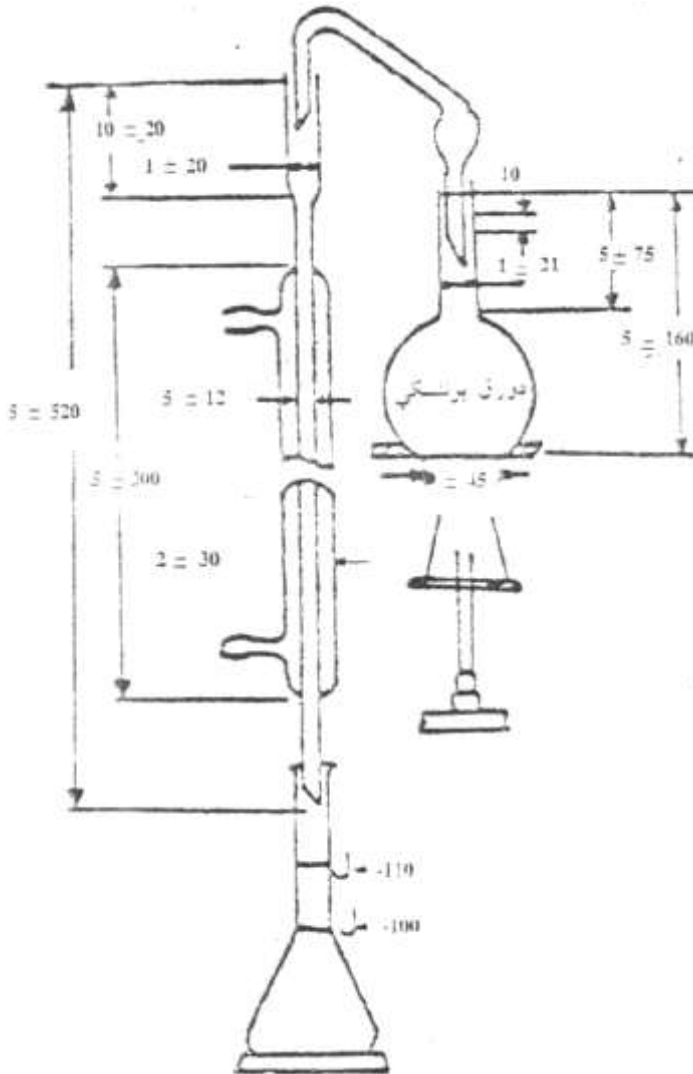
دائرية في الوسط بقطر 65 مم تستعمل لنتثبيت دورق بولنسكي فوق اللهب

أثناء عملية التقطير .

ز - لهب بنزن أو لهب غاز بحجم مناسب .

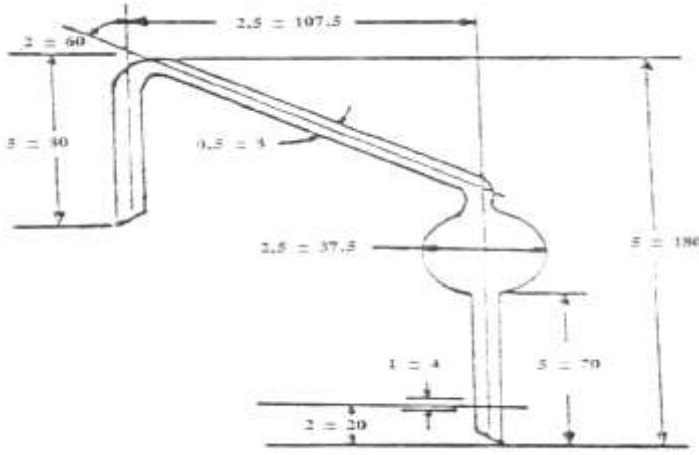
والشكل التالي يبين جهاز تقطير بولنسكي ، ووصلات دورق بولنسكي :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة



جهاز تقطير بولنسكي (الأبعاد بالمليمتر)

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة



وصلة دورق بولنسكي (الأبعاد بالمليمتر)

- الكواشف :

- 1 - محلول هيدروكسيد الصوديوم 50 % وزن بالماء (1 + 1) .
- 2 - محلول غليسروال الصودا ويحضر بإضافة 20 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 50 % إلى 180 مل من الغليسروال النقي .
- 3 - مسحوق كربون السليكون .
- 4 - دليل الفينول فتالئين 0.5 % في الإيتانول 95 % .
- 5 - حمض الكبريت المخفف (1 حمض مركز + 4 ماء) .
- 6 - محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري مقدراً بدقة .
- 7 - محلول هيدروكسيد الباريوم 0.1 عياري مقدراً بدقة .
- 8 - مسحوق كبريتات الفضة .

- طريقة تقدير رقم ريخرت :

نزن 0.1 ± 5 غ من الدهن في دورق بولنسكي ويضاف إليه 20 مل من محلول غليسروال الصودا , ثم يسخن المزيج على اللهب مع التحريك المستمر إلى أن يتم تصبين المادة الدهنية ويصبح السائل رائقاً تماماً وخالياً من قطرات الدهن . يبرد الدورق إلى حوالي 100 م ° ويضاف 135 مل

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ماء مقطر سبق غليه وتبريده قبل الإضافة ، يضاف 6 مل من حمض الكبريت (1 + 4) وعدد من قطرات كربون السيلكون .
ثم يوصل الدورق بالجهاز ويتم التقطير .
يعبر اللهب بحيث يتم تقطير 110 مل في حوالي 30 دقيقة تحسب من بداية أولى القطرات .

وعند التوصل إلى حجم 110 مل يرفع الدورق المستقبل للقطرات ويوضع مكانه سلندر زجاجي حجمه 25 مل ويطفأ اللهب ويفصل جهاز التقطير .

تعاد كامل العملية بدون وجود عينة لتحديد الشاهد .
يبرد السائل المقطر إلى كأس زجاجي لدرجة حرارة 15 م ° ويرشح باستخدام ورق ترشيح ، يؤخذ من الراشح 100 مل إلى دورق المعايرة لتتم معايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري وباستعمال كاشف فينول فتالئين ويقدر الحجم اللازم لإنهاء معايرة الدهن المدروس وليكن ح 1 والحجم اللازم لمعايرة الدهن الكاشف ح 2 .

- الحسابات :

$$\text{رقم ريخرت} = (\text{ح} - \text{ح}2) \times 1,1$$

حيث :

ح 1 = حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري اللازم لمعايرة الأحماض الذائبة بالماء والنااتجة من تقطير 5 غ من المادة الدهنية .
ح 2 = حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري اللازم لمعايرة المواد المقطرة في اختبار الشاهد .

- طريقة تقدير رقم بولنسكي :

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

يستعمل فيها 15 مل من الماء المقطر الذي درجة حرارته 15 م ° ، ويمرر الماء في كل مرة على المكثف والدورق والسلندر ، ثم على ورقة الترشيح لإزالة ما تبقى من الأحماض الدهنية الذائبة بالماء . ثم تذاب الأحماض الدهنية الغير ذائبة بالماء بغسلها بالإيتانول المتعادل ثلاث مرات ، بمعدل 15 مل في كل مرة على أن يغسل كل من المكثف ودورق تجميع السائل في الدورق ذو الحجم 110 مل والسلندر ذو الحجم 25 مل ، ودورق الترشيح ، ثم يجمع الإيتانول من المرات الثلاث السابقة لتنتم معايرته بمح لول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري وباستعمال كاشف فينول فتالئين .
- الحسابات :

$$\text{رقم بولنسكي} = \text{ح} 1 - \text{ح} 2 \cdot$$

حيث :

ح 1 = حجم القاعدة المستخدم لمعايرة الإيتانول في حال العينة .

ح 2 = حجم القاعدة المستخدم لمعايرة الإيتانول في حال العينة الشاهد .

- طريقة تقدير رقم كيشنر :

أ - تعاد الفقرة الخاصة بتصيبين عينة من الدهن ثم التقطير في دورق بولنسكي وتجميع السائل المقطر في دورق حجم 110 مل .

ب - يؤخذ 100 مل من السائل المقطر ويضاف له محلول هيدروكسيد الباريوم 0.1 عياري حتى الوصول إلى لون وردي فاتح في دورق مغلق لتجنب امتصاص CO₂ .

ج - يضاف 0.3 من مسحوق كبريتات الفضة المسحوق جيداً ويتترك

لفترة ساعة ويرشح على ورق الترشيح في مكان مظلم .

يؤخذ 100 مل من الرشاحة إلى دورق بولنسكي حجم 300 مل ويضاف

35 مل ماء و 10 مل حمض كبريت (1 + 4) وقليل من كربون

السيليس .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

يوصل الدورق بجهاز التقطير ويتم تجميع 110 مل من السائل المقطر في حوالي 20 دقيقة , ثم يرشح السائل على ورقة ترشيح .

د - يؤخذ 100 مل من الراشح ويعاير بهيدروكسيد الباريوم 0.1 عياري حتى الوصول إلى لون وردي فاتح .

- الحسابات :

$$121 (100 + ح_1) (ح_2 - ح_3)$$

$$\text{رقم كيرشنر} = \frac{\quad}{10.000}$$

10.000

حيث :

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

ح₂ = حجم محلول هيدروكسيد الباريوم المستعمل في معايرة العينة .

ح₃ = حجم محلول هيدروكسيد الباريوم المستعمل في معايرة الشاهد .

والجدول التالي يبين لنا بعض أرقام ريخرت - بولنسكي - كيرشنر

لأنواع الزيوت النباتية والزبدة :

رقم كيرشنر	رقم بولنسكي	رقم ريخرت	نوع الدهن
28 - 20	3.5 - 1	36 - 24	الزبدة
2 - 0.5	18 - 12	8 - 6	زيت جوز الهند
-	أقل من 0.5	أقل من 0.5	زيت الذرة
-	0.9 - 0.7	أقل من 1.0	زيت بذر القطن
-	2.0 - 1.0	2 - 0.5	زيت الزيتون
أقل من 1.0	أقل من 1.0	أقل من 0.5	زيت النخيل
-	أقل من 0.5	أقل من 0.5	زيت الفول السوداني
-	أقل من 0.5	أقل من 0.5	زيت السمسم

ب - 9 - تقدير الصابون : (طريقة وولف) :

- الأجهزة والأدوات :

1 - أنابيب اختبار 150×40 مم , ذات سدادات زجاجية .

2 - سحاحة دقيقة سعة 5 مل .

3 - سلنדר مدرج سعة 50 - 100 مل .

- الكواشف :

1 - أسيتون مائي (أسيتون نقي مضاف إليه 2 % ماء مقطر) .

2 - حمض كلور الماء 0.01 عياري .

3 - محلول الاختبار والذي يحضر بإضافة 0.5 مل من بروموفينول لكل

100 مل من الأسيتون المائي ويعادل بإضافة الحمض لإعطاء لون أصفر ,

ويتم التحضير والمعادلة قبل الاستعمال مباشرة .

- طريقة العمل :

يوزن 40 غ من العينة (الزيت) في أنبوب اختبار مغسول مسبقاً

بالأسيتون المائي , يضاف 1 مل فقط من الماء إلى الزيت ويسخن الكل فوق

حمام مائي مع التحريك بشدة مع إبقاء الأنبوب مغلق , ثم يضاف 50 مل من

محلول الاختبار المتعادل ويسخن الكل على حمام البخار مع التحريك الجيد ,

ثم تترك المحتويات حتى تنفصل إلى طبقتين .

إذا كان الصابون موجوداً في العينة فإن الطبقة العلوية تتلون بلون أخضر

أو أزرق , عندها يضاف ببطء قليل من حمض كلور الماء 0.01 ع حتى

يتحول اللون إلى الأصفر , ثم يعاد مرة أخرى تسخين المزيج مع التحريك

حتى يصبح اللون الأصفر في الطبقة العلوية ثابتاً .

فإذا عاد اللون الأخضر أو الأزرق للظهور في تلك الطبقة مرة أخرى بعد

التسخين تعاد عملية إضافة الحمض مرة أخرى إلى أن يظهر اللون الأصفر

ويبقى ثابتاً , يجرى اختبار عينة الشاهد إما بدون زيت أو على زيت خالي

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

تماماً من الصابون إن توفر ذلك ، وتقارن الطبقة العلوية المتكونة مع تلك التي تم الحصول عليها في العينة .

ومنه :

النسبة المئوية بالوزن للصابون الذائب مقدره كأوليات الصوديوم هي :

$$\text{الصابون \%} = \frac{0.304 \times \text{ح} \times \text{ع}}{100} \times \text{و}$$

و

حيث :

ح = حجم حمض كلور الماء المستعمل .

ع = عيارية حمض كلور الماء المستعمل .

و = وزن العينة .

ب - 10 - تقدير الرماد :

المقصود بنسبة الرماد في الدهن أو الزيت النسبة المئوية من المواد غير العضوية المتبقية بعد حرق الزيت أو الدهن حرقاً كاملاً .

- الأجهزة والأدوات :

1 - بوتقة أو طبق حرق من البلاتين (أو أي نوع آخر مماثل) سعة 100 مل .

2 - فرن حرق كهربائي (ترميد) عند الدرجة 600 م°

- **طريقة العمل :**

1 - يوزن بدقة عينة من المادة حوالي 50 غ من الزيت أو الدهن في جفنة من الخزف (الصيني) سبق وزنها بدقة وليكن وزنها 10 .

2 - نسخن بعناية على (سخان كهربائي مثلاً) حتى اشتعال الزيت يقلل بعد ذلك اللهب لبقاء الزيت يحترق ببطء إلى أن تحترق معظم العينة ،

تضاف بعد ذلك كمية أخرى من الدهن 25 غ وتحرق العينة حتى يصبح لونها أسود .

- 3 - ثم تنقل الجفنة إلى فرن درجة حرارة 600 م° وهي درجة حرارة الاحمرار ويستمر في ترميد الزيت (والذي يحتاج لبقائه في الفرن عند الدرجة 600 م° مدة ساعتين) حتى يصبح لون الرماد أبيض رمادي .
 - 4 - تبرد العينة قليلاً ثم تنقل إلى مجفف وتبرد إلى درجة حرارة الغرفة .
 - 5 - توزن الجفنة وللتأكد من تمام الترميد يعاد تسخين الجفنة في الفرن فترة قصيرة ثم تبرد وتوزن حتى يثبت الوزن .
- الحساب :

$$\text{النسبة المئوية للرماد} = \frac{100 \times (3 - 1)}{2}$$

حيث : 3 = وزن البوتقة مع مخلفات الحرق .

2 = وزن البوتقة مع عينة الدهن .

1 = وزن البوتقة وهي فارغة .

ب - 11 - المواد غير القابلة للتصبن :

تشتمل المواد غير القابلة للتصبن الكحولات الأليفاتية ، والسيترولولات ، والصبغات الكاروتينية ، والهيدروكربونات الأخرى ، والمواد الراتنجية ، وتتميز كلها بأنها قابلة للذوبان بالمذيبات العضوية ، إلا أنها لا تتصبن بالمواد القلوية .

- الأجهزة والمواد :

- 1 - مكثف عكوس مع دورق مخروطي مناسب حجم 200 مل .
- 2 - دوارق مخروطية أخرى سعة 250 مل .
- 3 - أقماع فصل سعة 250 مل عدد 3 .

- الكواشف :

- 1 - محلول هيدروكسيد البوتاسيوم : ويتم تحضيره بحل 30 غ من KOH في 20 مل من الماء المقطر (2 + 3) .
- 2 - فينول فتالئين 1 % .
- 3 - كحول إيثيلي 95 % .
- 4 - إيتير بترولي نقي كثافته (0.720 - 0.724) في الدرجة 15 م ° ويجب أن لا تزيد المواد غير الطيارة فيه في الدرجة 80 م ° عن 0.001 % أو هكسان .

5 - محلول هيدروكسيد البوتاسيوم 0.5 عياري في الماء .

6 - محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 عياري في الإيتانول .

- طريقة العمل :

- 1 - يؤخذ (2 - 2.5) غ من المادة الدسمة موزونة بدقة وتوضع في دورق مخروطي سعة 250 مل .
- 2 - يضاف لها 25 مل إيتانول و 1.5 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (2 + 3) . ويوصل الدورق بمكثف إرجاع .
- 3 - يسخن الدورق على حمام مائي لمدة 30 دقيقة مع التحريك الدائري من أن لآخر ضمناً لتتمام التصبن على أن لا يفقد الكحول أثناء التسخين .
- 4 - يبعد الدورق عن الحمام المائي ويفصل عن المكثف .
- 5 - تنقل المحتويات إلى اسطوانة مدرجة (سيلندر سعة 25 مل) ويضاف إليه 50 مل ماء مقطر +50 مل من الإيتير البترولي (أو الهكسان) .
- 6 - تنقل محتويات السلندر إلى قمع فصل ويحرك المزيج بلطف بينما لا تزال محتوياتها دافئة وتترك ليرقد المحلول فيه ويفصل إلى طبقتين سائلتين رائقتين ، الطبقة السفلى المائية هي طبقة الصابون ، والطبقة العليا الإيتيرية تحتوي على المواد غير القابلة للتصبن ، ثم يسحب محلول الطبقة السفلى إلى الدورق السابق استعماله في عملية التصبن .

7 - نأخذ الطبقة الاثيرية من فوهة الاسطوانة (القمع) إلى قمع فصل آخر مماثل له يحتوي على 20 مل ماء ويغسل القمع الأول بالإيتر ويوضع فوق محتويات القمع الثاني .

8 - أما طبقة الصابون فتستخلص بالإيتر مرتين (50 مل في كل مرة) ويخلط الإيتر مع محتويات القمع الثاني .

ملاحظة :

إذا كانت طبقة الإيتر تحتوي على مواد عالقة صلبة فيجب ترشيح الإيتر .

9 - يحرك مستخلص الإيتر بلطف مع قليل من الماء ثم يفصل الماء ويغسل الإيتر بالماء مرتين (20 مل في كل مرة) مع التحريك الشديد في كل غسلة , ثم يغسل بكمية 20 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم المائي 0.5 عياري , ومرة أخرى بالماء (20 مل) , ومرة ثانية بهيدروكسيد البوتاسيوم المائي 0.5 عياري , ومرة ثالثة بالماء , ثم مرة ثالثة بهيدروكسيد البوتاسيوم المائي 0.5 عياري , ويغسل الإيتر بعد ذلك مرتين بالماء (20 مل في كل مرة) بحيث يكون الماء الناتج غير قلوي مع الفينول فتالئين .

10 - ثم ينقل مستخلص الإيتر إلى دورق معلوم الوزن وليكن وزنه و 1 وغسل القمع بالإيتر الذي يضاف إلى الدورق ويختر الإيتر ثم يضاف (2 - 3) مل من الأسيتون ويختر المذيب كاملاً .

11 - يجفف بعد ذلك في الفرن على حرارة تبلغ 100 م ° ويوزن ويعاد التجفيف والتبريد والوزن حتى ثبات الوزن وليكن و 2 .

12 - تذاب المواد غير المتصينة في الوعاء الموزون و 2 في 2 مل من الإيتر و 10 مل من الإيتانول .

ويعاير بهيدروكسيد الصوديوم الكحولي 0.1 عياري مع استعمال الفينول فتالئين كمشعر .

13 - يجب أن لا يزيد حجم القلوي المستعمل للمعايرة على 0.1 مل , وإذا زاد الحجم عن ذلك تعاد عملية الاختبار مجدداً .

- إن كمية القلوي المستعملة في معايرة المواد غير القابلة للتصبن تساوي كمية الأحماض الدهنية الموجودة حيث (كل 1 مل من القلوي الـ 0.1 عياري تعادل 0.0282 غ حمض أوليك) .
ويقدر وزن الأوليك وليكن ح .
14 - يعاد الاختبار مجدداً ولكن بدون وجود عينة لتحديد قيمة الشاهد .
ويقدر وزن المواد المتبقية وليكن ح . ومنه :

$$\text{المواد غير القابلة للتصبن \%} = \frac{(100 - 2) - (100 - 1)}{100} \times 100$$

و

- حيث : 2 = وزن المواد غير المتصينة مع وزن الدورق .
1 = وزن الدورق فارغاً .
و = وزن عينة الدهن .
ح = وزن حمض الأوليك المعايير بالهيدروكسيد (مل هيدروكسيد).
ح = المواد غير المتصينة في حالة الشاهد .
ب - 12 - تقدير نسبة النيكل في الزيوت المهدرجة :
يستعمل النيكل كعامل مساعد في هدرجة الزيوت النباتية .
ولذلك فمن المفضل تقدير كمية النيكل في الزيوت المهدرجة للتأكد من سلامة عملية الترشيح بعد الهدرجة .

ب - 12 - أ - طريقة الامتصاص الذري :

وفي هذه الطريقة تقدر معظم العناصر المعدنية بما فيها النيكل بطريقة الامتصاص الذري .

- طريقة العمل :

يتم حرق عينة الدهن والحصول على الرماد الذي يذاب بحمض الأزوت ويقرأ الامتصاص الذري له عند طول موجة 232 μm .

حيث يمكن قراءة العينات التي تحتوي على أكثر من 0.05 إلى 10 ميكرو غرام نيكل في لثلى 1 مل من المحلول .

ويستعمل النيكل المذاب في حمض الأزوت كمحلول قياسي .
ب - 12 - ب - طريقة جليوكسيم ثنائي الميثيل :
وهي الطريقة التقليدية :

وتعتمد على كاشف جليوكسيم ثنائي الميثيل Dimethyl Gluoxime , الذي

صيغته : $CH_3 C (MOH). C (MOH) CH_3$

- الأجهزة والأدوات :

1 - ورق ترشيح .

2 - فرن كهربائي أو غاز للحرق .

3 - دوارق مخروطية سعة 100 مل .

4 - ماصات .

5 - ميزان حساس .

6 - بوتقة حرق وتجفيف .

7 - مطياف لقراءة الكثافة اللونية (سبيكتروفوتوميتر) .

8 - قطارة .

- الكواشف :

1 - حمض كلور الماء المحلول في الماء (6 جزء حمض مركز + 4

جزء ماء) .

2 - مسحوق طرطرات الصوديوم .

3 - مسحوق ثيو كبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

4 - مسحوق هيدرو كلوريد هيدروكسيل أمين

Hydroxylamine Hydrochloride = $NH_2OH \cdot HCl$

5 - محلول منظم مكون من 60 غ خلات الصوديوم في 200 مل ماء +

1.2 مل حمض الخل الثلجي .

- 6 - محلول غليوكسيم ثنائي الميثيل 1 % في الإيثانول .
- 7 - نترات النيكل في محلول مائي كمحلول قياسي .
- 8 - بيريدين .
- 9 - كلوروفورم .
- طريقة الاختبار :
- 1 - تحضير العينة :

نأخذ 10 غ من عينة الدهن في دورق مخروطي نضيف لها 10 مل من حمض كلور الماء (6 + 4) ويسخن المزيج لمدة 30 دقيقة مع إمرار تيار من الهواء داخل المحلول لضمان التقليب المستمر , ولضمان استخلاص النيكل . يعزل القسم المائي ويرشح ويغسل القسم الدهني بالماء الساخن ويضاف ماء الغسل إلى القسم المائي , ويوضع في بوتقة .
يبخر الراشح حتى الجفاف , وتؤخذ المادة الجافة المتبقية في (3 - 5) مل ماء ويضاف البيريدين لترسيب الحديد .
يفصل الراسب بالتردد المركزي , ويؤخذ السائل الرائق ويبخر ويحرق بالفرن الكهربائي .

2 - المعاملة بالكاشف وقراءة الكثافة الضوئية : يضاف 5 مل من الماء إلى العينة الجافة ثم تنقل إلى دورق مخروطي , ويضاف 0.5 غ من مسحوق طرترات الصوديوم , و 2.5 غ من ثيو كبريتات الصوديوم , و 5 مل من المحلول المنظم , و 50 ملغ من هيدروكلوريد هيدروكسيل أمين , و 2 مل من محلول جليوكسيم ثنائي الميثيل , يحرك المزيج جيداً .
يضاف 5 مل من الكلوروفورم , وتحرك المحتويات لمدة دقيقة واحدة , ثم يترك الدورق لتنفصل المواد إلى طبقتين .
تسحب طبقة الكلوروفورم بالقطارة , وتقدر الكثافة الضوئية على المطياف عند طول الموجة 366 μm .

3 - المحلول القياسي : يحضر المحلول القياسي من نترات النيكل ثم يوضع بتراكيز متقاربة مع التركيز الموجود في العينة , تؤخذ حجوم مختلفة من المحلول القياسي (1 - 5) مل في دوارق زجاجية وتعامل كما عوملت العينة بالكاشف وقراءة الكثافة الضوئية لها .
تقرأ الكثافة الضوئية لهذه النماذج ويرسم منحني بياني قياسي لها بحيث يأخذ تركيز النيكل على المحور الأفقي والكثافة الضوئية على المحور العمودي .

النتيجة :

يقدر تركيز النيكل من معرفة الكثافة الضوئية ومقارنتها بالمنحني القياسي ويقدر النيكل بـ (ملغ / كغ دهن) .

ب - 13 - تقدير نسبة الفوسفاتيدات :

يعتمد هذا الاختبار على تحويل العينة إلى رماد بحضور أكسيد الزنك مبتدأً بكلورومتريك لقياس الفوسفور .

يستخدم هذا القياس في الزيوت النباتية النيئة والصافية .

- الأجهزة والأدوات :

- 1 - جفنة ترميد سعة 50 مل .
- 2 - زجاجة مراقبة قطر 75 مم .
- 3 - صفيحة تسخين كهربائية بتحكم زمني .
- 4 - مرمدة .
- 5 - زجاجة مدخنة ذات جذع صغير قطر 50 مم .
- 6 - ورقة ترشيح من نوع واتمان صغير المسام .
- 7 - قنينة غسل سعة 1 لتر محكمة الإغلاق بسدادة من الفلين .
- 8 - دوارق معيارية سعة (25 - 50 - 100 - 250 - 500) مل .
- 9 - أنابيب زجاجية سعة (2 - 5 - 10 - 25) مل
- 10 - أنبوب مدرج سعة 10 مل بدقة 0.1 مل .

- الكواشف :

1 - موليبيدات الصوديوم :

ويحضر بالطريقة التالية : نضيف بحدز 14 مل من حمض الكبريت كثافته 1.84 بحدز شديد إلى 300 مل ماء مقطر نتركه ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم نضيف 12.5 غ من موليبيدات الصوديوم ونكمل الحجم إلى 500 مل بالماء المقطر نمزجها مع بعضها , ثم نرشح المحلول على ورق الترشيح الدقيق المسام ونترك المحلول مدة لا تقل عن 24 ساعة قبل أن نستخدمه .

2 - محلول كبريتات الهيدرازين 0.015 % :

نأخذ 0.150 غ من كبريتات الهيدرازين في 1 لتر من الماء المقطر .

3 - هيدروكسيد البوتاسيوم 50 % :

نذيب 50 غ من هيدروكسيد البوتاسيوم في 50 مل ماء مقطر .

4 - الفوسفات المنحل النموذجي (الستاندر الأم) :

4 - أ - الفوسفات النموذجي : نذيب 1.0967 غ من فوسفات البوتاسيوم

الحامضية بالماء المقطر في دورق عياري سعة 250 مل , ثم نكمل الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر ونمزجها بشكل جيد , هذا المحلول يحتوي على 1 ملغ فوسفور في كل 1 ملي لتر .

4 - ب - المحلول القياسي : نأخذ 5 مل بالماسة من المحلول النموذجي

ونضعها في دورق عياري سعة 500 مل ونكمل الحجم حتى الإشارة بالماء المقطر ونمزجها بشكل جيد , هذا المحلول يحتوي على 0.01 ملغ فوسفور في كل 1 ملي لتر .

- طريقة العمل :

1 - نزن (3 - 3.2) \pm 0.001 غ من العينة في الجفنة ونضيف إليها

0.5 غ من أكسيد الزنك .

- 2 - نسخن ببطء على سخان حتى تتخن العينة , ثم نرفع الحرارة بشكل بطيء حتى تشكل الكتلة حجماً متكاملًا .
- 3 - نضع الجفنة في المرمدة على درجة حرارة (550 - 600) م° وننتظر 2 ساعة , ثم نحرك ونبرد الرماد الحاصل إلى أن تصل درجة حرارته إلى درجة حرارة الغرفة .
- 4 - نضيف 5 مل ماء المقطر و 5 مل من حمض كلور الماء إلى الرماد.
- 5 - نغطي الجفنة بزجاجة للمراقبة ونسخنها حتى درجة الغليان ولمدة 5 دقائق .
- 6 - نرشح المحلول على ورقة ترشيح إلى دورق عياري سعة 100 مل ثم نغسل زجاجة المراقبة وجوانبها والجفنة وورقة الترشيح بالماء المقطر الساخن عدة مرات ونستخدم في كل مرة 5 مل من الماء المقطر الساخن .
- 7 - نبرد المحلول إلى درجة حرارة الغرفة , ثم نغزله حتى يتعكر بشكل طفيف وذلك بإضافة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم 50 % بالقطارة حتى يبدأ ظهور العكارة , بعد ذلك نضيف حمض كلور الماء قطرة قطرة حتى يزوب أكسيد الزنك , ثم وبعد أن يتم ذوبان أكسيد الزنك وبسرعة نضيف قطرتين إضافيتين من الحمض ونمزجها مع بعضها البعض بشكل جيد ثم نكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة .
- 8 - نأخذ 10 مل من هذا المحلول ونضعها في دورق عياري سعة 50 مل جاف ونظيف .
- 9 - نضيف 8 مل من كبريتات الهيدرازين و 2 مل من الصوديوم .
- 10 - نسد الزجاجة ونقلبها مرتين إلى ثلاث مرات , ثم نرفع الغطاء ونسخنها لمدة 10 ± 0.5 دقيقة في حمام مائي يغلي بشدة .
- 11 - نخرجه من الحمام المائي ونبردها حتى درجة الحرارة 25 ± 0.5 م° في حمام مائي بارد , ثم نضيف الماء المقطر حتى الإشارة ونمزج الكل بشكل جيد .

- الفوسفور :

- 12 - نقرأ محتويات الفوسفور للعينة بعد وضعها بالخلية بجهاز السبيكترو فوتوميتر (وذلك بعد معايرته عند طول الموجة 650 μm وتتم المعايرة بالماء المقطر 100 %) ونأخذ القراءة لكل من العينة والشاهد .
- 13 - نعيد نفس العملية على الشاهد أو الستاندر .
- 14 - نقرأ محتويات الفوسفور للعينة والعينة المقارنة (الشاهد) وارسمها على ورق مليمتري .
- الحسابات :

$$10 \times (\text{ح} - \text{ح})$$

$$\frac{\quad}{\quad} = \text{الفوسفور } \%$$

و

- ح = الفوسفور المحتوى في العينة بأجزاء المليغرام .
- ح = الفوسفور المحتوى في الشاهد أو الستاندر بأجزاء المليغرام .
- و = وزن العينة بالغم .
- وللتحويل من النسبة المئوية للفوسفور إلى النسبة المئوية للفوسفاتيدات في الزيت نستخدم العلاقة التالية :
- فوسفاتيدات % = الفوسفور % $\times 30$.

ب - 14 - تقدير الجوسيبول في بذر القطن :

تستعمل هذه الطريقة في تقدير الجوسيبول الحر و الجوسيبول الكلي والمواد الكيميائية المشابهة في البذور والطحين وفي كسبة القطن وكذلك في الخلائط العلفية وفي منتجات بذور القطن التي تحوي الجوسيبول .

وأقل كمية يمكن معرفتها بهذه الطريقة 20 ملغ لكل 1 كغ . وتعتمد هذه الطريقة على استخلاص الجوسيبول بوجود (3-أمينو بروبيول الكحول) و (خليط إيزو بروبيول الكحول مع الهكسان) وذلك لتقدير الجوسيبول الحر .

ولتقدير الجوسيبول الكلي يجري الاستخلاص بواسطة (ثنائي إيثيل الفورم أميد) وبواسطة الأنيلين يحول الجوسيبول إلى الجوسيبول أنيلين الذي يجري قياسه بجهاز السبيكترو فوتوميتر في المجال $440 \mu\text{m}$.
- الكواشف :

- 1 - الخليط (1) : خليط إيزوبروبيل الكحول مع الهكسان : بنسبة 60 حجم من إيزو بروبانول إلى 40 حجم من الهكسان لتحضير 1 لتر .
- 2 - محلول الاستخلاص أ : يوضع في دورق عياري سعة 1 لتر حوالي 500 مل من الخليط (1) ثم يضاف 2 مل من 3-أمينو بروبيل الكحول ثم 8 مل من حمض الخل الكثيف ، و 50 مل من ماء مقطر ، ثم يكمل حجم الدورق حتى العلامة (إلى 1 لتر) بالخليط (1) ، وهذا المحلول صالح للاستعمال لمدة أسبوع .
- 3 - محلول الاستخلاص ب : نضع في دورق عياري سعة 100 مل 2 مل من محلول 3-أمينو بروبيل الكحول ويضاف إليها 10 مل من حمض الخل الكثيف ثم يبرد المحلول إلى الدرجة 20 م ° ثم يملأ الدورق بمحلول ثنائي إيثيل الفورم أميد ، وهذا المحلول صالح لمدة أسبوع .
- 4 - أنيلين : إذا كان مقدار القياس للخمود في الفوتوميتر في تجربة الشاهد (التي لا تحوي عينة) تزيد على 220 عندها يجب تقطير الأنيلين ماراً على مسحوق من التوتياء على أن تطرح 10 % من ناتج التقطير الأولى والأخيرة ثم يحفظ الأنيلين المقطر بعيداً عن الضوء في زجاجة بنية مغلقة جيداً وفي الثلاجة ويكون المحضر بهذه الطريقة صالح لعدة شهور .
- 5 - تحضير محلول المقارنة (القياسي) من محلول الاستخلاص أ : تحل كمية 27.9 ملغ من خلات الجوسيبول في محلول الاستخلاص أ المحضر سابقاً وذلك في دورق عياري سعة 250 مل ثم يملأ الدورق إلى الإشارة بمحلول الاستخلاص أ ، ثم يؤخذ 5 مل من هذا المحلول بدقة بالماصة وتوضع في دورق ثاني سعة 250 مل ويكمل الحجم إلى الإشارة بمحلول

الاستخلاص أ ، فيكون تركيز هذا المحلول 0.02 ملغ / مل جوسيبول ، يمكن استعمال هذا المحلول بعد ساعة من تحضيره وذلك بتركه بدرجة حرارة الغرفة حوالي 20 م ° .

6 - تحضير محلول المقارنة (القياسي) من محلول الاستخلاص ب :
تحل كمية 27.9 ملغ من خلات الجوسيبول في محلول الاستخلاص ب المحضر سابقاً في دورق حجمي سعة 50 مل ، ويكمل الحجم حتى الإشارة بذلك المحلول ، فيكون تركيز هذا المحلول 0.5 ملغ / مل جوسيبول ، المحلول القياسي يجب أن يحفظ بعيداً عن الضوء ، وهو صالح للاستعمال لمدة 24 ساعة .

- الأجهزة والأدوات :

1 - خضاضة ميكانيكية تهتز بـ 35 هزة / دقيقة .

2 - سبكتروفوتوميتر .

- طريقة العمل :

1 - الوزن : تتعلق الكمية الموزونة من العينة التي يجرى تحليلها بنسبة الجوسيبول المتوقع وجوده فيها ومن الأفضل أن يكون وزن الكمية المحللة قليلة والراشح الناتج كبير نسبياً بحيث تكون فيه كمية كافية من الجوسيبول لإجراء القياس الفوتومتري بدقة عالية ، لتقدير الجوسيبول الحر في البذور أو الطحين أو كسبة القطن يجب أن لا تزيد الكمية المحللة عن 1 غ ، وفي الخلائط العلفية يمكن أن يصل وزن العينة المحللة إلى 5 غ ، ومقدار الراشح الذي يمكن استخدامه في أغلب الأحوال هو 10 مل يجب أن يحوي من 50 إلى 100 ميكروغرام جوسيبول . ولتقدير الجوسيبول الكلي يجب أن تكون الكمية الموزونة من العينة (0.5 - 5) غ وبذلك يكون مقدار الرشاحة من (20 إلى 40) مل تحوي لغاية 200 ميكروغرام جوسيبول . ويجب أن يجرى التحليل في درجة حرارة لا تزيد عن 20 م ° .

ب - 14 - أ - تقدير الجوسيبول الحر :

توضع العينة الموزونة في دورق عياري سعة 250 مل ذو غطاء مصنفر يحوي كريات من الزجاج أو (شظايا زجاج صغيرة) ، وبالماسة نضع في الدورق 50 مل من المحلول محلول الاستخلاص أ المحضر سابقاً يغلق الدورق ويخض بالخضاضة الميكانيكية لمدة ساعة ، ثم يرشح بواسطة ورق ترشيح جاف وذلك في دورق صغير مصنفر يغطي القمع بزجاجة ساعة خلال الترشيح ، يؤخذ قسمين متساويين من الراشح تحوي من 50 إلى 100 ميكروغرام جوسيبول في دورقين عياريين سعة كل واحد 25 مل بالماسة (1 و 2) ، ثم يضاف إليها 10 مل من محلول الاستخلاص أ ويكمل الحجم حتى الإشارة بالخليط (1) محلول إيزوبروبانول هكسان يستعمل هذا المحلول كمحلول مقارنة لمحلول العينة .

بعد ذلك يوضع في دورقين آخرين (3 ، 4) سعة كل منهما 25 مل 1 مل بالماسة من محلول الاستخلاص أ ويضاف للدورق 3 الخليط (1) محلول إيزوبروبانول هكسان لغاية الإشارة هذا المحلول يستعمل كمحلول مقارنة لقياس محلول الشاهد (التجربة البيضاء) . ثم يضاف لكل من الدورقين 3 و 4 بالماسة 2 مل أنيلين المحضر سابقاً ، ثم يوضعان في حمام مائي يغلي المزيج لمدة 30 دقيقة حيث يتلون المحلول ، بعد ذلك يبرد لغاية درجة الحرارة العادية 20 م° ثم يملأ الدورقان 3 و 4 إلى الإشارة بمحلول إيزو بروبانول هكسان ويحرك بشدة ويترك لمدة ساعة .

يجري القياس السبيكتروم تري في المجال 440 μm وفي خلية القياس الزجاجية قياس 1 سم ، أولاً الخمود للعينة 4 ، الشاهد بالمقارنة مع العينة 3 وكذلك الخمود للعينة 2 بالمقارنة مع العينة 1 ، ثم تطرح قراءة (عينة الشاهد) من قراءة العينة (يعطي الخمود المصحح) والقيمة الحاصلة هي كمية الجوسيبول الموجود تحسب حسب طريقة الحساب القادمة .

ب - 14 - ب - تقدير الجوسيبول الكلي :

توضع العينة الموزونة والتي تحوي (1 - 5) ملغ جوسيبول في دورق عياري سعة 50 مل ثم يضاف إليه 10 مل بالماصة من محلول الاستخلاص ب المحضر سابقاً . وبنفس الوقت تجرى تجربة الشاهد حيث يوضع في دورق قياسي آخر سعة 50 مل وبالماصة 10 مل من محلول الاستخلاص ب فقط ويوضع الدورقان في حمام مائي ويغلي لمدة 30 دقيقة , ثم يبرد الدورقان ويضاف إليهما خليط إيزو بروبانول هكسان 1 حتى الإشارة , ويخض الدورقان بشدة ويتركان مدة (10 - 15) دقيقة وبعدها يجري الترشيح .

يؤخذ بالماصة مرتين مقدار 2 مل وتوضعان في دورقين عيارين سعة كل منهما 25 مل , وكذلك مقدارين مماثلين من الشاهد ثم يكمل حجم كل من دورقي العينة والشاهد ولغاية الإشارة بمحلول خليط إيزو بروبانول هكسان , يستعمل هذين المحلولين كمحاليل للمقارنة , يضاف للدورقين المتبقين عينة وشاهد 2 مل أنيلين ويوضعان في حمام مائي يغلي لمدة 30 دقيقة لكي يظهر اللون ثم يبرد لدرجة حرارة الجو , ثم يضاف خليط إيزو بروبانول هكسان ويكمل به الحجم حتى الإشارة 25 مل ويخض الكل بشدة ثم يترك فترة ثم يجري القياس كما في القياس المجري في الجوسيبول الحر .

من القيمة التي نجدها نحسب مقدار الجوسيبول الكلي وفق طريقة الحساب المذكورة لاحقاً .

- الحسابات :

- الحساب بمساعدة منحنى المعايرة :

1 - الجوسيبول الحر :

تهياً مجموعتين من الدوارق العيارية سعة 25 مل يوضع في كلا المجموعتين في كل دورق على التوالي (2 - 4 - 6 - 8 - 10) مل من محلول المقارنة (القياسي) أ المحضر في الفقرة رقم 5 بالماصة , ثم يكمل

الحجم في جميع الدوارق إلى 10 مل بإضافة المحلول أ المحلول المحضر في الفقرة رقم 2 , يضاف لكل مجموعة دورق عياري سعة 25 مل دورق سادس يحوي 10 مل من المحلول أ المحلول المحضر في الفقرة رقم 2 فقط تجربة الشاهد ثم تملأ دوارق المجموعة الأولى بما فيها الدورق السادس بخليط إيزو بروبانون هكسان لغاية الإشارة 25 مل (مجموعة المقارنة) . يضاف لدوارق المجموعة الثانية بما فيها الدورق السادس 2 مل أنيلين ثم تسخن هذه الدوارق لنصف ساعة على حمام مائي يغلي ليتلون المحلول ثم يبرد إلى درجة الحرارة العادية ثم يضاف لكل دورق من دوارق المجموعة خليط إيزو بروبانون هكسان لغاية الإشارة 25 مل . ثم يخض كل دورق ويترك مدة ساعة (مجموعة الستاندر) , ويقاس الخمود الضوئي وفق الشروط المعطاة في فقرة تقدير الجوسيبول الحر لمحاليل مجموعة الستاندر والمقارنة مع الدورق المناظر , من مجموعة محاليل دوارق المقارنة نحصل على القيم التي بواسطتها يمكن رسم منحنى المعايرة من قيمة الخمود الضوئي ومقدار الجوسيبول بالميكرو غرام .

2 - الجوسيبول الكلي :

تهياً 6 دوارق عيارية سعة 50 مل , يوضع في الدورق الأول 10 مل من محلول الاستخلاص ب المحضر في الفقرة رقم 3 وفي الباقي وعلى التوالي (2 - 4 - 6 - 8 - 10) مل من محلول الستاندر ب المحضر في الفقرة رقم 6 بالماصة , ثم تملأ جميع الدوارق إلى 10 مل بإضافة المحلول ب المحلول المحضر في الفقرة رقم 3 , ثم تسخن هذه الدوارق لنصف ساعة على حمام مائي يغلي ليتلون المحلول ثم يبرد إلى درجة الحرارة العادية ثم يضاف لكل دورق من دوارق المجموعة خليط إيزو بروبانون هكسان لغاية 50 مل , ثم يخض كل دورق بشدة .

في مجموعتين من الدوارق سعة كل منها 25 مل عدد كل مجموعة 6 يوضع بالماصة 2 مل على التوالي تملأ دوارق المجموعة الأولى حتى 25

مل بخليط إيزو بروبانول هكسان (مجموعة دوارق المقارنة) يضاف إلى كل من دوارق المجموعة الثانية 2 مل أنهليلن ثم تسخن هذه الدوارق لنصف ساعة على حمام مائي يغلي ثم يبرد إلى درجة الحرارة العادية ثم يضاف لكل دورق خليط إيزو بروبانول هكسان لغاية الإشارة ثم يخض كل دورق بشدة ويتترك مدة ساعة (مجموعة دوارق الستاندر) .

يقاس الخمود الضوئي وفق الشروط المعطاة في فقرة تقدر الجوسيبول الحر وبعد مقارنة محاليل مجموعة الستاندر بمحاليل مجموعة المقارنة يمكن رسم منحني المعايرة المطلوب , قيم الخمود الضوئي ومقدار الجوسيبول بالميكرو غرام .

- حالات الإعادة : لا يجوز أن يزيد الفرق بين تقديرين لنفس العينة حسب قيمة الجوسيبول الموجود في 1 كغ عن الآتي :

- | | |
|---------------------------------|-------------|
| أقل من 500 ملغ / كغ جوسيبول | 15 % نسبي . |
| 500 ولغاية 750 ملغ / كغ جوسيبول | 75 % مطلق . |
| أكثر من 750 ملغ / كغ جوسيبول | 10 % نسبي . |
- ب - 15 - تقدير نسبة المعادن :
ب - 15 - أ - تقدير الكالسيوم :

يوجد الكالسيوم في المواد الغذائية في صور مختلفة وقد فصلت عدة مركبات له منها ويمكن التعرف عليه بسهولة عن طريق اختبارات اللهب , أو عن طريق الترسيب في صورة أكسالات الكالسيوم بعد إضافة أكسالات النشادر تحت ظروف مناسبة .

وتعتمد معظم الطرق المتبعة لتقدير الكالسيوم (ماعدا الطريقة التي تعتمد على طيف اللهب) على خاصية عدم ذوبان أكسالات الكالسيوم التي يجب ترسيبها عند قيمة PH محددة لمنع ترسيب المغنزيوم منها (على صورة فوسفات المغنزيوم) . ويمكن تقدير الأكسالات بكل دقة بالمعايرة بواسطة برمنغنات البوتاسيوم (الطرق الحجمية) أو وزنياً بعد حرق الراسب

وتحويل الكالسيوم فيه إلى أكسيد الكالسيوم . ويجري ترسيب أكسالات الكالسيوم من المحلول المحضر من الرماد بعد معاملته بالنشادر وحيث أن أكسالات النشادر المستخدمة في الترسيب تعطي أملاح نشادر قابلة للتطاير كنواتج للتفاعل , وعلى ذلك فهي تطرد عند حرق راسب أكسالات الكالسيوم إذا لم يتم غسلها تماماً عند غسل الراسب نفسه . ولهذه الأسباب يفضل دائماً استخدام أكسالات النشادر بدلاً من أكسالات البوتاسيوم أو الصوديوم . وقد وجد أن درجة ذوبان أكسالات الكالسيوم في الماء تعادل 0.0056 غ من الملح المتبلور في 1 لتر , والذي يعادل 0.0015 غ كالسيوم في 1 لتر وتقل درجة الذوبان هذه بشدة بإضافة كمية زائدة من أكسالات النشادر , ومن المعروف أن أكسالات النشادر لا تذوب بسهولة في الماء وأن المحلول المشبع منه عند الدرجة 20 م ° يحتوي 4.2 % من الملح وتزيد درجة الذوبان كثيراً بارتفاع درجة الحرارة الأمر الذي يسهل تحضير محلول مشبع عند الدرجة 20 م ° وذلك بتسخين الماء مع كمية زائدة من الملح ثم يترك ليبرد حتى الدرجة 20 م ° .

وقد يجري تقدير الكالسيوم في راسب أكسالات الكالسيوم بالطرق الحجمية باستخدام المعايرة بمحلول قياسي للبرمنغنات , ويجري ذلك بعد غسل الراسب بمحلول ممدد من حمض الكبريت , ثم تجري معايرة حمض الأكساليك المتولد بالبرمنغنات .

حيث : أن 1 مل من برمنغنات البوتاسيوم $\frac{N}{50}$ يعادل 0.000561 غ

أكسيد الكالسيوم .

- الكواشف :

- 1 - دليل بروم الكريزول الأخضر .
- 2 - محلول 20 % خلات الصوديوم .
- 3 - محلول حامض أوكساليك 3 % .

- 4 - محلول هيدروكسيد النشادر (1 + 50) .
- 5 - محلول الغسيل ويتكون من 125 مل ماء مقطر مضاف إليها 5 مل حمض الكبريت .
- 6 - محلول N 0.05 برمنغنات البوتاسيوم .
- **طريقة العمل :**
 - 1 - توزن بالضبط عينة مقدارها حوالي 2 غ في بوتقة حرارية وتحرق .
 - 2 - بعد التبريد يذاب الرماد في 10 مل من حمض كلور الماء المركز (1+1) وينقل كميّاً إلى ورق عياري سعة 100 مل ويكمل الحجم حتى الإشارة ثم تخلط محتويات الدورق جيداً .
 - 3 - ينقل 50 % من المحلول السابق إلى كأس سعة 400 مل وتمدد إلى 150 مل .
 - 4 - يضاف إلى محتويات الكأس (8 - 10) نقط من دليل بروم الكريزول الأخضر , وتضاف كمية من محلول 20 % خلات الصوديوم لتغيير درجة الـ PH إلى (4.8 - 5) .
 - 5 - يغطى الدورق بزجاجة ساعة ويسخن لدرجة الغليان . ثم يرسب الكالسيوم ببطء وذلك بإضافة محلول 3 % حمض الأكساليك نقطة كل (3 - 4) ثوان إلى أن يتغير رقم الحموضة إلى (4.4 - 4.6) (وهو الرقم المناسب لترسيب أكسالات الكالسيوم) وعند ذلك يتكون لون أخضر مميز .
 - 6 - تغلى محتويات الكأس لمدة (1 - 2) دقيقة ويترك إلى اليوم التالي .
 - 7 - يرشح المحلول الرائق في ورق ترشيح أ و قمع جوتش ويغسل الراسب والكأس بحوالي 50 مل من محلول هيدروكسيد النشادر المركز والذي يتم تمديده بالماء بنسبة (1 + 50) .
 - 8 - تنقب ورقة الترشيح ويغسل قمع الترشيح بمحلول الغسيل المحمض بحمض الكبريت .

9 - يعاير المحلول بمحلول N 0.05 برمنغنات البوتاسيوم وذلك عند الدرجة (80 - 90) م ° .

10 - تحسب النتيجة على أساس أن كل 1 مل N 0.05 من برمنغنات بوتاسيوم تعادل 1 غ كالسيوم .

- تقدير الكالسيوم بالمعايرة المخيلية :

- الكواشف :

1 - محلول الكالسيوم العياري : ويحضر بالطريقة التالية : يذاب 1.2486 غ كربونات الكالسيوم في أقل كمية من محلول حمض كلور الماء المركز ثم يمدد الناتج بالماء المقطر إلى حجم 500 مل . حيث كل 1 مل تعادل 1 ملغ كالسيوم .

2 - محلول الفرسين (EDTA) : ويحضر بالطريقة التالية : يذاب 4 غ من رباعي خلات ثنائي أمين الإيثيلين المتبلور في 800 مل ماء . يضاف 0.86 غ هيدروكسيد الصوديوم بعد الذوبان , ثم يكمل الحجم إلى 1 لتر , وتجري معايرة هذا المحلول ضد محلول الكالسيوم العياري .
- طريقة العمل :

1 - يجري ترميد كمية مناسبة وموزونة بدقة من العينة بمساعدة حمض الأزوت والماء وحمض البيروكلوريك .

2 - يذاب الرماد في حمض الأزوت الممدد (زيادة بسيطة) وينقل إلى دورق عياري سعة 50 مل ويكمل بالماء حتى الإشارة .

3 - ينقل بالماصة حجم مناسب يحتوي (3 - 12) ملغ كالسيوم إلى طبق أو حوض من الصيني الأبيض , ويمدد لحجم 50 مل , ثم يعادل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم N 1 ثم يضاف 5 مل زيادة لتعطي رقم حموضة 12 .

4 - يضاف 0.2 غ من مركب الميوريكسيد Murexide (بيرورات النشادر Ammonium per borate) عالي الجودة ثم تجري المعايرة بمحلول الفرسين (EDTA) مع التقليل بقضيب زجاجي .
ويحدث التغيير عند نقطة انتهاء المعايرة من اللون الأحمر إلى الأحمر البنفسجي (القرمزي) .

ب - 15 - ب - تقدير الفوسفور :

كانت معظم الطرق القديمة تعتمد على تحويل الفوسفات إلى صورة غير ذائبة غالباً في صورة فوسفات المغنيزيوم والألمنيوم حيث تقدر وزناً .
- طريقة العمل :

1 - يجري ترميد كمية موزونة بدقة من العينة كما ذكرنا سابقاً .
2 - ينقل المحلول المحتوي على الرماد أو نواتج الهضم إلى كأس سعة 250 مل ويضاف إليه هيدروكسيد النشادر بوفرة بسيطة (إلى أن يصبح المحلول قليلاً بسيطاً) وإذا تكون راسب يضاف عدة نقط من حمض الأزوت لمجرد ذوبان الراسب مع التقليل بشدة , وإذا استعمل حمض كلور الماء أو حمض الكبريت لإذابة الرماد أو في عملية الهضم يضاف حوالي 15 غ من بلورات نترات النشادر .

3 - يضاف للمحلول الساخن 70 مل من محل الموليبيدات لكل 0.1 غ من خامس أكسيد الفوسفور الموجود , يهضم المخلوط عند الدرجة 65 م ° لمدة ساعة ثم يتأكد من تمام ترسيب خامس أكسيد الفوسفور بإضافة كمية أخرى من محلول الموليبيدات للمحلول الرائق .

4 - يرشح المخلوط ويغسل الراسب بالماء الساخن أو (وهذا أفضل) بمحلول مكون من 100 مل من نترات النشادر الممددة ويكمل حجم المحلول إلى لتر .

5 - يذاب الراسب على ورقة الترشيح بهيدروكسيد النشادر (1 : 1) والماء الساخن حتى يصير الحجم 100 مل تستقبل في كأس مناسب .

- 6 - يعادل المحلول بحمض كلور الماء باستعمال ورق عباد الشمس أو أزرق البرومو ثيمول كدليل ويبرد .
- 7 - يعاير بواسطة سحاحة دقيقة (تنقط حوالي 1 نقطة في الثانية من مخلوط المغنيزيا) ومع التحريك المستمر خامس أكسيد الفوسفور الموجود . حيث يضاف 15 مل من مخلوط المغنيزيا لكل 0.1 غ من خامس أكسيد الفوسفور الموجود .
- 8 - بعد 15 دقيقة يضاف 12 مل من هيدروكسيد النشادر ويترك حتى يصبح المحلول رائقاً (حوالي ساعتين) ويسقط الراسب في القاع .
- 9 - يرشح ويغسل الراسب بهيدروكسيد النشادر (1 : 9) حتى يصبح ماء الغسيل خالياً تماماً من الكلورات فيجفف الراسب ويحرق على حرارة معتدلة ثم يحرق في فرن الترميد الكهربائي عند درجة حرارة (950 - 1000) م ° .
- 10 - يبرد في مجفف ويوزن على أنه بيرو فوسفات المغنيزيوم ومنه تحسب النسبة المئوية لخامس أكسيد الفوسفور .
- الطريقة الحجمية لتقدير الفوسفور : (Volumetric method) :
- 1 - يضاف (10 - 15) مل من حمض الآزوت على الراسب (خامس أكسيد الفوسفور) على حسب طريقة إذابة الراسب أو تضاف كمية معادلة من نترات النشادر .
- 2 - يضاف هيدروكسيد النشادر حتى يذوب الراسب الذي تكون بحيث يكون الذوبان ببطء وبعد التحريك الشديد . ثم يمدد المحلول إلى (75 - 100) مل ويبرد إلى الدرجة (25 - 30) م ° .
- 3 - تضاف كمية كافية من محلول موليبديات الأمونيوم للتأكد من تمام الترسيب وقبل استعمال الموليبيدات يضاف إلى 100 مل منها 5 مل من حمض الآزوت ويرشح الناتج مباشرة قبل الاستعمال .
- 4 - يوضع المخلوط في آلة خض ويخض لمدة 30 دقيقة .

5 - يرشح ويغسل الراسب مرتين بالماء (25 - 30) مل في كل مرة.
6 - ينقل الراسب إلى ورق الترشيح ويغسل بالماء البارد مرتين حتى يمكن أن نحصل على ماء يعطي لوناً أحمرًا مع الفينول فتالئين بعد إضافة نقطة واحدة من القلوي الذي يحضر بتمديد 328.8 من الأساس N 1 إلى 1 لتر . ويعادل 1 مل من هذا المحلول من الأساس 1 ملغ خامس أكسيد الفوسفور .

7 - ينقل الراسب وورقة الترشيح إلى كأس الترسيب ويذاب الراسب بكمية تزيد قليلاً من القلوي الأساسي (هيدروكسيد الصوديوم) السابق ذكره ثم نضيف عدة قطرات من فينول فتالئين ونتابع المعايرة بحمض معروف التركيز حوالي $\frac{1}{2}$ تركيز القلوي الأساسي .

إذا أذيب الراسب على البارد تحسب النتيجة على أساس أن ذرة واحدة من الفوسفور تعادل 23 جزئياً من القلوي NaOH .

حيث 1 مل 0.5 N من الحمض تعادل 0.001544 غ من P_2O_5 .
وإذا أجريت الإذابة مع الغليان فإن الأمونيا تتطاير من الفوسفو مولبيدات وعلى ذلك يتطلب التفاعل لإنهائه ثلاثة جزئيات إضافية من الصودا الكاوية .
وهنا 1 مل 0.5 N من الحمض تعادل 0.001365 غ من P_2O_5 .
- الطريقة اللونية لتقدير الفوسفور :

هناك عدة طرق لونية لتقدير الفوسفور وجميعها تعتمد على تكوين مركب أزرق الموليبدنيوم بين الفوسفات وحمض الموليبيديك في وجود عامل مختزل . ووجد أن اكتمال تكوين اللون يتوقف على درجة الحرارة .
ويولد كل من الزرنيخ والسيليكا مركبات ملونة مشابهة للون الفوسفات لذلك يجب التخلص منها قبل إجراء التجربة .

- الكواشف :

1 - محلول مولبيدات النشادر :

ويحضر كما يلي : يذاب 25 غ من موليبيدات النشادر في 300 مل ماء ويسخن للدرجة 60 م ° ثم يرشح ويبرد ثم يمدد الراشح إلى 1 لتر ، المحلول الناتج يحتوي على 2.5 غ موليبيدات النشادر في 100 مل .

2 - محلول حمض الكبريت :

يمدد 280 مل من حمض الكبريت الكثيف الخالي من الزرنيخ والفسفور إلى حجم 1 لتر بالماء .

3 - محلول كلور القصدير :

يوضع 25 غ من كلور القصدير في محلول يتكون من 100 مل حمض كلور الماء يمدد إلى 500 مل بالماء ويترك في حجرة دافئة حتى يذوب ثم يمدد بالماء إلى 1 لتر .

ويجري الترشيح إذا لزم ويمكن حماية المحلول من الهواء بجعل طبقة من الزيت المعدني تطفو على سطحه في طبقة سمكها 5 مليمتر .

4 - محلول الفوسفات العياري :

يذاب 0.2195 غ من فوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين المعاد بلورتها في الماء ويمدد المحلول إلى 1 لتر .

والمحلول الناتج يحتوي 50 جزء في المليون من الفوسفور وهو مركز جداً ولا يستعمل مباشرة ولكن يمكن تحضير محلول أكثر تمديداً بأخذ 50 مل من المحلول الأول ويمدد إلى 500 مل أما المحلول الذي سوف يستخدم في المقارنة فيحضر بتمديد 5 مل من المحلول الثاني إلى 91 مل بالماء ، ثم يضاف 4 مل من كل من موليبيدات النشادر وحمض الكبريت ويجري التحريك الدائري في ورق مخروطي سعة 150 مل ، ثم يضاف 6 نقط من محلول كلور القصدير ثم يمزج ثانية ويمدد الناتج إلى 100 مل ويجري التحريك الدائري في الورق المخروطي .

وهذا المخلوط العياري يصبح جاهزاً للاستعمال ولو أنه من الضروري إضافة نقطة من محلول كلور القصدير كل (10 - 12) دقيقة للحصول على اللون المكتمل .
ويحتوي كل 1 مل من هذا المحلول المعياري للفوسفات 0.00025 ملغ فوسفور .

- طريقة العمل :

- 1 - يجري ترميد كمية موزونة بدقة من العينة كما ذكرنا سابقاً .
- 2 - يذاب الرماد الناتج عن ترميد العينة المدروسة السابق تحضيره في 1 مل من حمض الكبريت N 10 ثم يضاف من الماء ما يكفي للإذابة الكاملة ثم ينقل المحلول إلى كأس صغير .
- 3 - يعادل المحلول بالنشادر باستخدام الفينول فتالئين كدليل ثم ينقل المحلول إلى دورق عياري سعة 100 مل ويمدد المحلول حتى العلامة .
- 4 - ينقل حجم معلوم مناسب بالماصة إلى دورق عياري آخر سعة 100 مل معلم عند الحجم 91 مل ثم يمدد بالماء إلى هذا الحجم , ثم يضاف إليه 4 مل من كل من محلول مولبيدات النشادر وحمض الكبريت المحضر في الفقرة رقم 2 مع التحريك بعد كل إضافة .
- 5 - يضاف 6 نقط من محلول كلور القصدير ثم يكمل الحجم للعلامة .
- 6 - تجري المقارنة في جهاز مقارنة الألوان خلال فترة 10 دقائق وذلك مع المحلول العياري السائق أو في جهاز تقدير الألوان الكهرضوي مع الرجوع إلى منحنى قياسي .

ب - 15 - ج - تقدير الحديد :

يجري تقدير الحديد لأغراض كثيرة من أهمها الحاجة لتقديره لأسباب غذائية وكذلك لمعرفة مدى التلوث حيث أن آثاراً منه تنشط عمليات الأكسدة مما يؤدي إلى فساد الطعم وتزنخ الدهن وهدم الفيتامينات .

ويعتمد تقدير الحديد على أولاً عملية الحرق للتخلص من المادة العضوية وتستهمل طريقة الهضم الرطب مع حمض البيروكلوريك وحمض الآزوت وهناك طريقتان لتقدير الحديد وهي :

1 - تقدير الحديد باستعمال الثيوسيانات :

وتعتمد هذه الطريقة على تكوين ثيوسيانات الحديد ذات اللون الأحمر في محلول حمضي , والجزء الملون هو الشاردة ويجب أكسدة أي حديدي موجود إلى حديد أولاً , إن مركبات ثيوسيانات الحديد سهلة الاختزال ويتبع ذلك فقد اللون لذلك يجب وجود عامل مؤكسد للاحتفاظ بالحديدي في صورة حديد وذلك باستعمال فوق كبريتات البوتاسيوم أو فوق أكسيد الهيدروجين أو باستعمال حمض الآزوت .

- الكواشف :

- 1 - حمض الكبريت المركز النقي جداً .
- 2 - حمض الآزوت المركز النقي جداً .
- 3 - حمض البيروكلوريك ذو كثافة نوعية 1.54 إذا لم يكن خالي تماماً من شوائب الحديد يجري تقطيره كما سبق .
- 4 - فوق أكسيد الهيدروجين 30 % نقي جداً .
- 5 - محلول حمض كلور الماء N 6 .
- 6 - محلول ثيوسيانات البوتاسيوم : يذاب 20 غ من ثيوسيانات البوتاسيوم النقي في الماء ويمدد المحلول إلى 100 مل .
- 7 - كحول الأميل النقي .
- 8 - محلول الحديد القياسي :

يذاب 0.7022 غ من كبريتات الحديدي النشادرية في حوالي 100 مل من الماء ويضاف 10 مل من حمض الكبريت المركز ثم يضاف 5 مل من حمض الآزوت المركز لأكسدة الحديدي إلى حديد , ويسخن للتخلص من أكاسيد الآزوت ثم ينقل إلى دورق عياري سعة 1 لتر وبعد التبريد يكمل

الحجم إلى الإشارة ، يمكن الاحتفاظ بهذا المحلول لمدة طويلة جداً ، ويحتوي الملي لتر منه على 100 ميكرو غرام حديد ومنه تحضر محاليل قياسية أقل تركيز .

- طريقة العمل :

1 - نزن عينة بمقدار (1 - 10) غ وتنقل إلى دورق كداهل سعة 300 مل ويضاف 4 مل من حمض البيرو كلوريك كثافته النوعية 1.54 وكمية من حمض الأزوت كافية لأكسدة كل المادة العضوية (15 مل إذا كان وزن العينة أقل من 1 غ ثم 7 مل لكل غ زيادة) ثم يضاف (2 - 5) مل من حمض الكبريت ويجب أن لا يقل مقدار الحمض عن 2 مل ليشكل خليط درجة غليانه عالية ولتلافي تحلل بيركلورات النشادر الذي يحدث فرقة شديدة ، ثم نسخن ببطء حتى تبدأ الغازات السمرء الكثيفة بالظهور عندها يرفع الدورق عن اللهب ويترك لمدة 5 دقائق حتى يتم هذا التفاعل المبدئي الشديد ثم يعاد الدورق إلى اللهب ونتابع التسخين اللطيف مع إضافة خرزتان من الزجاج لأن هناك ميل للغليان الانفجاري ونستمر بالهضم عند درجة حرارة منخفضة حتى تبدأ أبخرة حمض الكبريت البيضاء بالتصاعد ويستمر الهضم بعد ذلك (5 - 10) دقائق ثم نسخن بشدة (1 - 2) دقيقة حتى نحصل على ناتج هضم عديم اللون فإذا لم يحدث ذلك يضاف 1 - 2 مل من حمض الأزوت ويعاد التسخين حتى تظهر الأبخرة البيضاء .

2 - يبود الدورق ثم يضاف 10 نقط من الماء الأكسجيني ويسخن ثانية حتى ظهور أبخرة بيضاء لمدة دقيقة ثم يمدد الخليط بإضافة 50 مل من الماء ثم 5 مل من حمض كلور الماء ويغلي الخليط لمدة نصف دقيقة مع التحريك المستمر ، ثم تنقل محتويات الدورق إلى دورق عياري سعة 100 مل و بعد التبريد يكمل الحجم إلى الإشارة .

3 - يؤخذ 10 مل من المحلول السابق وينقل إلى سلندر مدرج له غطاء زجاجي أو إلى قمع فصل ويضاف نقطة واحدة من حمض الأزوت الخالي

من HNO_2 ويمدد الخليط إلى 45 مل ثم يضاف 10 مل من كحول الأميل و 5 مل من ثيوسيانات الحديد في طبقة كحول الأميل ثم يترك لينفصل لطبقتين .

4 - تسحب طبقة كحول الأميل وتستعمل لمقارنة لونها مع لون المحلول القياسي من الحديد المعامل بالطريقة التالية :

تؤخذ كميات من المحلول القياسي بحيث تحتوي مقادير من الحديد تتراوح بين (3 - 10) ميكرو غرام وينقل كل منها إلى أنبوب زجاجي ذو سداة زجاجية سعة 50 مل , ثم يكمل الحجم بحيث يصبح مساوياً لحجم عينة المجهول 10 مل وذلك بإضافة حمض كبريت ممدد (15 مل حمض كبريت مركز في لتر ماء) ثم يضاف نقطة من حمض الآزوت ويمدد إلى 45 مل ثم يضاف 1 مل من كحول الأميل ثم 5 مل من ثيوسيانات البوتاسيوم ويحرك المزيج بشدة ثم يترك لتنفصل طبقة كحول الأميل التي تسحب وتستعمل في المقارنة .

ويجري تحضير محاليل المقارنة في نفس الوقت الذي تحضر فيه العينة .

2 - تقدير الحديد باستعمال ألفا ألفا ثنائي البيريديل α, α -dipyridyl :

يمتاز هذا المركب في تقدير الحديد بأنه يفرق بين الحديد الموجود في صورة عضوية الذي لا يتفاعل معه والحديد المتأين والموجود في صورة لا عضوية شرط أن يكون في حالة حديدي .

ويستعمل الهدروسلفيت كعامل مختزل , أو محلول نشادري من الهدروكوبونون , أو محلول منظم (بفر) من الخلات عند رقم حموضة 5.5 أو يستعمل هيدروكلوريد الهدروكسيل أمين .

- الكواشف :

1 - ألفا ألفا ثنائي البيريديل : يذاب 0.1 غ من المركب في الماء ويمدد

إلى 100 مل , ويحفظ المحلول في مكان مظلم بارد , وبذلك يمكن

استعماله لعدة أسابيع .

2 - هيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين : يذاب 10 غ منه في الماء ثم يمدد إلى 100 مل .

3 - محلول نترات المغنزيوم :

يذاب 50 غ من ملح $Mg (NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ في كمية قليلة من الماء ويكمل الحجم إلى 100 مل بالماء .

4 - محلول منظم (بفر) من الخلات : يذاب 8.3 غ من خلات الصوديوم اللامائية النقية (المجففة سابقاً عند الدرجة 100 م °) في الماء ويضاف 12 مل من حمض الخل ويمدد الناتج إلى 100 مل (قد يلزم إعادة تقطير حمض الخل وإعادة تبلور خلات الصوديوم من الماء للتأكد من خلوها من شوائب الحديد) .

5 - محلول الحديد القياسي ويحضر بإحدى طريقتين :

أ - يذاب 0.1 غ من الحديد النقي في 20 مل من حمض كلور الماء مع 50 مل من الماء ويمدد الناتج إلى 1000 مل .

يؤخذ 100 مل من المحلول ويمدد إلى 1 لتر بالماء , 1 مل من المحلول الأخير تحتوي على 0.01 ملغ حديد .

ب - يذاب 3.512 غ من $(NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$ في الماء ويضاف نقطتان من حمض كلور الماء ويمدد إلى 1 لتر , كل 1 مل من المحلول الأخير يحتوي 0.01 ملغ حديد ويمدد إلى 100 مل .

6 - يؤخذ في عدة دوارق حجمية من أي من المحلولين أ أو ب الحجم التالية : (2 , 5 , 10 , 15 , 20 , 25 , 30 , 40 , 44) مل على التوالي ويضاف لكل منها 2 مل حمض كلور الماء , ثم يمدد الكل إلى 100 مل بالماء . كما يجري اختبار مماثل على جميع المحاليل فيما عدا محلول الحديد القياسي .

7 - يؤخذ 10 مل من كل محلول من المحاليل المحضرة سابقاً وتنتقل إلى دوارق عيارية سعة 25 مل ويضاف 1 مل من محلول الهيدروكسيل أمين

وبعد عدة دقائق يضاف 5 مل من المحلول المنظم (بفر) ثم 2 مل من محلول ألفا ألفا ثنائي البيريديل ويكمل الحجم حتى الإشارة بالماء .

8 - تجري القراءات في جهاز تقدير الألوان الكهرضوئي عند طول الموجة 510 ملي مكرون . ثم يرسم الخط البياني الذي يربط علاقات تركيز الحديد بقراءة الجهاز وهذا الخط يستعمل لتحديد نسبة الحديد في العينة .

- طريقة العمل :

- الطريقة الأولى الاحتراق الجاف :

1 - نأخذ عينة تبلغ حوالي 10 غ في جفنة معلومة الوزن من السيليكا أو الصيني أو البلاتين (ذات نصف قطر حوالي 6 سم وسعة 35 مل) ويجري الحرق في فرن كهربائي عند الدرجة 550 م ° حتى يتخلف رماد ذو لون رمادي فلتح أو أبيض وحتى يصير الوزن ثابتاً .

2 - إذا لم يكن الاحتراق كاملاً أو كانت العملية تستغرق وقتاً طويلاً يمكن إضافة كمية صغيرة (حوالي 0.5 - 1 مل من نترات المغنزيوم) للمساعدة على الاحتراق .

3 - بعد التبريد يضاف 5 مل من حمض كلور الماء وتبخر العينة للتجفيف على حمام مائي . ثم يذاب الراسب بإضافة 2 مل بالضبط من حمض كلور الماء والتسخين لمدة 5 دقائق على حمام مائي مع تغطية الجفنة بزجاجة ساعة وبعد انتهاء التسخين تغسل زجاجة الساعة في الجفنة بالماء ويرشح الخليط مع تلقي المترشح في دورق عياري سعة 100 مل ويبرد ويكمل الحجم حتى الإشارة بالماء .

4 - يؤخذ منه 10 مل بالضبط وتنقل إلى دورق عياري سعة 25 مل ويضاف 1 مل من محلول الهيدروكسيل أمين وبعد بضع دقائق يضاف 5 مل من المحلول المنظم (بفر) ثم 2 مل من محلول ألفا ألفا ثنائي البيريديل ويكمل الحجم إلى الإشارة .

تجري قراءة اللون في جهاز مقارنة الألوان الكهربائي ومن الرسم البياني لمحاليل الحديد القياسي توجد نسبة الحديد في العينة .

- الطريقة الثانية الاحتراق الرطب :

1¹ - أو يجري الاحتراق الرطب على عينة وزنها (1 - 2) غ تحتوي على الأقل 20 ميكروغرام حديد في ورق كداهل صغير وتبلل بالماء ثم يضاف 5 مل من حمض الآزوت المركز ثم 2 مل من حمض الكبريت المركز وتسخن بلطف ثم تضاف نقط من حمض الآزوت المركز (بضع نقط في كل مرة) ونستمر بالتسخين حتى نحصل على سائل أصفر باهت .

2² - يبرد المحلول ثم يضاف (2 - 3) مل ماء ثم يبخر حتى تخرج أبخرة بيضاء ثم ييود ويعاد إضافة 2 مل ماء ويعاد التبخير ثانية حتى تخرج أبخرة بيضاء .

3³ - يبرد المحلول ثم ينقل إلى ورق عياري سعة 25 مل ويكمل الحجم إلى الإشارة بالماء .

4⁴ - يعاير الحمض الموجود في المحلول بمحلول نشادر (1 : 1) وذلك بأخذ 10 مل من المحلول وإضافة نقطة من دليل برتقالي الميتيل ثم معايرته بمحلول النشادر حتى يبدأ اللون الأحمر بالتغير ، ويسجل حجم محلول النشادر اللازم للمعايرة ، ثم ينقل 10 مل أخرى من المحلول من الدورق العياري إلى ورق عياري آخر سعة 25 مل ثم تضاف حجم محلول النشادر اللازم للمعايرة (الكمية المسجلة سابقاً) ، ثم تكمل العملية تماماً كما في 4 من الطريقة الأولى . حيث يؤخذ منه 10 مل بالضبط وتنقل إلى ورق عياري سعة 25 مل ويضاف 1 مل من محلول الهيدروكسيل أمين وبعد بضع دقائق يضاف 5 مل من المحلول المنظم (بفر) ثم 2 مل من محلول ألفا ألفا ثنائي البيريديل ويكمل الحجم إلى الإشارة ، تجري قراءة اللون في جهاز مقارنة الألوان الكهربائي ومن الرسم البياني لمحاليل الحديد القياسي تحدد نسبة الحديد في العينة .

ب - 15 - د - تقدير النحاس :

صار للنحاس ولتقديره أهمية كبيرة بعدما ثبت أنه يعمل كمساعد للأكسدة الحيوية . ويمكن تقسيم طرق تقدير النحاس إلى ثلاثة أنواع على أساس الوسائل المستعملة في التخلص من تأثير الحديد وبعض المعادن الأخرى وكذلك فوسفات الكالسيوم .

أ - فصل النحاس بالتحلل الكهربائي .

ب - فصل النحاس بترسيبه بصورة كبريت .

ج - التقدير اللوني بعد التخلص من الحديد في صورة هيدروكسيد الحديد أو باستعمال سترات النشادر أو البيروفوسفات .

ويجب بشكل عام التخلص أولاً من المواد العضوية إلا في حالة خاصة وهي تقدير النحاس في مياه الشرب أو المياه المعدنية . لذلك نقوم أولاً بحرق العينة في فرن كهربائي عند درجة لا تزيد عن 500 م ° وذلك بإضافة حمض الآزوت للتأكد من استخلاص النحاس الكامل .

أ - فصل النحاس بالتحلل الكهربائي :

نأخذ عينة كبيرة (حوالي 10 غ) من المادة المراد حساب نسبة النحاس فيها وذلك حسب نسبة النحاس المتوقعة فيها ونرمدها . بعد الحصول على الرماد يذاب في حمض الكبريت الممدد 0.5 N المحتوي على عدة نقاط من حمض الآزوت الذي يساعد على تكوين راسب منتظم وتستعمل لذلك جفنة بلاتينية وتمثل الكاثيون ، أما الأنيون فيكون عبارة عن سلك حلزوني من البلاتين .

ويستعمل تيار شدته 0.3 أمبير وكثافته 0.01 أمبير في 1 سم² فيمكن هنا ترسيب 10 ملغ من النحاس ترسيباً تاماً خلال 1.5 ساعة وبعد انتهاء التحلل يستبدل المحلول في الجفنة بالماء المقطر دون إيقاف التيار وإلا سوف يذوب النحاس المرسب . ويغسل راسب النحاس بالكحول ثم بالإيتر ثم بالأسيتون ثم

يجفف ويوزن ومن وزنه ووزن العينة تحسب نسبة النحاس في العينة . أو
يذاب النحاس ثم يقدر لونياً .

ويجب استعمال عينة كبيرة كي نحصل على راسب بكمية يمكن وزنها
وأن تكون المادة خالية من بعض المعادن وخاصة القصدير الذي يترسب
بسهولة مع النحاس .

ب - طرق ترسيب النحاس بصورة كبريتيد :

وتعتمد على ترسيب النحاس بواسطة كبريت الهيدروجين من محلول
حامضي لرماد العينة وقوة الحمض لا تزيد عن N 2 ولا تقل عن N 0.3
(حوالي رقم حموضة = 0.4) حتى لا تترسب معادن مجموعة الحديد
ويمكن ترسيب كبريت النحاس بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم في حمض
الكبريت فيتولد الكبريت الذي يمتص عليه كبريت النحاس ويترسب الاثنان
معاً . يذاب كبريت النحاس في حمض الآزوت ثم يجري تقدير النحاس
بصورة هيدروكسيد النحاس بإضافة البوتاس الكاوي الكحولي إلى محلول
الكبريت في حمض الآزوت ثم يحرق الراسب ويوزن على هيئة أكسيد
النحاس CuO .

ج - طرق تقدير النحاس بعد التخلص من الحديد :

نتخلص من الحديد بترسيبه بالأمونيا بصورة هيدروكسيد أو يحول إلى
شوارد مع بقائه غير مرسب باستعمال السترات القاعدية أو البيروفوسفات .
نضيف كمية زائدة من النشادر إلى محلول الرماد يترسب هيدروكسيد
الحديد الذي يمكن ترشيحه ثم يقدر النحاس في المترشح .
تكرر العملية حيث يضاف المرشح الثاني إلى الأول .
وقد يستعمل البيروفوسفات لتحويل الحديد إلى حالة غير متأين حيث لا
يمكن أن يتفاعل مع الثيوسيانات أو ثنائي كربمات الصوديوم .
والبيروفوسفات تزيل أثر الحديد ولا تمنع ترسيب فوسفات الكالسيوم , لذلك

يستعمل سترات النشادر التي تحول الحديد إلى الحالة غير المتأينة وفي نفس الوقت تمنع أي ترسيب لفوسفات الكالسيوم أثناء التقدير .

بعد إجراء ما سبق يجري تقدير النحاس بإحدى الطرق اللونية التالية :

1 - طريقة بيازو باستعمال البيريدين والثيوسيانات .

2 - طريقة بيازو المحسنة .

3 - طريقة ثنائي الثايزون (الدايتيزون) .

4 - تقدير النحاس بواسطة ثنائي الإيتيل ثنائي كربامات الصوديوم .

ونذكر فيما يلي طريقة عامة لتقدير النحاس باستعمال الدايتيزون ثم

ثنائي الإيتيل ثنائي كربامات الصوديوم .

- الطريقة العامة لتقدير النحاس :

1 - نوزن عينة 10 غ ثم تخلص مع 5 مل من حمض الكبريت .

2 - يضاف حمض الأزوت بكميات صغيرة على دفعات أثناء التسخين

الذي يستمر حتى تتلاشى كل المواد العضوية بدون حدوث تكربن .

3 - يمدد المحلول الناتج بحوالي 20 مل من الماء ويعاد التسخين حتى

تظهر أبخرة حمض الكبريت الكثيفة وبذلك يتخلص من حمض الأزوت .

4 - إذا كانت العينة غنية جداً بالدهن نسخن الناتج مع 25 مل من

أكسالات النشادر المشبعة .

5 - بعد التبريد يمدد المحلول بالماء ثم يضاف 2 غ حمض الستريك .

6 - يعادل المحلول بالأمونيا ثم يعاد تحميضه بإضافة 1 مل من حمض

كلور الماء المركز ، ثم يبرد الخليط وينقل إلى قمع فصل بحيث يكون الحجم

الكلي 100 مل .

7 - يستخلص النحاس ثلاث مرات بمحلول 0.1 % دايتيزون في

الكلوروفورم المحضر حديثاً ويستعمل 5 مل منه في كل مرة مع التحريك

الشديد والمستمر لمدة دقيقة على الأقل في كل مرة وتفصل طبقة المستخلص

ويجري غسلها في قمع فصل آخر صغير بواسطة 10 مل من الماء .

- 8 - تضم المستخلصات بعد غسلها بالماء وتنقل إلى أنبوب اختبار ويختر الكلوروفورم على حمام مائي .
- 9 - يسخن الراسب المتبقي في أنبوب الاختبار مع 1 مل من حمض الكبريت وقليل من حمض الآزوت حتى يتخلص من المواد العضوية ثم يضاف 5 مل من الماء ويغلي الخليط حتى ظهور أبخرة حمض الكبريت بغزارة ويكون حجم الخليط المتبقي حوالي 0.8 مل ويحتوي على كل النحاس الموجود في العينة .
- 10 - يمدد الناتج بالماء وينقل كل المحلول أو حجم معلوم منه إلى أنبوبة نسلر سعة 50 مل ويضاف له 1 مل من حمض الستريك 5 % ، 4 مل من 88 % أمونيا ، 5 مل من محلول 1 % من الصمغ العربي (الذي يساعد في المقارنة اللونية حيث يعطي لون بني ذهبي ثابت لمدة طويلة) ثم يكمل الحجم حتى الإشارة ويحرك جيداً .
- 11 - يضاف للخليط في أنبوب نسلر 5 مل من محلول 0.2 % ثنائي كربامات الصوديوم المحضر حديثاً ثم يقارن اللون مع لون محاليل قياسية مضاف لها نفس المواد في 10 و 11 .
- في حالة المواد المحتوية على أجزاء بالمليون من النحاس نحضر شاهد وتطرح قيمته من الحساب الكلي في العينة للحصول على النسبة الحقيقية للنحاس .

ب - 15 هـ - تقدير الزرنيخ :

تعتمد كل طرق تقدير الزرنيخ على تحويله إلى هيدريد الزرنيخ (الأرسين) وذلك بالهدروجين الوليد المولد كهربائياً أو بتأثير الحامض على الزنك وهناك ثلاث خطوات في عملية توليد الأرسين الأولى هي اختزال حمض الزرنيخ إلى حمض الزرنيخي يليها اختزال حمض الزرنيخي إلى معدن الزرنيخ ثم اختزال الزرنيخ إلى الأرسين وتتوقف السرعة واكتمال

عملية التحويل على الظروف التي تجري فيها عملية الاختزال وتعتبر العمليتان الأولى والثالثة أسرع من الثانية .

أ - طريقة الاختزال بواسطة الحمض مع الزنك :

وتتوقف على استخدام اختبار جوتزيت الذي يعتمد على توليد الهيدروجين الحر من تفاعل الحمض مع الزنك وتتلخص العملية في وضع العينة بعد هضم (هدم) المادة العضوية في ورق مع 20 غ من الزنك النقي الخالي من الزرنيخ ثم تضاف كمية من حمض كلور الماء المركز تكفي لتوليد كمية من الهيدروجين .

ملاحظة :

يجري هدم المادة العضوية قبل تقدير / لزرنيخ بواسطة الهضم الرطب المؤكسد باستخدام حمض الأزوت والكبريت ولتلافي فقد الزرنيخ بالمتطاير أثناء الهضم يجري التسخين مع حمض الأزوت أولاً لإذابة أكبر كمية قبل إضافة حمض الكبريت .

ويمكن استعمال حمض الكبريت الممدد (1 : 4) بشرط التخلص من المادة العضوية أولاً .

إذا كان الزرنيخ في المادة الغذائية موجود في الحالة اللاعضوية فلا داعي لحرق المادة العضوية .

أما إذا كان الزرنيخ في المادة الغذائية موجود في الحالة العضوية فإنه يجب هضم المادة العضوية . وعموماً فإن عملية الهضم مرغوبة وخاصة في حالة استعمال الطريقة الكهربائية . فتسخن مع حمض الأزوت المركز حتى تذوب تقريباً ثم تضاف كمية صغيرة (5 - 20) مل من حمض الكبريت ويعقب ذلك إضافة كميات صغيرة متتالية من حمض الأزوت كلما ظهرت علامات التكرين في الخليط ، ويجري الحرق عند درجة الاحمرار حتى لا يتشكل ثاني أكسيد الكبريت الذي يؤدي إلى توليد ثالث أكسيد الزرنيخ المتطاير .

بعد عملية الهضم بحمض الكبريت وحمض الآزوت وجد أن الحمض قد يحتفظ بشدة بكمية من أحماض الآزوت وهي تؤخر عملية اختزال حمض الزرنيخ وذلك لتأثيرها المؤكسد لذلك يلزم التخلص منها بإضافة محلول مشبع من أكسالات الأمونيوم والتسخين حتى تظهر أبخرة حمض الكبريت بغزارة كما أن درجة الحرارة عامل فعال في عملية الاختزال فإذا ارتفعت إلى (85 - 90) م ° فإن اختزال حمض الزرنيخ يكون أسرع .

ثم يرشح على ورقة ترشيح مشبعة بكلور الزئبق تتولد صبغة ذات لون أصفر يميل إلى البني يمكن قياس مدى شدتها التي تتناسب مع تركيز الزرنيخ الموجود ويمرر الأرسين الموجود أولاً على ورق مشبع بخلات الرصاص للتخلص من آثار الفوسفين التي توجد كشوائب تؤثر في توليد اللون .

- تحضير العينة للتقدير :

يجب أولاً التخلص من كل المادة العضوية مع الحفاظ على الزرنيخ وذلك إما أن تحرق العينة بوجود أكسيد المغنزيوم الخالي من الزرنيخ أو تجري عملية هضم رطب باستخدام خليط من حمضي الكبريت والآزوت وتجرى في دورق كداهل .

تؤخذ عينة وزنها مناسب في دورق كداهل ويضاف لها 20 مل حمض كبريت مركز (خالي من الزرنيخ) و 5 مل حمض آزوت مركز ثم يجري التسخين عدة ساعات مع إضافة حمض آزوت من وقت لآخر نقطة نقطة حتى يصبح الخليط رائق تماماً ومن الضروري ضمان وجود أكسيد آزوت باستمرار حتى آخر مراحل الهضم حيث يمكن التخلص منها نهائياً بالتسخين - الكواشف :

1 - حمض كلور الماء مركز ومعامل بالقصدير يحتوي حوالي 2 غ قصدير في اللتر .

2 - زنك محبب .

- 3 - ورق ترشيح مشبع بكلور الزئبق ، ينقع ورق الترشيح في محلول كحولي مشبع بكلور الزئبق لمدة ساعة ثم يجفف في تيار قوي من الهواء
- 4 - ورق ترشيح مشبع بخلات الرصاص ، ينقع ورق الترشيح في محلول 10 % من خلات الرصاص ثم يجفف .
- 5 - صوف زجاجي .
- الجهاز :

دورق مخروطي مجهز بسدادة يمر منها أنبوبة قطرها 5 مل تحتوي ورق خلات الرصاص وتحتوي في طرفها العلوي سدادة فلينية مشقوفة تحمل ورقة كلور الزئبق لتتصاعد عليها الغازات المتولدة .

- طريقة العمل :

توزن كمية مناسبة من العينة والتي تكون في صورة سائلة بعد عملية الهضم الرطب أو في صورة صلبة في الحالة الأولى تمدد إلى 50 - 70 مل بالماء ثم تضاف بضع ملي لترات من حمض كلور الماء المعامل بالقصدير ، أما إذا كانت في الحالة الصلبة فتذاب كمية منها في حمض كلور الماء المعامل بالقصدير حوالي 20 مل ثم يمدد إلى 50 مل بالماء المقطر .

يضاف الخليط الحامض الناتج (المحلول) إلى زجاجة التفاعل التي تحتوي حوالي 10 غ زنك ثم توضع بسرعة الأنبوبة المحتوية على ورقة خلات الرصاص وقرص كلور الزئبق في مكانهما في الحال ويترك الغاز المتصاعد ويستمر في ذلك 40 دقيقة يجري بعدها فحص البقعة المتولدة على قرص كلور الزئبق .

تجرى تجربة الشاهد كما يجري عمل تقديرات على كميات معلومة متفاوتة من الزرنيخ ويحصل منها على الأقراص القياسية لمقارنتها بالقرص الناتج عن العينة (هذه التقديرات تحتوي كميات معلومة من الزرنيخ تتراوح بين (0.000005 , 0.000010 , 0.000015) غ وإذا كانت ناتجة عن عينات وزنها 10 غ فهي تعادل (0.5 , 1 , 1.5) جزء بالمليون على

التوالي . ولتحضير محلول عياري من الزرنيخ يذاب 0.1 غ أكسيد الزرنيخ في الأمونيا ويمدد إلى 100 مل ثم يؤخذ 10 مل من هذا المحلول ويمدد إلى لتر عند الحاجة (هذا المحلول الممدد لا يمكن حفظه) .
1 مل = 0.00001 غ أكسيد الزرنيخ .

يمكن استعمال ورق بروم الزئبق ويمكن إجراء تحميص للبقعة المتولدة على القرص بغمسها في محلول 20 % يود الكادميوم لمدة 5 دقائق ثم ينزع منه ويغسل جيداً بالماء المقطر ثم يضغط بين ورق نشاف ثم يغمس في كحول نقي ثم يترك في الهواء وبعد جفافه تماماً تقارن الأقرص المختلفة وعليها الصبغات الناتجة مع الأقرص المحضرة في محاليل عيارية .
ب - طريقة لاشيل :

وتستعمل لتقدير الكميات الصغيرة من الزرنيخ في وجود شوائب أخرى .
- الجهاز :

دورق مخروطي سعة 1 لتر مسدود بسدادة ذات فتحتين ينفذ من الأولى مكثف لبيج ، ومن الثانية أنبوب زجاجي منحنى بشكل زاوية قائمة ويصل طرفها داخل الدورق إلى تحت السطح السائل وذلك لمرور غاز الآزوت أو الهيدروجين ويملاً القسم العلوي من المكثف بالقطن الماص ويشبع في الطبقة السفلى بمحلول كلور النحاس الذي يعمل كمنظف لإزالة كل الشوائب مثل الفوسفين وكبريت الهيدروجين من غاز الأرسين المتولد .
وأعلى المكثف مسدود بسدادة تنفذ منها أنبوبة رفيعة تتصل في نهايتها بسدادة أخرى مثبتة في أنبوب من الزجاج السميك ذات قطر يساوي قطر الورق الحساس الذي يكفي لامتصاص كل الأرسين المتصاعد ويعلو القرص أنبوبة أخرى بنفس القطر تثبت مع الأنبوبة السفلى بأنبوبة من المطاط المستعمل في تثبيت بواتق جوتش . والأنبوتان لهما غطاء مصنفر ومعدتان لاستقبال أقرص الورق بينهما .

- الكواشف :

- 1 - حمض كلور الماء الخالي من الزرنيخ يمدد 50 مل من الحمض 35 % إلى 100 مل بالماء المقطر .
- 2 - محلول كلور القصدير :
ويحضر كما يلي : يذاب 40 غ من كلور القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) الخالي من الزرنيخ في حمض كلور الماء المركز ويكمل بنفس الحمض حتى 100 مل .
- 3 - ورق بروميد الزئبق :
وهو ورق خاص من حيث الوزن والملمس وينقع لمدة ساعة في محلول مشبع لبروميد الزئبق .
وبعد تجفيفه يقطع إلى أقراص بنفس قطر أنبوبة الجهاز الزجاجية وهذه الأقراص يمكن استعمالها عدة أيام .
- 4 - الزنك :
يجزأ الزنك الخالي من الزرنيخ إلى قطع طولها 1 سم ووزنها حوالي 5 غ وينشط بغمره بحمض كلور الماء الممدد (3 : 1) ، (والذي يحوي 2 مل من كلور القصدير في كل 100 مل منه) لمدة 15 دقيقة ثم يغسل بالماء المقطر .
- 5 - محلول يود البوتاسيوم :
يذاب 15 غ من يود البوتاسيوم في الماء ويمدد إلى 100 مل .
- 6 - كبريتات الحديد النشادرية الخالية من الزرنيخ .
- 7 - محلول كلور النحاس :
يذاب 15 غ من كلور النحاس في 100 مل من حمض كلور الماء الممدد (1 : 1) .
- 8 - محلول يود الكاديوم :
يذاب 20 غ من يود الكاديوم في الماء ويمدد إلى 100 مل .

9 - محلول الزرنيخ القياسي :

يذاب 1 غ من ثالث أكسيد الزرنيخ في 25 مل من محلول الصودا 20 % ويشبع المحلول بغاز الأكسجين ثم يمدد إلى 1 لتر بماء مغلي حديثاً 10 مل من هذا المحلول يحوي 1 ملغ من ثالث أكسيد الزرنيخ .
يؤخذ 40 مل ويمدد إلى 1 لتر ومن المحلول الناتج يؤخذ 50 مل وتمدد بدورها إلى 1 لتر وهنا 1 مل من المحلول الأخير يحتوي على 0.002 ملغ من ثالث أكسيد الزرنيخ ويستعمل لتحضير الأصباغ القياسية .

- طريقة العمل :

- 1 - نضع 50 غ من العينة في دورق مخروطي .
- 2 - يضاف إليها 100 مل ماء مقطر ثم 10 مل من الصودا الكاوية N 1 وتغلي محتويات الدورق لمدة 15 دقيقة ثم يحمض الخليط بحمض كلور الماء ثم تغلي محتويات الدورق ثانية حتى تتصاعد أبخرة ثاني أكسيد الكبريت وكبريت الهيدروجين ثم يبرد الدورق .
- 3 - يضاف 100 مل حمض كلور الماء ، 2 مل كلور القصدير ، 15 مل يود البوتاسيوم ، 2 غ كبريتات الحديد .
- 4 - يضاف (3 - 4) قطع من الزنك المنشط وفي الحال يوصل الدورق بالمكثف وتغلي محتويات الدورق لمدة 15 دقيقة أو حتى ينتهي تصاعد غاز الأرسين .
- 5 - ينزع قرص بروم الزئبق ويعامل في يود الكادميوم حتى تذوب كل آثار يود الزئبق الأحمر الذي يتكون أولاً .
- 6 - يغسل القرص في الماء ثم في الكحول ويجفف ويقارن مع الأقراص القياسية .
- 7 - تجرى تجربة الشاهد .

ج - طريقة سريعة حجمية لتقدير الزرنيخ :

يجري هضم العينة باستخدام حمض الآزوت والبيرو كلوريك الذي يستخدم بدل حمض الكبريت نظراً لانخفاض درجة غليانه إذا قورنت بدرجة غليان حمض الكبريت .

ثم يفصل الأرسين بسرعة بتيار سريع من الهيدروجين ويجري امتصاص الأرسين في محلول ممدد من نترات الفضة ثم يعاير حمض الزرنيخ الموجود بواسطة اليود بوجود كمية كافية من يود البوتاسيوم للاحتفاظ بالزائد من معدن الفضة في صورة ذائبة وبذلك يسهل الحصول على نقطة التعادل باستعمال النشا كدليل . ويحضر محلول اليود بتركيز يمكننا من قراءة النتيجة مباشرة من قراءة السحاحة .

حيث :

1 مل (N 0.02) يود يعادل 0.1 ملغ أكسيد الزرنيخ .

1 مل (N 0.025) يود يعادل 0.1 ملغ زرنيخ .

ويفضل استخدام سحاحة دقيقة .

- طريقة العمل :

يؤخذ (2 - 3) غ من المادة الجافة وتوضع في دورق كداهل سعة 300 مل ثم يضاف 20 مل حمض بيروكلوريك (إذا كانت العينة سائلة ييخر ماءها قبل إضافة الحمض) ويوضع على اللهب حتى يغلي ثم يضاف حمض الآزوت تحت سحابة هواء ثم يجري التسخين حتى تتصاعد أبخرة حمض البيروكلوريك ويضاف مقدار إضافي من حمض الآزوت حتى يصبح الخليط سائل عديم اللون يستعان على ذلك بإضافة بضع نقط من فوق أكسيد الهيدروجين . يبرد الدورق وتمدد محتوياته بالماء وتنقل إلى دورق توليد الهيدروجين بحيث لا يزيد حجم السائل والماء اللازمة لنقله عن 100 مل ثم تضاف 10 نقط من كلور القصدير ثم نقطتان من كبريت النحاس لتزيد سرعة توليد الهيدروجين ثم يضاف 15 مل من حمض الكبريت ال مركز

وتسخن المحتويات على لهب عدة ثوان إذا لم يكن الخليط ساخن لدرجة يكون فيها توليد الهروجين شديداً وسريعاً . ثم يضاف 25 غ زنك بسرعة ثم توضع السدادة ثابتة في الحال ويجري توصيل الأنابيب .

الأنبوبة أ تحتوي على محلول 1 % خلات الرصاص , الأنبوتان ب و ج تحتويان على 0.02 N أو 0.01 N نترات الفضة , والأنبوبة د هي أنبوبة أمان تحتوي أيضاً على نترات الفضة .

ويكون توليد الهروجين بالحمض الساخن سريعاً لدرجة أن كل الزرنيخ الموجود يتصاعد في صورة أرسين كلية في 20 دقيقة , ثم تفصل الأنبوتان ب و ج وتضاف محتويات الأنبوبة ج إلى ب وليس من الضروري إضافة محتويات د . ثم يضاف 2 غ بلورات يود البوتاسيوم أو ما يكفي لإذابة يود الفضة المترسب وبعد إضافة مل محلول 1 % دليل نشا حديث التحضير تجري المعايرة باستخدام 0.02 N يود إلى أن يصير اللون بنفسجياً .

ب - 15- و - تقدير الفلور :

هناك عدة طرق لتقدير الفلور نذكر منها :

1 - طريقة مركب الزركون و الأليزارين :

وتعتمد على إزالة لون مركب الزركون و الأليزارين الأحمر الأرجواني بشوارد الفلور وأن زوال اللون يتناسب مع كمية الفلور الموجود , فإذا أخذ 1 مل من محلول الذي يحوي 0.53 % أكسي كلور الزركون و 0.005 % أليزارين أحادي سلفونات الصوديوم وأضيف إلى 50 مل من الماء يعطي لوناً وردياً باهتاً يزول بوجود كميات صغيرة من الفلورات , فباستعمال محاليل ذات تركيزات مختلفة من الفلور (1 , 2 , 4 , 6) جزء بالمليون ثم قياس سرعة زوال اللون أمكن الوصول إلى طريقة دقيقة لتقدير الفلور وخاصة في عينات من الماء التي تحتوي 5 جزء بالمليون بدقة 0.1 جزء بالمليون .

2 - طريقة المعايرة بالثوريوم :

حيث يمكن معايرة الفلورات بمحلول قياسي من نترات الثوريوم باستعمال محلول ممدد من نترات الثوريوم كدليل مع سلفونات الأليزارين الصودي ، واللون الوردي المتشكل يزول بحمض كلور الماء الممدد وتعرف نقطة انتهاء المعايرة بعودة اللون الوردي لمركب الزركون والأليزارين .
وإذا لم نصف نترات الزركون للخليط فإن نقطة انتهاء المعايرة تبدأ عند تشكل لون أزرق محمر من مركب الثوريوم والأليزارين .
3 - وتعتبر طريقة تقطير الفلور أحسن وأدق طريقة لتقدير كميات صغيرة من الفلور .

وتتلخص بحرق العينة للحصول على الرماد مع إضافة أكسيد الكالسيوم الخالي من الفلور ثم يقطر على البخار بواسطة حمض البيروكلوريك عند الدرجة (138 - 140) م ° مع إضافة قطع من الزجاج وكبريتات الفضة ، ثم تعدل حموضة السائل المتقطر ثم تجري معايرة الفلور بنترات الثوريوم مع استعمال أليزارين حمض الكبريت كدليل . وهي طريقة حساسة لـ 0.15 جزء بالمليون من الفلور مع مراعاة عدم رفع درجة حرارة التقطير مع حمض البيروكلوريك عن 149 م ° حيث يبدأ عند 142 م ° تركيز الحمض في الازدياد .

- الكواشف :

1 - محلول نترات الثوريوم المحمض القياسي :

يذاب 1.27 غ من نترات الثوريوم رباعية الماء في 72 مل من حمض كلور الماء N 1 ، ثم يكمل الحجم إلى 100 مل بالماء .
يؤخذ 5 مل منه ويمدد إلى 500 مل بالماء المقطر الخالي من الفلور ، ويعادل 1 مل من هذا المحلول الممدد 5 ميكروغرام فلور .

2 - محلول الدليل الحامضي :

يذاب 0.02 غ من أحادي كبريتات الأليزارين الصودي في الماء ويضاف 100 مل من محلول نترات الثوريوم المحمض الممدد و 14.3 مل حمض كلور الماء N 1 ويكمل الحجم إلى 200 مل المحلول الناتج يتكون من (2 مل من هذا المحلول + 50 مل ماء مقطر + 10 مل محلول كلور الصوديوم N 2 في أنبوبة نسلر) يجب أن يعطي اللون الصحيح لنقطة انتهاء المعايرة 3 - محلول الدليل 5.2 ثنائي نترو الفينول يحضر محلول مائي 0.05 % 4 - الألوان القياسية :

أ - مؤقتة : يمدد حجم معين من محلول الفلور القياسي المحضر من فلور الصوديوم بتفاعل كربونات الصوديوم النقي جداً مع حمض فلور الماء يحتوي على 50 ميكروغرام فلور في 50 مل ماء . يضاف 10 مل من محلول كلور الصوديوم N 2 و 2 مل من محلول الدليل الحمضي و 20 مل من محلول نترات الثوريوم القياسي الممدد ويخلط جيداً . اللون المتولد ثابت لعدة ساعات .

ب - دائمة : يخلط 3 مل من حمض كلور الماء 10 % مع 50 مل محلول يحوي 1 % كلور الكوبالت , ثم يضاف 30 مل من محلول كرومات البوتاسيوم 0.1 % ويمدد الناتج إلى 100 مل . يمدد 3 مل من هذا المحلول بالماء إلى حجم يساوي تقريباً الحجم المتوقع للمحلول المجهول عند معايرته ويجب أن يكون اللون هنا مساوي تماماً للون القياسي المؤقت .
- طريقة العمل :

1 - يضاف 3 نقط من دليل محلول 5.2 ثنائي نترو الفينول إلى حجم مناسب من المتقطر أو محلول الفلور في أنبوبة نسلر ثم يضاف محلول ماءات الصوديوم 0.05 N حتى يتلون المحلول عند خلطه بلون أصفر باهت .
2 - يضاف للمحلول السابق كمية من حمض كلور الماء 0.01 N لإزالة اللون الأصفر ويفضل أن يكون هناك شاهد من الماء المقطر للمقارنة حيث اللون يصبح باهت جداً قرب نقطة انتهاء المعايرة .

3 - ينقل بالضبط 50 مل من المحلول المتعادل وا لذي يحتوي (50 - 150) ميكروغرام فلور إلى أنبوبة نسلر ويضاف 10 مل من محلول كلور الصوديوم 2 N و 2 مل من محلول الدليل الحمضي ويجري الخلط .

4 - يعاير المحلول 3 بمحلول نترات الثوريوم الممدد القياسي حتى يتولد لون يساوي تماماً اللون القياسي المحضر .

5 - في عينة قدرها 5 غ 1 مل من محلول نترات الثوريوم الممدد القياسي يعادل 1 جزء في المليون من الفلور (على أن يجري التصحيح بوجود تجربة الشاهد) .

ب - 15 - ك - تقدير الرصاص :

يفضل استخدام طريقة ثنائي الثايزون لأنها تمتاز بالدقة والسرعة والحساسية الكبيرة , يجري استخلاص الرصاص كلياً من محلول قلوي ممدد بثنائي الثايزون في الكلوروفورم ورقم الحموضة الأمثل هو 8 - 10 .

أ - الطريقة اللونية في صورة كبريت الرصاص :

1 - يهضم وزن معلوم من العينة يحتوي (0.1 - 0.4) غ رصاص بواسطة 10 مل من حمض الكبريت + كمية كافية من حمض الآزوت حتى تحترق كل المواد العضوية ويصبح المحلول المتبقي رائق الذي يغلي حتى يصبح حجمه حوالي 10 مل .

2 - يبرد دورق الهضم ثم تمدد محتوياته بـ 50 مل ماء مقطر وتعادل

بـ 40 مل من المحلول التالي : (913 مل هيدروكسيد النشادر المركز + 5

غ سيانور البوتاسيوم + 31.3 غ حمض الستريك ويكمل الحجم إلى 1 لتر)

3 - يبرد الخليط إلى درجة حرارة الغرفة ثم ينقل إلى دورق عياري سعة

100 مل ويكمل الحجم إلى الإشارة .

4 - يضاف 6 نقط من محلول 10 % كبريت الصوديوم ويحرك المزيج ويقارن اللون مع لون محلول قياسي للرصاص معامل بنفس الطريقة في جهاز قياس الألوان .

ب - الطريقة اللونية باستعمال ثنائي الثايزون :

1 - تهضم العينة .

2 - يمدد ناتج الهضم بـ (50 - 100) مل ماء ويبرد الخليط ثم

يضاف 15 مل من حمض الستريك تركيزه 20 % .

3 - يعادل الخليط بوجود عباد الشمس وباستعمال أمونيا مركزة ثم يضاف

(2 - 5) مل زيادة من الأمونيا وتنقل إلى قمع فصل سعة 500 مل

ويضاف 5 مل من محلول 10 % سيانور البوتاسيوم .

4 - يضاف 15 مل من محلول 0.05 % ثنائي الثايزون ويحرك الخليط

ثم يترك ليفصل طبقة الكلوروفورم .

5 - يقارن لون طبقة الكلوروفورم مع لون عينة قياسية معاملة بنفس

الخطوات .

ج - تقدير الرصاص في صورة كرومات :

تهضم العينة حسب طريقة البرومات المذكور في تقدير الزرنيخ وبعد

فصل الرصاص في صورة كبريتات يجري تحويله إلى كرومات باليود .

- التحضير :

نهضم العينة بعد تجفيفها طول الليل عند الدرجة 110 م ° ثم يضاف 100

مل من حمض الآزوت المركز ويغطي الكأس بزجاجة ساعة وبعد الفوران

نبدأ بالتسخين عند (130 - 140) م ° حتى يتم تصاعد أبخرة الآزوت

يرفع عن النار ثم يضاف 20 مل من حمض الكبريت المركز ثم يسخن ثانية

حتى ينتهي الفوران ثم يغلي إلى أن يصبح اللون بني ويستمر التسخين حتى

تصبح المحتويات عديمة اللون .

يبرد ثم يضاف 40 مل ماء وتنتقل المحتويات إلى كأس سعة 400 مل ويغسل وعاء الهضم بأجزاء من الماء (30 , 20 , 20 , 10 , 10) مل على التوالي ويحفظ ماء الغسيل , ثم يضاف 15 مل من محلول 40 % خلات النشادر الساخنة لإذابة كبريتات الرصاص ويضاف إلى ناتج الهضم مع استمرار التحريك 125 مل كحول لترسيب الرصاص مدة هذه الإضافة يجب أن تكون دقيقتين ويغطى الكأس ويترك طول الليل .

- الفصل :

تسكب محتويات الكأس السائلة على ورقة ترشيح مع بقاء معظم الراسب بالكأس ثم يبخر الكحول من الكأس على حمام مائي ثم تغسل جدران الكأس بحوالي 20 مل حمض الكبريت (1 + 19) ويحرك وتنتقل كل المحتويات إلى نفس ورقة الترشيح ويترك ليصفى تماماً .

يغسل الكأس على مراحل بـ 10 مل من الكحول 50 % وتنتقل ثانية إلى ورقة الترشيح ويترك ليصفى تماماً ثم يغسل الراسب على ورقة الترشيح بالكحول 95 % .

تؤخذ ورقة الترشيح و القمع وما عليها من راسب وتجفف في فرن عند الدرجة 100 م ° ثم تنزع ورقة الترشيح من القمع وتوضع على فوهة كأس سعة 150 مل ويسمح لكمية من الراسب الانتقال إلى الكأس حيث يضاف إليها خلات النشادر 15 مل التي سبق إضافتها لوعاء الهضم ثم تعاد ورقة الترشيح إلى القمع .

يغطى الكأس بزجاجة ساعة ويغلي بهدوء ثم يترك ليترسب الراسب وينقل السائل إلى ورقة الترشيح في القمع ويجمع الراشح في كأس سعة 400 مل . تكرر هذه العملية باستعمال 15 مل أخرى من خلات النشادر الساخنة ثم 3 مرات باستعمال 10 مل ثم ينقل الراسب إلى ورقة ترشيح ويغسل بحوالي 150 مل من الماء البارد باستعمال دورق الغسيل .

يضاف 3 مل من حمض الخل الثلجي ويمزج الخليط جيداً ليصل إلى درجة حرارة الغرفة ثم يضاف مع التحريك المستمر 20 مل من كرومات البوتاسيوم ويحرك لدقيقتين بعد أن يبدأ راسب كرومات الرصاص بالظهور . يغطى الكأس ويسخن للغليان ويستمر بالغسيل حتى نجمع 10 مل من الراشح يمكن أن يبقى عديم اللون ورائق بعد إضافة عدة قطرات من محلول 10 % نترات الفضة إليه .

- طريقة العمل :

يذاب راسب كرومات الرصاص الموجود على ورقة الترشيح بإضافة 6 مل أو أكثر من حمض كلور الماء (1 + 4) ويجمع الراشح في د ورق مخروطي ذو غطاء زجاجي وتغسل ورقة الترشيح بالماء البارد حتى يصبح حجم الراشح 12 مرة حجم حمض الكلور المستخدم .

ثم يضاف 3 مل من يود البوتاسيوم ويغطى المدورق بسرعة ويترك لـ 5 دقائق ثم نعاير بتيو كبريتات الصوديوم 0.001 N بوجود دليل النشاء . (1 مل تيوكبريتات 0.001 يعادل 0.69 ملغ رصاص) .

- الطريقة الإلكترونية لتقدير الرصاص :

تعتمد هذه الطريقة على الترسيب الإلكتروني للرصاص في صورة بيروكسيد من محلول الرصاص في حمض الآزوت الممدد ثم تفاعل البيروكسيد مع محلول محضر من يود البوتاسيوم ومعايرة اليود المتولد . يمكن بسهولة فصل (0.05 - 10) ملغ من الرصاص أو أكثر بصورة أكسيد الرصاص ومعايرتها باليود بواسطة (0.001 - 0.005) N من النيوستلفات .

في حالة وجود منغنيز يجب التخلص منه أولاً بترسيبه بشكل أكسيد . أما في حالة غياب المنغنيز يعادل 200 مل من المترشح في كأس سعة 250 مل بالنشادر المركزة ثم يضاف 2 مل من حمض الآزوت المركز .

وقبل إجراء عملية التحلل الكهربائي يجب تسخين الإلكترود إلى درجة الاحمرار ثم يغمس الإلكترودان تماماً بالمحلول .
ثم يسخن المحلول إلى (60 - 70) م ° ويضاف (0.2 - 0.3) غ من بيكروكرومات البوتاسيوم لحفظ المحلول بالحالة المؤكسدة تجري التحلل الكهربائي لمدة 15 دقيقة باستعمال (100 - 150) ملي أمبير . ثم يغمس الإلكترود بمحلول (0.5 مل حمض الخل + 1.5 مل محلول مشبع من خلاص الصوديوم + 1 مل محلول 10 % يود البوتاسيوم) ويكمل الحجم إلى 15 مل ثم يغمس في 15 مل ماء .
ينقل محلول اليود والخلاص إلى دورق مخروطي سعة 125 مل ويضاف إليه الماء المستعمل عند الغمس .
يعادل اليود المتولد في الدورق بسرعة بواسطة محلول أساسي من تيوكبريتات الصوديوم .

وتستعمل المعادلة التالية للحساب :

$$\text{الرصاص / غ} = \frac{1925 \times (\text{حجم المعايرة} - \text{قيمة الشاهد}) \times \text{العامل}}{\text{وزن العينة / غ}}$$

ونحصل على قيمة العامل بمعايرة رصاص نقي بالثيو كبريتات بالملي غرامات رصاص لكل 1 مل .

ب - 15 - ف - تقدير القصدير :

1 - الطريقة الوزنية لتقدير القصدير :

عند تمرير كبريت الهروجين في محلول ملح قصدير محمض تجميعاً خفيفاً يترسب كبريت القصدير البني وهو قابل للذوبان في حمض كلور الماء المركز ويذوب أيضاً في هيدروكسيد البوتاسيوم وهيدروكسيد الصوديوم . وكبريت القصدير لا يذوب في الأمونيا ولا في كربونات النشادر ويذوب في كبريت النشادر الأصفر فإذا حمض المحلول يترسب كبريت القصدير

الأصفر . لذلك تهضم المادة كالمعتاد ويرسب القصدير بكبريت الهيدروجين ، وبعد ذلك يرسب المعدن على شكل كبريت ثم يحمض الراسب ليتحول إلى أكسيد الذي يوزن .

- الكواشف :

أ - محلول الغسيل : يخلط 100 مل من محلول مشبع من خلات النشادر + 50 مل حمض الخل + 850 مل من الماء .

ب - محلول كبريت النشادر الأصفر : يمرر غاز كبريت الهيدروجين في 200 مل من هيدروكسيد النشادر في زجاجة مغمورة في ماء مثلج حتى يتشبع تماماً ثم يضاف 200 مل من هيدروكسيد النشادر ويمدد الناتج إلى 1 لتر ويخلط الناتج مع 25 غ من زهر الكبريت عدة ساعات ثم يرشح (المحلول الناتج لونه أصفر) .

- طريقة العمل :

1 - تهضم العينة (كما ذكرنا في عمليات الهضم السابقة لتقدير المعادن في العينة) في دورق كداهل مع (25 - 50) مل حمض الآزوت + 20 مل حمض الكبريت ويجري الهضم حتى تتلاشى كل المواد العضوية وتظهر أبخرة ثالث أكسيد الكبريت بغزارة ويكون لون المحلول المتبقي رائقاً كالماء أو قليل الصفرة .

تترك العينة لتبرد ثم يضاف 75 مل من الماء و 25 مل من محلول مشبع من أملاح النشادر ويعاد التسخين حتى تعود أبخرة ثالث أكسيد الكبريت في الظهور بغزارة . يبرد الدورق ويضاف 200 مل من الماء ثم تنقل محتويات الدورق كميّاً إلى كأس سعة 600 مل بحيث يكون حجم السائل المنقول الكلي حوالي 400 مل .

2 - يضاف هيدروكسيد النشادر إلى محتويات الكأس إلى أن تصبح قاعدية ضعيفة ، ثم يضاف 5 مل حمض كلور الماء أو حمض الكبريت (1 + 3) لكل 100 مل من المحلول .

- 3 - يوضع الكأس بعد تغطيته على مسخن كهربائي عند 95 م° ويمرر تيار بطيء من غاز كبريت الهروجين لمدة ساعة وبعد إيقاف تمرير الغاز يستمر بالتسخين عند نفس الدرجة لنصف ساعة .
- 4 - يرشح المخلوط ويغسل الراسب كبريت القصدير بالتعاقب بمحلول الغسيل السابق ثم بالماء الساخن ويكرر ذلك ثلاث مرات .
- 5 - ينقل محتويات ورق الترشيح إلى كأس سعة 50 مل ويضاف إليه (10 - 20) مل من محلول كبريت النشادر الأصفر ويسخن الخليط للغليان ثم يرشح ويغسل الكأس مرتين بكميات جديدة من محلول كبريت النشادر الأصفر الساخن وتنقل إلى ورق الترشيح ثم تغسل بالماء الساخن .
- 6 - يحمض المترشح بحمض الخل (1 + 9) ويسخن على مسخن كهربائي لمدة ساعة ثم يترك لصباح اليوم التالي .
- 7 - يرشح المخلوط ويغسل الراسب على ورق الترشيح على التوالي بمحلول الغسيل ثم بالماء الساخن وتكرر العملية مرتين ثم تنقل ورقة الترشيح مع الراسب إلى بوتقة معلومة الوزن .
- 8 - تجفف البوتقة بمحتوياتها تجفيفاً كاملاً ثم تحرق على لهب بنزن بحذر في البداية حتى تحترق ورقة الترشيح ولتحويل كبريت القصدير إلى أكسيده ثم تغطي البوتقة جزئياً وتحرق بشدة .
- 9 - بعد التبريد توزن العينة والفرق يعطي وزن أكسيد القصدير ومنه نحصل على القصدير باستعمال العامل 0.7877 .
حيث أن : وزن القصدير = وزن أكسيد القصدير × 0.7877
- 2 - الطريقة الحجمية لتقدير القصدير :
- الكواشف :
أ - محلول الغسيل الخالي من الهواء :
يذاب 10 غ من بيكربونات الصوديوم في 1 لتر من الماء المغلي ثم يضاف 20 مل من حمض كلور الماء ويحضر المحلول حديثاً .

ب - اليود :

يحضر محلول قوته N 0.01 الذي تجري معايرته باستمرار مع محلول القصدير القياسي ج والمعامل بنفس الطريقة المذكورة لاحقاً مع الاستغناء عن ترسيب القصدير بكبريت الهروجين والغليان مع حمض كلور الماء وثالث أكسيد كلور البوتاسيوم مع مراعاة أن يكون مقدار القصدير في المحلول القياسي لمعايرة اليود مقارباً للقصدير في العينة .

ج - محلول القصدير القياسي :

يذاب 1 غ من القصدير في حوالي 500 مل من حمض كلور الماء ويمدد الناتج إلى 1 لتر بالماء .

(1 مل من المحلول الناتج يحتوي 1 ملغ من القصدير) .

د - صفائح الألمنيوم الخالية من القصدير .

- طريقة العمل :

نتبع الخطوات 1 و 2 و 3 المذكورة في الطريقة الوزنية .

4 - يرشح الخليط على الاسبستوس في بوتقة جوش ذات قاع منفصل

باستعمال التفريغ ويغسل الراسب عدة مرات .

5 - يفصل قاع البوتقة وما عليه من الاسبستوس والراسب ويوضع في

دورق مخروطي سعة 300 مل كما تغسل محتويات البوتقة نفسها لنقل أي

آثار من الراسب إلى الدورق المخروطي بتيار قوي من الماء مع محرك

زجاجي مغطى طرفه بالمطاط (مع استعمال أقل كمية ممكنة من الماء) .

6 - يضاف إلى الدورق 100 مل من حمض كلور الماء ثم 0.5 غ من

ثالث أكسيد كلور البوتاسيوم ويغطى الخليط لمدة 15 دقيقة تتخللها أربع

إضافات لكميات صغيرة من كلورات البوتاسيوم لتعويض الكلور المفقود

بالغليان ثم يجري الغليان لطرده كل الكلور ، ثم يضاف 1 غ من صفائح

الألمنيوم .

7 - يسد الدورق المخروطي بسدادة من المطاط فيها ثقبان واحد تمر من خلاله أنبوبة ذات بصلة بحيث يمتد طرفها إلى قرب سطح المحلول داخل الدورق ويوصل الطرف الآخر بجهاز توليد غاز ثاني أكسيد الكبريت ، ويمرر في الثقب الثاني للسدادة أنبوبة أخرى بحيث ينتهي طرفها الخارجي بواسطة أنبوبة أخرى تغمر في أنبوب مملوء بالماء (للتخلص من الزائد من ثاني أكسيد الكبريت في داخل الدورق المخروطي مع الاحتفاظ بالوقت نفسه بضغط مرتفع للغاز في داخله) . ويرفع طرف الأنبوبة الأخيرة من الماء حتى يطرد معظم الهواء ، ثم تعاد فتغمر بالماء وترفع السدادة مع استمرار تمرير الغاز ويضاف بسرعة (1 - 2) غ من صفيح الألمنيوم ثم يعاد السد 8 - بعد انتهاء ذوبان الألمنيوم ترفع الأنبوبة المغمورة بالماء قليلاً للمساعدة على مرور تيار سريع من ثاني أكسيد الكبريت ويوضع الدورق على مسخن كهربائي ويجري غليان محتوياته لعدة دقائق .

9 - يبرد الدورق تحت الماء الجاري أو الثلج مع استمرار تمرير الغاز 10 - تغمر أنبوبة خروج غاز ثاني أكسيد الكبريت في الماء ثانية وبسرعة تنزع أنبوبة دخول ثاني أكسيد الكبريت من الدورق ويسد محلها بقطعة من الزجاج .

11 - تغسل الأنابيب الزجاجية والسدادة وجوانب الدورق بمحلول الغسيل ثم يضاف دليل النشا ومباشرة تجري المعايرة باليود .

ب - 16 - تقدير الفترة التمهيديّة بواسطة أزرق الميثيل :

تعرف الفترة التمهيديّة بأنها المدة التي تمر على الزيت أو الدهن قبل أن يبدأ فيه امتصاص الأوكسجين بواسطة الدهن رغم تعرضه له . وتعتبر الفترة التمهيديّة مقياساً للمواد المضادة للأكسدة في الدهن أو الزيت فكلما زادت نقاوته كلما قصرت الفترة التمهيديّة .

- الكواشف :

1 - محلول أزرق الميثيل 0.025 % في الدهن لا مائي خالي من الإيتانول.

2 - حمام مائي درجته 70 م ° .

3 - ساعة .

- **طريقة العمل :**

1 - ينقل حجمان من الزيت مقدار كل منهما 5 مل كل إلى أنبوبة اختبار .

2 - يضاف إلى إحدى الأنبوبتين 1 مل من محلول أزرق الميتيل 0.025 %

3 - يضاف إلى الأنبوبة الثانية 0.75 مل من محلول أزرق الميتيل 0.025

% ثم تغطى لمنع الضوء عنها حيث يعمل كحافز لعملية أكسدة الزيت .

4 - تخض محتويات الأنبوبتين ثم توضعان في حمام على درجة 70 م °

لمدة دقيقتين وتراقب .

5 - يحدد الوقت اللازم ليصل لون أزرق الميتيل في الأنبوبتين إلى مستوى

واحد . هذا الوقت بالدقائق هو الفترة التمهيدية . (وقد وجد أن الفترة

التمهيدية مثلاً في الزيت الخام تتراوح بين 4 - 29 دقيقة) .

- **الطرق الحديثة المستخدمة لتقدير المعادن في المواد الغذائية :**

تعتبر طريقة الامتصاص الذري لتحديد بعض العناصر من الطرق الجيدة

والأكثر انتشاراً والتي تعتمد على النظرية التالية : (إن ذرات كل عنصر

تمتص الضوء بطول موجة محدد مساوية لطول الموجة عندما تصدر هذه

العناصر الضوء) . وقد تم تحديد قوانين الامتصاص الذري وتحديد العلاقة

الخطية بين قيمة امتصاص الضوء وتركيز الذرات الماصة له . وينتقل

الإلكترون في عملية الامتصاص من مستوى الطاقة الأساسي إلى مستوى

طاقة أعلى نتيجة للتحريض الفوتوني أي نتيجة للإشعاع بالضوء فإن شدة

الضوء المحرض عندها تنخفض . وتطبق على هذه العملية قانون لامبرت

- بوغر - بير التالية :

ش₀

$$\text{الامتصاص} = \text{لوغاريتم} \frac{\text{ش}}{\text{ش}_0} = \text{ثا} \times \text{ل} \times \text{ن}$$

ش

حيث :

ش₀ : شدة الضوء المحرض .

ش : شدة الضوء المار .

ثا : ثابت الامتصاص .

ل : سماكة طبقة الامتصاص .

ن : تركيز العنصر .

ومن هذه المعادلة نلاحظ أن العلاقة بين امتصاص الضوء والتركيز علاقة خطية , والثابت يتعلق بالانتقال من مدار إلى مدار أقرب أو أبعد .
وينص مبدأ الإشعاع الذري أن : الشعاع الأساسي من المصدر يمر من خلال أبخرة المعادن التي تمتص جزءاً منه بشكل إنتقائي وبقياس شدة الضوء الابتدائية وشدة الضوء المار وبتطبيق العلاقة السابقة تكون العلاقة خطية بين الامتصاص والتركيز .

- تحضير العينات :

يتم تحضير العينة بالترميد بالطريقة الجافة مثلاً , والتي تعتمد على حرق المواد العضوية برفع درجة حرارتها إلى حوالي 700 م ° . حيث يوزن 10 غ من العينة في جفنة من البورسلان وتوضع العينة في المرمدة عند الدرجة 700 م ° وتترك حوالي 4 ساعات ويتم الترميد حتى ثبات الوزن . بعد ذلك يعالج الرماد بكمية قليلة من حمض الآزوت أو حمض كلور الماء المركزين ويتم التبخير على سخان كهربائي ثم يحل الرماد بمحاليل الأحماض السابقة إلى حجم محدد ومن ثم تؤخذ للفحص في جهاز الامتصاص الذري .

وهناك طريقتين للتحليل بجهاز الامتصاص الذري :

1 - تحليل باللهب .

2 - تحليل بالفرن .

1 - التحليل باللهب :

يتم ترديد العينة الموجودة في المحلول ضمن الحراق الذي يحولها بفعل الحرارة إلى جزيئات وذرات تتواجد معظمها في حالة مستقرة لا بالحالة المثارة (المهيجة) . تمتص ذرات العينة إشعاعاً طنينياً نوعياً يوافق طول موجة إصدار الذرات المهيجة حيث يتولد هذا الإشعاع الطنيني من العنصر المعدني الموافق لنفس العنصر المراد تقديره والموجود في المصباح والذي يشكل مصدر للإشعاع الذري الذي يعبر العينة المرذدة . تتناسب كثافة الإشعاع الممتص عند طول الموجة النوعي مع تركيز المعدن المشفوط من المحلول والمرذد باللهب .

يتم في الجهاز تحويل العنصر في محلوله إلى ذرات غازية عن طريق تمريرها حيث يثار قسم منها بواسطة حرارة اللهب أما باقي الذرات فتبقى في الحالة المستقرة فعند توجيه حزمة من الأشعة على هذه الذرات المستقرة والموجودة في اللهب فإن جزءاً من هذه الأشعة سوف تمتصه الذرات المستقرة بشكل يتناسب مع تركيز المادة المنحلة في المحلول .

- طريقة العمل على جهاز الامتصاص الذري :

1 - نضغط على كلمة Method .

2 - نضغط على Description فيظهر مكان لكتابة اسم العنصر المطلوب , ويمكن هنا إضافة نص يتعلق بمصدر العينة و معلومات تفصيلية عن العينة .

3 - نضغط على Instrument نحصل على التحكم المناسب لتحليل عنصر ما (نحاس , قصدير , زرنينخ) من حيث شدة تيار اللبنة وطول الموجة المناسب وعرض الشق وطوله .

4 - نضغط على Measurement ونختار أي رقم حسب العنصر المختار ورقم في تكرارية القياس .

5 - نضغط على Calbration , ثم نختار واحدات التركيز (ppm) أو ميكرو غرام / ميلي لتر .

6 - نضغط على Standards ونطبع قيم التراكيز لكل من الستاندرات المستخدمة مثلاً :

* ستاندر 1 تركيزه 1 ppm .

* ستاندر 2 تركيزه 2 ppm .

* ستاندر 3 تركيزه 5 ppm .

و حالما يتم الامتصاص تظهر قيمة وتضاف ألياً إلى الجدول السابق .
وبالضغط على View سيظهر المنحني البياني للمعايرة .

7 - نضع المؤشر على منطقة الحراق ونفتح صفحة Flame Control .

8 - يمكننا استعمال غازات احتراق (هواء , استيلين , مثلاً) .

9 - نضغط على مفتاح الاشتعال فتشتعل الشعلة التي يتم التحكم بها كما

يلي :

أ - نحضر عينة من كل عنصر تركيزها 10 ppm .

ب - نجعل الجهاز يسحب الماء المقطر بواسطة الأنبوب الشعري

ونحصل على أعلى امتصاص كما يلي :

- انتقاء الوضع الأمثل لارتفاع الحراق برفق أو تنزيهه .

- تدوير الحراق يميناً ويساراً للحصول على أعلى امتصاص .

- معايرة مكسرة الرذاذ للحصول على أعلى امتصاص .

10 - نضغط على Samples ونختار Calibration في المكان

المخصص للعينة الأولى ثم ندخل في الجدول أرقام العينات (1 , 2 , 3

.....) .

11 - نجري التحليل للعناصر كما يلي :

- نضغط على Rrsult لإظهار صفحة النتائج .

- نضغط على Start لبدء التحليل .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- يطلب الجهاز تقديم عينة الشاهد ثم المحاليل العيارية .
- يقوم الجهاز برسم العلاقة بين الامتصاصية وتركيز المحاليل العيارية ,
ونتأكد من أن الخط الناتج مستقيم .
- نعطي للجهاز العينات التي نريد تحليلها عينة فعينة .
- نوقف التحليل بالضغط على Stop أو يتوقف تلقائياً في حال برمجته
مسبقاً على التوقف .
- 12 - ننشئ التقرير بالضغط على Report , ثم نضغط على الطباعة
لطباعة التقرير .
- 13 - يتم حساب التركيز المولي لكل شاردة في كل عينة وفق العلاقة
التالية :

$$\frac{\text{التركيز (ملغ / كغ)}}{\text{التركيز المولي (مول / كغ)}} = \frac{\text{الكتلة الجزيئية (ملغ / مول)}}{\text{الكتلة الجزيئية (ملغ / مول)}}$$

ب - 17 - تقدير الأوكسجين النشط (مدة الحياة) :

- التعريف :
- هذه الطريقة تقيس الزمن (في ساعات) اللازم لكي تتجز عينة الدسم أو
الزيت قيمة البيروكسيد المقررة في الشروط المحددة للاختبار .
- وإن طول هذه الفترة الزمنية يحدد مدة بقاء العلاقة مضبوطة بين قيمة
البيروكسيد ومثل هذه النوعيات من الزيوت , فهو يعبر عن طول حياة حقيقية
واستقرار فعلي للدهن المدروس .
- المجال :
- هذه الطريقة قابلة للتطبيق على كل الدهون والزيوت الطبيعية الحيوانية
والنباتية الصالحة للاستخدام البشري وغير قابلة للتطبيق على الأحماض
الدسمة .

- ملاحظات :

1 - هذا الإجراء التجريبي قريب إلى حد كبير من الواقع , فيجب أن يوقف الاختبار حيث يجب أن نتوقع النتائج , ومصدر النتائج الخاطئة هو من التدفق الجوي الخاطئ من الأنابيب الشعرية .

فالتدفق الجوي لا يجب أن نفترضه صحيحاً فقط لأن الأنابيب الشعرية المستخدمة حجمها صحيح , فالضغط الجوي على الفتحة جانب الأنا بيب الشعرية يؤثر على التدفق الجوي على جانب الإطلاق .

وإن قيم التدفق الجوي على إطلاق الأنابيب الشعرية يجب أن تكون ذات مربعات ثابتة متكررة . وإذا لم يتم ذلك يكون السبب قلة النظافة وقيم درجة الحرارة الغير مناسبة , وبشكل عام يجب أن يكون الجهاز نظيف بشكل شامل ولا تستعمل كرومات حمضية أو منظفات أخرى لأنه من الصعب أن تزال الآثار النهائية منها , حتى الماء المقطر المستعمل في الحمام المائي ممكن أن يكون مصدر للخطأ إذا كان يحتوي على آثار النحاس الثقيل , و يجب أن يكون الحمام المائي الحراري مدرج بدقة لتأكيد درجة حرارة دقيقة في كل أنبوب قبل وبعد التسخين أي أن تكون درجة الحرارة مفاصة من قبل في الأنبوب الذي يحتوي عينة الزيت .

- وصف الجهاز :

يتألف الجهاز من :

1 - حمام حراري ثابت ودقيق أو سخان يقيس حتى 97.8 ± 0.2 م ° الذي سيجعل العينات في درجة حرارة ثابتة .

2 - أنبوب موزع هواء منوع , من الستانلس ستيل أو النيكل أو الألمنيوم أو الزجاج وهو المفضل . ويفضل أن يكون الأنبوب مدرج وأن يعطي نفس التدفق خلال كل مخرج عندما يعدل التدفق الكلي إلى 2.33 مل في $10 \pm$ % الأنبوب / الثانية .

3 - تيار هواء جوي للتقية .

- أ - أنبوب جوي مفتوح (تيار هوائي) المصدر من الهواء الجوي المضغوط مجهز الأنبوب بصمام (إبرة) مضادة للصدأ .
- ب - عمود غسل هوائي يتضمن اسطوانة هيدروميتر قياس 50 ملم بضغط 375 ملم زئبقي , يحتوي على ماء مقطر .
- ج - عمود غسل هوائي يتضمن على اسطوانة هيدروميتر قياس 50 ملم بضغط 375 ملم زئبقي يحتوي على 2 % ثنائي كرومات البوتاسيوم في 1 % من حمض الكبريت , نملاً الأنبوب إلى عمق حوالي 25 سم , ويبدل الملاً بعد 72 ساعة من العملية المستمرة .
- د - عمود غسل هوائي يتضمن اسطوانة هيدروميتر قياس 50 ملم بضغط 375 ملم زئبقي يحتوي على ماء مقطر , نملاً إلى عمق 25 سم , نستبدل في بادئ الأمر بالماء المقطر الحديث التقطير حتى ظهور اللون الأصفر .
- ي - ماء بارد مكثف 5 ملم .
- ف - زجاجة سعة 500 مل ذات فوهة عريضة تحتوي على صوف زجاجي .
- هـ - ينظم ضغط أعمدة هيدروميتر سعة 50 مل بضغط 375 ملم زئبقي يحتوي ماء مقطر إلى عمق 20 سم محدد بإشارة ضغط , يمكن الحصول عليها من خلال استعمال ضغط مناسب من خلال الصمام المنظم .
- و - موزع هوائي للتوزيع الجوي (لتوزيع التيار الهوائي) .
- 4 - مصدر الضغط المنخفض خال (نظيف) من الزيت الحر , ضاغط هوائي مفرد من الحاجز المحتمل الاستعمال نقي من الهواء و من الممكن أيضاً استعمال هواء مضغوط صناعي .
- 5 - ميزان حرارة مدرج معايير ودقيق أو مضبوط يعطي درجة حرارة بدقة $0.1 \pm$ م ° يقيس الدرجات (95 - 110) م ° بالدقة السابقة , ومقياس يقيس حتى 40 م ° بالدقة السابقة معايير ودقيق .

6 - مقياس لتدفق الغاز (فلوميتير) من نوع الأنبوب المخروطي المدرج .
7 - أنابيب اختبار بيريكس قياس 25×200 ملم مناسبة للتجربة , هذه الأنابيب يحتمل أن تدرج أو تعابر وتغمس حتى مستوى 20 مل كل أنبوب مجهز بفتحتين وبسدادة وأنبوب تهوية .

8 - حمام لتنظيف الأنابيب من الحديد المقاوم للصدأ أو مغسلة جهزت بحلزونات بخار (ليست أنابيب من النحاس) أو غاز ومن المساحة الكافية التي يمكن بها وضع العدد اللازم للتهوية وأنابيب الاختبار على القاع .
من أجل الدقة المثلى قد توضع أنابيب اختبار أخرى غير ضرورية للتجربة يجب أن تنظف قبل الاستعمال .

9 - رأس فرشاة م دور نايلون لتنظيف أنابيب الاختبار .

10 - ملقط فولاذ (ستانلس ستيل) أو نيكل مضاد للصدأ مناسب لمسك الأنابيب في المحل الساخن .

11 - تجهيزات لحساب قيمة البيروكسيد .

- الكواشف :

1 - إيتر البترول .

2 - أسيتون كاشف .

3 - منظف صناعي مطهر لتنظيف الزجاجيات مختبر ودقيق ممكن

استعمال مطهرات مكافئة .

4 - كواشف أخرى لقياس قيمة البيروكسيد .

- تنظيف العينة وأنابيب التهوية :

1 - عندما يكرر استعمال أنابيب الاختبار تملأ وتفرغ بنفس المقدار من

المادة الدهنية نفسها المكرر استخدامها إذا استخدمنا نفس المادة .

نغسل الدهن أو الزيت الباقي بالإيتر البترولي القادر على التنظيف بالشكل

المناسب والجيد ويجب القيام بالتنظيف فوراً بعد العمل السابق , ويجب بعد

ذلك أن تكون قيمة قرينة اليود 100 أو أقل ، وإذا لم يتحقق ذلك يجب استعمال الأسيتون بدل الإيتر .

2 - نحضّر محل ساخن 1 % تقريباً يتم غليه على حمام مائي ونشطف كل أنبوب بهذا المحل الساخن بواسطة فرشاة من النايلون .
نضع كل أنابيب التجربة في المحل الساخن مع أغطيتها وهي مغطاة مغمورة بالكامل حتى لا يدخلها فقاعات جوية وتتحصر فيها .
نضع أنابيب التهوية الخالية من الدهن بالسدادات في الحمام المائي الساخن مغمورة بالكامل حتى لا يدخلها فقاعات جوية وتتحصر فيها .

نغلي كل الأنابيب أنابيب الاختبار وأنابيب التهوية مع السدادات لمدة نصف ساعة ثم نفرك كل أنبوب بفرشاة نايلون ثم نشطفه مرتين من المحل الحار من ماء الحنفية ثم بالماء المقطر ويوضع بشكل عمودي على رف أنابيب الاختبار ، نملؤها بالماء المقطر وننقعها مدة ساعة ثم نشطف أنابيب التهوية بشكل شامل بماء الحنفية ثم بالماء المقطر ونضعها بشكل عمودي في بيشر بعد غسله بـ 2 لتر ماء مقطر ، بهذه الطريقة يوضع الأنابيب المستقيم الطويل والسدادة والأغطية ، بعد انتهاء الشطف فترة النقع لكل من أنابيب الاختبار وأنابيب التهوية يجب أن تكون لمدة ساعة ثم نشطف مرة أخرى بالماء المقطر الحديث التقطير ونرشح على ورقة ترشيح نظيفة ونجففها في فرن ذو حرارة (100 - 105) م ° .

نرتب للغسل والشطف جداول لكي تجف أنابيب الاختبار وأنابيب التهوية في نفس الوقت ، وبعد الجفاف نجمعها ونحفظها في مكان خالي من الغبار .
- الاختبار :

1 - بسبب خواص هذا الاختبار الخاصة ، يحذر من ضرورة الحصول على العينات ونقلها ، حيث تحتوي العينة مجموعة الدهون ، ويجب أن تكون العينات مأخوذة من أوعية كبيرة أو أن تعالج بجهاز نظيف وتختبر الأدوات (الحديد المقاوم للصدأ ، الألمنيوم ، النيكل ، أو الزجاج فقط) .

- 2 - يجب أن يأخذ من عينات الدهن الصلب ما يبعد على الأقل 5 سم عن جدران الأوعية الكبيرة و 2.5 سم عن جدران الأوعية الصغيرة , وإذا كان زيت سائل يصب من الوعاء تدفق الصب أو الفوهة يجب أن يكون أولاً نظيف ويستعمل قماش نظيف بشكل كامل مرطب بالأسيتون .
 - 3 - بعد الإزالة من المجموعة يعالج الجهاز ، والعينات تنقل أو تخزن فقط في أوعية زجاجية نظيفة كما وصف التنظيف في العينة أو أنابيب التهوية , ولا يمكن أبداً استخدام أوعية بلاستيكية غير مختبرة فيج ب أن تختبر عندها أو تغطى بورقة أو شمع مبطن .
 - 4 - يجب أن تحفظ العينات من الحرارة وتهوى قدر الإمكان .
- العمل أو التجربة :

- 1 - نجهز العينة السائلة أولاً ، حيث تذاب إلى درجة حرارة أعلى بـ 10 درجات من درجة انصهارها , ثم نصب 20 مل من العينة في كل من أنبوبا أو أنابيب الاختبار , نصب بحذر في وسط الأنبوب كي لا يدخل شيء من الزيت أو الدهن في عنق الأنبوب أو قمته ثم نسده بالسدادة .
- 2 - ندخل تجمع أنابيب التهوية ونعدّل حتى تصبح نهاية أنبوب التهوية الجوي على عمق 5 سم (2 داخل) بين السطح والعينة .
- 3 - نضع الأنبوب والعينة في حمام الماء الغالي بشدة لفترة 5 دقائق في نهاية الوقت نرفع الأنبوب من الماء ونمسحه حتى يجف تماماً " ثم ننقله إلى فرن حراري ثابت حرارته (98.8 ± 0.2) درجة مئوية , نصل أنبوب التهوية إلى الأنبوب الشعري على الموزع (أو المنوع) بعد أن تكون قد عدلت نسبة التدفق الجوي سابقاً نسجل وقت البدء .
- 4 - الجهاز يعطينا قراءة بالتقرير , وهي قيمة الاستقرار زمن الاستقرار بالساعات , حيث يطلب من العينة أن تتجز قيمة بيرو كسيد حوالي 100 القيمة التي يجب أن يكون مجال العينتين والنتيجة يجب أن تتم كما يلي :

أ - يجب أن يمضي وقت قبل أن نصل إلى نقطة النهاية تحسب قيمة البيروكسيد حيث نأخذ وزن العينة 1 غ بدلاً من 5 غ إذا كانت قيمة البيروكسيد المتوقعة هي بين (75 - 175) ، "وتحسب فوراً مرتين " ونستعمل عينة 5 غ إذا كانت قيمة البيروكسيد المتوقعة فوق 175 ، إذا العينة يجب أن تأخذ بقيم متعددة بدائية ونهائية .

ب - هذه الطريقة تشير أن قيمة البيروكسيد تحت 75 لذا نستخدم عينة مقدارها 1 غ ، أما إذا كانت قيمة البيروكسيد المتوقعة حوالي 75 عندها نستخدم عينة أخرى 5 غ بنفس الوقت .

ج - نضع عينة أخرى 5 غ في نفس الأنبوب تماماً بعد الأول بساعة .

د - هنا يجب أن تعطي قيمتان للبيروكسيد بين (75 - 225) .

نستعمل جدول وننسق ورقة نسجل فيها هاتين القيمتين ونحدد كل منها

والعينة التابعة لها ونسجل الزمن بالساعات .

العلاقة بين قيمة الاستقرار الوقت بالساعات ، وقيمتي البيروكسيد ونصل

بين النقطتين بخط مستقيم نعبر عن التنسيق المئوي نكرر هذه العملية على

العينة المضاعفة ونسجل معدل النتائج .

- ملاحظات (تحذير) :

1 - الإيثر البترولي والأسيتون مواد مشتعلة بشدة لذلك يجب تجنب

الألهبة المفتوحة وتجنب أن تقترب من مصدر الكهرباء ، وأن تبقى نسبتها

في الهواء أقل من حدودها المتفجرة .

2 - نسبة إيثر البترول القابلة للانفجار في الجو تتراوح من (1 - 6) %

لذلك يجب استعمال غطاء للدخان في كل الأوقات عند استعمال هذه المواد .

ملاحظات متعددة :

1 - يجب أن يأخذ عينتان على الأقل لكل مادة إذا كانت العينة من مادة

عادية أو معلومة 1 غ لكل عينة مثلاً ، لجعل التجربة مضاعفة للوصول لنقطة

النهاية بدقة .

- أما في حالة مادة مجهولة أو غير عادية يجب استعمال 3 أنابيب واحد شاهد والأخران لجعل التجربة مضاعفة للوصول لنقطة النهاية .
- 2 - من المفيد أن نسجل زمن البدء لكل الأنابيب .
- 3 - ببعض الخبرة يمكن معرفة نقطة النهاية م ن رائحة الأبخرة المتدفقة من أنبوب العينة .
- 4 - من المفيد تكرار عملية تسخين وتهوية العينات بشكل مستمر حتى الوصول إلى نقطة النهاية , وذلك بأن نرفع الأنبوب من على السخان ونبرده حتى الدرجة 10 م° لتستعد أن تبدأ من جديد بالتسخين .

الفصل الثاني

- اختبارات خاصة عن بعض الزيوت :

2 - 1 - الكشف عن وجود دهن الخنزير :

يجري الكشف عن دهن الخنزير في الزيوت النباتية المهدرجة , وتعتمد هذه الطريقة على وجود غليسيريدهات بالميتو ثنائي الستايرين التي تنفصل بلوراتها عند درجة حرارة تتراوح بين (25 - 30) م ° تحت ظروف معينة وعلى فحص أشكال هذه البلورات .

ويمكن التأكد من وجود هذه الغلسريدهات من دراسة صفاتها المختلفة .

- الأجهزة والمواد :

1 - جهاز طرد مركزي مع أنابيب سعة كل منها 1 مل .

2 - مجهر .

3 - حمام مائي .

4 - أنابيب اختبار .

- الكواشف :

1 - كحول مطلق .

2 - إيتير (1 حجم إيتير + 2 حجم كحول مطلق) .

- طريقة العمل :

تسخن حوالي 5 غ من العينة تسخيناً لطيفاً عند درجة حرارة 50 م °

حتى ينصهر الدهن , تنقل 50 قطرة من الدهن المنصهر إلى إحدى الأنابيب ويضاف إليها 9 مل من المذيب ثم تمزج المحتويات جيداً وتوضع الأنبوبة في حمام ماء بارد وتقلب محتوياتها بواسطة ساق ميزان الحرارة حتى إذا ما

أصبحت درجة حرارتها 24 م ° انفصلت المجموعة الأولى من الغليسيريدهات ذات الوزن الجزيئي العالي . يرفع ميزان الحرارة وتوضع الأنبوبة في جهاز

الطرد المركزي ويدار الجهاز لمدة دقيقتين ليتجمع الراسب في قاع الأنبوبة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

تستبعد الطبقة السائلة وتقاس درجة حرارة الغرفة ثم يضاف الإيتر إلى الراسب المتجمع في الأنبوبة قطرة قطرة مع التحريك البطيء المستمر بواسطة ميزان الحرارة حتى يكاد يذوب معظم الراسب ويصبح محلول الإيتر عكراً غير رائق . توضع الأنبوبة في حمام مائي درجة حرارته لا تزيد عن درجة حرارة الغرفة بأكثر من ثلاث درجات مئوية ثم يرفع ميزان الحرارة بعد أن يصبح المحلول رائقاً .

تسد الأنبوبة بقطعة من القطن وتترك في الحمام المائي في درجة حرارة لا تزيد عن درجة حرارة الغرفة بأكثر من 3 درجات وتترك جانباً مدة حوالي 3 ساعات إلى أن تتكون بلورات كبيرة من الغليسيريدات . تنقل بعض البلورات إلى شريحة مجهر زجاجية بها قطرة من زيت متعادل مثل زيت الزيتون ثم تغطي الشريحة الزجاجية مع مراعاة عدم الضغط حتى لا يتغير شكل البلورات , ثم تفحص بالمجهر .

- النتيجة :

نظراً لأن دهن الخنزير يحتوي على نسبة صغيرة من الغليسيريدات ألفا بالميتو ثنائي الستايرين , فإن ظهور البلورات المميزة لهذا النوع من الغليسيريدات عريضة الأطراف ذات تقطع مائل ليست متفرعة من مركز واحد كما هو الحال بالنسبة لبلورات الغليسيريدات الأخرى فهي إبرية الشكل مدببة . وإذا لم تظهر البلورات المميزة للغليسيريد ألفا بالميتو ثنائي الستايرين فإن العينة تكون خالية من دهن الخنزير .

- الاختبار الكيميائي :

تعتمد هذه الطريقة على فصل غليسيريدات الدهن جزئياً عن طريق بلوراتها من الأسيتون ثم تقدير الأجزاء الدهنية المفصولة .

- الأجهزة والمواد :

- 1 - مستلزمات تقدير رقم اليود .
- 2 - مستلزمات تقدير رقم ريختر وبولنسكي وكروشني .

3 - بوتقة بوخزر ودورق ملائم لها .

4 - ورق ترشيح .

5 - وعاء تجفيف .

6 - حمام مائي .

- الكواشف :

1 - أسيتون

2 - الكواشف اللازمة لتقدير رقم اليود .

3 - الكواشف اللازمة لتقدير رقم ريخرت و بولنسكي و كيرشنر .

- طريقة الاختبار :

1 - نزن حوالي 50 غ من العينة في دورق مخروطي جاف نظيف سعة 250 مل ويضاف إليها الأسيتون تدريجياً حوالي 100 مل ويسخن المزيج فوق حمام مائي أو سخان كهربائي حتى تمام ذوبان الدهن ، وتزداد كمية الأسيتون إذا لزم الأمر .

2 - يرشح المحلول وهو ساخن من خلال ورقة ترشيح مثناة ، ويركز السائل الراشح بتسخينه فوق حمام مائي حتى يبدأ الرشيح بالتعكر ثم يترك ليبرد عند درجة حرارة أقل من 20 م ° حتى تنفصل البلورات .

3 - يتم الحصول على البلورات بالترشيح في قمع بوخزر تحت التفريغ ، ثم تغسل البلورات بقليل من الأسيتون البارد وتوضع في المجفف الزجاجي ويفرغ المجفف من الهواء ويحتفظ بهذا الجزء (البلورات الموجودة فوق ورق الترشيح) ويطلق عليه الجزء أ .

4 - يبخر الأسيتون تماماً من السائل الراشح بعد فصل البلورات فوق حمام مائي ويحتفظ بالسائل الزيتي المتبقي ويطلق عليه الجزء ب تقدر الثوابت التالية في كل جزء على حدة وهي :

رقم اليود ، رقم ريخرت ، رقم بولنسكي ، رقم كيرشنر ، وذلك وفق الطرق الواردة سابقاً .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

تقارن الثوابت المقدره لتمييز أنواع الدهن تبعاً للجدولين التاليين :

ثوابت البلورات الدهنية المفصولة عند حرارة أقل من 20 م ° جزء أ

الثوابت	زيت نباتي	دهن حيواني غير	دهن
	مهدرج	دهن الخنزير	الخنزير
رقم اليود	53 - 51	30 - 25	30 - 27
رقم ريخرت	2.3 - 2.5	2.3 - 2.5	10 - 9
رقم بولنسكي	0.8 - 0.7	1.2 - 0.8	0.8 - 0.7
رقم كيرشنر	2 - 1.8	1.8 - 1.5	7 - 6

ثوابت البلورات الدهنية المتبقية بعد تبخر الأستون جزء ب

الثوابت	زيت نباتي	دهن حيواني غير	دهن
	مهدرج	دهن الخنزير	الخنزير
رقم اليود	80 - 75	60 - 45	68 - 62
رقم ريخرت	4.5 - 3.5	3.5 - 3	7.5 - 7
رقم بولنسكي	0.9 - 0.5	1.4 - 0.8	0.6 - 0.5
رقم كيرشنر	2.5 - 2.2	4.5 - 3	7.2 - 6.5

- النتيجة :

أ - تمتاز الزيوت النباتية المهدرجة بما يلي :

في الجزء أ يكون رقم اليود أعلى من 50 ولا يزيد رقم ريخرت عن 3 ورقم كيرشنر عن 2 .

في الجزء ب يكون رقم اليود أعلى من 70 ولا يزيد رقم ريخرت عن 4.5 ورقم كيرشنر عن 2.5 .

ب - الدهون الحيوانية (غير دهن الخنزير) تتميز بما يلي :

في الجزء أ لا يزيد رقم اليود أعلى من 30 ولا يزيد رقم ريخرت عن 3.5 ورقم كيرشنر عن 2 .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

في الجزء ب لا يتجاوز رقم اليود من 60 ولا يزيد رقم ريخرت عن 3.5 ورقم كيرشنر عن 4.5 ورقم بولنسكي عن 1.5 .

ج - يتميز دهن الخنزير في خليط من الدهون بما يلي :

في الجزء أ إذا كان رقم اليود أعلى من 50 فإن زيادة رقم ريخرت عن 3 ورقم كيرشنر عن 2 تدل على وجود دهن الخنزير .

إذا كان رقم اليود لا يزيد عن 30 فإن زيادة رقم ريخرت عن 3.5 ورقم كيرشنر عن 2 تدل على وجود دهن الخنزير .

في الجزء ب إذا كان رقم اليود أعلى من 70 فإن زيادة رقم ريخرت عن 4.5 ورقم كيرشنر عن 2.5 تدل على وجود دهن الخنزير . إذا كان رقم اليود لا يزيد عن 60 - 65 فإن زيادة رقم ريخرت عن 3.5 ورقم كيرشنر عن 4.5 تدل على وجود دهن الخنزير .

2 - 2 - الكشف عن زيت السمسم اختبار بوديين :

يستخدم هذا الاختبار للكشف عن وجود زيت السمسم في زيت الزيتون : وتعتمد طريقة الكشف عن زيت السمسم على تكون لون أحمر قرمزي عند تفاعل المادة الفيئولية في الزيت مع المادة الكاشفة (الفورفورال) بوجود حمض كلور الماء .

- الأدوات :

1 - أنابيب اختبار .

2 - ماصات سعة 1 و 10 مل مدرجة .

- الكواشف :

1 - الفورفورال .

2 - إيتانول 95 % .

3 - حمض كلور الماء .

4 - محلول الفورفورال في الكحول : يمزج 2 مل من الفورفورال مع

100 مل من الكحول .

- طريقة العمل :

1 - يوضع 0.1 مل من محلول كحولي من الفورفورال (2 %) إلى أنبوبة اختبار تحوي 10 مل من حمض كلور الماء المركز مع 10 مل من عينة الزيت , يمزج الكل بشدة مدة 30 ثانية ثم يترك المزيج ليهدأ مدة 10 دقائق ففي حال وجود زيت السمسم تتلون الطبقة السفلى بلون قرمزي واضح بينما في غيابه تبقى الطبقة السفلى عديمة اللون أو تصبح صفراء .

2 - يضاف 10 مل من الماء المقطر , ويمزج الكل فإذا اختفى اللون الوردي دل ذلك على عدم وجود زيت السمسم , أما إذا بقي اللون فإن ذلك دليل على وجوده .

قد يجري هذا الاختبار لتقدير زيت السمسم عند استعمال زيت سمسم معروف بنقاوته , وتتم مقارنة اللون الحاصل في عينة الزيت مع اللون المتكون في حالة الزيت النقي .

2 - 3 - الكشف عن زيت بذرة القطن (اختبار هالفن) :

يستعمل هذا الاختبار لمعرفة وجود زيت بذر القطن في الزيوت النباتية , إلا أن هذا الاختبار عديم الفائدة في حالة الزيوت التي سبق تسخينها إلى درجة حرارة مرتفعة تبلغ حوالي 250 م ° أثناء عمليات التكرير أو الهدرجة وتتخلص هذه الطريقة بما يلي :

أ - استخدام محلول هالفن الذي يتركب من محلول الكبريت في ثاني كبريت الكربون CS₂ تركيزه 1 % مضاف إليه حجم مساو من كحول الأميلي (بنتانول) أو الكحول الإيثيلي وذلك بهدف إطالة مدة بقاء الزيت بتماس مع كبريت الكربون وليس له علاقة بالتفاعل .

- تركيب الكاشف :

يتألف الكاشف من 1 غ من الكبريت و 100 غ من CS₂ و 100 غ من الكحول الإيثيلي .

ب - أو إضافة 1 مل من البيريدين إلى عينة السائل مع الخض والتسخين

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- الأجهزة والأدوات :

1 - أنابيب اختبار .

2 - حمام زيتي أو حمام لمحلول ملحي مركز حتى يمكن الحصول على درجة حرارة مرتفعة تصل إلى (110 - 115) م° .

- الكواشف :

1 - كحول أميلي .

2 - محلول الكبريت 1 % في ثاني كبريت الكربون CS₂ .

3 - محلول هالفن : ويحضر كما ذكرنا سابقاً .

- طريقة العمل :

1 - يوضع 10 مل من العينة في أنبوبة اختبار ثم يضاف إليها 10 مل من محلول هالفن مع قليل من مسحوق حجر الخفاف لتفادي الفوران .

2 - يسخن الخليط لمدة ساعة على الأقل على الحمام حتى تصل درجة الحرارة إلى 80 م° أولاً حتى يتبخر جميع كبريت الكربون ، ويتم توقف إعطاء الفقاعات في المزيج عندها ترفع درجة الحرارة إلى (110 - 115) م° لمدة (1 - 2) ساعة .

- النتيجة :

ففي حالة وجود زيت القطن يتولد لوناً أحمرأ يزداد شدة وسرعة تولده كلما ارتفعت نسبة زيت بذرة القطن حيث شدة اللون وسرعة ظهوره تتعلقان بتركيز هذا الزيت ، فإذا كان التركيز ضعيفاً فقد يستمر التسخين لمدة ساعتين حتى يظهر اللون .

أما إذا لم يظهر اللون الأحمر يضاف إليه كمية أخرى من محلول هالفن ويسخن من جديد لمدة ساعة ثم يخرج ويفحص فإن عدم ظهور اللون الأحمر يدل على خلو الزيت من زيت القطن يمكن جعل هذا الاختبار كميأً عند استعمال زيت القطن المكرر والذي لم يعرض للهدرجة أو التسخين لدرجة حرارة مرتفعة أعلى من 200 م° .

ملاحظة :

- 1 - زيت بذرة القطن المتزنخ والمتعرض لدرجة حرارة 250 °م ولمدة 20 دقيقة أو لدرجة حرارة 200 °م لمدة ساعة لا يستجيب لهذا الاختبار لذا فإن عدم ظهور اللون الأحمر مع الكاشف المذكور لا يعتبر دليل حتمي على خلو الزيت من زيت القطن .
- 2 - يستعمل اختبار هالفن عادة للكشف عن غش الزبد والشحم باستيارين بذر القطن ومع ذلك فإن الزبد والشحم الناتجين من أبقار وحيوانات مغذاة بكسب بذر القطن يعطيان نتيجة إيجابية وعلى ذلك يجب مراعاة الدقة عند تفسير النتائج .
- 3- يتعذر كشف زيت القطن المهرج بواسطة كاشف هالفن .

2 - 4 - الكشف عن زيت الفول السوداني :

أ - اختبار بلير :

هذا الاختبار يصلح للزيوت فقط ، ولا يصلح للدهون الصلبة ولا لمخاليطها مع الزيوت . ويستعمل كثيراً للفرقة بين زيت البذور والزيوت أو الدهون المستخرجة من أغلفة الثمار .

- الأجهزة والأدوات :

1 - دورق مخروطي سعة 125 مل ذو فتحة قياسية .

2 - مكثف عاكس يلائم فتحة الدورق .

3 - ميزان حرارة .

4 - حمام بخار .

- الكواشف :

1 - إيتانول 95 % .

2 - محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي 1.5 عياري .

3 - حمض كلور الماء كثافته النوعية 1.16 ويحضر بتمديد 83 مل من

حمض كلور الماء المركز إلى 100 مل بالماء المقطر .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

4 - كحول 70 % حجماً ويحضر بتمديد 700 مل من الإيثانول إلى 950 مل باستعمال الماء المقطر .

- طريقة العمل :

يؤخذ 0.92 غ من الدهن أو 1 مل من الزيت ويوضع في دورق مخروطي سعة 250 مل مزود بمكثف إرجاع ويضاف إليه 5 مل من المحلول الكحولي لهيدروكسيد البوتاسيوم .
ثم يغلي المزيج على حمام مائي لمدة 5 دقائق مع التحريك مرتين حتى يتم التصبن يستبعد الدورق من الحمام ويضاف إلى المحلول الساخن 0.8 مل من حمض كلور الماء و 50 مل من الكحول (75 %) ، ويسخن لإذابة أي راسب قد يتكون .

يوضع ميزان حرارة في الدورق ويبرد الناتج ببطء بمعدل درجة مئوية واحدة كل دقيقة مع التحريك المستمر بواسطة ساق ميزان الحرارة وتسجل درجة الحرارة التي يظهر عندها التعكير .

- ملاحظة :

إذا كانت درجة حرارة المحلول مرتفعة وأعلى كثيراً من درجة حرارة الغرفة فيتم التبريد بتيار من الهواء أو بغمر الدورق بين حين وآخر في حمام بارد حرارته أخفض بـ 5 درجات من حرارة محتويات الدورق لضمان التبريد البطيء .

- النتيجة :

إذا ظهر تعكير قبل الوصول إلى درجة حرارة 9 م ° (في حالة زيت الزيتون) أو 13 م ° (في حالة زيت القطن وزيت الذرة وزيت الصويا) دل ذلك على أن الزيت يحتوي على زيت الفول السوداني .

- ملاحظة :

إذا أريد التأكد من وجود زيت الفول السوداني فيمكن إجراء اختبار رينارد الذي يحدد وجود زيت الفول السوداني بطريقة كمية .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ب - اختبار رينارد :

يعتمد هذا الاختبار على تصبين المواد الدهنية وفصل الأحماض الدهنية ،
والتأكد من وجود بلورات الحمض الدهني أراشيديك الموجود بنسب تتراوح
بين (2 - 4) % والذي يصل في بعض الأنواع إلى 6 % .

- الأجهزة والأدوات :

1 - ورق مخروطي سعة 250 مل للتصبن ووعاء آخر سعة 1 لتر .

2 - مكثف عاكس يلائم الوعائين المذكورين .

3 - قمع فصل سعة 500 مل .

4 - مدرجات زجاجية .

5 - قمع بوخزر .

- الكواشف :

1 - محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي المحضر والمتروك لليوم

التالي ثم يرشح .

2 - حمض الخل 25 % بلإضافة حجم منه إلى ثلاث حجوم من الماء .

3 - حمض كلور الماء الممدد بالماء (1 + 3) .

4 - محلول خلات الرصاص تركيزه 20 % .

5 - إيتير .

6 - كاشف الفينول فتالئين .

- طريقة العمل :

1 - التصبين :

يوضع 20 غ من عينة الزيت في ورق مخروطي مزود بمكثف إرجاع

ويضاف إليه 50 مل من المحلول الكحولي لهيدروكسيد البوتاسيوم ثم يغلي

المزيج على حمام مائي لمدة 30 دقيقة . يبرد ويضاف حمض الخل لمعادلة

الأساس باستعمال كاشف الفينول فتالئين .

2 - ترسيب الأحماض الدهنية على شكل صابون الرصاص :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

توضع المحتويات المتعادلة في وعاء سعة (800 - 1000) مل يحتوي 100 مل ماء و 120 مل من خلاص الرصاص ذو تركيز 20 % ، ويغلي لمدة دقيقة . يبرد الناتج ببطء مع التحريك اللطيف ليتصلب الصابون ويتكثف على جدران الوعاء .

يصب الماء وبقايا خلاص الرصاص الزائدة ، ويغسل صابون الرصاص بالماء البارد أولاً ثم بالإيثانول 90 % ويضاف 200 مل إيتير ويخض الوعاء ثم يسخن قليلاً ويوضع المكثف العاكس ويغلي لمدة 5 دقائق . يذوب صابون الرصاص الناتج من الزيوت ، أما صابون الدهون الحيوانية التي تحتوي على الستايرين فإنه لا يذوب .

يبرد الخليط لحوالي (15 - 17) م ° ويترك حوالي 12 ساعة ليترسب الصابون غير الذائب (صابون الستايرين) .

يرشح على قمع بوختر ويغسل الصابون غير الذائب بالإيتير ثم ينقل الصابون المتبقي إلى قمع الفصل ويستعمل حمض كلور الماء بين فترات الغسيل بالإيتير لإزالة الصابون ، وفي النهاية بفصل الصابون المتبقي بقليل من حمض كلور الماء بدفعه إلى قمع الفصل بحيث يصبح حجم الحمض الكلي بحدود 200 مل ، ثم يضاف قليل من الإيتير ليصبح الحجم الكلي حوالي (150 - 200) مل .

3 - الحصول على الأحماض الدهنية :

يخض حمض كلور الماء والإيتير داخل القمع جيداً ثم يترك لينفصل لطبقتين .

تفصل الطبقة الحامضية ، وتغسل طبقة الإيتير بـ 100 مل من الحمض ثم بالماء عدة مرات حتى يصبح ماء الغسيل خالياً من الحمض وذلك بفحصه ببرتقالي الميتيل ، وإذا وجدت كتل صلبة كبيرة من صابون الرصاص فإنها تفتت بإضافة الحمض مرة ثلثية ونخض بشدة ثم نعاود الغسيل بالماء لإزالة آثار الحمض وتفصل طبقة الإيتير .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

يبخر الإيتر لتبقى الأحماض الدهنية ثم يضاف قليل من الإيتانول النقي ويجفف على حمام بخار .

4 - بلورة الحمض الدهني (الأراشيديك) :

تذاب الأحماض الدهنية الجافة في 100 مل من الإيتانول 90 % ويبرد المحلول إلى الدرجة 15 °م وتخض لتشكيل بلورات ويترك المحلول 30 دقيقة في الدرجة 15 °م .

عند وجود زيت الفول السوداني تنفصل بلورات حمض الأراشيديك عن المحلول وتفصل البلورات على ورق ترشيح وتغسل بـ 10 مل إيتانول 90 % و 10 مل إيتانول 70 % مع ضرورة الحفاظ على درجة حرارة ثابتة . تذاب بلورات حمض الأراشيديك بالكحول المطلق (النقي) المغلي ويجمع المحلول في طبق موزون و 1 ويبخر حتى الجفاف ثم يوزن وليكن و 2 .
- الحسابات :

وزن بلورات حمض الأراشيديك = و 2 - و 1

يضاف لهذا الوزن وزن البلورات المفقودة في الإيتانول الذي اس تعمل للتبلور . وهو يساوي حجم محلول الإيتانول 10 مل مضروباً بـ 0.00025 غ / مل إذا تم التبلور في درجة 15 م ° .

الوزن المفقود = $0.00025 \times 10 = 0.0025$.

ويصبح : وزن حمض الأراشيديك = (و 2 - و 1) + 0.0025 .

ويكون : وزن زيت الفول السوداني = وزن حمض الأراشيديك $\times 20$.

إن حمض الأراشيديك يذوب في الكحول المستعمل لفصل البلورات بمقدار 0.00025 غ / مل في درجة الحرارة 15 م ° و 0.00045 غ / مل في درجة الحرارة 20 م ° , ولهذا يضاف إلى وزن البلورات وزن الحمض الذي يذوب في كحول الإذابة والغسل , وذلك مع المحافظة على درجة حرارة ثابتة حيث تعتبر هنا درجة الحرارة هامة جداً .

2 - 5 - الكشف عن الزيوت المعدنية :

يستعمل هذا الاختبار للكشف عن الزيوت والشحوم المعدنية المستعملة في تزييت معدات التصنيع والتي قد تجد طريقاً للاختلاط بالزيوت النباتية .

- الأجهزة والأدوات :

1 - ورق مخروطي سعة 250 مل .

2 - مكثف عكوس يلائم فوهة الدورق .

3 - ماصة حجم 1 مل .

- الكواشف :

1 - محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (60 %) بإذابة 60 غ منه في 40 غ من الماء .

2 - إيتانول 95 % .

- طريقة العمل :

يوضع 1 مل من الزيت أو الدهن المنصهر في ورق مخروطي ، ويضاف له 1 مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم و 25 مل من الإيتانول ويركب عليه مكثف عاكس ويغلى المزيج مع التحريك باستمرار حتى إتمام عملية التصبن (حوالي 5 دقائق) ثم يضاف 25 مل ماء ويمزج .
- النتيجة : في حالة وجود زيت معدني بنسبة تزيد عن 0.5 % يظهر تعكير واضح في الخليط .

2 - 6 - الكشف عن زيوت الأسماك والحيوانات البحرية في الزيوت

النباتية :

يستعمل هذا الاختبار للكشف عن زيوت الأسماك والحيوانات البحرية الموجودة بنسبة تتراوح بين (1 - 15) % في الزيوت النباتية وفي غياب الأملاح المعدنية .

- الأجهزة والأدوات :

1 - أنابيب اختبار .

- 2 - سحاحة .
- 3 - ورق سعة 50 مل .
- 4 - ماصة ذات فوهة عريضة .
- الكواشف :
- 1 - كلوروفورم .
- 2 - محلول يتكون من جزء بروم و 3 أجزاء حمض الخل النقي .
- طريقة العمل :
- 1 - تذاب 30 قطرة من عينة الزيت في 8 مل كلوروفورم في ورق زجاجي سعة 50 مل .
- 2 - يضاف 10 مل من محلول ويجس .
- 3 - يخض المزيج ويضاف إليه من السحاحة مع الخض المستمر محلول البروم في حمض الخل حتى ينتهي أخذ البروم ثم يضاف إليه عدة قطرات أخرى .
- 4 - يمزج الكل وينقل إلى أنبوب اختبار ويترك (1 - 3) ساعة حتى ينفصل المحلول الراقق إلى الأعلى ويتشكل في الطبقة السفلى راسب واضح .
- بمقارنة مقدار الراسب مع نماذج تحتوي على نسب متفاوتة من زيت السمك وكذلك مع عينة شاهد بدون هذا الزيت يمكن الكشف عن (1 - 15) % من زيت السمك , وإذا كانت النسبة قليلة جداً يترك النموذج حتى صباح اليوم التالي للكشف عن الراسب .
- 2 - 7 - الكشف عن الشحم الحيواني (بالميكروسكوب) :
- للكشف عن وجود الشحم الحيواني يوزن من العينة 1 غ وتوضع في أنبوبة اختبار ثم يضاف إليها 100 مل من الإيتر .
- تسد الأنبوبة بقطن وتترك لمدة ثلاثين دقيقة في ماء درجة حرارته صفر مئوية .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

في حالة وجود شحم حيواني تظهر بلورات يمكن الكشف عليها تحت الميكروسكوب بسحب كمية من هذه البلورات ووضعها على شريحة الميكروسكوب وتغطيتها بسرعة بواسطة غطاء الشريحة .

2 - 8 - طرق تحليل الأحماض الدهنية بالكروماتوغرافية :

1 - طريقة الكروماتوغرافية الغازية :

هي من أحدث طرق التحليل في الحصول على تركيب الزيوت من الأحماض الدهنية بسهولة وسرعة كبيرة بالإضافة إلى دقتها الكبيرة بالمقارنة مع بقية الطرائق الفيزيائية والكيميائية .

ويتم أولاً تحويل الزيوت إلى أسترات الميثيل الطيارة داخل عمود الفصل المؤلف من الطور السائل الموجود على الحامل الصلب الخامل ، (وغالباً ما يكون الطور الصلب من الكروموزول ، والطور السائل من 1 ، 4 بيوتان ديو سكينات BDS وثنائي غليكول سكينات DEGS) .

ويسخن عمود الفصل على درجة حرارة معينة (160 - 200) م ° . الأمر الذي يؤدي إلى تطاير إستيرات الميثيل التي تتحرك بواسطة الغاز الخامل وتخرج من عمود الفصل على فترات زمنية معينة معتمدة على طول السلاسل الكربونية وتتحل الأحماض المفصولة على شكل قمم في الكروماتوغرام ، المنحنيات تتناسب مساحة كل منها مع كمية المركب الذي تمثله وبذلك يمكن فصل تلك المركبات وتمييزها وتقدير تراكيزها .

ونوضح الخطوط الأساسية في الجهاز الكروماتوغرافي الغازي :

A - اسطوانة غاز خامل (نيتروجين ، هيليوم ، أركون وغيره) .

B - مانوميتر لقياس ضغط اسطوانة تدفقه .

C - منظم الضغط .

D - مركز الحقن (مدخل العينة) .

E - مثبت درجة حرارة المحقن و العمود والكاشف .

F - العمود .

- G الكاشف .

- H المسجل .

تستخدم اسطوانة ذات مصدر غازي مرتفع كمصدر للغاز الخامل .
ويشير المانومتر B إلى قيمة الضغط في الاسطوانة وينظم ضغط الغاز
من خلال صمام عند مدخل العمود ، ويستطيع التدفق الثابت للغاز الخامل
تمليص استرات الميثيل خلال فترات زمنية معينة من خلال دخوله وخروجه
من العمود .

ويتم إدخال العينة إلى العمود دفعة واحدة بواسطة إبرة حقن خاصة ،
ويصل حجم العينة السائلة إلى 0.5 ميكرو لتر .

وتدخل العينة في عمود الفصل المصنوع من النحاس أو الفولاذ الذي لا
يصدأ أو الألمنيوم أو الزجاج على شكل مستقيم أو منحني أو حرف U أو
على شكل حلزوني .

ويتراوح أطوال الأعمدة المحشوة بين عدة سنتيمترات إلى أكثر من 15 م
ويتراوح طول أعمدة التحليل عادة بين (1 - 3) متر .

ويتراوح أقطار الأعمدة بين 0.01 و 12 إنش ، (كلما صغر قطر العمود
كلما زادت كفاءته) ويحتوي عمود الفصل على الحامل الصلب الذي يعطي
مساحة سطحية كبيرة منتظمة لتوزيع الطور السائل عليها .

وعادة يستخدم الكروموزورب بأشكال مختلفة (A.G.P.W) ويكون
اختيار الطور الثابت مهماً لأنه يساعد على اختيار الطور السائل المناسب ،
كما يؤثر مثبت درجة الحرارة على غرفة الحقن ، العمود والكاشف .

لذلك يلزم أن يكون للجهاز ثلاثة أجهزة تحكم في هذه الدرجات المختلفة
ويلزم أن تكون درجة حرارة غرفة الحقن عالية جداً لكي تستطيع تبخير
العينة بشكل سريع كي لا يحدث نقصان في كفاءة النتائج بسبب تقنية الحقن .
ويلزم أن تكون درجة حرارة العمود مرتفعة بشكل كاف بحيث يتم التحليل
خلال فترة زمنية مقبولة ومنخفضة لدرجة تسمح بالفصل المطلوب وتختلف

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

درجة حرارة الكاشف على نوع الكاشف المستخدم ويلزم أن يكون ساخناً بشكل كاف حتى يمنع تكثيف العينة أو الطور السائل .
ويشير الكاشف إلى وجود المركبات ويقيس مقادير هذه المركبات المارة خلال العمود (عادة يستعمل كاشف التوصيل الحراري T.C.D) وكاشف النشرد بواسطة اللهب F.I.D .

ويستخدم في الكاشف F.I.D الهيدروجين والهواء في إنتاج اللهب ، والمهم في الكاشف أن تكون حساسيته عالية ومستوعب التشويش منخفضاً ومتجاوباً مع جميع أنواع المركبات وغيرها .
وتصل المعلومات من الكاشف إلى المسجل وينصح عادة باستخدام مسجل ISEC.Im (1 ميلي فولت / ثانية) وتدرج كامل ويعمل المسجل من نوع مقياس فرق الكمون في توازن الفولت بشكل آلي .

2 - طريقة الكروماتوغرافية السائلة :

تستخدم هذه الطريقة مع جميع الزيوت النباتية والدهون الحيوانية ، وتعتمد على حجز الأحماض الدهنية الحرة والمواد الأخرى غير الدهنية في عمود الفصل الحاوي على أكسيد الألمنيوم الفعال وخروج الزيت المتعادل المكون من الغليسيريدهات الثلاثية والمواد غير القابلة للتصبن من العمود .
- الأدوات :

1 - عمود كروماتوغرافي (أنبوب قطره 20 مم وطوله 4 مم) .

2 - كأس سعة 200 مل .

- الكواشف :

1 - أكسيد الألمنيوم الفعال .

2 - مذيب 25 مل إيتانول + 975 مل إيتير الإيتيل .

- طريقة العمل :

توزن كمية من العينة بالاعتماد على كمية الأحماض الدهنية الحرة وتذاب العينة الممزوجة بشكل جيد في 25 مل من المذيب . يملأ عمود الفصل

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

بواسطة 20 غ أكسيد الألمنيوم ($1 \pm$ غ) ونصب العينة ببطيء في العمود ،
ويضاف السائل (في البداية بأربع مرات في كل مرة 6 مل) من المحلول
ثم 100 مل من المذيب النقي وعندما يخرج هذا السائل (تكون طبقة أكسيد
الألمنيوم مغطاة تقريباً) ويجمع الخارج من العمود في كأس وبعدها يبخر
المذيب بواسطة تيار من الهواء الساخن ويجفف بعدها لمدة ساعة واحدة على
درجة حرارة 105 م ° وتوزن .

3- طريقة تحليل الزيوت بواسطة الاستشراب الغازي (الكروماتوغرافية
الغازية المتبعة في مركز الدراسات والبحوث العلمية) :

- طريقة العمل :

يضاف 5 غ من الزيت المفحوص و 50 مل من كحول ميتيلي و 15 مل
من البوتاس الكحولي النظامي .

يغلى المزيج بوجود مبرد صاعد لمدة ساعة ، ثم يضاف 50 مل من الماء
المقطر .

يستخلص الإستر الميتيلي الناتج بالهكسان ، ثم تغسل الخلاصة الناتجة
بمحلول كحول مائي تركيزه 10 % للتخلص من باقي الصابون ثم يتم
التخلص من الهكسان بالتقطير ، ويجفف الإستر الميتيلي الباقي على حمام
مائي لبضع ثوان . تحقق كمية 10 ميكرو لتر من الخلاصة في جهاز
الاستشراب الغازي بالشروط التالية :

- نوع العمود : 57 .

- تدفق الغاز الحامل : 25.6 مل / دقيقة .

- درجة حرارة العمود 200 م ° .

- درجة حرارة الكاشف 250 م ° .

- درجة حرارة الحاقنة 225 م ° .

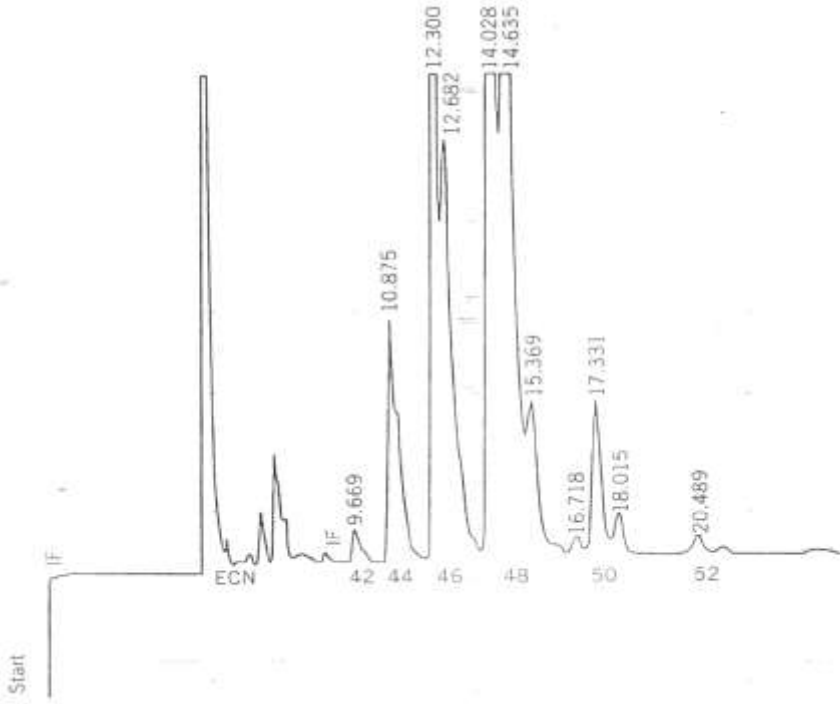
ثم تحسب أزمان الاحتفاظ وتحسب نسب المركبات المئوية من المخطط

الناتج .

تحليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

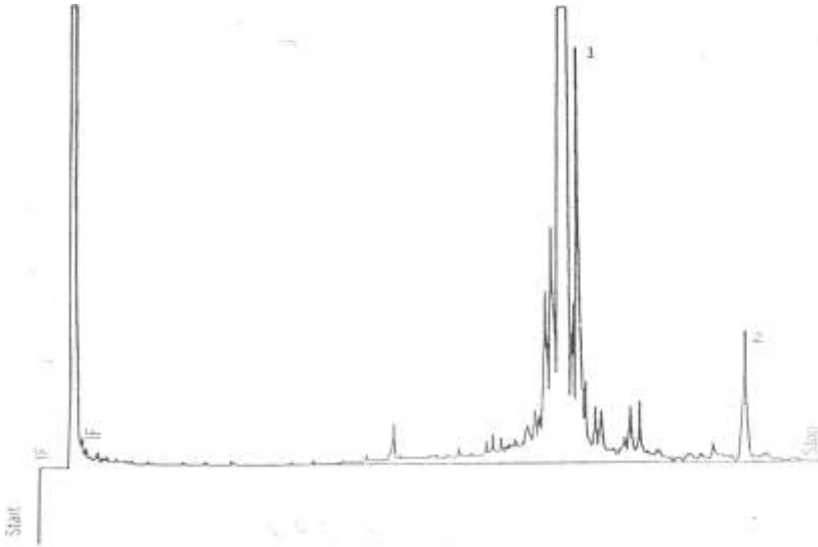
ومما يجدر ذكره بأنه يجب تمرير عينة من الزيوت العيارية بنفس المراحل السابقة لمقارنة المخطط الناتج بالمخطط العياري .

وفيما يلي بعض الكروموجرافات (المخططات الكروماتوغرافية) لبعض أنواع الزيوت تبين تركيبها ومحتواها من الغليسيريدات والهدروكربونات وفق طريقة الكروماتوغرافيا الغازية :

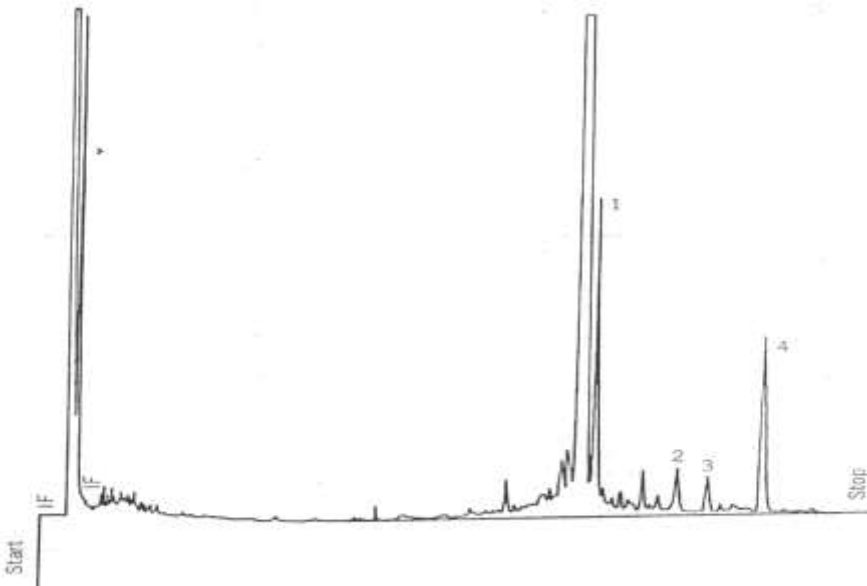


الغليسيريدات الثلاثية لزيت الزيتون بـ HPLC

تحليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

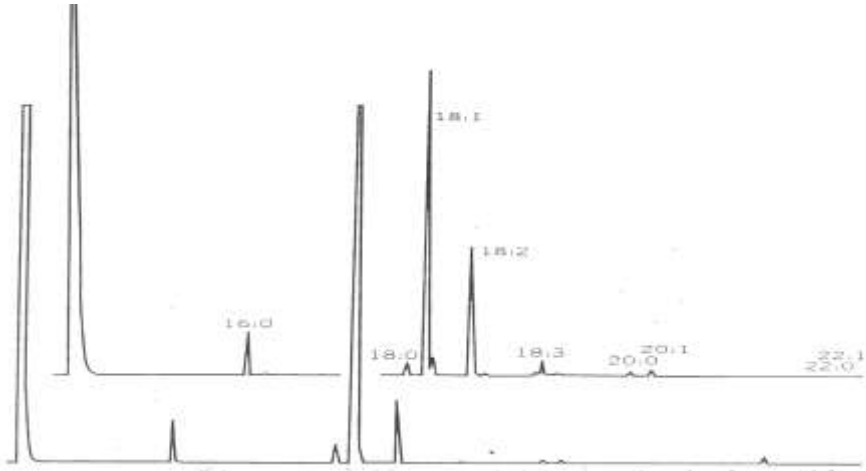


تحليل لزيت الزيتون يظهر أجزاء الهيدروكربونات بالـ GLC

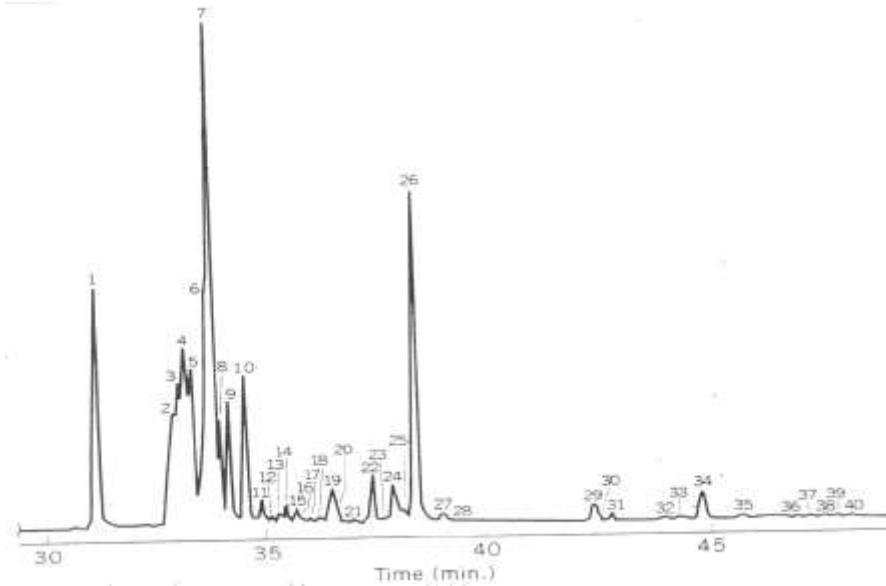


تحليل لزيت الزيتون يظهر قيم الهيدروكربونات بالـ GLC

تحليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

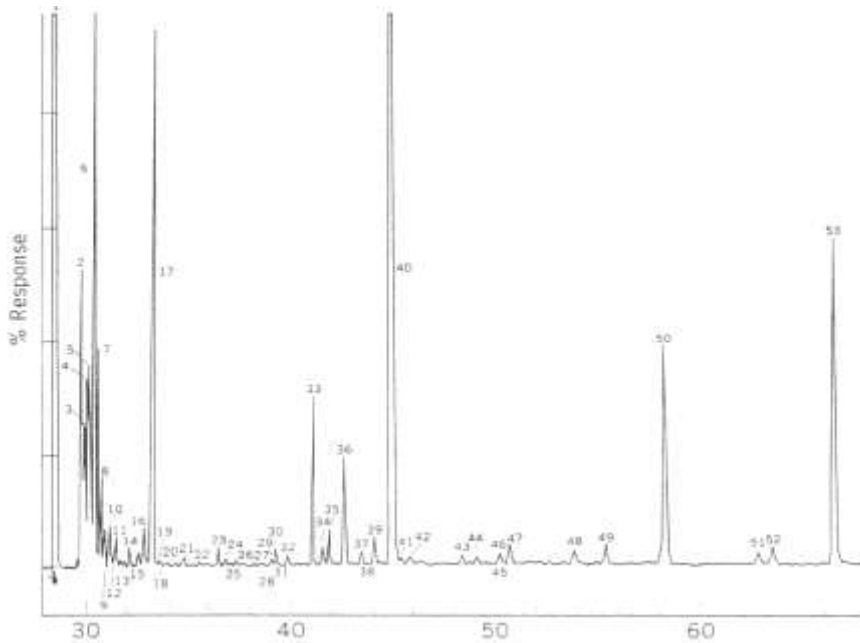


التحليل باستر الميثيل يظهر حمضي اللينولييك والأولييك لكل من زيت
الكانولا وزيت دوار الشمس

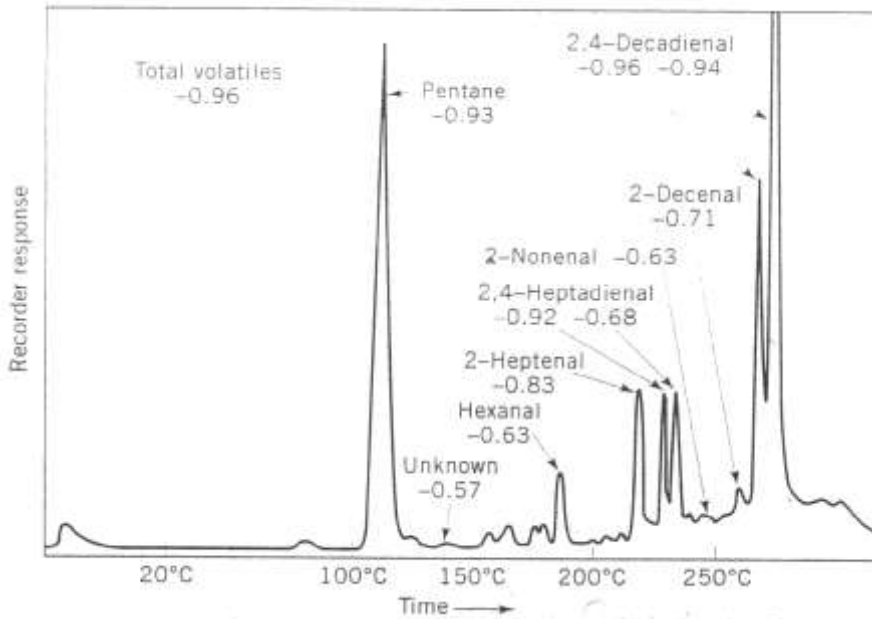


الأحماض الدسمة لزيت الصويا المهرج

تحليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة



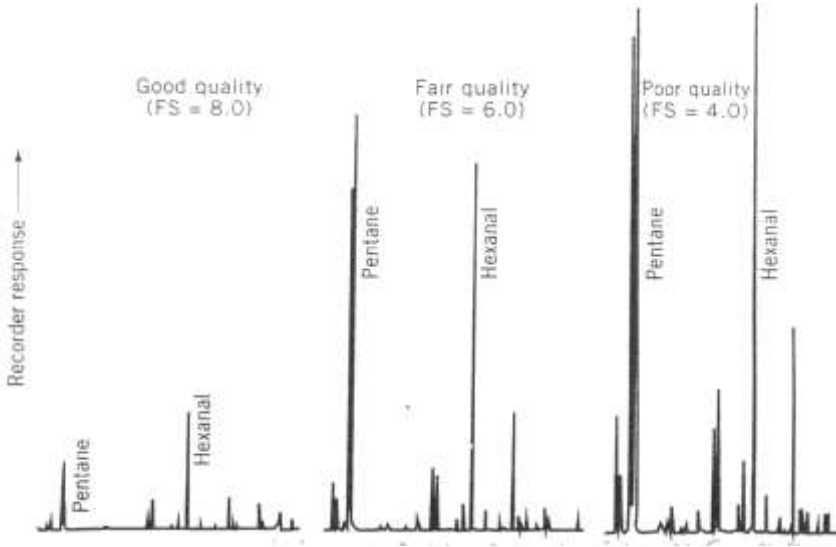
الأحماض الدسمة في زيوت ودهون تظهر الفوسفاتيدات في الزيوت
المهدرجة



تحليل الأوكسيدات لزيت الصويا , مع النكهة

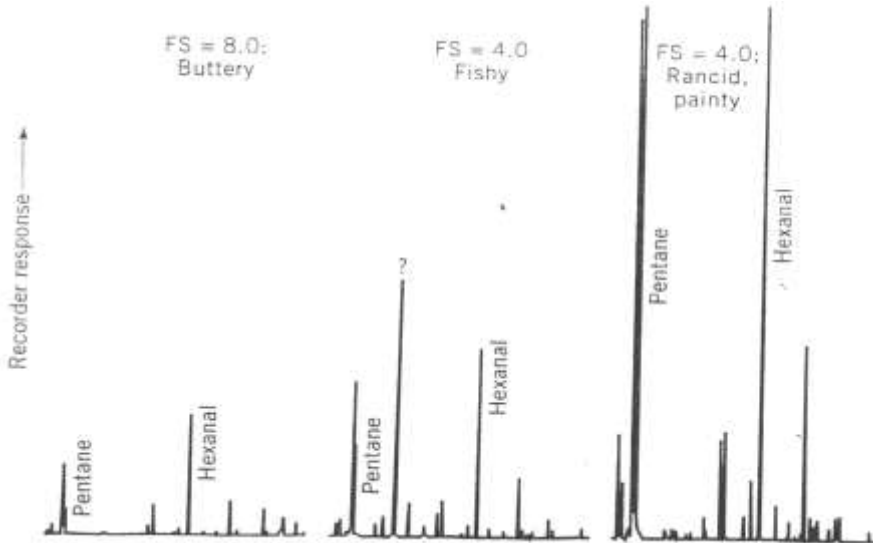
تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

جودة عالية 1 جودة منخفضة 2 غير جيدة 3



ثلاث مخططات لزيت الصويا تظهر اختلاف قمم تبعاً لجودة النكهات

نكهة زبدة نكهة سمك نكهة ترنخ



ثلاث مخططات لزيت الصويا تظهر اختلاف قمم تبعاً لنوع النكهات

الفصل الثالث

- اختبارات خاصة بالمواد المساعدة :

3 - 1 - تحاليل خاصة بالمياه :

3 - 1 - أ - المياه المستخدمة في غسل الزيت المعدل :

تكون حرارة الزيت المعالج بحدود (85 - 90) م ° وحرارة ماء الغسيل بحدود (90 - 95) م ° .

أما كمية الماء اللازم تتراوح ما بين (10 - 15) % من وزن الزيت , ويكون متوسط ضياع الزيت في هذه المرحلة بحدود 0.3 % من الزيت الخام , ويزداد الضياع إذا كانت نسبة الصابون في الزيت مرتفعة , ويفضل استعمال ماء محلى (مزال القساوة) سواء لتحضير محلول الصود الكاوي , أو في مراحل الغسيل المختلفة أو من أجل مياه التبريد , لأن وجود القساوة في المياه المستعملة يتسبب في زيادة ضياع الزيت لتشكل صابون الكالسيوم , والمغنزيوم بالإضافة إلى انسداد أنابيب المبادلات الحرارية والتجهيزات , ويجب أن لا تزيد القساوة الكلية للماء المستعمل عن 10 درجة فرنسية . وللتعرف على قيمة القساوة الكلية نتبع الطريقة التالية :

- تقدير القساوة الكلية :

تعتبر أملاح الكالسيوم والمغنزيوم المسؤول الرئيسي عن القساوة الكلية للماء , وتقسم القساوة الكلية إلى :

- أ - قساوة دائمة : لا تزول بالغلجان عائدة لأملاح الكبريتات والكلوريدات
 - ب - قساوة مؤقتة : تزول بالغلجان تعود لوجود أملاح البيكربونات .
- ويستخدم تقدير القساوة لفحص مياه الغسل ومياه المراجل ومياه المعالجة .
ونقدر القساوة بالدرجة الفرنسية , حيث :

1 درجة فرنسية = 10 ملغ كربونات الكالسيوم .

- الكواشف :

1 - محلول EDTA تركيز 0.01 مولي الذي يمكن تحضيره من محلول 0.1 N وذلك بتمديد الأخير في دورق عياري بمقدار عشر مرات , نأخذ 10 مل من محلول 0.1 N في دورق سعة 100 مل ونكمل الحجم إلى 100 بالماء المقطر ونجانسه بالخض .

2 - محلول منظم : ويحضر كما يلي :

يذوب 54 غ من كلور الألمنيوم في 500 مل من الماء المقطر ويضاف 350 مل من الأمونيا المركزة ويكمل الحجم إلى 1000 مل بالماء المقطر . ويكون PH هذا المحلول (9.5 - 10) .

3 - مشعر : ويحضر بإذابة 3.75 غ إيروكروم بلاك ت (Erichrome black T) في 250 مل ميتانول .

- طريقة العمل :

- 1 - تملأ السحاحة بمحلول EDTA 0.01 N .
- 2 - تغسل الأريلينة بالماء الذي سوف يحلل .
- 3 - يقاس بالسلندر 25 مل من ماء العينة وتنتقل إلى الأريلينة , نمدد الكمية السابقة بحوالي 15 مل من الماء المقطر .
- 4 - يضاف (1 - 2) مل من المحلول المنظم .
- 5 - تخض الأريلينة ثم يضاف (3 - 5) قطرات من محلول المشعر .
- 6 - إذا تحول لون المحلول إلى زهري أو أحمر عندها تخض الأريلينة مع إضافة محلول EDTA 0.01 N من السحاحة ببطء حتى ينقلب اللون إلى أزرق وبذلك نكون قد عايرنا كافة شوارد الكالسيوم والمغنزيوم الموجودة في عينة الماء والمسببة للقساوة بشكل رئيسي .
- 7 - يسجل حجم المحلول المستخدم لإتمام المعايرة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- الحسابات :

تعطى كمية شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم والمحسوبة على أنها كالسيوم مقدرة بالمليغرام في اللتر بالعلاقة :

$$\text{وزن شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم / غ} = \frac{\text{ح} \times \text{ن}}{1000 \times \text{و} \times \text{ح}}$$

حيث : ح : حجم محلول EDTA العياري .

ن : نظامية محلول EDTA العياري .

ح : حجم عينة الماء المأخوذة .

و : الوزن المكافئ للكالسيوم ويعادل 20.02 .

بما أن 4 ملي غرام من الكالسيوم تعادل 1 درجة فرنسية فبالقسمة

على 4 نحصل على القساوة الكلية مقدرة بالدرجة الفرنسية

$$\frac{\text{ح} \times \text{ن} \times 20 \times 1000}{4 \times \text{ح}} = \text{القساوة الكلية / F}$$

ملاحظة :

1 - يجب أن لا تزيد قيمة الـ PH عن 10 لتلافي ترسب شوارد

المغنيزيوم على شكل ماءات .

2 - أن يكون الماء المقطر الذي تمدد به العينة نقياً ويفضل اختباره

فإن احتوى على شوارد الكالسيوم سيتلون بالبنفسجي عند إضافة المشعر ،

وفي هذه الحالة لا بد من إجراء تجربة شاهد ثم طرح حجم محلول EDTA

المستهلك لمعايرة الكاشف من الحجم المستهلك لمعايرة العينة .

3 - إذا كان حجم العينة 50 مل وعابرنا بمحلول 0.01 NO فإن الحجم

اللازم للمعايرة المقروء على السحاحة يساوي قساوة الماء مقدرة بالدرجة

الفرنسية :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

$$ح \times 0.01 \times 20 \times 1000$$

$$ح = \frac{\text{القساوة الكلية} / F}{4 \times 50}$$

4 - إذا كانت قساوة المياه عالية يمكن تقليل حجم العينة إلى 10 مل حتى لا يستهلك كمية أكثر من محلول المعايرة .

5 - وإذا أردنا حساب القساوة الدائمة للماء نأخذ في بيشر حوالي 250 مل من الماء المراد تحليله ونغليه لمدة نصف ساعة حتى تترسب أملاح البيكربونات متحولة لكاربونات .

ثم يبرد المحلول الحاوي على أملاح الكبريتات والكlorيدات إلى درجة حرارة الغرفة ويرشح ، ويؤخذ 25 مل من الرشاحة + 2 مل من المحلول المنظم + 3 قطرات من المشعر ويعاير بمحلول EDTA ونطبق العلاقة السابقة .

- بطرح القساوة الدائمة من الكلية نحصل على القساوة المؤقتة .

3 - 1 - ب - مياه المراجل (المياه المعالجة) :

يقصد بمعالجة المياه هنا تحديد نسب كل من القساوة والناقلية الكهربائية وقيمة الـ PH وقلوية الفينول وقلوية الكلية وقيمة الفوسفات .

- القساوة : وتحسب حسب الطريقة المذكورة سابقاً .

- تقدير قيمة الـ PH (طريقة القطب الزجاجي) :

تعتمد طريقة القطب الزجاجي على أن كل وحدة من الـ PH يقابلها تغيير كهربائي قدره 59.1 ملي فولت عند 25 م ° .

- الأجهزة :

توجد عدد من الأجهزة الخاصة لتقدير قيمة الـ PH باستعمال القطب الزجاجي ويجب عند استخدام مثل هذه الأجهزة إتباع التعليمات المرفقة معها بدقة للحصول على نتائج صحيحة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- الكواشف :

1 - محلول منظم قيمة الـPH له تساوي 4 :

ويحضر كما يلي يذاب 10.2 غ من ثاني فتالات الصوديوم اللامائية في الماء المقطر المغلي حديثاً ثم تبريده وتكملة الحجم إلى 1 لتر .

2 - محلول منظم قيمة الـPH له تساوي 7 :

ويحضر كما يلي يذاب 1.361 غ من فوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين اللامائية و 1.420 غ من فوسفات الصوديوم أحادية الهيدروجين اللامائية مجففان سابقاً عند الدرجة (110 - 130) م ° لليوم التالي .
ثم يكمل الحجم بالماء المقطر المغلي حديثاً والمبرد إلى 1 لتر .

3 - محلول منظم قيمة الـPH له تساوي 9 :

ويحضر كما يلي يذاب 3.81 غ من رابع بورات الصوديوم ذات 10 جزيئات ماء بالماء المقطر المغلي حديثاً والمبرد ثم يكمل الحجم بالماء المقطر المغلي والمبرد إلى 1 لتر .

- طريقة العمل :

يجب إتباع التعليمات المرفقة مع الجهاز مع مراعاة غسل القطب الزجاجي والقطب الكالوميلى عدة مرات قبل استعمالهما وضبط الجهاز باستعمال محلول منظم يكون قيمة الـPH له قريبة من العينة .

- تقدير الناقلية الكهربائية :

توجد عدد من الأجهزة الخاصة لتقدير قيمة الناقلية الكهربائية باستعمال القطب الزجاجي ويجب عند استخدام مثل هذه الأجهزة إتباع التعليمات المرفقة معها بدقة للحصول على نتائج صحيحة .

- تقدير قيمة قلووية الفينول والقلوية الكلية :

- الكواشف :

1 - محلول 0.1 نظامي من حمض الأزوت :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ويحضر بإذابة 7.5 مل من حمض الآزوت المركز وتمديده إلى 1000 مل باستعمال الماء .

2 - مشعر الفينول فتالئين :

ويحضر بإذابة 1 غ من المشعر في 100 غرام من الإيتانول .

3 - مشعر برتقالي الميثيل :

ويحضر بإذابة 1 غ من المشعر في 1000 مل من الماء المقطر .

- طريقة العمل :

- 1 - تعبأ السحاحة بمحلول حمض الآزوت .
- 2 - تغسل الأريلينة بالماء المراد اختباره .
- 3 - يؤخذ 50 مل من العينة بواسطة سلندر مدرج وتوضع في الأريلينة .
- 4 - يضاف (2 - 3) قطرات من مشعر الفينول فتالئين .
- 5 - إذا تلون المحلول بالأحمر دل ذلك على وجود قلوية الفينول , وتبدأ المعايرة بمحلول حمض النيتروجين حتى يختفي اللون .
- 6 - يسجل حجم الحمض المستخدم في المعايرة الأولى .
- 7 - إذا بقي المحلول بلا لون بعد إضافة مشعر الفينول فتالئين أو بعد المعايرة الأولى يضاف (2 - 3) قطرات من مشعر برتقالي الميثيل بعدها تبدأ المعايرة الثانية من حيث انتهت عندها الأولى حتى تغيير اللون الأحمر .
- 8 - يسجل حجم الحمض المستخدم في المعايرة الثانية .

ملاحظة :

إذا كانت القلوية مرتفعة جداً يمكن تقليل حجم العينة إلى 10 مل , أما إذا كانت القلوية منخفضة جداً يمكن زيادة حجم العينة إلى 100 مل .

- الحسابات :

حجم حمض النيتروجين الأول $\times 0.1 \times 1000$

قلوية الفينول = $\frac{\text{حجم حمض النيتروجين الأول} \times 0.1 \times 1000}{\text{حجم العينة} \times 2}$

حجم العينة $\times 2$

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

حجم حمض النيتروجين الكلي 1000×0.1

القلوية الكلية = $\frac{\text{حجم حمض النيتروجين الكلي} \times 0.1 \times 1000}{\text{حجم العينة} \times 2}$

حجم العينة $\times 2$

- تقدير قيمة الفوسفات :

- الأجهزة :

يستخدم أحد الأجهزة التالية :

1 - جهاز ضوء طيفي كهربائي عند طول موجة 725 ملي ميكرون مع ممر ضوئي (1 - 10) سم .

2 - جهاز ضوء كهربائي بمرشح مع ممر ضوئي (1 - 10) سم ومرشح أحمر ليعطي أقصى مرور ضوئي بين (600 - 700) ملي ميكرون .

3 - أنابيب نسلر طويلة متشابهة سعة 100 مل .

يفضل استخدام أجهزة ضوئية كهربائية بدل من استخدام العين المجردة نظراً لسرعة تغيير ألوان المحاليل القياسية .

وندرج في الجدول التالي الكميات المختلفة للفوسفات التي يمكن قياسها

مع استخدام الأنابيب ذات الممرات الضوئية المختلفة :

كمية الفوسفات PO_4 الموجودة في 100 مل مقدرة بالملي غرام	الممر الضوئي / سم
3 - 0.3	1
1 - 0.1	2
0.5 - 0.05	5
0.3 - 0.03	10

- الكواشف :

1 - محلول حمض الكبريت :

ويحضر كما يلي يضاف بحرس 310 مل من حمض الكبريت المركز

إلى 600 مل ماء مقطر ثم يبرد المحلول ويكمل إلى 1 لتر .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

2 - محلول موليبدات الأمونيوم الحمضية :

ويحضر كما يلي : يذاب 50 غ من موليبدات الأمونيوم رباعية الماء في 200 مل ماء مقطر . يضاف بحرس 155 مل من حمض الكبريت المركز إلى 400 مل من الماء المقطر ثم يبرد المحلول ويضاف إليه محلول الموليبدات ويمدد إلى 1 لتر بالماء المقطر .

3 - محلول حمض أمينو نافثول سالفونيك :

ويحضر كما يلي : نضيف 0.5 غ من حمض 1-أمينو-2-نافثول-4-سالفونيك مع 5 مل من محلول كبريتيت الصوديوم الحاوي على 1 غ كبريتيت صوديوم لا مائي في 5 مل ماء , ثم يذاب في 200 مل من محلول ميتا بيكبريتيت الصوديوم الحاوي على 30 غ من ميتا بيكبريتيت الصوديوم ويرشح . يحفظ هذا المحلول في قنينة بنية اللون بغطاء محكم عند درجة حرارة الغرفة ويعاد تحضيره كل أسبوعين . يجب أن يكون حمض الأمينو نافثول سالفونيك نقي لونه بلون اللحم .

4 - محلول مشعر الفينول فتالئين :

ويحضر كما يلي : يذاب 0.5 غ من الفينول فتالئين في 50 مل كحول إيثيلي و 50 مل ماء مقطر ثم يضاف بالتنقيط محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.02 عياري حتى يظهر لون قرمزي فاتح .

5 - محلول فوسفات بوتاسيوم قياسي :

ويحضر كما يلي يذاب في ماء مقطر 0.7164 غ من فوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين والتي سبق تجفيفها في الدرجة 105 م ° . ثم يؤخذ 100 مل من هذا المحلول ويكمل الحجم إلى 1 لتر بالماء المقطر . يحتوي 1 مل من المحلول الأخير على 0.05 ملغ من PO_4 .

- طريقة العمل :

يؤخذ في كأس 100 مل من العينة أو أي حجم مناسب منها مكمل إلى 100 مل بحيث لا يحتوي هذا الحجم على أكثر من 1.5 ملغ من PO_4 وأن

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

يكون خالياً من اللون ومن العكارة ثم يضاف إليه نقطة من محلول مشعر الفينول فتالئين فإذا تغير لون العينة إلى قرمزي تضاف كمية كافية من محلول حمض الكبريت حتى يزول اللون ثم يضاف 10 مل أخرى من محلول حمض الكبريت ويغلى المحلول لمدة نصف ساعة على الأقل مع إضافة ماء مقطر لحفظ حجم العينة بين (25 - 75) مل حيث يتبخر جزء من العينة بالغليان . ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة ويعاد تكملة الحجم إلى حوالي 75 مل بالماء المقطر .

يضاف مع المزج الجيد أولاً 10 مل من محلول موليبدات الأمونيوم ثم 4 مل من محلول حمض أمينو نافثول سالفونيك وتكمل العينة إلى 100 مل بالماء المقطر .

يجب أن تكون درجة الحرارة النهائية للعينة والمحاليل القياسية بين (20 - 30) م ° وأن لا يزيد الاختلاف بينهما على 3 م ° .
يقارن اللون الناتج بعد 10 دقائق إما باستعمال جهاز ضوء كهربائي أو بوضع العينة في أنبوبة نسلر سعة 100 مل ومقارنتها بمحاليل قياسية محضرة بنفس الطريقة من محلول فوسفات البوتاسيوم القياسي .
يجب عمل عينة شاهد للكواشف والماء المقطر .

- الحسابات :

$$\text{ملغ } PO_4 \times 1000 = \frac{\text{فوسفات } (PO_4) \text{ (ملغ / لتر)}}{\text{حجم العينة / مل}}$$

وفيما يلي جدول يبين بعض القيم الخاصة بمياه المراجل التي يمكن استخدامها بعد المعالجة :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

المياه	القساوة الكلية	القلوية		الفوسفات
		TA	TAC	P ₂ O ₅ mg / L
المياه المعالجة	0.5 Fr MAX			
المياه المتكاثفة	0.5 Fr MAX			
مياه المرجل	0.5 Fr	20 - 60	30 - 80	10 - 20

حيث :

TA : القلوية الكلية .

TAC : قلوية الفينول .

3 - 1 - ج - المياه العادمة :

هناك طريقتان قياسيتان رئيسيتان لفحص وتحليل المياه وهي :

أولاً - طرق التحليل الطبيعية :

وهناك طريقتان أيضاً هما : طريقة تقدير اللون و طريقة تحديد

العكارة .

1 - طريقة تقدير اللون :

- الأجهزة :

أنابيب نسلر طويلة متشابهة سعة 50 مل .

- الكواشف :

- تحضير المحاليل القياسية : يذاب 1.245 غ من كلور بلاتينات

البوتاسيوم (تحتوي على 0.5 غ من معدن البلاتين) و 1 غ من كلور

الكوبالت المتبلور (تحتوي على 0.25 غ من معدن الكوبالت) في الماء

المقطر مع 100 مل من حمض كلور الماء المركز ثم يمدد بالماء المقطر

حتى 1 لتر .

وإذا لم يتيسر وجود كلور بلاتينات البوتاسيوم فيمكن استعمال حمض

كلور البلاتينيك الذي يحضر بالطريقة التالية : يذاب 0.5 غ من معدن

البلاتين النقي في الماء الملكي مع التسخين ويزال حمض النيترو جين

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

بالتبخير المتكرر مع إضافة كميات من حمض كلور الماء المركز ثم يذاب الناتج مع 1 غ من كلور الكوبالت كما ذكرنا سابقاً .

ولا يجوز استعمال حمض كلور البلاستيك التجاري لأنه شديد التميع مما يسبب اختلاف في نسبة البلاطين الموجودة أما كلور بلاطينات البوتاسيوم فإنها لا تتميع . ويحتوي المحلول الناتج على 50 وحدة لون ، ولتحضير محاليل قياسية تحوي وحدات من اللون (5 , 10 , 20 , 25 , 30 , 40 , 45 , 50 , 60 , 70) ويمدد إلى (0.5 , 1 , 1.5 , 2 , 2.5 , 3 , 3.5 , 4 , 4.5 , 5 , 6 , 7) مل على التوالي من المحلول الأصلي بالماء المقطر إلى 50 مل في أنبوبة نسلر .

ويجب حماية محتويات هذه الأنابيب القياسية من التبخر أو التلوث عند عدم استعمالها .

ملاحظة :

وحدة اللون في المحاليل القياسية هي اللون الناتج عن وجود 1 ملغ من البلاطين في لتر من الماء .

- طريقة العمل :

تملاً أنبوبة نسلر سعة 50 مل حتى العلامة بالعينة المراد فحصها ويقارن اللون بالأنابيب القياسية وتكون المقارنة بالنظر إلى الأنابيب عمودية من أعلى إلى سطح أبيض موضوع بزاوية تؤدي إلى انعكاس الضوء في عمود السائل . وإذا كان بالعينة عكارة ولم تنزل بالطريقة المذكورة فيما بعد فيسجل اللون على أنه اللون الظاهر .

وإذا زاد اللون على 70 وحدة فيجب تمديد العينة بالماء المقطر حتى يكون اللون في مجال المحاليل القياسية وتضرب النتيجة بنسبة التمديد . في حالة وجود عكارة بالعينة يقدر اللون الحقيقي بعد إزالة العكارة بالطرد المركزي حيث توضع العينة في أنبوبة أو أكثر بجهاز الطرد المركزي ويدار الجهاز حتى يصير الماء رائقاً .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وتعتمد مدة الطرد المركزي على طبيعة العكارة وسرعة المحرك وقطر جهاز الطرد المركزي وقلما تزيد هذه المدة عن ساعة .
ويجب مقارنة العينة بعد ذلك بالماء المقطر في أنابيب نسلر للتأكد من خلوه من العكارة قبل مقارنتها بالمحاليل القياسية .
- تقدير النتائج :
تحدد نتائج تقدير اللون بأعداد صحيحة مع الدقة التالية :

يقدر إلى أقرب	مجال اللون / وحدة
1 وحدة	50 - 1
5 وحدة	100 - 51
10 وحدة	250 - 101
20 وحدة	500 - 251

2 - طريقة تقدير العكارة :

تعتمد هذه الطريقة على نوع وكمية المواد العالقة والتي تؤدي إلى اختفاء صورة لهب شمعة قياسية وكلما زادت العكارة قلت مسافة مرور الضوء . ويمكن استخدام هذه الطريقة لأي عينة من المياه بشرط أن تكون خالية من الألياف والمواد العالقة الكبيرة التي قد ترسب بسرعة .
وللحصول على نتائج صحيحة يجب استعمال أدوات زجاجية نظيفة وأن تكون العينة خالية من فقاعات الهواء وأن لا يحدث اضطراب لسطح الماء .

- حفظ العينات :

يفضل تقدير العكارة في نفس اليوم الذي أخذت فيه العينة وإذا لم يتوفر ذلك يجب حفظها بالظلام لمدة لا تزيد على 24 ساعة وإذا زادت مدة الحفظ عن ذلك فيضاف للعينة 1 غرام من كلور الزئبق لكل 1 لتر من العينة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وفي جميع الحالات تخض العين جيداً قبل تقدير العكارة .
- الأجهزة :

ممكن استخدام جهاز الشمعة القياسي لتقدير العكارة .
- تحضير المحاليل القياسية :

يفضل تحضير المحاليل القياسية للعكارة من نفس مياه العينة العكرة
وإذا لم يتوفر ذلك يمكن استعمال المواد العالقة أو الرواسب بعد غليها
بمحلول 50 % من حمض كلور الماء ثم غسلها جيداً بالترد المركزي أو
الترسيب .

وإذا كانت العكارة نتيجة إضافة بعض المواد أثناء العلاج مثل الفحم
والشب فيجب استعمال هذه المواد في تحضير المحاليل القياسية فتحضر
المحاليل القياسية بإضافة 5 غ من المادة الجافة إلى 1 لتر من الماء المقطر
ثم تمزج وتترك ساكنة لمدة 24 ساعة ثم تنقل كمية من المياه السطحية دون
تحريك الرواسب إلى إناء آخر وتقدر العكارة الموجودة بها بالجهاز وتؤخذ
من هذا المحلول كميات مختلفة للتمديد حسب الطلب مع تقدير عكارة جميع
المحاليل التي تحتوي على أكثر من 25 وحدة ويمكن حفظ هذه لمحاليل
بإضافة 1 غ من كلور الزئبق لكل 1 لتر منها ويجب خض المحاليل جيداً
قبل كل فحص والتأكد من سلامتها بفحصها شهرياً بالجهاز .

أما المحاليل ذات العكارة التي تقل عن 25 وحدة فيجب تحضيرها
طازجة كل شهر على الأكثر بتمديد محاليل طازجة أكثر منها عكارة , وفي
حالة المحاليل التي تقل عن وحدة واحدة تحضر كل أسبوع بالتمديد من
محلول قياسي ذي 10 وحدات , ويجب حفظ هذه المحاليل في أدوات زجاجية
بيركس

- طريقة التقدير :

1 - العكارة التي تتراوح بين (25 - 1000) وحدة :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

تقدر العكارة بسكب العينة في الأنبوب الزجاجية الخاصة بجهاز الشمعة لجاكسون حتى تخفي صورة اللهب وللتأكد من دقة التقدير يزال من العينة 1 % من حجمها فإذا ظهرت صورة اللهب كان التقدير صحيحاً ويستحسن استعمال ماصة في هذه الحالة .

ويجب حفظ الأنبوبة الزجاجية نظيفة من الداخل والخارج والقاع .

2 - العكارة التي تزيد على 1000 وحدة :

هنا يجب تمديد العينة بماء مقطر خال من العكارة حتى تنخفض العكارة إلى أقل من 1000 وحدة وتقدر العكارة في هذه الحالة من حاصل ضرب العكارة المشاهدة بالجهاز في عدد مرات التمديد .

3 - العكارة التي تتراوح بين (5 - 100) وحدة :

لا يمكن في هذه الحالة استعمال الجهاز إذا كانت دقة قراءته هي 25 وحدة لذلك توضع العينة في زجاجة نظيفة وتقارن عكارتها بعكارة محاليل قياسية موضوعة في زجاجات من نفس النوع والحجم وينظر إلى المحاليل القياسية والعينة من جنب مع وضع مرئي خلفها مثل خطوط سوداء مستقيمة مرسومة على ورقة بيضاء ويفضل استعمال مصدر ضوئي صناعي ساقط من الأعلى للأسفل فوق الزجاجات .

أما إذا استخدمنا أجهزة أخرى فيجب إتباع التعليمات المرفقة معها مع ضرورة معايرتها بجهاز الشمعة لجاكسون .

4 - العكارة التي تقل عن 5 وحدات :

عندما تقل العكارة عن 5 وحدات تستخدم الأجهزة التي تعتمد على الأشعة الضوئية المتفرقة بدلاً من الضوء الممتص ومثل جهاز سانت لويس وبايليس وأنواع أخرى من الأجهزة الضوئية الكهربائية ويجب أن تكون الأنابيب الزجاجية المستعملة مع هذه الأجهزة شفافة عديمة اللون نظيفة وخالية من الخدوش ويجب عند ملء الأنابيب بالعينة والمحلل القياسي تركها بعض الوقت حتى تزول أي فقاعات في الماء كما يجب عند استعمال مثل

هذه الأجهزة إتباع التعليمات المرفقة مع الجهاز ومع ايرتها بجهاز الشمعة لجاكسون .

ثانياً - طرق التحليل الكيميائية :

لبعض المواد الكيميائية أهمية خاصة في الدلالة على تلوث المياه وهي تتواجد بنسب غير ثابتة في المياه فإن زيادتها عن نسب معينة يعتبر دليلاً على التلوث وتقدير كمية التلوث تعتمد على تقدير الزيادة التي تحدث في نسبة هذه المواد وهذه المواد هي : الأمونيا - الأمونيا الزلالية - النتريت - النترات - النتروجين الكلي - كمية المواد العضوية (الأكسجين المستهلك) - الأكسجين الحيوي الممتص - كلور - الفوسفات .

إضافة إلى تحديد نسب المواد البكتريولوجية التي يجب أن لا تتعدى القيم التالية :

- 1 - يجب أن لا يزيد العدد الاحتمالي للمجموعة القولونية في المياه المعالجة على 1 في 100 ملي لتر .
- 2 - كما يجب أن لا يزيد العدد الاحتمالي عن المجموعة القولونية في المياه غير المعالجة على 10 في 100 ملي لتر .

1 - تقدير الأمونيا :

1 - أ - الطريقة المباشرة :

تستعمل الطريقة المباشرة لتقدير الأمونيا بدلاً من طريقة التقطير في حالة احتواء العينة على كمية كبيرة من الأمونيا , وفي هذه الحالة يجب علاج العينة أولاً بكبريتات الزنك والقلوي لترسيب الكالسيوم والمغنزيوم والحديد والكبريتيد , نظراً لما تسببه هذه المواد من عكارة عند إضافة محلول نسلر , وتساعد الرواسب المتكونة في إزالة المواد العالقة والمواد الملونة . كما يجب إجراء التحليل على العينة بعد أخذها مباشرة فإذا تعذر ذلك يجب حفظها عند درجة حرارة قريبة من الصفر وفي حالة عدم إمكان تنفيذ ذلك يمكن حفظها بإضافة 0.8 مل من حمض الكبريت لكل لتر من العينة .

- الأجهزة :

أنابيب نسلر طويلة متشابهة سعة 50 مل .

- الكواشف :

1 - ماء مقطر خال من الأمونيا .

2 - محلول نسلر :

ويحضر كما يلي : يذاب 100 غ من يود الزئبقي اللا مائي و 70 غ من يود البوتاسيوم اللا مائي في قليل من الماء المقطر ثم يضاف هذا الخليط ببطء مع التخليط إلى محلول بارد من 160 غ هيدروكسيد الصوديوم مذابة في 500 مل من الماء المقطر , ثم يمدد المحلول إلى 1 لتر بالماء المقطر ويحفظ في قنينة بيركس بعيداً عن الضوء .

وهذا المحلول ثابت لمدة عام في الظروف العادية للمعمل , كما يجب أن يعطي هذا المحلول اللون الخاص مع الأمونيا في مدة 10 دقائق من إضافته ولا يجوز أن يعطي راسباً مع كميات بسيطة من الأمونيا في مدة ساعتين .

3 - محلول كلور الأمونيوم الأم :

ويحضر كما يلي : يذاب 3.918 غ من كلور الأمونيوم اللا مائي في الماء المقطر ثم يمدد إلى 1 لتر , ويحتوي الملي لتر الواحد من هذا المحلول على 1 ملغ نتروجين أو 1.22 ملغ أمونيا NH_3 .

4 - محلول قياس كلور الأمونيوم :

ويحضر بالطريقة التالية : يمدد 10 مل من محلول كلور الأمونيوم الأم إلى 1 لتر بالماء المقطر .

ويحتوي 1 مل من هذا المحلول على 0.01 ملغ نتروجين أو

0.0122 ملغ أمونيا NH_3 .

5 - محلول إزالة الكلور حوالي 0.015 عياري :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

يمكن استعمال أي كاشف من الكواشف التالية لهذا الغرض علماً أن 1 مل منه يعادل 1 ملغ في 1 لتر كلور متخلف في 500 مل من العينة .

أ - محلول تيوكبريتات الصوديوم :

ويحضر كما يلي : يذاب 3.5 غ من تيوكبريتات الصوديوم خماسية الماء في 1 لتر من الماء المقطر .

ب - محلول زرنيخيت الصوديوم :

ويحضر كما يلي : يذاب 1.5 غ من زرنيخيت الصوديوم في 1 لتر من الماء المقطر .

6 - محلول طرطرات صوديوم بوتاسيوم (ملح روشيل) :

ويحضر كما يلي : يذاب 500 غ من طرطرات صوديوم بوتاسيوم رباعية الماء في 1 لتر من الماء المقطر .

يغلي المحلول حتى يفقد 200 مل أو حتى يصير خالياً من الأمونيا ثم يبرد ويكمل الحجم إلى 1 لتر بالماء المقطر .

7 - محلول كبريتات الزنك :

ويحضر كما يلي : يذاب 100 غ من كبريتات الزنك سباعية الماء في الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 1 لتر بالماء المقطر .

8 - محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم :

ويحضر كما يلي : يذاب 250 غ من هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم في قليل من الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 1 لتر بالماء المقطر

- طريقة العمل :

في حالة احتواء العينة على كلور متخلف يعادل بإضافة محلول إزالة الكلور ويجب أن لا يتعدى الزائد من هذا المحلول 1 مل لكل 100 مل من العينة .

يضاف إلى 100 مل من العينة 1 مل من محلول كبريتات الزنك وتمزج جيداً ثم يضاف 0.4 إلى 0.5 مل من محلول الهيدروكسيد للحصول

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

على PH قدره 10.5 ثم يمزج جيداً وتترك العينة المعالجة لبضع دقائق حيث يرسب راسب ثقيل تاركاً المحلول السطحي رائقاً خالياً من اللون .
تروق العينة بالطرد المركزي أو بالترشيح , مع إهمال 25 مل الأولى من الراشح , ثم يؤخذ منه 50 مل أو أي حجم مناسب في أنبوبة نسلر ويكمل حجمها إلى 50 مل بالماء المقطر ويضاف إليه نقطة أو نقطتين من محلول ملح روшил ثم 1 مل من محلول نسلر وتترك لمدة 10 دقائق ويقدر اللون الناتج بالمقارنة مع المحاليل القياسية المعاملة بنفس الطريقة .

1 - ب - طريقة التقطير :

- الأجهزة :

1 - جهاز تقطير مكون من قنينة سعة 1 لتر مركب عليها رأسياً

مكثف ويفضل أن يكون الجهاز كله وتوصيلاته من زجاج البيركس .

2 - أنابيب نسلر متشابهة طويلة سعة 50 مل .

- الكواشف :

الكواشف المذكورة في الطريقة المباشرة مضافاً إليها :

1 - محلول فوسفات منظم ذو PH 7.4 :

ويحضر كما يلي : يذاب 143 غ من فوسفات الصوديوم ثنائية

الهيدروجين اللا مائية في الماء المقطر الخالي من الأمونيا ويكمل إلى 1 لتر

بالماء المقطر . يجب التأكد تماماً من خلو هذا المحلول من الأمونيا وذلك

بتحضير عينة شاهد منه .

2 - محلول هيدروكسيد الصوديوم (حوالي 0.5 عياري) :

ويحضر كما يلي : يذاب 20 غ من هيدروكسيد الصوديوم في الماء

المقطر ثم يكمل الحجم حتى 1 لتر بالماء المقطر .

3 - محلول حمض الكبريت (حوالي 0.5 عياري) :

ويحضر كما يلي يضاف 14 مل من حمض الكبريت بهدوء إلى 1

لتر من الماء المقطر .

- طريقة العمل :

يجب عمل الخطوات التالية تباعاً دون أي تأخير .

1 - تحضير الجهاز :

يوضع في قنينة جهاز التقطير 500 مل ماء مقطر و 10 مل من محلول الفوسفات المنظم ويقطر الماء حتى يصير المستقر خالياً من الأمونيا

2 - تجهيز العينة :

يؤخذ 500 مل من العينة . أو أي كمية مناسبة وتكمل إلى 500 مل بالماء المقطر , (يجب أن تكون الكمية 500 مل) . وفي حالة احتواء العينة على كلور متخلف يجب إزالته بإضافة محلول إزالة الكلور بكمية زائدة ويجب ألا تزيد الكمية الزائدة على 1 مل لكل 500 مل من العينة , ويجب معادلة العينة إلى رقم PH يساوي 7 باستخدام محلول حمضي أو قلوي واستعمال جهاز الـ PH الكهربائي . بعد ذلك يضاف للعينة 10 مل من محلول الفوسفات المنظم ليعطي رقم PH قدره 7.4 ± 0.2 أثناء التقطير .

3 - التقطير :

يزال الماء المتبقي في قنينة التقطير بعد تنظيف الجهاز من الأمونيا وتوضع العينة السابق إزالة الكلور منها ومعادلتها وتنظيم رقم الـ PH لها ثم يضاف بضع كرات من الزجاج وتقطر بسرعة (6 - 10) مل في الدقيقة يستقبل المستقر في أنابيب نسلر بكميات متتالية منفصلة حجم الواحدة منها 50 مل حتى تنعدم الأمونيا من المستقر ثم تقدر الأمونيا في المستقرات كلها بإضافة 1 مل من محلول نسلر إلى كل أنبوبة على حدة أو أي حجم مناسب منها يكمل إلى 50 مل بالماء المقطر وتمزج العينة جيداً وتترك لمدة 10 دقائق ثم يقدر اللون الناتج بالمقارنة مع المحاليل القياسية المعاملة بنفس الطريقة .

2 - تقدير الأمونيا الزلالية :

- الأجهزة :

تستخدم نفس الأجهزة المستخدمة في تقدير الأمونيا بطريقة التقطير .

- الكواشف :

تستخدم نفس الكواشف المستخدمة في تقدير الأمونيا بطريقة التقطير

مضاف إليها المحلول التالي :

محلول برمغنات البوتاسيوم القلوية : ويحضر كما يلي : يذاب 16 غ

من برمغنات البوتاسيوم في كمية كافية من الماء المقطر في كأس زجاجي

سعة 3 لتر ثم يضاف 288 غ من هيدروكسيد الصوديوم أو 404 غ من

هيدروكسيد البوتاسيوم ويكمل الحجم إلى 2.5 لتر بالماء المقطر .

ثم يركز المحلول بتيخيره إلى 1 لتر على سخان كهربائي .

وتقدر الأمونيا في عينة شاهد من هذا المحلول حجمها 50 مل

ويستخدم الرقم الناتج في تصويب نتائج العينات . مع مراعاة أن الماء

المقطر المستخدم دائماً يجب أن يكون خالي من الأمونيا .

- طريقة العمل :

تستخدم نفس الطريقة المستخدمة في تقدير الأمونيا بطريقة التقطير

للتخلص من الأمونيا الموجودة في العينة ثم يضاف 50 مل من محلول

برمغنات البوتاسيوم القلوية إلى قنينة التقطير وتستمر عملية التقطير بعد ذلك

للحصول على 200 إلى 250 مل من المستقطر في قنينة قياس .

يؤخذ 50 مل من المستقطر أو أي حجم مناسب ويكمل إلى 50 مل

بالماء المقطر ويضاف إليه 1 مل من محلول نسلر ثم يقارن اللون الناتج مع

الألوان الناتجة من إضافة محلول نسلر إلى محاليل قياسية موضوعة في

أنابيب نسلر إلى محاليل قياسية موضوعة في أنابيب نسلر حيث تقدر الأمونيا

الزلالية محسوبة بميلي غرامات (ن) نيتروجين في 1 لتر .

3 - تقدير النتريت :

يجب إجراء التحليل فوراً عقب أخذ العينات منعاً للتحويل البكتيري للنتريت إلى النترات أو الأمونيا .

- الأجهزة :

أنابيب نسلر طويلة متشابهة سعة 50 مل .

- الكواشف :

يجب تحضير الكواشف من مواد كيميائية بيضاء اللون .

1 - معلق هيدروكسيد الألمنيوم :

ويحضر كما يلي : يذاب 125 غ من شب البوتاسيوم أو الأمونيوم في لتر ماء مقطر ثم يسخن حتى 60 م ° ويضاف ببطء مع التحريك 55 مل من هيدروكسيد الأمونيوم المركزة . يترك الخليط لمدة ساعة ثم ينقل إلى قنينة كبيرة ويغسل الراسب جيداً بطريقة الصفق عدة مرات بالماء المقطر حتى يخلو من الأمونيا والكلور والنتريت والنتوات .

2 - محلول حمض السلفانيليك :

ويحضر كما يلي : يذاب 0.6 غ من حمض السلفانيليك إذابة تامة في 70 مل ماء مقطر ساخن ثم يبرد ويضاف 20 مل من حمض HCl المركز . ثم يمدد المحلول إلى 100 مل بالماء المقطر ويمزج جيداً .

3 - محلول 1-هيدروكلوريد النافثيلامين :

يذاب 0.6 غ من 1-هيدروكلوريد النافثيلامين في ماء مقطر يحتوي على 1 مل حمض كلور الماء المركز ، ثم يمدد إلى 100 مل بالماء المقطر ويمزج جيداً . قد يزول لون المحلول خلال أسبوع وقد يتكون به راسب ولكن ذلك لا يؤثر على صلاحيته ويجب عدم استعماله إذا أثر على حساسية الطريقة أو تطابق النتائج .

وإن حفظ المحلول في الثلاجة يطيل مدة صلاحية استعماله ويجب

ترشيحه قبل الاستعمال .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

4 - محلول منظم خلات الصوديوم 2 عياري :

ويحضر كما يلي : يذاب 16.4 غ من خلات الصوديوم اللا مائية في الماء المقطر ويمدد إلى 100 مل ويرشح إذا احتاج الأمر .

5 - محلول نترت الصوديوم الأم : ويحضر كما يلي :

يذاب 0.246 غ من نترت الصوديوم اللا مائية في ماء مقطر خال من النترت ويمدد إلى 1 لتر , ثم يضاف 1 مل من كلوروفورم كمادة حافظة . ويحتوي 1 مل من هذا المحلول على 0.5 ملغ نيتروجين .

6 - محلول نترت الصوديوم القياسي :

ويحضر كما يلي : يمدد 10 مل من محلول نترت الصوديوم الأم إلى 1 لتر بالماء المقطر . يضاف 1 مل كلوروفورم كمادة حافظة ويحفظ المحلول في قنينة معقمة .

ويحتوي 1 مل من هذا المحلول على 0.0005 ملغ نيتروجين .

- تحضير المحاليل القياسية :

يمكن تحضير مجموعة مناسبة من المحاليل القياسية بوضع الأحجام التالية من محلول نترت الصوديوم القياسي في أنابيب نسلر سعة 50 مل ثم تمديدها بالماء المقطر حتى العلامة (0 , 0.1 , 0.2 , 0.4 , 0.7 , 1 , 1.4 , 1.7 , 2 , 2.5) مل .

- طريقة العمل :

في حالة احتواء العينة على مواد عالقة أو لون يضاف 2 مل من معلق هيدروكسيد الألمنيوم إلى 100 مل من العينة وتمزج جيداً وتترك لعدة دقائق ثم ترشح ويهمل الجزء الأول من الراشح .

يمكن أيضاً إجراء عملية التخثر باستعمال كبريتات الزنك وهيدروكسيد الزنك . يضاف إلى 50 مل أو إلى حجم مناسب من العينة الراجعة والتي سبق معادلتها لقيمة PH يساوي 7 مقدار 1 مل من محلول حمض السلفانيليك وتمزج جيداً .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

يجب أن يكون رقم الـ PH للعينة الآن حوالي 1.4 , ثم يضاف بعد ترك العينة لمدة (3 - 10) دقائق 1 مل من محلول 1-هيدروكلوريد النافثيلامين و 1 مل من محلول منظم خلات الصوديوم وتمزج جيداً . يجب أن تكون قيمة الـ PH الآن (2 - 2.5) , يقارن اللون القرمزي الناتج بعد مضي (10 - 30) دقيقة مع الأنابيب القياسية المعاملة بنفس الطريقة .
- الحسابات :

نتروجين ملغ $\times 100$

$$\frac{\text{نتروجين النتريتي (ملغ / لتر)}}{\text{حجم العينة / مل}} =$$

حجم العينة / مل

$$\text{النتريت ملغ / لتر} = \text{نتروجين نتريت (ملغ / لتر)} \times 3.29 .$$

حيث النتروجين محسوب بطريقة تقدير الأمونيا المذكورة سابقاً .

4 - تقدير النتروجين العضوي الكلي (طريقة كداهل) :

يجب إجراء التحليل على العينة بعد أخذها مباشرة , وإذا تعذر ذلك يجب حفظها عند درجة حرارة منخفضة قريبة من الصفر لمنع أي نشاط بيولوجي في العينة . أو حفظها بإضافة 0.8 مل من حمض الكبريت المركز لكل لتر من العينة لحفظ التوازن النتروجيني بالعينة .
- الأجهزة :

1 - جهاز تقطير كداهل : ويمكن استخدام وحدات التقطير التي

تسخن بالغاز ويفضل تلك التي تسخن بالكهرباء لسهولة تشغيلها .

2 - أنابيب نسلر متشابهة طويلة سعة 50 مل .

- الكواشف :

1 - ماء مقطر خالي من الأمونيا .

2 - محلول نسلر :

ويحضر بالطريقة المتبعة في تقدير الأمونيا .

3 - محلول فوسفات منظم - رقم الـ PH يساوي 7.4 :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ويحضر هذا المحلول بالطريقة المتبعة في تقدير الأمونيا .

4 - حمض كبريت مركز خالي من النتروجين .

6 - محلول كبريتات النحاس :

ويحضر بالطريقة التالية : يذاب 100 غ من كبريتات النحاس خماسية

الماء في ماء مقطر خالي من الأمونيا ويكمل الحجم إلى 1 لتر .

7 - محلول مشعر الفينول فتالئين :

ويحضر بالطريقة التالية : يذاب 1 غ من الفينول فتالئين في 100 مل

كحول إيثيلي ويضاف 100 مل من الماء المقطر ثم يضاف محلول

هيدروكسيد الصوديوم 0.02 عياري بالتقطيط حتى ظهور لون قرمزي فاتح .

8 - محلول كلور الأمونيوم الأم :

ويحضر هذا المحلول بالطريقة المتبعة في تقدير الأمونيا .

9 - محلول كلور الأمونيوم القياسي :

ويحضر هذا المحلول بالطريقة المتبعة في تقدير الأمونيا .

- طريقة العمل :

يؤخذ 500 مل أو أقل من العينة في قنينة كداهل سعة 800 مل

ويضاف إليها 10 مل من محلول الفوسفات المنظم وقليل من حبيبات الحجر

الخفاف أو كرات الزجاج ، ثم يغلي المحلول للتخلص من 200 مل منه وإذا

أمكن تقدير الأمونيا في هذا الجزء يمكن بدلا من تبخيره تقطيره وتقدر

الأمونيا بالمستقطر .

يبرد المحلول ويضاف بحرس 10 مل من حمض الكبريت المركز و1

مل من محلول كبريتات النحاس . وبعد المزج يبخر المحلول بداخل ساحة

الغازات حتى تتلاشى أبخرة ثالث أكسيد الكبريت ويصبح المحلول عديم

اللون أو ذا لون أصفر باهت . يهضم المحلول لمدة أخرى من (20 - 30)

دقيقة ، وفي حال وجود مواد مستعصية الهضم وانعدام اللون بصعوبة يمكن

رفع درجة حرارة الهضم بإضافة 5 غ من كبريتات البوتاسيوم اللا مائية .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

تبرد محتويات القنينة وتمدد إلى 300 مل بالماء المقطر ثم يضاف

0.5 مل من محلول مشعر الفينول فتالئين وكمية كافية من محلول

هيدروكسيد الصوديوم مع الاحتراس والمزج المستمر بحيث يصبح ا لمحلول قلوياً . توصل القنينة بالمكثف وتخض محتوياتها لضمان تمام المزج ثم تقطر الأمونيا وتستقبل في قنينة قياسية سعة 200 مل .

يؤخذ 50 مل أو أي حجم مناسب في أنبوبة نسلر ويكمل الحجم إلى

50 مل بالماء المقطر ويضاف إليه وإلى المحاليل القياسية المحضرة من محلول كلور الأمونيوم والموضوعة في أنابيب نسلر 1 مل من محلول نسلر وتترك لمدة 10 دقائق , ويقارن اللون الناتج من العينة مع ألوان المحاليل القياسية . مع مراعاة عمل عينة شاهد .

-الحسابات :

[نتروجين (ن) بالعينة - نتروجين (ن) بالشاهد] / ملغ × 1000

النتروجين العضوي =

(ملغ / لتر) حجم العينة / مل

5 - تقدير كمية المواد العضوية (الأوكسجين المستهلك COD) :

اخترنا طريقة التكتيف العكوس (الراد) بالبيكرومات لتقدير

الأوكسجين الممتص لما تعطيه من نتائج دقيقة ولصلاحيتها لمختلف أنواع المياه وميزاتها بالنسبة لطرق الأكسدة الأخرى .

- الأجهزة :

- جهاز مكثف عكوس : مكون من قنينة كروية القاع سعة 300 مل

بغطاء زجاجي مصنف ومكثف .

- الكواشف :

1 - حمض كبريت مركز .

2 - بلورات كبريتات الفضة .

3 - محلول مشعر فيروني : ويحضر كما يلي :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- يذاب 1.485 غ من (1-10-1 فينا نثرولين أحادي الماء) مع 0.695 غ من كبريتات الحديدية سباعية الماء في ماء مقطر ثم يمدد إلى 100 مل .
- 4 - محلول بيكرومات البوتاسيوم (0.25 عياري) .
- 5 - محلول قياسي لكبريتات الحديدية النشاردية (حوالي 0.25 عياري) ويحضر كما يلي : يذاب 98 غ من كبريتات الحديدية النشاردية سداسية الماء في ماء مقطر ويضاف إليها 20 مل من حمض الكبريت المركز ويبرد ثم يمدد بالماء المقطر إلى 1 لتر .
- ويجب ضبط هذا المحلول يومياً مع محلول بيكرومات البوتاسيوم .
- طريقة الضبط :

يمدد 25 مل من محلول بيكرومات البوتاسيوم القياسي إلى حوالي 250 مل بالماء المقطر ويضاف 20 مل من حمض الكبريت المركز ويترك ليبرد . ثم يعادل المحلول مع محلول كبريتات الحديدية النشاردية مع استعمال (2 - 3) نقطة من محلول مشعر الفيروين .

بيكرومات البوتاسيوم / مل

$$\text{العيار} = \frac{\text{بيكرومات البوتاسيوم}}{0.25} \times \text{مل}$$

كبريتات الحديدية النشاردية / مل

ملاحظة :

في حالة فحص مواد غير ملوثة نسبياً يمكن استخدام محلول ممدد من بيكرومات البوتاسيوم ويجب في هذه الحالة أن يكون عيار المحلول 0.05 وأن يكون عيار محلول كبريتات الحديدية النشاردية أيضاً حوالي 0.05 ولكن في هذه الحالة ستكون نتائج الأكسجين الممتص أقل بحوالي 10% من النتائج عند استخدام محلول بيكرومات البوتاسيوم 0.25 عياري .

- طريقة العمل :

يوضع 50 مل من العينة في القنينة الكروية القاع ويضاف 25 مل من محلول بيكرومات البوتاسيوم القياسي .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ثم يضاف وبحذر 75 مل من حمض الكبريت المركز ويمزج جيداً بعد كل إضافة لتلافي حدوث تسخين موضعي قد يؤدي إلى قذف السائل في المكثف . توصل القنينة بالمكثف وتكثف العينة عكسياً لمدة ساعتين مع إضافة الكرات الزجاجية لمحلول التقطير الراد منعاً لحدوث قذف في المحلول . يبرد المحلول ويغسل المكثف باستخدام 25 مل ماء مقطر . ولا تعتبر مدة الساعتين للتكثيف الراد ضرورية لجميع العينات فيمكن تحديد المدة حسب خواص العينة .

ثم تنقل محتويات القنينة إلى أرلينماير سعة 500 مل مع غسل قنينة التكثيف الراد من (4 - 5) مرات بالماء المقطر ثم تمدد إلى حوالي 350 مل ويعادل البيكرومات الزائد مع محلول كبريتات الحديدي النشاردي القياسي مع إضافة (2 - 3) نقط من المشعر . وهنا يتغير اللون من أزرق مخضر إلى أزرق محمر بوضوح .

تعامل عينة الشاهد من 50 مل ماء مقطر بنفس الكواشف والتكثيف الراد مثل العينة .

يمكن استعمال كبريتات الفضة كعامل مساعد للأكسدة الكاملة لبعض المركبات العضوية مثل الكحولات والأحماض المستقيمة السلسلة . وفي هذه الحالة يضاف 1 غ من كبريتات الفضة إلى الخليط قبل تكثيفه عكسياً .
- الحسابات :

$$(أ - ب) \times ع \times 8000 = \frac{\text{الأكسجين الممتص (ملغ / لتر)}}{\text{حجم العينة / مل}} - ج$$

حيث :

أ = حجم محلول كبريتات الحديدي النشاردي المستخدم في عينة الشاهد / مل

ب = حجم محلول كبريتات الحديدي النشاردي المستخدم في العينة / مل

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ج = تصويب الكلوريد = حجم الكلوريد في 1 لتر $\times 0.23$.

ع = عيار محلول الحديدي النشاردي .

6 - تقدير الأوكسجين الحيوي الممتص **BOD** :

- الأجهزة :

1 - زجاجات تحضين سعة 250 إلى 300 مل بغطاء زجاجي مصنفر

منظفة بمحلول حمض الكروميك ثم مغسولة بالماء ثم مصفاة قبل الاستعمال .

ويفضل أن يكون للزجاجات فاصل مائي لتجنب تسرب الهواء إلى

داخلها وفي حال عدم توفر مثل هذه الزجاجات يمكن وضعها في حمام مائي

وهي مقلوبة .

2 - حاضن هوائي أو حمام مائي له مؤقت حراري ليعطي 20 ± 1 م °

يجب تجنب الضوء منعاً للأكسدة .

- الكواشف :

1 - ماء مقطر نقي جداً .

2 - محلول فوسفات منظم :

ويحضر كما يلي : يذاب 0.5 غ من فوسفات البوتاسيوم ثنائية

الهيدروجين و 21.75 غ من فوسفات البوتاسيوم أحادية الهيدروجين و 33.4

غ من فوسفات الصوديوم أحادية الهيدروجين سباعية الماء و 1.7 غ من

كلور الأمونيوم في 500 مل من الماء المقطر ثم يمدد إلى 1 لتر . يجب أن

يكون رقم الـ PH لهذا المحلول المنظم يساوي 7.2 بدون أي ضبط له .

3 - محلول كبريتات المغنزيوم :

ويحضر كما يلي : يذاب 23.5 غ من كبريتات المغنزيوم سباعية الماء

في الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 1 لتر

4 - محلول كلور الكالسيوم :

ويحضر كما يلي : يذاب 27.5 غ من كلور الكالسيوم اللا مائي في

الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 1 لتر .

5 - محلول كلور الحديدي :

ويحضر كما يلي : يذاب 0.25 غ من كلور الحديدي سداسي الماء في الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 1 لتر .

- تحضير ماء التمديد :

توضع الكمية المطلوبة من الماء المقطر عند الدرجة 20 م ° في زجاجة مناسبة ويضاف إليها 1 مل من كل من محاليل الفوسفات المنظم وكبريتات المغنيزيوم وكلور الكالسيوم وكلور الحديدي إلى كل 1 لتر من الماء . يلفح ماء التمديد إذا لزم الأمر بإضافة (1 - 10) مل من المجاري المرسبة الذي مضى عليه (24 - 36) ساعة إلى كل 1 لتر .

- طريقة العمل :

في حال احتواء العينة على كمية مرتفعة من الكلور المتخلف (0.1 ملغ / لتر) يجب تركها لمدة (1 - 2) ساعة أو حتى يزول الكلور . وإذا كان الكلور موجود بكميات زائدة جداً فيمكن معادلته بإضافة الكمية اللازمة بالضبط من كبريتيت الصوديوم . وفي حال نقص الأكسجين الذائب بالعينة يجب تهويتها لرفع نسبة الأكسجين إلى التشبع عند الدرجة 20 م ° ، تملأ زجاجتان من زجاجات الأكسجين الحيوي الممتص (سعة 300 مل بغطاء زجاجي) ملاً تماماً وتوضع إحداها بالحاضن عند الدرجة 20 م ° لمدة 5 أيام . وفي حال احتمال زيادة الأكسجين الحيوي الممتص عن 5 ملغ / لتر يجب تمديد العينة وذلك بوضع الحجم المناسب منها (أقل من 300 مل) في زجاجة الأكسجين الحيوي ثم تملأ كاملة بماء التمديد .

يقدر الأكسجين الذائب في إحدى الزجاجتين قبل الحضن وفي الثانية بعد حضنها لمدة 5 أيام عند الدرجة 20 م ° بالطريقة المذكورة .

في حالة تمديد العينة بماء التمديد يجب عمل اختبار شاهد لكمية الأكسجين المستهلك بواسطة ماء التمديد وأن يطرح هذا المقدار من

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

الأكسجين المستهلك حيويًا من مجموع الأكسجين المستهلك بواسطة العينة الممددة بماء التمديد .

7 - تقدير الأوكسجين الذائب :

- الكواشف :

1 - محلول كبريتات المنغنيز :

ويحضر كما يلي : يذاب 480 غ من كبريتات المنغنيز رباعية الماء أو 400 غ من كبريتات المنغنيز ثنائية الماء أو 364 غ كبريتات المنغنيز أحادية الماء في ماء مقطر ويرشح ويكمل الحجم إلى 1 لتر ، في حالة عدم التأكد من كمية ماء التبلور يمكن تحضير محلول بنفس التركيز المطلوب بعد ضبط كثافته النوعية إلى 1.270 عند الدرجة 20 م ° . يجب ألا تؤدي إضافة محلول كبريتات المنغنيز إلى محلول حمضي من يود البوتاسيوم إلى انطلاق أكثر من آثار من اليود .

2 - محلول يوديد قلوي مع أزيد الصوديوم :

ويحضر كما يلي : يذاب 500 غ من هيدروكسيد الصوديوم أو 700 غ من هيدروكسيد البوتاسيوم و 135 غ يوديد الصوديوم أو 150 غ يوديد البوتاسيوم في الماء المقطر ثم يكمل الحجم إلى 1 لتر . يجب ألا يعطي المحلول لوناً مع محلول النشا عند تمديده وتحميذه . يذاب 10 غ من أزيد الصوديوم في 40 مل من الماء المقطر ثم يضاف إلى 950 مل من المحلول السابق مع مزجه جيداً .

3 - حمض كبريت مركز :

حيث 1 مل منه يكافيء حوالي 3 مل من محلول اليود القلوي مع أزيد الصوديوم .

4 - محلول النشا :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ويحضر كما يلي : يعمل مستحلب من (5 - 6) غ نشا قابل للذوبان في كأس مع قليل من الماء ثم يصب المستحلب فوق 1 لتر من الماء المغلي ثم غليه لعدة دقائق ثم يترك ليرسب لليوم التالي .

يستعمل المحلول الرائق , ويمكن حفظ هذا المحلول بإضافة 1.25 غ من حمض الساليسيليك لكل لتر أو عدة نقط من التولوين .

5 - محلول بيكرومات البوتاسيوم القياسي (0.025 عياري) :

ويحضر كما يلي : يذاب 1.226 غ من بيكرومات البوتاسيوم المجفف مسبقاً عند الدرجة 103 م ° لمدة ساعتين في 1 لتر من الماء المقطر .

6 - محلول تيوكبريتات الصوديوم القياسي (0.025 عياري) :

ويحضر كما يلي : يذاب 6.205 غ من تيوكبريتات الصوديوم خماسية الماء في ماء مقطر مغلي مسبقاً ومبرد في نفس اليوم ويكمل الحجم إلى 1 لتر . ويحفظ المحلول بإضافة 5 مل كلوروفورم أو 0.4 غ هيدروكسيد الصوديوم لكل لتر . 1 مل من هذا المحلول يكافئ 0.2 ملغ أكسجين .

ويضبط محلول تيوكبريتات الصوديوم القياسي بالطريقة التالية :

يذاب حوالي 2 غ من يود البوتاسيوم الخالي من اليودات في (100 - 150) مل ماء مقطر بأرلينماير ويضاف 10 مل من محلول حمض الكبريت 10 % ثم 20 مل من محلول بيكرومات البوتاسيوم القياسي 0.025 عياري . يترك المحلول في الظلام لمدة 5 دقائق ثم يمدد إلى حوالي 400 مل بالماء المقطر .

يعاير المحلول باستخدام محلول تيوكبريتات الصوديوم مع إضافة

محلول النشا كمشعر قبل نهاية المعايرة بقليل , يجب في هذه الحالة أن يستخدم 20 مل من محلول تيوكبريتات الصوديوم القياسي إذا كان المحلولان من نفس قوة التركيز , ويفضل ضبط المحلول إلى 0.025 عياري إذا أثبتت المعايرة غير ذلك .

طريقة العمل :

تملأ زجاجة من زجاجات التحضين (سعة 300 مل بغطاء زجاجي) بحوالي 200 مل من العينة , وتوضع بالحاضن عند الدرجة 20 م ° لمدة 5 أيام . ثم يضاف للعينة الموجودة في زجاجة التحضين 2 مل م ن محلول كبريتات المنغنيز ثم 2 مل من محلول اليوديد القلوي مع أزيد الصوديوم على أن تكون الإضافة تحت سطح العينة ثم تسد العينة باحتراس للتخلص من أية فقاعات هوائية بها وتمزج العينة بقلبها عدة مرات , وبعد ترسب ندف هيدروكسيد المنغنيز وتشكل محلول رائق يعاد المزج ثانية حتى يتشكل محلول رائق لا يقل عن 100 مل فوqe يرفع الغطاء بهدوء ويضاف مباشرة 2 مل من حمض الكبريت المركز على أن يسيل الحمض على عنق الزجاجة إلى داخلها .

تمزج العينة بلطف حتى تتم الإذابة ويجب أن يكون اليود موزعاً توزيعاً تاماً في الزجاجة قبل صب الكمية اللازمة للمعايرة ويجب أن تكون هذه الكمية مساوية إلى 200 مل من العينة بعد عمل التصويب اللازم نتيجة ما يفقد من العينة بالإزاحة بسبب إضافة الكواشف فإذا أضيف 4 مل من الكواشف (2 مل من محلول كبريتات المنغنيز و 2 مل من محلول اليوديد القلوي مع أزيد الصوديوم) إلى زجاجة سعة 300 مل يجب أن يكون الحجم المستخدم للمعايرة مساوياً إلى :

300

الحجم المستخدم للمعايرة = $200 \times \frac{300}{4} = 203$ مل

4 - 300

تعاير هذه الكمية مع محلول تيوكبريتات الصوديوم حتى يصبح لون المحلول أصفر فاتح ثم يضاف (1 - 2) مل من محلول النشا الطازج وتكمل المعايرة حتى أول زوال اللون الأزرق .

- الحسابات :

بما أن 1 مل من محلول تيوكبريتات الصوديوم يكافيء 0.2 ملغ أكسجين لذلك يكون عدد مل من محلول تيوكبريتات الصوديوم مكافئاً لكمية الأكسجين الذائبة مقدرة بالملي غرام في 1 لتر وذلك في حالة أخذ 200 مل من العينة للمعايرة .

8 - طرق الفحص البكتريولوجي :

عند القيام بهذه الفحوصات يجب مراعاة عدة نقاط عند أخذ العينات نذكر منها :

1 - وعاء العينة :

أن يكون الوعاء من الزجاج المتعادل بغطاء زجاجي مصنف لا يقل حجمه عن 100 مل مع حماية غطاء وعنق الزجاجاة بتغطيتها بورق السولفان أو ورق ألمنيوم رقيق ويجب وضع كمية كافية من تيوكبريتات الصوديوم خماسية الماء في الوعاء قبل تعقيمه وذلك لمعادلة ما قد يوجد من الكلور الحر أو الكلور أمين المتخلف بالمياه والذي قد يؤثر على عدد البكتريا الموجودة أثناء نقل أو حفظ العينة .

وقد وجد أن 0.1 مل من محلول 3 % من تيوكبريتات الصوديوم (أي ما يعادل 3 ملغ) في زجاجة سعة 170 مل كافية لمعادلة 5 ملغ في اللتر من الكلور المتخلف .

ويجب كذلك في حالة أخذ عينات سبق معالجته بالكلور تقدير كمية الكلور المتخلف في مكان أخذ العينة .

ب - طريقة أخذ العينة :

يجب حفظ زجاجة أخذ العينة المعقمة مغلقة حتى لحظة أخذ العينة ويجب رفع الغطاء بعناية تامة وعدم لمسه أو لمس عنق الزجاجاة منعاً لتلوثها وتمسك الزجاجاة من أسفلها وتملاً من دون غسيل ثم تقفل فوراً .

ج - نقل وحفظ العينات :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

يجب تحليل العينات بكتريولوجياً فور أخذها , ولكن لما كان من الصعب تحقيق ذلك لذا يجب أن يجرى التحليل في أقرب وقت ممكن ويفضل أن يكون في الساعة الأولى بعد أخذها ولكن يجب أن لا تزيد على 24 ساعة بأسوأ الأحوال وخلال هذه المدة تحفظ العينة داخل الثلجة .
ويجب ذكر مدة حفظ العينة في التقرير وأخذها بالاعتبار عند دراسة نتائج الفحص .

وفي حال تعذر فحص العينة بكتريولوجياً قبل 24 ساعة تستعمل طريقة الترشيح الدقيق للفحص البكتريولوجي .

8 - أ - الكشف عن المجموعة القولونية :

1 - المستنتبات المستخدمة :

يفضل استخدام المستنتبات الجافة لتوحيد النتائج ويجب أن تكون من نوع معروف ومعتمد وتحضر تبعاً للتعليمات المرفقة مع المستنتب وإذا لم يتوفر وجود مستنتبات جافة , فيمكن تحضير مستنتبات مماثلة .

- الاختبار الافتراضي :

لإجراء هذا الاختبار نتبع الطريقة التالية :

تخض العينة جيداً حوالي 25 مرة لضمان توزيع الميكروبات بالعينة توزيعاً متساوياً .

تلقح مجموعة مكونة من 5 أنابيب تخمر بمقدار 10 مل من العينة .
يجب تغيير كميات المياه المضافة من حيث الحجم والعدد وبحيث يكون العدد الاحتمالي للمجموعة القولونية في 100 مل أقرب ما يكون للموجود بالعينة ثم تترك أنابيب التخمر في الحاضن عند درجة الحرارة (35 - 37) م ° وتفحص كل أنبوبة بعد 24 ± 2 ساعة فإذا لم يظهر بها غاز يعاد فحصها بعد 48 ± 3 ساعة .

- النتيجة :

يعتبر ظهور الغاز في أنابيب التخمر بأي كمية في مدة 48 ± 3 ساعة دليلاً على إيجابية الاختبار الافتراضي ويجب أن تخضع الأنابيب الإيجابية للاختبار التأكيدي .

- الاختبار التأكيدي :

ولإجراء هذا الاختبار نتبع الطريقة التالية :

تتقل (باستخدام سلك حلقي لا يقل قطر حلقاته عن 3 مم) كمية صغيرة من المستنبت الموجود بأنابيب التخمر الإيجابية للاختبار الافتراضي إلى أنبوبتي تخمر تحويان مستنبت التأكيد ويجب عند إجراء هذا النقل خض الأنبوب بلطف أو مزجه مزجاً دائرياً .

وفي حالة ظهور غاز في أنابيب الاختبار الافتراضي قبل مرور 24 ساعة يجب أن يتم النقل لمستنبت التأكيد بدون انتظار للمدة المقررة ثم توضع إحدى أنابيب التأكيد الملقحة في الحاضن عند الدرجة (35 - 37) م ° لمدة 48 ساعة والأخرى عند الدرجة 44 م ° لمدة (6 - 24) ساعة .

- النتائج :

يعتبر ظهور أي كمية من الغاز في الأنبوب المحضون عند الدرجة (35 - 37) م ° دليلاً على إيجابية الاختبار التأكيدي للمجموعة القولونية كما يعتبر ظهور أي كمية من الغاز في الأنبوب المحضون عند الدرجة 44 م ° دليلاً على إيجابية الاختبار التأكيدي لعصيات القولون .

يمكن استعمال مستنبت صلب مثل (مستنبت أندو أو آجار أزرق الميتيل / أيوسين) بدلاً من المستنبتات السائلة وفي هذه الحالة يعتبر ظهور المستعمرات النموذجية ذات اللمعان المعدني دليلاً على إيجابية الاختبار التأكيدي للمجموعة القولونية بكاملها .

3 - 2 - ترابفة التبييض :

إن أهم مادة ممتصة تستعمل في تبييض المواد الدهنية هي ترابفة التبييض الطبيعية أو ترابفة التبييض الحامضية المنشطة .

وترابفة التبييض المستخدمة في تبييض الزيوت والدهون السهلة التبييض تكون حموضتها خفيفة وتزداد الحموضة كلما استعملت لتبييض زيوت صعبة التبييض .

وتمتاز الترابفة المنشطة المعالجة بالحمض بقدرتها القوية على إزالة بعض الأصبغة مثل الكلوروفيل في حالة زيت الصويا , والجوسيبول في حالة زيت بذر القطن التي لا تزال بالترابفة العادية .

والملاحظ أنه كلما كانت الترابفة أكثر فعالية تكون كمية الزيت الممتص أكبر . مثلاً الترابفة العادية تكون كمية الزيت التي تمتصها بحدود 25 % في حين تكون في الترابفة المنشطة بحدود 40 % .

وعند اختيار الترابفة يجب التأكد من الفحوصات التالية لها :

الكثافة الظاهرية , الانحلال بالماء , التطاير أو التناقص , الرطوبة , الحموضة , قيمة الـ PH , مساحة السطح الفعالة وحجوم الجزيئات ونسب توزعها . بالإضافة إلى التجارب العملية التي يجب إجرائها على الزيت المراد تبييضه وهي : الفعالية لتحديد اللون الناتج بعد استعمالها , نسبة الزيت الممتص , إمكانية وسرعة الترشيح .

وتتم الموازنة بين هذه العوامل لاختيار نوع وكمية الترابفة المستخدمة . وتستعمل ترابفة التبييض بنسب تتراوح بين 0.25 % من وزن الدهن الأبيض وتصل إلى 0.5 % في حالة الدهن الأسمر , وفي حالة زيت الصويا وزيت بذر القطن تصل هذه النسبة إلى 1 % .

ويمكن استعمال الفحم الفعال إلى جانب الترابفة حيث يمكن إضافته بكمية تتراوح بين (0.2 - 10) % من وزن الترابفة .

1 - تقدير الكثافة الظاهرية :

وتقدر بالطريقة المباشرة أي تقدير الوزن على الحجم غ / ل :
نأخذ وعاء مدرج (حجم 1 لتر مثلاً) وليكن حجمه ح , موزون سابقاً
وليكن وزنه و₁ ونضع فيه العينة المراد معرفة الكثافة الظاهرية لها حتى
العلامة ونوزن الوعاء مع العينة ولتكن و₂ .
- الحسابات :

$$\frac{29 - 19}{\text{ح}} = \text{الكثافة الظاهرية غ / ل}$$

2 - تقدير الانحلال بالماء :

وتقدر بانحلال 20 % من الترابية في الماء المقطر .
نأخذ 20 غ من الترابية ونضيفها لـ 90 مل من الماء المقطر في وعاء
مدرج ونحرك بشكل جيد ثم تترك فترة , وتقدر الانحلالية من قياس الحجم
الكلي بعد توزع الترابية في الماء بشكل جيد (أي من قياس حجم المعلق) .

3 - تقدير التطاير أو التناقص :

وتقدر بالنسبة المئوية لتناقص وزن عينة معينة منها عند وضعها 2
ساعة بفرن عند درجة حرارة 1000 م ° .

4 - تقدير الرطوبة الحرة :

وتقدر بالنسبة المئوية لرطوبة عينة معينة منها عند وضعها 2 ساعة
بفرن عند درجة حرارة 105 م ° .

5 - تقدير قيمة الـ PH :

وتقاس قيمة الـ PH للمعلق المائي 20 % لعينة الترابية المفحوصة .

6 - مساحة السطح الفعال :

وتقدر بالـ م² / غ .

7 - حجم الجزيئات ونسب توزعها :

وتكون عدة مقاسات وتقدر بالميلي ميكرون موزعة بنسب مئوية محددة أما كمية ونوعية الترابية اللازم استعمالها لكل نوع من أنواع الزيوت وشروط استخدامها من حرارة وضغط فتحدد بشكل تجريبي .

1 - الفعالية لتحديد اللون الناتج بعد استعماله الترابية :

نقوم بتجربة كاملة لعملية تبييض زيت محدد باستعمال ترابية التبييض ولتحقيق أفضل النتائج في عملية التبييض يجب اتخاذ الإجراءات التالية :

1 - تجفيف الزيت المراد تبييضه وإلا فإن فعالية الترابية تنخفض , كما أن الرطوبة تسبب انسداد نسيج الترشيح .

2 - يجب أن تتم عملية التبييض تحت الفراغ وفي درجة حرارة معتدلة (80 - 100) م ° ويجب تحديد زمن تلامس الزيت مع الترابية لتجنب خطر انعكاس اللون بعودة انحلال المواد الصباغية في الزيت , وهذا الزمن هو بحدود (10 - 15) دقيقة ويتعلق بطريقة التحريك .

3 - يجب أن يكون الزيت المعالج خالياً من الصابون حتى لا يتسم جزء من الترابية .

4 - عند بدء دورة الترشيح يجب مراقبة الزيت الخارج من المرشح وعدم إرساله إلى خزان تجميع إلا بعد التأكد من نقاوته وشفافيته .

5 - يجب اختيار المضخات المناسبة لعملية ضخ مزيج الترابية والزيت

6 - يجب فصل أكبر كمية ممكنة من الزيت العالق في ترابية التبييض

عن طريق ضخ الهواء في المرشح أو بخار الماء الجاف .

ملاحظة :

- 1 - إن الترابية بعد استعمالها يمكن أن تحترق ذاتياً لذلك يجب الحذر .
- 2 - يمكن استخلاص زيت الترابية المستعملة بواسطة مذيب عضوي حيث يرشح المحلول ثم يقطر المذيب , ولكن الزيت الناتج يكون ذو نوعية رديئة ويستعمل لإنتاج الصابون .

- الأدوات والأجهزة :

- 1 - وعاء زجاجي مغلق سعة 1 لتر موصول بمخلية (مضخة تفريغ)
- 2 - محرك ذو عدد دورات متغيرة .
- 3 - سخان كهربائي يمكن التحكم بدرجة حرارته .
- 4 - مرشحة ضاغطة .
- 5 - جهاز كولروميتر لقياس لون الزيت , (لوفيبوند) .
- 6 - فرن تجفيف يمكن التحكم بدرجة حرارته .

- طريقة العمل :

- 1 - نأخذ عينة الزيت المراد تبييضه ويوضع في فرن مدة ساعة على الأقل عند درجة حرارة 105 م ° ثم يرشح وهو ساخن حتى نتخلص من آثار الرطوبة والشوائب .
 - 2 - نقيس لونه بجهاز قياس اللون .
 - 3 - ثم ينقل إلى الوعاء الزجاجي ويطبق فيه فراغ يقدر بحوالي 50 ملم زئبقي ثم تضاف كمية ترابة التبييض وذلك حسب نوع الزيت وهي تتراوح كما ذكرنا سابقاً (بين 0.25 % من وزن الدهن الأبيض وتصل إلى 0.5 % في حالة الدهن الأسمر , وفي حالة زيت الصويا وزيت بذر القطن تصل هذه النسبة إلى 1 %) عند درجة حرارة (90 - 100) م ° مدة (20 - 40) دقيقة مع التحريك .
 - 4 - بعد ذلك يرشح الزيت بالمرشحة .
 - 5 - تأخذ عينة من الزيت الناتج ويقاس لونه بجهاز قياس اللون .
 - 6 - يقارن بين لون الزيت قبل العملية وبعدها وعلى أساس اللون الناتج تقدر كمية التراب المضافة للزيت المفحوص .
- 2 - تقدير نسبة الزيت الممتص :

لتقدير نسبة الزيت الذي امتصته ترابة التبييض بعد إنهاء عملية التبييض نتبع طريقة تحديد نسبة الزيت بالاستخلاص بمذيب مثل الهكسان في

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

جهاز الاستخلاص (جهاز سيكسو ليت) المذكورة في فقرة تحديد نسبة الزيت في البذور الزيتية .

3 - العوامل المؤثرة على نوعية وكمية ترابة التبييض :

أ - العوامل المؤثرة على نوعية ترابة التبييض :

1 - حموضة ترابة التبييض : وتقاس بعدد ميلغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة جرام واحد من الترابة المستخلصة بماء ساخن ويحسب على الترابة المذابة في الماء .

2 - تركيز أيون الهيدروجين (pH) وكثافة الكتلة للترابة المستعملة

3 - رطوبة الترابة : يجب أن تكون بحدود (10 – 20) % لأن وجودها دون أو أعلى من ذلك يسبب انخفاض كفاءتها .

4 - مساحة السطح الفعالة "درجة السحق ، حجم الحبيبات" والتي يجب أن يكون حجمها مناسباً لسهولة الترشيح وكفاءة الادمصاص والتحكم بفاقد الزيت وأفضلها هي التي تمر خلال منخل (200 – mesh) .

ب - العوامل المؤثرة على كمية ترابة التبييض :

تتوقف كمية ترابة التبييض المستخدمة على ما يلي :

- 1 - الإزالة المطلوبة لمركبات الأكسدة الأولية والثانوية و الكاروتينات والكلوروفيل و الفوسفوليبيدات والمعادن مثل الحديد . ولكن يجب ألا تزيد كميتها عن المقدار الذي يكفي للوصول إلى المواصفات المطلوبة لأن استخدام كمية أكبر يجعل الزيت أقل ثباتاً بسبب حفظها الشديد للتوكوفيرولات
- 2 - الحصول على رقم بيروكسيد صفر .
- 3 - الانخفاض المطلوب في اللون .
- 4 - نوعية الزيت المراد تبييضه .

وفي العادة تضاف ترابة التبييض بنسبة (1-2) % من وزن الزيت العادي و (0.25 – 0.5) % في حالة الزيوت جيدة الاستخلاص والتعديل .

- العوامل المؤثرة على عملية التبييض :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

1- الزمن : وهو زمن التماس بين الزيت والمادة المبيضة إذ أنه خلال الـ5 دقائق الأولى يحدث الانخفاض السريع في اللون ثم بعد 15 دقيقة يزال أكثر من 95 % من المواد الملونة وبعد 30 دقيقة تكون الإزالة في اللون أقل ما يمكن وإذا زادت مدة التبييض عن 90 دقيقة يحدث عودة لتلون الزيت خاصة إذا تم التبييض بوجود الهواء وعند درجات حرارة أعلى من 105 م°

2- درجات الحرارة : وهي درجة حرارة الزيت إذ أنه كلما زادت درجة الحرارة كلما ازداد معدل نزع اللون كما ينخفض رقم البيروكسيد والزمن اللازم للوصول إلى لون أقل .

ملاحظات عامة لإجراء أفضل لعملية التبييض :

- 1 - حماية الزيت من الأكسدة والتلف الحراري عن طريق : التبييض عند أدنى حرارة ممكنة عملياً وتحت التفريغ أو تحت غطاء من النيتروجين .
- 2 - خفض زمن التبييض بحيث لا تزيد مدة التبييض عن 30 دقيقة .
- 3 - إزالة الصابون المتبقي من الزيت المتعادل بالصودا الكاوية إلى أقل من 50 جزء في المليون قبل إجراء عملية التبييض .
- 4 - إضافة ترابة التبييض إلى الزيت البارد نسبياً عند درجة أقل من 80م° ثم ترفع تدريجياً إلى درجة الحرارة المطلوبة .
- 5 - استخدام الترابة الأكثر وفرة ونشاطاً والتي تتلاءم مع نوع الزيت
- 6 - لا يمكن الاعتماد على إجراء اختبار اللون الأحمر وحده بجهاز اللوفيبوند للحكم على نوعية وثبات الزيت والتي تعتمد على كفاءة الادمصاص , فقد أمكن تبييض زيت رديء النوعية وآخر جيد النوعية إلى درجة متساوية من اللون بالرغم من اختلاف رقم البيروكسيد لهما وهو 13.3 و 2.9 بالترتيب .

3 - 3 - ماءات الصوديوم :

النوع المستعمل عادة هو النوع النقي عيار 98 % ومواصفاته هي :

1 - القلوية الكلية Na_2O 75.5 % حد أدنى .

2 - هيدروكسيد الصوديوم NaOH 96 % حد أدنى .

3 - كربونات الصوديوم Na_2CO_3 2 % حد أعلى .

- محلول الصود الكاوي (ماءات الصوديوم) :

إن اختيار كمية وتركيز محلول ماءات الصوديوم مهم جداً .

ويمكننا الافتراض مبدئياً أن كمية الصود الكاوي تحدد على ضوء نسبة

الأحماض الحرة الموجودة في الزيت .

ولكن هذا غير كاف فمثلاً إن دهناً نقياً نسبياً يتطلب كمية من محلول

الصود الكاوي تتعلق زيادة أو نقصاناً بنسبة الأحماض الحرة . وبكمية المواد

الصباغية مما يجعل تفاعلها مع محلول الصود الكاوي متغيراً .

إضافة إلى ذلك اختلاف نوعية المنتج تسبب اختلاف شروط التصنيع

ومن أجل اختيار كمية وتركيز محلول الصود وطريقة التعديل يجب إجراء

تجارب مخبرية أولية .

وتقاس عادة قوة محلول الصود من أجل عملية التعديل بالاعتماد على

الكثافة النوعية , ويعبر عنها بدرجة البوميه .

والمحاليل المستعملة في تعديل الزيوت يتراوح تركيزها بين (12- 30)

بوميه وذلك حسب نوع الزيت المعالج ويختار عادة محلول بتركيز كاف

للحصول على زيت بلون مناسب مع أقل ضياع في التعديل . وقد وجد

نتيجة التجارب أن أحسن التراكيز المستخدمة هي التراكيز الممددة من أجل

الزيوت ذات الحموضة الحرة المنخفضة . ومحاليل مركزة من أجل الزيوت

ذات الحموضة الحرة المرتفعة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وتستعمل عادة كمية إضافية من المحلول تزيد عن الكمية اللازمة نظرياً وهذه الكمية تتعلق بنوعية الزيت وتحسب على أساس نسبة مئوية للصدود الكاوي الصلب بالنسبة لوزن الزيت .

والجدول (1) يبين الكثافات النوعية لمحاليل هيدروكسيد الصوديوم في الماء في الدرجة 20 م ° .

والجدول (2) يبين النسبة المئوية لمحلول الصدود بالتراكيز المختلفة اللازمة لتعديل الحموضة الحرة في الزيت (حمض الأوليك) .

كما يبين الجدول (3) النسبة المئوية الإضافية لمحلول الصدود في التراكيز المختلفة ، والزيادة محسوبة على أساس هيدروكسيد الصود .

ولتوضيح طريقة استعمال هذه الجداول نفرض مثلاً :

لدينا زيت يحتوي 2 % حموضة حرة ، فإذا كان لدينا محلول ماءات الصوديوم بتركيز 16 بوميه .

من الجدول نلاحظ أن النسبة المئوية لمحلول الصدود من عيار 16 بوميه المقابلة لحموضة حرة تبلغ 2 % تساوي 2.57 % ومن جدول الزيادة الإضافية نجد أن الزيادة الإضافية هي 0.45 % مقابل محلولاً مقداره 4.07 % من نفس العيار فيكون المجموع يساوي 6.64 % من محلول الصودا .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

الجدول (1) يبين الكثافة النوعية لمحاليل هيدروكسيد الصوديوم في الماء في الدرجة 20 م ° :

بوميه	الكثافة	NaOH %	غ / ل	جزء / ل
1.4	1.0095	1	10.10	0.252
2.9	1.0207	2	20.41	0.510
4.5	1.0318	3	30.95	0.773
6.0	1.0428	4	41.71	1.04
7.4	1.0538	5	52.69	1.32
8.8	1.0648	6	63.89	1.60
10.2	1.0758	7	75.31	1.88
11.6	1.0869	8	86.95	2.18
12.9	1.0979	9	98.81	2.47
14.2	1.1089	10	110.9	2.78
16.8	1.1309	12	135.7	3.39
19.2	1.1530	14	161.4	4.03
21.6	1.1751	16	188.0	4.70
23.9	1.1972	18	215.5	5.38
26.1	1.2191	20	243.8	6.09
28.2	1.2411	22	273.0	6.83
30.2	1.2629	24	303.1	7.58
32.1	1.2848	26	334.0	8.35
34.0	1.3064	28	365.8	9.15
35.8	1.3279	30	398.4	9.97
37.5	1.3490	32	431.7	10.8
39.1	1.3696	34	465.7	11.7
40.7	1.3900	36	500.4	12.5
42.2	1.4101	38	535.8	13.4
43.6	1.4300	40	572.0	14.3
45.0	1.4494	42	608.7	15.2
46.3	1.4685	44	646.1	16.1
47.5	1.4873	46	684.2	17.1
48.8	1.5065	48	723.1	18.1
49.9	1.5253	50	762.7	619.1

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

الجدول (2) يبين النسبة المئوية لمحلول الصود بالتراكيز المختلفة اللازمة

لتعديل الحموضة الحرة في الزيت (حمض الأوليك)

حموضة حررة %	°12	°14	°16	°18	°20
0 6.	1.07	0.90	0.77	0.67	0.59
0 7.	1.24	1.05	0.90	0.78	0.69
0 8.	1.42	1.20	1.03	0.89	0.79
0 9.	1.60	1.35	1.16	1.00	0.89
1 0.	1.78	1.50	1.29	1.11	0.99
1 1.	1.95	1.65	1.41	1.23	1.09
1 2.	2.13	1.80	1.54	1.34	1.19
1 3.	2.31	1.95	1.67	1.45	1.29
1 4.	2.48	2.10	1.80	1.56	1.39
1 5.	2.66	2.25	1.93	1.67	1.49
1 6.	2.84	2.40	2.06	1.79	1.58
1 7.	3.02	2.54	2.18	1.90	1.68
1 8.	3.20	2.69	2.31	2.01	1.78
1 9.	3.37	2.84	2.44	2.12	1.88
2 0.	3.55	2.99	2.57	2.23	1.98

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

2 1.	3.73	3.14	2.70	2.35	2.08
2 2.	3.91	3.29	2.83	2.46	2.18
2 3.	4.08	3.44	2.96	2.57	2.28
2 4.	4.26	3.59	3.08	2.68	2.37
2 5.	4.44	3.74	3.21	2.80	2.47
2 6.	4.61	3.89	3.34	2.91	2.57
2 7.	4.80	4.04	3.47	3.02	2.67
2 8.	4.97	4.19	3.60	3.13	2.77
2 9.	5.15	4.34	3.72	3.24	2.87
3 0.	5.32	4.49	3.85	3.36	2.97
3 2.	5.68	4.78	4.10	3.58	3.16
3 4.	6.04	5.18	4.35	3.80	3.36
3 6.	6.39	5.48	4.61	4.03	3.56
3 8.	6.75	5.78	4.87	4.25	3.76
4 0.	7.10	6.08	5.12	4.47	3.95
4 2.	7.45	6.38	5.38	4.70	4.15
4 4.	7.80	6.68	5.64	4.92	4.35

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

4 6.	8.16	6.98	5.89	5.15	4.55
4 8.	8.52	7.28	6.15	5.37	4.74
5 0.	8.88	7.47	6.42	5.60	4.9 4

الجدول (3) النسبة المئوية الإضافية لمحلول الصود في التراكيز المختلفة , والزيادة

محسوبة على أساس هيدروكسيد الصود الجاف :

الزيادة %	°12	°14	°16	°18	°20
0.05	0.62	0.53	0.45	0.39	0.35
0.10	1.25	1.05	0.90	0.79	0.70
0.15	1.87	1.58	1.35	1.18	1.05
0.16	2.00	1.69	1.44	1.2	1.12
0.17	2.12	1.79	1.53	1.3	1.19
0.18	2.25	1.90	1.62	1.42	1.26
0.19	2.28	2.00	1.71	1.50	1.33
0.20	2.50	2.10	1.81	1.58	1.39
0.21	2.63	2.21	1.90	1.66	1.46
0.22	2.75	2.31	1.99	1.74	1.53
0.23	2.88	2.42	2.08	1.81	1.60
0.24	3.00	2.52	2.17	1.89	1.67
0.25	3.13	2.63	2.26	1.97	1.74
0.26	3.25	2.73	2.35	2.05	1.81
0.27	3.38	2.84	2.44	2.13	1.88
0.28	3.50	2.94	2.53	2.21	1.95
0.29	3.63	3.05	2.62	2.29	2.02
0.30	3.75	3.15	2.71	2.37	2.09
0.31	3.88	3.26	2.80	2.44	2.16
0.32	4.00	3.36	2.89	2.52	2.23
0.33	4.13	3.47	2.98	2.60	2.30
0.34	4.25	3.57	3.07	2.68	2.37
0.35	4.37	3.68	3.16	2.76	2.44
0.36	4.50	3.78	3.25	2.84	2.51
0.37	4.62	3.89	3.34	3.92	2.58
0.38	4.75	3.99	3.43	3.00	2.65
0.39	4.88	4.10	3.58	3.07	2.72
0.40	5.00	4.21	3.61	3.15	2.79
0.41	5.13	4.31	3.70	3.23	2.86
0.42	5.25	4.42	3.80	3.31	2.93

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

0.43	5.38	4.52	3.89	3.39	3.00
0.44	5.50	4.63	3.98	3.47	3.06
0.45	5.63	4.73	4.07	3.55	3.13
0.46	5.75	4.84	4.16	3.63	3.20
0.47	5.88	4.85	4.25	3.70	3.27
0.48	6.00	4.95	4.34	3.78	3.34
0.49	6.13	5.16	4.43	3.86	3.41
0.50	6.25	5.26	4.52	3.94	3.48

إن الدهون الحيوانية والزيوت البحرية ذات النوعية الجيدة وزيت جوز الهند بالإضافة على الزيوت الأخرى التي تحتوي على كمية قليلة من الصمغ والمواد الصباغية يمكن تعديلها بشكل جيد بكمية إضافية من محلول الصود تتراوح بين (0.1 – 0.2) % .

أما الزيوت النباتية الأخرى التي تحتوي على صمغ و مواد صباغية بنسبة أكبر والدهون الحيوانية ذات النوعية الرديئة فتتطلب نسبة إضافية من محلول الصود تزداد حسب نسبة صموغها ودرجة تبييضها المطلوبة .

مثلاً **زيت قطن** تكون النسبة الإضافية من محلول الصود على الأقل 0.25 % , وإذا كان الزيت من نوع جيد وحموضته منخفضة بحدود 0.5 % تكون الكمية الإضافية من محلول الصود من عيار 12 بوميه اللازمة تساوي 0.45 % وهكذا كلما كان نوع الزيت أسوأ فكمية المحلول وتركيزه يرتفعان وفي **زيت الصويا** الجيد يستعمل محلول صود عياره 12 بوميه وكمية إضافية تبلغ 0.35 % , وكلما كان نوع الزيت أسوأ فكمية المحلول وتركيزه يرتفعان .

وبالنسبة ل**زيت الفول السوداني** الذي حموضته لا تتجاوز 1 % يستعمل محلول صود عياره (12 – 16) بوميه , أما زيت الفول السوداني الذي حموضته أكبر يستعمل محلول صود عياره (16 – 20) بوميه وكمية إضافية تبلغ (0.25 – 0.47) % , وبحدود 0.55 % من أجل حموضة 10 % .

وبالنسبة ل**زيت الذرة** يستعمل محلول صود عياره 16 بوميه والكمية الإضافية تبلغ (0.25 – 0.36) % .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وبالنسبة لزيوت جوز الهند يستعمل محلول صود عياره 20 بوميه وكمية إضافية تبلغ 0.1 % .

وإذا زدنا عن الكمية الإضافية المحددة فإن ذلك على حساب مردود الزيت المكرر .

ملاحظات :

عند إضافة محلول الصودا يجب ملاحظة ما يلي :

1 - عند العمل بطريقة الوجبات : يجب مراقبة نوعية الزيت

المسحوب من أعلى الخزان إن لوحظ وجود معلقات من السوب ستوك وكانت طرية دل ذلك على أن درجة الحرارة كانت مرتفعة فوق 70 م ° , وأن محلول الصود كان ضعيفاً , أو أن الزيت لم يترك الوقت الكافي ليركد .

2 - عند العمل بالطريقة المستمرة بالطرد المركزي : إذا كان تركيز

المحلول المستعمل من عيار 20 بوميه يمكن تطبيق ما يلي على معظم

الزيوت :

أ - في حالة عدم وجود زيادة من محلول الصود :

- الزيت المعالج لا يكون متعادل : هنا يميل الزيت لتشكيل مستحلب ,

وتكون نسبة الأحماض الحرة في السوب ستوك ضعيفة لا تتجاوز 50 % كحد أعلى .

ب - إذا أضفنا زيادة من محلول الصود (0.05 - 0.15) % :

يكون الزيت معتدلاً ويكون السوب ستوك معتدلاً مع الفينول فتالئين وأملس السطح والأحماض الدهنية في السوب ستوك حوالي (60 - 70) % .

ج - إذا أضفنا زيادة من محلول الصود (0.15 - 0.30) % :

يكون السوب ستوك قلوياً واضحاً مع الفينول فتالئين خلال عدة ثوان وطرياً والأحماض الدهنية حوالي 70 % .

د - إذا أضفنا زيادة من محلول الصود (0.30 - 0.50) % :

يكون السوب ستوك قلوياً فورياً مع الفينول فتالئين ويكون طرياً جداً وخاصة

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

في حالة الزيوت ذات الرقم اليودي المرتفع حيث يكون سائلاً والأحماض الدهنية مرتفعة (80 - 90) % , والزيوت المعالج لا يكون لماعاً لاحتوائه على بعض الصابون .

- إذا أضفنا زيادة من محلول الصود 0.5 % أو أكثر : يكون فصل

الصابون واضح ويحتوي الزيت هنا على كمية كبيرة من السوب ستوك ويصبح لونه قاتماً .

- ولتحسين نوعية الزيت وخاصة اللون والرائحة يمكن إجراء عملية

تعديل ثانية حيث يمكن أن نضيف محلول من كربونات الصوديوم بنسبة 5 % من محلول الصود لترسيب المركبات الكلسية والمغزومية وذلك لتخفيف ضياع الزيت . ويكون تركيز محلول الصود (12 - 26) بوميه وحرارة الزيت (60 - 70) م ° , وكمية محلول الصود (1 - 3) % من حجم الزيت المعالج .

3 - 4 - الفيتامينات :

تعتبر بعض الزيوت النباتية والمواد الدسمة الحيوانية ذات أهمية غذائية لاحتوائها على الفيتامينات الذوابة في الدسم مثل (A , D , E , K) تحتوي مثلاً زبدة الحليب على فيتامين A , D بينما يحتوي زيت عباد الشمس على كميات لا بأس بها من فيتامين E , ويعتبر زيت كبد الأسماك غني بالفيتامين D و A .

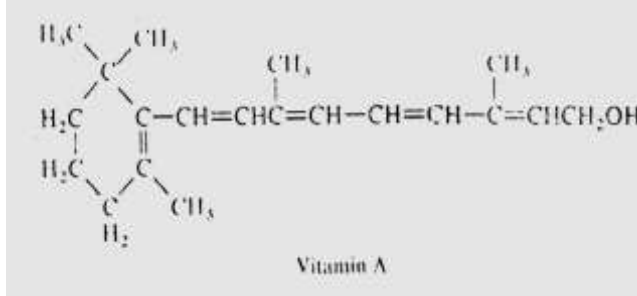
يعبر عن كمية الفيتامين بالوحدة العالمية التي تمثل الفعالية الحيوية للفيتامين وتمثل الوحدة العالمية فعالية حيوية قدرها 0.3 ميكروغرام من بلورات فيتامين A .

فيتامين A : يشتق فيتامين A من β, α كاروتين حيث يتحول

الكاروتين إلى فيتامين A في جسم الإنسان والحيوانات الأخرى .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

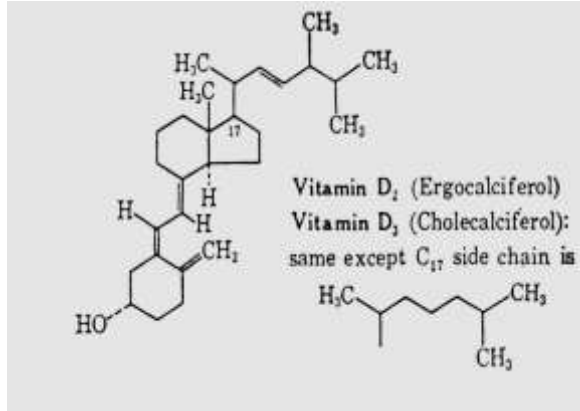
يوجد فيتامين A في الزيوت البحرية أو الدسم الحيواني فقط ويوجد في الزيوت النباتية على شكل مولدات الفيتامين A .
وفيتامين A زيت أصفر فاتح صيغته العامة $(C_{20}H_{25}OH)$ يتقطر تحت الفراغ .
وصيغته المنشورة هي :



يضاف فيتامين A إلى المرغرين بكمية حوالي (3000 – 4000) وحدة عالمية لكل غرام لكي يصبح شبيهاً بزبدة الحليب . يتفكك فيتامين A بالأكسدة والحرارة لذلك فهو مركباً غير ثابت . ونقصانه يؤدي إلى انخفاض وزن جسم الإنسان وتقليل مقاومة الجسم للجراثيم ويمكن استبداله بالكاروتين.

فيتامين D : يوجد فيتامين D في الزيوت النباتية والمواد الدسمة الحيوانية ويعتبر زيت كبد سمك الطون من أغنى الزيوت بهذا الفيتامين حيث يحتوي على حوالي 200000 وحدة عالمية / غرام .
يتم الحصول على فيتامين D عندما يتعرض الزيت النباتي للأشعة فوق البنفسجية (UV) .

حيث تنتشر إحدى الحلقات السداسية في جزيء الأرجو ستيرول وتتكون مادة تشبه الفيتامين D المانع للكساح .



فيتامين E :

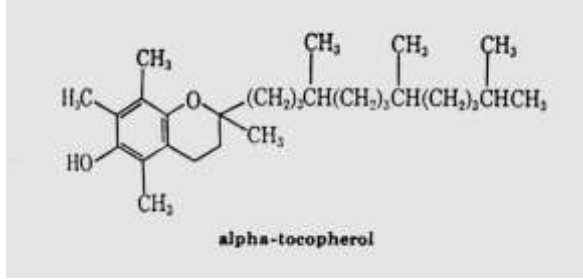
يوجد في جميع الزيوت والدهون النباتية وتكون نسبته عالية في الزيوت النباتية (20 ملغ / 100 غ) وتنخفض في الدهون الحيوانية (أقل من 5 ملغ / 100 غ) كما تصل كمية فيتامين E في بعض الزيوت النباتية مثل عباد الشمس إلى حوالي (50 - 70 ملغ / 100 غ زيت) .

لقد ربط بعض الباحثين بين كمية فيتامين E الداخلة إلى الجسم مع كمية الأحماض الدسمة الضرورية اليومية ، أي بقدر ما يتناول الجسم كميات كبيرة من الأحماض الدسمة الضرورية بقدر ما يلزم أن تكون كمية فيتامين E كبيرة . ويؤدي وجود كميات كبيرة من حمض اللينولييك في الزيوت والدهون ونقص كمية فيتامين E في الجسم إلى تحلل الكريات الحمر تلقائياً وإلى فقر الدم ونقص تغذية العضلات والتهاب الدماغ وغيرها .

ولهذا يلزم أن يتناول الجسم 0.79 ملغ كحد أدنى من فيتامين E لكل جرام واحد من حمض اللينولييك ، وتحتوي جميع الزيوت النباتية على كمية معينة من فيتامين E ويعتبر زيت عباد الشمس من الزيوت المثالية لاحتوائه على العلاقة المذكورة . (كمية الأحماض الدسمة الضرورية أكثر من 65 % وكمية فيتامين E 50 - 70 ملغ) .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وقد وجد أن الفيتامينات تتحلل عند درجة حرارة أعلى من 120 م°
ولذلك فإن المواد الدسمة التي تجري عليها عمليات المعالجة ب
القلوي والتبييض وإزالة الرائحة تكون فقيرة الفيتامينات .



- هناك عدة طرق لتقدير الفيتامينات ويمكن جمعها بما يلي :

- 1 - الطرق الحيوية .
 - 2 - الطرق الميكروبيولوجية .
 - 3 - الطرق الطبيعية .
 - 4 - الطرق الفيزيولوجية .
 - 5 - الطرق الكيميائية .
- وما يهمنا هنا الطرق الكيماوية سنتحدث عنها بالتفصيل .

تقدير الفيتامينات بالطرق الكيميائية :

تعتمد هذه الطرق على استخدام تفاعلات نوعية متخصصة لكل فيتامين بحيث يمكن استخدامها بالتقدير الكمي بدقة كبيرة كأن تبنى على أساس تكوين لون مميز ثابت للفيتامين يمكن على أساسه إجراء التقدير الكمي في أجهزة مقارنة الألوان كما يحدث في تقدير فيتامين أ .

أو على أساس المعايرة بالتنقيط باستخدام كواشف مؤكسدة مثل فيتامين ج أو على أساس تكوين مركب جديد من الفيتامين له صفة إحداث الوميض الفلوري كما في حالة تقدير فيتامين ب بأكسدته في محلول قلوي وتوليد مادة التيو كروم ذات الوميض الفلوري في المنطقة فوق البنفسجية .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وتتوقف دقة هذه الطرق وتخصصها بالنسبة للفيتامين المراد تقديره إلى

حد كبير على مدى العناية بالتحضير الجيد للمستخلصات وعلى إجراء التصحيحات الضرورية وإجراء تجربة الشاهد بمنتهى الدقة كما يحتاج الأمر إلى التأكد من خلو المستخلصات من المواد المتداخلة التي قد تخفي التفاعل أو تقلل من حساسيته وللتأكد من عدم حدوث ذلك تجرى تقديرات يضاف فيها للمستخلص كميات معلومة من الفيتامين في حالة نقيه ويكرر التقدير .

كما يمكن إجراء إزالة الفيتامين من المستخلص بتفاعلات متقصصة أو طرق أزيمية ثم يجري تقدير خال على المستخلص بعد ذلك للتأكد من عدم وجود مركبات أخرى تعطي نفس التفاعل الذي يعطيه الفيتامين .

- **تحضير العينة** : إنها من أهم الخطوات في تقدير الفيتامينات

وذلك لعدم انتظام توزيع الفيتامينات في أجزاء المادة .

- وتغيير التركيز نتيجة مرور الزمن وتبعاً للصنف ونوع المادة

وطرق تخزينها والمعاملات والحفظ ومدى تعرضها للشمس مما

يؤكد ضرورة الاهتمام بأخذ العينة ممثلة تمثيلاً كاملاً للمادة المراد

تقدير الفيتامين فيها .

- يجب قبل البدء بأخذ العينة أن يتم مزج وخلط السوائل والمساحيق

بشكل جيد وذلك إما بهزها وخضها بإناء حجمه على الأقل ضعف حجم المادة

المراد أخذ العينة منها أو بسكبها من إناء إلى آخر عدة مرات .

وفي حالة وجود المادة في براميل أو أوعية كبيرة الحجم يجري خلطها

في أوعيتها الأصلية بواسطة محركات ميكانيكية .

وإذا تعذر ذلك تؤخذ بالشكل الهندسي حيث تؤخذ عينة كبيرة الحجم

تسمى بالعينة المركبة ممثلة للمادة ثم يتم تقسيمها بشكل متوالي مع الخط

الجيد إلى سلسلة من العينات المتناقصة حتى نحصل على الحجم المطلوب من

العينة الممثلة للمادة والتي يمكن نقلها إلى المختبر مع مراعاة الشروط التي

ذُكرت سابقاً في فصل أخذ العينات .

3 - 4 - أ - تقدير الفيتامين أ والكاروتين كيميائياً :

من المعروف أن هناك عدة مواد لها القوة الفيزيولوجية لفيتامين أ كما أن هناك 9 مركبات على الأقل موجودة طبيعياً وتعمل كمولدات لفيتامين أ ومن المعروف أن فيتامين أ غير موجود بنفسه في المواد النباتية وإنما يوجد فقط في المنتجات الحيوانية مثل الزبد والبيض واللبن وعلى الأخص في زيت السمك . أما المواد النباتية فتحتوي على مولدات فيتامين أ ، وعادة يكفي بتقدير البيتا كاروتين وفيتامين أ .

1 - الكاروتين : تتميز الكاروتينات باحتوائها على سلسلة أليفاتية

تتفرع منها مجموعات ميتيل في صورة وحدات إيزوبرين وتتميز سلسلة الكربون باحتوائها على وصلات ثنائية متبادلة هي التي تعطي للصبغات لوناً يتراوح بين أحمر قاتم إلى أصفر زاهي .

وتنتهي السلسلة الأليفاتية بمجاميع تختلف في الصبغات المختلفة وهذه المجاميع هي التي تعطي للمركب كله القوة الفيزيولوجية كفيتامين وخاصة امتصاص الضوء والذوبان في المذيبات المختلفة التي تستعمل في فصل المركبات عن بعضها . والكاروتينات التي تولد فيتامين أ كلها تحتوي حلقة البيتا أيونون في طرفي السلسلة أو في طرف واحد منها على الأقل .
وتتميز مولدات فيتامين أ بالصفات التالية :

- 1 - أنها قابلة للذوبان في الدهون ومذيباتها مثل الكلوروفورم والبنزين وثنائي كبريت الكربون وإيتر البترول وتذوب بصعوبة في الكحول .
- 2 - سريعة الأكسدة وخاصة عند تعرضها للضوء وذلك بالنسبة لتعدد الروابط المزدوجة فيها كما أنها عرضة لتغيير الترتيب الداخلي .
- 3 - لا تتأثر بالحرارة في جو خال من الأكسجين .
- 4 - لكل منها طيف امتصاص خاص مميز وإن كانت متقاربة من بعضها وتتغير ذروات الامتصاص حسب المذيب الموجود فيه .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ونورد فيما يلي جدولاً يبين ذروات الامتصاص للكاروتينات المولدة لفيتامين أ في المذيبات المختلفة :

الكوروفورم	الكحول	البنزين	ثاني كبريت الكربون	الهكسان	إيتر البترول	
-	-	-	477	422	447	ألفا
-	-	-	509	446	478	كاروتين
-	-	-	-	474	-	
466	452	-	485	450	451	بيتا
497	480	-	521	478	484	كاروتين
477	-	477	496	-	462	جاما
510	-	510	533	-	495	كاروتين
463	452	-	483	452	452	كريتو
497	486	-	519	478	485	ازننين
-	-	-	-	443	-	نيو بيتا
-	-	-	-	467	-	كاروتين

- أساس تقدير فيتامين أ والكاروتين :

يمكن تقدير الكاروتين بقياس شدة اللون الأصفر في مستخلصات الجزء غير المتصبن المنقاة ، أما فيتامين أ فإنه يتفاعل مع ثالث كلور الأنتيموان المذاب في الكلوروفورم ليعطي لوناً أزرق (تفاعل كاري بريس) الذي تزداد شدته إلى الحد الأقصى في وقت قصير ثم تبدأ بالنقصان . أما الكاروتين فإنه يعطي نفس اللون الأزرق إلا أنه أقل شدة من لون فيتامين أ وعلى ذلك يجري تصحيح لمقدار الكاروتين الموجود . وأهم الطرق اللونية لتقدير فيتامين أ هي طريقة (كار بريس) التي تعتمد على أن فيتامين أ يشكل مع ثالث كلور الأنتيموان ($SbCl_3$) مادة زرقاء شفافة تمتص الضوء عند طول الموجة 620 ملي ميكرون .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ويمتاز ثالث كلور الأنتيموان عن غيره من الكلورات المعدنية التي جربت بأن هناك علاقة بين شدة اللون الأزرق المتولد وتركيز الفيتامين الموجود .

وفي حالة الزيوت الخامية يجب إجراء عملية تصبين للتخلص من المواد التي تتداخل مع التفاعل وفي هذه الحالة يجري التصبين في غياب الهواء وضوء الشمس .

- ملاحظة :

إن هذا التفاعل أقل دقة من التقدير بواسطة الطرق الطبيعية (امتصاص الضوء في الأشعة فوق البنفسجية) إلا أنه أكثر تخصصاً للفيتامين وأكثر حساسية .

- ولكن عند إجراء التقدير بهذه الطريقة يجب ملاحظة ما يلي :

1- هذه الطريقة لها عيب وهو سرعة زوال اللون الأزرق المتولد مما يتطلب السرعة والتمرين لإجراء التقدير لمعرفة الوقت المناسب الذي يكون عنده اللون الأزرق أشد ما يمكن .

2 - يجب الحذر عند استخدام ثالث كلور الأنتيموان لحساسيته

الشديدة للماء حتى ولو وجد في آثار بسيطة مما يؤدي إلى تكوين ألوان أخرى أو قد يؤدي وجود بعض السيترولولات والكاروتينات أو مواد أخرى إلى عدم تشكل اللون نهائياً .

3- في حالة وجود كاروتين فمن الممكن التفرقة بينه وبين فيتامين

حيث ن اللون الأزرق المتولد مع الكاروتين أكثر ثباتاً ولا يبهت بينما يزول لون الفيتامين في فترة (2 - 5) دقيقة فنجد أن اللون يبهت أولاً ثم يبقى ثابتاً بعد ذلك ، ووجود السيترولولات يؤدي إلى تكوين لون أحمر .

- الطريقة :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

لتلافي هدم الفيتامين بواسطة الضوء أثناء أخذ العينة والتحليل يستحسن استعمال زجاجات وأوعية قاتمة أو تجري العملية في حجرة مظلمة ومن الممكن إجراء عدة تقديرات في نفس الوقت .

- الكواشف :

1 - بوتاس كاوي كحولي :

ويحضر كما يلي : يذاب 12 غ من البوتاس الكاوي في 100 مل من الكحول الإيثيلي ويحضر هذا المحلول يومياً .

2 - الإيتر :

ويجب أن يحتوي أقل ما يمكن من البيروكسيدات ولاختبار ذلك يضاف 5 مل من مخلوط مكثون من (حجمين متساويين من 50 % يود البوتاسيوم و 1 % من فينول فتالئين في الكحول) إلى 20 مل من الإيتر ثم يخض الخليط إذا تشكل لون أحمر دل ذلك على وجود بيروكسيدات ولإزالتها يغسل الإيتر بمحلول مائي من NaHSO_4 .

3 - محلول N 0.5 من الصود الكاوي أو البوتاس الكاوي .

4 - كبريتات الصوديوم اللا مائية :

يجب أن تستعمل كبريتات الصوديوم التي لا تمتص فيتامين أ ويمكن التأكد من ذلك بأن تضاف عدة غرامات منها مع 50 إلى 100 مل من الإيتر المحتوي على بعض فيتامين أ حوالي 100 وحدة دولية على الأقل ، ويخض المزيج ثم تسحب طبقة الإيتر وتغسل كبريتات الصوديوم عدة مرات بالإيتر (10 - 15) مل في كل مرة ، ويضاف إليها (2 - 3) مل من محلول 20 % من ثالث كلور الأنتموان في الكلوروفورم ، فإذا لم يتلون باللون الأزرق دل ذلك على أنها لا تحتفظ بفيتامين أ .

5 - الكلوروفورم :

خالي من الرطوبة ومن غاز COCl_2 الذي يؤدي إلى هدم الفيتامين ، ويمكن تجفيف الكلوروفورم باستعمال كلور الكالسيوم أو كبريتات الصوديوم

6 - ثالث كلور الأنتمان :

يجب الحذر الشديد عند استعماله فتوزن زجاجة مقلقة من هذه المادة ثم تفتح وتفرغ محتوياتها في زجاجة فاتحة اللون ذات غطاء زجاجي وتحتوي حوالي 100 مل من الكلوروفورم ثم يعاد وزن الزجاجة ويحصل بذلك على وزن ثالث كلور الأنتمان المستعمل بالفرق ثم يضاف كلوروفورم من جديد حتى يكون هناك 100 مل كلوروفورم لكل 25 غ من ثالث كلور الأنتمان , يذاب بالتدفئة والهز عدة ساعات ثم يرشح أو يسحب المحلول لرائق في زجاجة عاتمة ذات غطاء زجاجي محكم . يمكن الاحتفاظ بهذا المحلول على درجة حرارة الغرفة لمدة طويلة ولكن يفضل حفظه بعيداً عن الضوء كما يستحسن تحضير كميات منه تكفي لمدة شهر فقط ثم يحضر من جديد , ويجب غسل كل الأواني التي لامست هذه المادة بالكلوروفورم أو بخليط من الكحول الإيثيلي والإيتر أو بحمض كلور الماء قبل غسلها بالماء حيث يتكون SbOCl وهو غير قابل للذوبان بالماء .

7 - يستعمل لأماكن لحم الزجاج والصنابير نوع من الشحم غير قابل للذوبان في الإيتر ولا يحتوي مواد قد تذوب في الإيتر وتمتص الضوء في الأشعة فوق البنفسجية . ويحضر كما يلي : 9 غ من النشا الذائب في 12 غ من الغليسرين ويسخن المزيج إلى 140 م ° ثم يترك مدة نصف ساعة ويسحب السائل ثم يترك السائل طول الليل حتى يصبح في هيئة شحم .

- طريقة العمل :

- عملية التصبين :

تجرى هذه العملية للتخلص من المواد الدهنية المتصبنة حيث يبقى الفيتامين في الجزء غير المتصبن ويمكن الاستغناء عن هذه العملية في حالة المواد الغنية جداً بالفيتامين إذا احتوت على أكثر من 10 آلاف وحدة / غ
1 - توزن عينة مناسبة في ورق التصبين مباشرة سعة 250 مل ذي غطاء زجاجي يمر منه مكثف هوائي أو مائي , وتراعى جميع الشروط

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

السابق ذكرها من حيث تحضير وأخذ العينة . وفي حالة الزيوت يجب أن تؤخذ منها العينات في درجة حرارة الغرفة ثم تخض حيث أن فيتامين أ والاستيروولات تترسب في الناتج عند درجات الحرارة المنخفضة .

وتؤخذ من زيت السمك مثلاً عينة وزنها 1 غ , وفي الحالات الأخرى عينة تحتوي تقريباً 200 وحدة من فيتامين أ مثلاً في حالة الزبدة والمرجرين يوزن (5 - 10) غ ثم يجري التقدير على الدهن بعد تصيبينه .

2 - يضاف على الأقل 15 مل من البوتاس الكاوي الكحولي إلى ورق التصبن (كمية تكفي لإعطاء KOH يساوي تقريباً نصف وزن العينة المأخوذة) ويجري التسخين على مسخن كهربائي أو حمام مائي مدة 15 دقيقة بعد تركيب المكثف على الأقل حتى يتم التصبن تماماً .

ويمكن التأكد من تمام التصبن بإضافة قليل من الماء ثم يخض الخليط فإذا ظهر أي تعكير دل ذلك على عدم تمام التصبن .

عملية الاستخلاص :

- 1 - يغسل المكثف بحوالي 10 مل من الماء الذي يضاف إلى ورق التصبن .
- 2 - يبرد الخليط المتصبن إلى درجة حرارة الغرفة , ثم يضاف إليه (50 - 100) مل من الماء وتنقل محتوياته إلى قمع الفصل سعة 500 مل وفي حالة وجود مواد لزجة يغسل ورق التصبن بالماء ويضاف هذا الماء إلى قمع الفصل ثم يغسل ورق التصبن بالإيتر 50 مل على الأقل ويضاف إلى قمع الفصل .
- 3 - يرج قمع الفصل بحذر مع فتح الصمام بعد كل رجة لتخفيف الضغط ثم يترك ليحدث الانفصال وقد يحدث تكوين مستحلب نتيجة الرج ويمكن التخلص من هذا بإضافة قليل من الكحول أو بعض الماء .

4 - تسحب الطبقة السفلى المائية إلى قمع فصل ثاني وتترك طبقة

الإيتر في قمع الفصل الأول .

5 - يغسل دورق التصبن مرة أخرى بحوالي (35 - 50) مل من

الإيتر والذي ينقل بعد ذلك إلى قمع الفصل الثاني الذي يرج كما في 3 ثم تسحب الطبقة المائية إلى كأس وتنقل طبقة الإيتر الباقية في قمع الفصل الثاني إلى قمع الفصل الأول في 4 .

6 - يعاد إلى قمع الفصل الثاني الطبقة المائية في الكأس ويجري

استخلاصها ثلاث مرات بالإيتر (35 - 50) مل في كل مرة وفي كل مرة تضاف طبقة الإيتر إلى قمع الفصل الأول ثم يتخلص من الطبقة المائية .

7 - يضاف إلى مستخلصات الإيتر في قمع الفصل الأول بدون أي

رج (50 - 100) مل من الماء ثم تسحب الطبقة المائية السفلى وترمى .

8 - يضاف 50 مل من محلول N 0.5 صودا كاوية أو بوتاس كاوي

إلى مستخلصات الإيتر في قمع الفصل الأول ويرج المزيج بلطف ويجري ذلك للتأكد من إزالة أي أثر لصابون حمضي وهذه قابلة للذوبان بالإيتر وبعد الانفصال تسحب الطبقة المائية ويتخلص منها .

9 - يعاد الغسيل بالماء (50 مل في كل مرة) ثم تسحب الطبقة

المائية حتى يصبح ماء الغسيل خالي تماماً من أي أثر للقلوي فيه باستعمال الفينول فتالئين وهذا يتطلب (5 - 8) مرات غسيل .

10 - يترك قمع الفصل مدة 10 دقائق ويعاد سحب أي طبقة مائية

تتفصل منه .

- إزالة الإيتر :

1 - يرشح مستخلص الإيتر خلال عدة طبقات من كبريتات الصوديوم

غير المائية مفروشة على ورقة ترشيح في قمع زجاجي ويستقبل المترشح في دورق سعة 250 أو 500 مل .

2 - يغسل قمع الفصل بالإيتر 25 مل في كل مرة وينقل الإيتر إلى دورق الترشيح .

3 - توضع خرزة زجاجية في الدورق ويتبخر الإيتر للجفاف على حمام مائي في ساحة الغازات مع ملاحظة رفع الدورق من الحمام المائي عندما يتبقى عدة مليترات قليلة من الإيتر .

ويمكن إجراء التبخير باستعمال التبخير باستعمال التفريغ فقط أو

باستعمال الحمام المائي مع تمرير تيار من غاز النيتروجين .

4 - بمجرد جفاف الراسب يضاف إليه فوراً (لمنع أكسدة فيتامين أ بالهواء) كمية من الكلوروفورم بحيث يعطي المحلول الناتج (7 - 15) وحدة من فيتامين أ في المليمتر (هذا التركيز مناسب لإعطاء قراءة دقيقة في مجال 30- 70 % نفاذ للضوء ويحضر المحلول في دورق عياري مناسب . في حالة احتواء العينة على أصباغ الكاروتين إلى جانب فيتامين أ يذاب الراسب بعد الجفاف في إيتر البترول ويؤخذ حجم معلوم من المحلول لتقدير الكاروتينات بطريقة الكروماتوغرافية .

أما إذا كان معظم الكاروتينات موجودة بصورة بيتا كاروتين يستعاض عن التقدير الكروماتوغرافي ويذاب الراسب بعد الجفاف في الكلوروفورم ثم يقاس مقدار الكاروتين بواسطة المطياف أو جهاز تقدير اللون الكهرضوئي مع المرشح الضوئي المناسب ويؤخذ حجم آخر معلوم ويبخر للجفاف ويذاب الراسب في الكلوروفورم وفيه يقدر فيتامين أ بالطريقة التالية :

في أنبوبة جهاز مقارنة الألوان الكهرضوئي يوضع 2 مل من

الكلوروفورم وتوضع الأنبوبة في الجهاز ثم يضاف 9 مل من محلول ثالث كلور الأنتيموان (باستعمال ماصة سريعة) يمرر ضوء ذو طول موجة 620 ملي ميكرون ثم يدار مؤشر الغلفانومتر بحيث يثبت عند (10 - 100) حسب نوع الجهاز .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وفي أنبوبة ثانية من أنابيب الجهاز يوضع 1 مل من الكلوروفورم + 1 مل من محلول الفيتامين في الكلوروفورم المراد تقديره وتوضع الأنبوبة في الجهاز ويضاف لها 9 مل من محلول ثالث كلور الأنتيموان ويقرأ مؤشر الغلفانومتر عندما يثبت وتحصل على قراءة النسبة المئوية للضوء النافذ .
وفي أنبوبة ثالثة من أنابيب الجهاز يضاف 1 مل من محلول الفيتامين المراد تقديره + 1 مل كلوروفورم يحتوي على كمية معلومة من فيتامين أ تقريباً مساوية لمقدار الفيتامين في المحلول المراد تقديره ويستعمل لذلك إما فيتامين أ المتبلور في صورة (الكحول المنفرد أو الإستر) أو زيت نقي جداً (يجب أن يحتوي على الأقل 200 ألف وحدة فيتامين أ / غ) وسبق أن قدر فيها الفيتامين بالضبط .

ولتحضير المحلول العياري للفيتامين يوزن 100 ملغ على الأقل من الزيت ويوضع في ورق عياري مناسب ويمدد حتى العلامة بالكلوروفورم .
تحول كل القراءات إلى الكثافة الضوئية باستعمال المعادلة التالية :

$$2 - \text{لغ ج } 620$$

حيث : ج 620 = قراءة الغلفانومتر عند طول موجة 620 ملي ميكرون ويمكن استعمال القراءات مباشرة (نفاذ %) وتقارن مع رسم بياني قياسي مرسوم على ورق نصف لوغاريتمي حيث توضع قراءات نفاذ % على المحور اللوغاريتمي .

- ملاحظات :

- 1 - نجد أحياناً عند إضافة ثالث كلور الأنتيموان يصبح الخليط عكراً خصوصاً إذا كانت الرطوبة عالية , ويمكن التغلب على ذلك بإضافة نقطة من بلا ماء حمض الخل قبل إضافة ثالث كلور الأنتيموان .
- 2 - وأحياناً نجد أن المحلول النهائي في الكلوروفورم ملون لذلك يجري تقدير تجربة شاهد (بأخذ 1 مل منه + 10 مل كلوروفورم) وتجري

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

القراءة وتحسب الكثافة الضوئية التي تطرح من القراءات باستعمال ثالث كلور الأنتموان والمعروف أن الكاروتين (بروفيتامين أ) يعطي أيضاً لون أزرق مع ثالث كلور الأنتموان إلا أن اللون أقل شدة من اللون المتكون مع كمية مساوية من فيتامين أ وفي المستخلصات المحتوية على كاروتين يجب إجراء تصحيح لذلك كما يلي :

يجري تقدير الكاروتين طبيعياً بالسبيكترو فوتوميتر , فيعرف مقداره في 1 مل من العينة ويحصل على منحنى بياني قياسي محوره عبارة عن الكثافة الضوئية وتركيز الكاروتين .

3 - باستعمال عينات مقدارها 2 مل محتوية على تراكيز مختلفة من الكاروتين النقي في الكلوروفورم (بين 0 , 50 ميكروغرام / 1 مل) ويضاف لكل منها 9 مل ثالث كلور الأنتموان وتؤخذ القراءات كالمعتاد . وبالرجوع إلى هذا الرسم البياني يمكن حساب الكثافة الضوئية المتسببة عن الكاروتين فقط وتطرح هذه من الكثافة الضوئية الكلية فيحصل على الكثافة الضوئية لفيتامين أ وحده (ج) .

- طريقة الحساب :

يحسب مقدار فيتامين أ في محلول الكلوروفورم باستعمال المعادلة

التالية : (بالوحدات)

الكثافة الضوئية بعد التصحيح (ح) × تركيز فيتامين أ في المحلول

العياري لفيتامين أ بالوحدات في الملي لتر .

مثال : نستعمل 2 غ من زيت الحوت ونعاملها كما ذكرنا سابقاً وكانت

النتائج كما يلي :

حجم المحلول المستعمل بعد التصبين = 25 مل .

1 مل مجهول + 1 مل كلوروفورم + 9 مل ثالث كلور الأنتموان

(65 % نفاذ) 2 - 1.813 الكثافة الضوئية = 0.187

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

1 مل مجهول + 1 مل محلول فيتامين عياري + 9 مل ثالث كلور

الأنتمون (48 % نفاذ) 2 - 1.686 الكثافة الضوئية = 0.314

(1 مل محلول فيتامين عياري يعادل 10.3 وحدات) يعطي قراءة

$$0.041 = 1.959 - 2$$

2 مل كلوروفورم + 9 مل ثالث كلور الأنتمون (99 % نفاذ) 2 -

$$1.996 = 0.004 (\text{الشوائب}) .$$

الكثافة الضوئية للون الأزرق المتولد من الكاروتين فقط كما هو مقدر

من المنحني المجهول بعد التصحيح للكاروتين والشوائب

$$0.142 = (0.041 + 0.004) - 0.187 =$$

ومنه :

$$0.142$$

$$11.5 = 10.3 \times \frac{0.142}{0.187 - 0.314}$$

$$114 = \frac{25}{2} \times 11.5$$

$$114 = \frac{25}{2} \times 11.5$$

$$114 = \frac{25}{2} \times 11.5$$

وإذا ثبت وجود شوائب تتداخل في التفاعل يمكن حساب تركيز فيتامين

أ من منحني عياري وهناك يكفي تقدير الكثافة الضوئية للون الأزرق المتولد

بمعاملة 1 مل من المجهول بواسطة 9 مل من ثالث كلور الأنتمون ثم

يستعمل الرسم البياني لإيجاد تركيز فيتامين أ .

عمل المنحني البياني :

1 - توزن بدقة عينة من الزيت المعياري وتمدد بالكلوروفورم إلى

درجة يصبح فيها المحلول محتوياً على 25 وحدة في الملي لتر ومن هذا

المحلول تعمل عدة تمديدات بالكلوروفورم للحصول على محاليل تحوي

(5 , 10 , 15 , 20) وحدة في الملي لتر .

2 - تقدر الكثافة الضوئية للون الأزرق المتولد بإضافة ثالث كلور الأنتيموان إلى 1 مل من كل من المحاليل ثم يرسم المنحني البياني الذي يربط الكثافة الضوئية بتركيز فيتامين أ .

2 - تقدير الثيامين (فيتامين ب1) :

تعتبر طريقة التيوكروم من أكثر الطرق الكيميائية شيوعاً لتقدي ر فيتامين ب1 (الثيامين) . وقد وجد أن التيوكروم يتولد نتيجة لأكسدة الثيامين تحت ظروف خاصة بواسطة حديدي سيانور البوتاسيوم في وسط قلوي (أو أي عامل مؤكسد مناسب) ، حيث تتولد مادة التيوكروم وهي صبغة صفراء تحتوي على الكبريت وإذا عرضت للأشعة فوق البنفسجية تولد وميضاً فلورياً تستخدم شدته كأساس للتقدير الكيميائي الكمي للفيامين ، وقد أمكن تحضير مادة التيوكروم صناعياً بصورة نقية ووجد أنها تعطي نفس الوميض الفلوري وبذلك يمكن استخدامها للمقارنة في تحضير المنحني القياسي ، ويجري القياس في جهاز تقدير الوميض الفلوري .

والتفاعل الذي يحدث عبارة عن التحام حلقتي البيريبيدين والثيازول في صورة ملح رباعي هو التيوكروم ، ويلزمنا بالتأكد استخلاص الثيامين من المادة أولاً ثم إجراء عملية الأكسدة .
فيجري غليان المادة المراد تقدير الثيامين فيها تحت مكثف عكوس مع حمض الكبريت N 0.1 مثلاً لمدة 15 دقيقة على الأقل ، وغالباً ما يكتفى بالاستخلاص على البارد .

وفي حالة وجود الثيامين في صورة مندمجة أي في صورة مرافق كاربوكسيلاز (بيروفوسفات الثيامين) فإنه يمكن تحريره بتحضيره مع أنزيم لفصل مجاميع الفوسفات وهذه تتطلب (20 - 24) ساعة ، يؤخذ المحلول الناتج ويبرد ثم يؤخذ حجم معين منه يحتوي (5 - 10 ميكرو غرام) ، ويجري ادمصاص الفيامين منه على الزيوليت ثم يستخلص الفيامين من الزيوليت باستعمال N 0.1 حمض كلور الماء ومحلول 25 % كلور

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

البوتاسيوم ثم يؤكسد الفيتامين في المستخلص الناتج إلى ثيوكروم الذي يستخلص باستعمال كحول البيوتيل أو الإيزوبيوتيل .

- الكواشف اللازمة :

- 1 - محلول 2.5 % بالحجم من حمض كلور الماء .
- 2 - محلول 30 % صود كاوي .
- 3 - محلول 0.97 % حديدي سيانور البوتاسيوم .
- 4 - إيزوبيوتانول (يعاد تقطيره إن لزم الأمر) .
- 5 - كحول إيتيلي .
- 6 - محلول فيتامين ب₁ في حمض الكلور الممدد (10 وحدات دولية في 1 مل يعتبر تركيزاً مقبولاً) .

- طريقة العمل :

- الاستخلاص :

غالباً ما نكتفي بالاستخلاص البسيط بالرج على البارده مع محلول 2.5 % حمض كلور الماء .
+الأكسدة :

ينقل بالماصة 3 مل من المستخلص الرائق إلى أنبوبة جهاز القوة

الطاردة المركزية ثم يضاف 2 مل من الكحول , ويجري خلط المحتويات جيداً بواسطة تيار من الهواء , ثم يضاف مخلوط حديث التحضير مكون من (2 مل 0.97 % حديدي سيانور البوتاسيوم , 2 مل من محلول 30 % صودا كاوية , 13 مل إيزوبيوتانول جاف) , ثم يستمر في تمرير فقاعات الهواء مدة 3 دقائق , بعد ذلك يجري الطرد المركزي .

ثم ينزع من طبقة الكحول الإيزوبيوتانول مقدار 10 مل وذلك بواسطة الماصة حيث تنقل إلى أنبوبة تحتوي على 1 مل كحول إيتيلي .
يجري عمل اختبار شاهد بنفس الطريقة ولكن بدون إضافة محلول حديدي سيانور البوتاسيوم .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

مقارنة الوميض الفلوري الفلورة :

يمكن إجراء ذلك باستخدام جهاز قياس الفلورة (الوميض الفلوري) ومصدر الضوء فيه مصباح بخار الزئبق تحت ضغط عالٍ .
يقع الضوء فوق البنفسجي على محلول التيوكروم في الإيزوبيوتانول المتولد من أكسدة الثيامين (يجب أن توضع الأنبوبة دائماً في نفس المكان وبنفس الطريقة) ثم يمرر الضوء الوميضي بعد ذلك من خلال مرشحين للضوء ثم إلى الخلية الضوئية المتصلة بغلفانومتر عاكس حساس .
ويمكن تحضير محلول مناسب من التيوكروم بأكسدة 30 ميكروغرام من الثيامين (3 مل من محلول الثيامين في حمض كلور الماء الممدد بتركيز 10 ميكروغرام في 1 مل) بنفس طريقة أكسدة الفيتامين الموجود في العينة للحسابات :

هناك طريقة سهلة للحساب بعمل اختبار مقارنة تستعمل فيه نفس كميات العينة مع إضافة كميات معلومة بالضبط من الفيتامين النقي .
يمكن عمل محلول للاستعمال من الثيامين بإذابة وزن معين منه في الماء المقطر المحتوي على قليل من حمض كلور الماء وهذا المحلول ثابت قليلاً .
فمثلاً نفرض أن أ هي العينة المختبرة , وأن ب هي نفس العينة مضافاً إليها وزن معين من الفيتامين حوالي 20 وحدة .
أ = 20 غ من العينة مستخلص في حمض كلور الماء 2.5 % .
ب = 20 غ من العينة مستخلص في حمض كلور الماء 2.5 % +
2 مل من محلول الثيامين يحتوي 20 وحدة .

وفي كلا الحالتين يجري تقدير الشاهد للأنبوبة قبل الأكسدة .

الفرق	قراءة الشاهد	القراءة بعد الأكسدة	
{ 7.3	6 2.	1.4	7.6 أ
	1 3.5	1.4	14.9 ب

$$= (1.4 - 7.6) - (1.4 - 14.9) = \text{ب} - \text{أ}$$

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

$$7.3 = 6.2 - 13.5 =$$

وعلى ذلك فهناك فرق 7.3 في قراءة الغلفانومتر نظير إضافة 1 وحدة فيتامين لكل 1 غ .

$$\text{قراءة } 6.2 \text{ على الغلفانومتر} = \frac{6.2}{7.3} = 0.85 \text{ وحدة / غ .}$$

- طريقة عامة في تقدير فيتامين A :

- تقدير فيتامين A باستعمال تفاعل كارن بريس :

يوجد فيتامين A والمواد المشابهة له متحدة بالمواد الدهنية لذلك يجب إجراء الاستخلاص قبل تقديره وبما أن هذا الفيتامين يعتبر من المواد غير المتصنبة ويظهر في طبقة الإيتر لذلك يفضل أن يكون المختبر مظلم لأنه حساس للضوء .

يقدر فيتامين A بعد عملية الاستخلاص وذلك بقياس شدة الضوء الأزرق المتكون عند إضافة المحلول اللا مائي للأنتيموان ثلاثي الكلور في الكلوروفورم إلى مستخلص الإيتر ، حيث تتم درجة الامتصاص القصوى خلال 10 ثواني فقط وتقرأ القيمة وتقارن بمحلول فيتامين A المعلومة التركيز .

- الكواشف :

- 1 - محلول هيدروكسيد البوتاسيوم :
ويحضر كما يلي (نذيب 50 غ منه في 100 مل من الماء المقطر) .
- 2 - محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي :
حيث يمدد محلول هيدروكسيد البوتاسيوم السابق بنسبة (1:10) كحول
- 3 - إيتر خالي من البيروكسيدات .
- 4 - فينول فتالئين (1 : 1) في الكحول .
- 5 - سلفات الصوديوم اللا مائية .
- 6 - كلوروفورم (مجفف فوق Na_2SO_4) .

7 - محلول الأنتومان ثلاثي الكلور :

ويحضر كما يلي (نقرغ محتويات زجاجة $SbCl_3$ في بيشر يحتوي (50 - 100) مل من $CHCl_3$ الجاف ثم نضيف كلوروفورم ليعطي تركيز نهائي 25 غ / 100 مل , ثم نذيب المحتويات بالرج الميكانيكي لمدة ساعة ثم نسخن ببطء بعدها نرشح ونحفظ الراشح في زجاجة جافة وبنية اللون .

8 - محلول قياسي من فيتامين A وهو كحول نقي لخلاته .

9 - محلول هيدروكسيد البوتاسيوم 0.2 غ .

10 - الخلات اللامائية .

- الأدوات :

1 - أقماع فصل سعة 250 مل .

2 - حمام مائي .

3 - جهاز طيفي سبيكترو فوتوميتر .

- طريقة العمل :

1 - التحضير :

نوزن كمية قياسية من المحلول النموذجي المحتوي على (50 - 100) وحدة دولية من فيتامين A حيث تقدر اللثميات المناسبة للفحص بحوالي (0.1 - 1) غ من زيت السمك و 5 غ من الزبدة والمرجرين , نضيف 10 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الكحولي لكل غرام من العينة ونسخن لمدة 30 دقيقة في مختبر مظلم .

2 - الاستخلاص :

نترك الدورق ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة , ثم نغسل المكثف بـ 10 مل من الماء المقطر ثم ننقل المزيج المتصبن إلى قمع فصل , ثم نغسل الدورق بـ 10 مل من الماء المقطر ونضيف 50 مل إيتير إلى الدورق ثم نغسله جيداً وننقل محتوياته إلى قمع فصل ثم نرج قمع الفصل ببطء منعاً لحدوث مستحلب وإذا حدث ذلك يمكن كسره بإضافة قطرات قليلة من

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

الكحول أو الماء المقطر . نترك الطبقة السفلية تنزل إلى الدورق الأول وننقل الطبقة العلوية المحتوية على الإيتر إلى قمع فصل آخر سعة 250 مل . نعيد عملية الاستخلاص السابقة ثلاث مرات ونجمع مستخلصات الإيتر مع بعضها ونغسل الكميات المجمعة مع بعضها بـ 50 مل من الماء ومرة بـ 50 مل من 0.2 غ هيدروكسيد الصوديوم لإزالة الصابون الحمضي والذي يكون عادة ذائباً في الإيتر . بعدها نغسل عدة مرات بـ 50 مل من الماء المقطر حتى تزول آثار هيدروكسيد البوتاسيوم من الإيتر ويمكننا التأكد بإضافة قطرة من فينول فتالئين . نجفف مستخلص الإيتر بكبريتات الصوديوم اللا مائية ثم نضع المستخلص في حمام مائي لتقليل حجمه بعدها نبخر الإيتر حتى الجفاف في تيار من النتروجين عند درجة حرارة الغرفة العادية وبسرعة نضيف للدورق 10 مل من الكلوروفورم .

3- القراءة :

نضبط جهاز السبيكتروفوتوميتر على الصفر عند طول الموجة 620 نانو متر باستعمال شاهد متكون من الكلوروفورم . نضيف 0.5 مل من المحلول المراد فحصه إلى خلية أخرى , وبسرعة نضيف إليها محلول كارن بريس , ونقرأ درجات الامتصاص القصوى للضوء . إذا كانت القراءة عالية نمدد بالكلوروفورم .

نقارن القراءة مع سلسلة من مجموعة محاليل قياسية لفيتامين A تحتوي (5 - 25) وحدة / مل .

3- 5 - مواد مساعدة في صناعة المرغرين :

يتألف المرغرين من طور دهني منتشر فيه طور مائي , ومواد إضافية .

أ - الطور الدهني : ويتألف من :

1- زيوت نباتية سائلة (فول سوداني , قطن , صويا , دوار

(الشمس...)

2 - زيوت نباتية جامدة (جوز الهند , نخيل , نوى النخيل) .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

3 - دهن حيواني .

4 - زيوت بحرية .

وتستعمل كل هذه الزيوت سائلة أو مهدرجة .

ب - الطور المائي :

ويتألف من الماء النقي والحليب المعقم المزال الدهن و المزروع

ببعض الخمائر البكتيرية لإعطائه النكهة القريبة من الزبدة .

ج - المواد المضافة :

وتضاف لتسهيل طريقة التصنيع أو إعطاء النكهة المرغوبة وهي :

1 - السكر والملح : وتستعمل لإعطاء المرغرين طعمه الخاص

ويعطي السكر اللون الذهبي الجميل للمواد المقالية والكمية المستعملة من هذه

المواد حوالي (0.2 - 0.3) % سكر و (0.2 - 2) % ملح .

2 - المواد المستحلبة : والتي تؤمن المزج الجيد بين الطورين

الدهني والمائي وتخفيض التوتر السطحي الداخلي بين هذين الطورين .

ومن هذه المواد :

- مواد طبيعية : كالليسيثين (الصويا) , صفار البيض .

- مواد تصنيعية : أحادي وثنائي الغليسريد بنسبة تصل إلى 2 % من

الجليسريدات الثلاثية .

3 - الملونات : يسمح بإضافة المواد التالية : بيتا كاروتين , أناتو .

4 - المنكهات : يسمح بإضافة المنكهات المسموح بها في قواهد

الصحة العامة على أن لا تزيد بمجموعها على 10 ملغ / كغ .

5 - مضادات الأكسدة : يسمح بإضافتها بنسبة 100 ملغ / كغ

وتستعمل المواد التالية : غالات البروبيل والأكتيل والدودسيل , , BHT

BHA والتوكوفيرول .

وتضاف المواد الداعمة (حمض الليمون , حمض الفوسفور) .

6 - الكواشف :

وتضاف للمرغرين لتمييزه عن الزبدة الطبيعية مثل (نشاء الذرة , البطاطا , زيت السمسم .

7 - الفيتامينات : مثل فيتامين A , D .

8 - المطهرات : مثل حمض السوربيك .

يجب معايرة وخط الزيوت والدهون التي تدخل في الطور الدهني في درجة حرارة حوالي 40 م ° .

والمواد الأخرى (الملح والنشاء والمستحلبات والمنكهات) تذاب في طور الماء أو الحليب ثم تضاف إلى الطور الدهني حيث يضح المستحلب في مرحلة التبريد والعجن فتتبلور فيه المادة الدهنية .

ويحفظ المرغرين بعد تعبئته في مخازن مبردة إلى الدرجة 15 م ° .

ويجب أن نراقب في المرغرين ما يلي :

1 - النسب المئوية لتركيب المنتج .

2 - نسبة المادة الدهنية الأساسية .

3 - تركيب المواد غير الغليسريدية للمادة الدهنية (سترول , فيتامين ,

توكوفيرول) .

4 - درجة الحداثة وتقدر بنسبة الأحماض الدهنية الحرة وقرينة

البيروكسيد .

5 - درجة الانصهار ويجب أن لا تتعدى درجة الانصهار 44 م ° .

لئما يجب إجراء الفحوصات التالية :

1 - معايرة الماء : وتقاس بطريقة فقد الوزن .

2 - الكلوريدات : يعاير كلور الصوديوم في كل أنواع المرغرين .

3 - الـPH : وتقاس في الطور المائي بعد كسر الاستحلاب .

وتجرى أيضاً بعض الفحوصات الفيزيائية :

1 - كمية الهواء المحبوس :

وتقاس بإدخال المرغرين في أنبوب مدرج يحتوي على الكحول ويقاس الغاز المجمع بعد صهر المرغرين .

2 - نعومة المستحلب : وتقاس بالمجهر .

3 - نقطة الانصهار .

4 - منحنيات التمدد .

5 - مقاومة الحقن .

6 - اللون .

7 - فحوص مذاقية الرائحة والطعم .

8 - فحوص تجريبية : سهولة الدهن , الالتصاق .

9 - فحوص جرثومية : تعداد لبعض الكائنات الدقيقة والجراثيم .

حيث يتعرض المرغرين للكائنات الدقيقة التي تسبب تبدلاً في صفاته الذوقية (الرائحة والطعم والمظهر) وتشكل في الطور المائي (ماء , حليب , نشاء , سكر) ومن الهواء وتحتوي على العديد من الفطريات . والعوامل التي تتأثر بها هذه الفطريات هي (الحرارة , الـPH , نعومة المستحلب , تركيز الملح) , وهذه الكائنات الدقيقة تسبب بفرزها أنزيمات حلمهة وتحريير الأحماض الدهنية وتأكسد هذه الأحماض .

1- فحوصات تجرى بعد مزج مواد المرغرين (الطور الدهني) :

وبشكل عام بالنسبة للمرغرين بعد مزج الطور الدهني نقيس تمدد المادة الدهنية وهي صفة من أكثر الصفات أهمية بالنسبة للمرغرين ويتم هذا القياس غالباً في الدرجتين (15 - 30) م ° أو الدرجة 40 م ° أحياناً .

وعادة تجري لكل زيت مهرج سيدخل في المرغرين بعض

الفحوصات قبل استعماله وهي : قياس قرينة اليود ونقطة الانزلاق ولبعض النوعيات قياس التمدد .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

تحضر مختلف المواد المكونة للطور الدهني (التي تدخل في تركيب المرغرين) وتمزج قبل عملية سحب الرائحة , ثم يؤخذ قياس جديد للتمدد , وبذلك نحصل على مواصفات المنتج قبل استعماله .

تعريف التمدد :

إن تمدد عينة من المادة الدهنية في درجة حرارة معينة هو الفرق في الحجم بين الحالة الصلبة والحالة السائلة فوق المنصهرة . ويقاس هذا التمدد للمادة الدهنية في درجة حرارة ثانية على عينة تجمد في شروط دقيقة .

نقيس حجم المادة الدهنية في درجات حرارة مختلفة تحت درجة حرارة الانصهار , ولا نقيس حجم المادة الدهنية المنصهرة إلا في درجة حرارة واحدة (عادة 40 م °) .

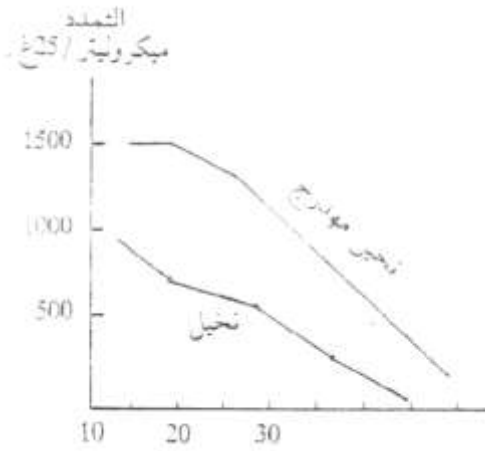
وتحسب الحجوم التي تشغلها المادة الدهنية السائلة فوق المنصهرة في درجات الحرارة الأخرى , هذا وتجري التجربة في درجة الحرارة 60 م ° بالنسبة للمواد الدهنية التي لا تنصهر في درجة الحرارة 40 م ° .

إن فائدة التمدد أنها تسمح لنا بتقدير الجزء المتبلور في مزيج زيت / دهن .

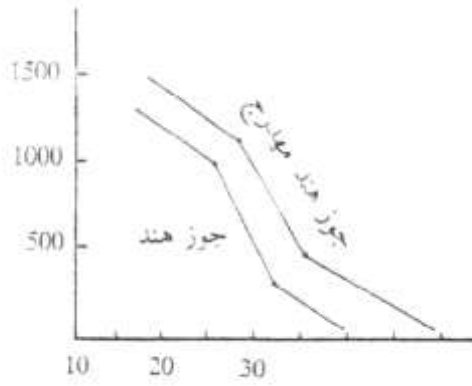
ويجب إجراء التجربة على مادة دهنية مسحوبة الغاز تماماً , أي بعد تحريكها بشدة في الدرجة 100 م ° وتحت فراغ مخلخل لمدة 5 دقائق , وبوجود بعض الكريات الزجاجية للمساعدة على التحريك .

وتحفظ هذه العينة تحت الفراغ حتى وقت إدخالها في مقياس التمدد في الدرجة 50 م ° , إن مدة التبلور هي ساعة ونصف ويقاس التمدد بالميكرو لتر لكل 25 غ من المادة الدهنية . وتمثل المنحنيات (1 - 2 - 3) منحنيات التمدد لزيوت النخيل وجوز الهند ونوى النخيل .

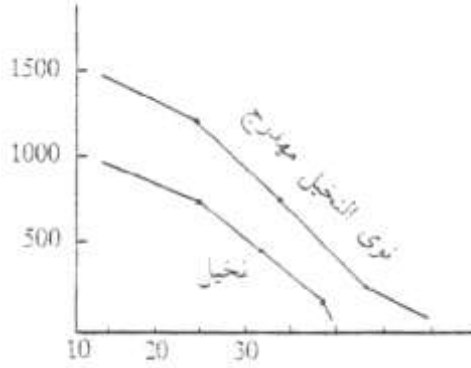
تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة



الشكل (1)



الشكل (2)



الشكل (3)

أخيراً :

بعد متابعة مراحل تصنيع المرغرين ووصوله إلى مرحلة إزالة الرائحة وبعد أن تنتهي عملية إزالة الرائحة يجري عليه فحص قياس اللون حتى تتمكن من تعديله إذا رغبتنا في ذلك وذلك بإضافة زيت النخيل أو الكاروتين . ونقيس اللون في مقياس الطيف عند طول الموجة 440 ملي ميكرون .

ثم نجري معايرة الوسيط المتبقي من عملية الهدرجة إن تم هدرجة للزيوت المستخدمة , كذلك نجري معايرة الصابون , وهو فحص هام للحفاظ على نوعية المرغرين النهائي .

2- فحوصات على المواد المساعدة :

1 - الماء :

إن مراقبة الماء هي قبل كل شيء مراقبة بكتريولوجية , وبما أننا في أغلب الحالات نعالج الماء بالهيبوكلوريت ثم بالفحم , فيجب التأكد من أن الكلور قد أزيل ويتم ذلك بواسطة نترات الفضة ويجب أن لا يظهر أي راسب بإضافة هذه المادة , وهذه المراقبة يجب أن تتم كل يوم مرة على الأقل .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

أما بالنسبة للمراقبة البكتريولوجية فإنها تتم بطريقة الزرع مرة كل أسبوع. ثم ترشح المادة على ورق مسامه ناعمة جداً (Millipore) ويؤخذ قسم من الرشاحة ويزرع في علب (Petri) .

1 - الحليب :

في حالة استعمال الحليب في المرغرين يراقب الحليب بالطريقة التقليدية المتبعة في استلام الحليب : (درجة حرارة الحليب المستلم , الحموضة , المراقبة البكتريولوجية) .

2 - الليستين :

والمستعمل هو ليستين الصويا , ويحتوي عادة على الزيت ومواد غير قابلة للتصبن . إن معايرة الجزء المنحل بالأسيتون يعطي تركيز الليستين الحقيقي , ونعاير الجزء غير المنحل في أثير البترول والبنزين للحصول على نسبة الأجرام بالطريقة التقليدية . ويجري القياس على عينة تبلغ 5 غ من الليستين في وعاء زجاجي مبرد في حمام ثلجي . نيردها حتى درجة الصفر ثم نمزجها خمس مرات كل مرة بـ20 مل من الأسيتون في درجة الصفر , ثم يرشح في الدرجة صفر ويغسل ورق الترشيح أيضاً بالأسيتون . فالجزء المنحل في الأسيتون يمثل زيت الصويا , ويجفف الناتج المبلل بالأسيتون بتسخينه إلى الدرجة 70 م ° , وبعد تبريده يذاب بالبنزين ويرشح محلول البنزين فنقيس مختلف الأجزاء المنحلة وغير المنحلة . وتراقب أيضاً رطوبة الليستين ويجب أن تكون أقل من 1 % وإلا فتنمو الميكروبات بشكل كبير . كما يجب إجراء المراقبة البكتريولوجية على الليستين لأنه يخشى من نمو الفطريات والخمائر والبكتريا .

3 - أحادي الغليسيريديات :

تجري معايرة أحادي الغليسيريديات سواء بواسطة طريقة الكروماتوغرافيا على صفيحة أو على عمود , كما أن معرفة نسبة الغليسيري في هذه المادة مهم ويعاير بطريقة الميتا فوق اليودات .

4- النشاء :

يراقب عند الاستلام ويجري عليه قياس الرطوبة ويتم التأكد من أنه يذوب في الماء , كما تجري عليه المراقبة البكتريولوجية من وقت لآخر .

5- الملح والسكر :

ويجب أن لا يحتوي إلا على نسبة ضئيلة من الحديد والنحاس . كما أنه يجري عليهما فحص بكتريولوجي .

هذا ويجب أيضاً مراقبة ورق التغليف والكرتون حيث تراقب

مواصفتها الفيزيائية : كالمقاومة , الرطوبة .

كما يجب الانتباه إلى أن مواد الطباعة لا تتفاعل مع المرغرين .

الفصل الرابع

- اختبارات على المواد المضافة للزيت -

4-1 - مضادات الأكسدة :

إن الفساد بالأكسدة يتضمن أصلاً تشكل هيدرو بيروكسيدات ، ثم تفكك هذه المركبات إلى مواد كاربونيلية ومواد متبلمرة ويزداد تشكل هذه المواد بازدياد درجة الحرارة وبازدياد تشكل الأوكسجين ، وبازدياد تركيز المواد المتأكسدة (بيروكسيد ، الدهيد) وتركيز المعادن الداعمة للأكسدة والتي تقوم بدور الوسيط لها ، وكذلك بوجود الخمائر المؤكسدة والأشعة فوق البنفسجية والأشعة الضوئية والأشعة المتأينة . وإن قدرة المعادن على الأكسدة تؤدي إلى خفض مدة حفظ الدهن .

لذلك من الممكن تحسين حفظ المادة الدهنية كثيراً بإضافة المواد الحافظة والمواد الداعمة ومواد أخرى مخفضة لفعالية المعادن .

وكل هذه المواد يجب أن يكون مسموح استعمالها من الناحية الصحية . ويبدو أن أهم مادة لخفض فعالية المعادن هي حمض الليمون الذي يضاف إلى الزيت بشكل محلول مائي أو محلول كحولي ، وتتراوح نسبة إضافته بين (0.005 - 0.01) % .

4-1-أ - المواد الداعمة لمضادات الأكسدة :

تضاف المواد الداعمة لمضادات الأكسدة إلى الزيوت النباتية والمواد الدسمة مشاركة مع مضادات الأكسدة بهدف زيادة مدة فعالية مضادات الأكسدة من (1 - 3) مرات عند نفس شروط التخزين وأهم هذه المواد الداعمة التي تضاف لتحسين عمل مضادات الأكسدة هي : حمض الليمون (السيتريك) ، حمض الأسكوربيك ، حمض الخل ، سترات الإيزو بروبييل الأحادية وبالميتات الأسكوربيك .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

حيث تتحد مع آثار المعادن الموجودة في الدسم وبذلك تمنع تأثيرها في تسريع تفاعلات الأكسدة الذاتية .

وترتبط المواد الداعمة مع جذور مضادات الأكسدة وبذلك تمنع من تفكك البيروكسيدات , وتضاف المواد الداعمة حسب الأنظمة والقوانين في كل دولة التي تحدد أنواع المواد المسموح إضافتها وكميتها وعادة تضاف بنسبة تتراوح بين (0.01 - 0.2) % من وزن المادة الدسمة .

4 - 1 - ب - المواد المانعة (المضادة) للأكسدة Antioxidants :

وتقسم إلى **المواد المضادة للأكسدة الطبيعية** والتي تبين وجود كميات قليلة منها في الزيوت النباتية والتي تعيق أكسدة الزيوت النباتية و **المواد الدسمة** , وتعتبر ذات أهمية كبيرة في المحافظة على الزيوت من تأثير الأكسدة وبالتالي ارتفاع رقم البيروكسيد وإعطاء المركبات التي تسبب الطعم والرائحة غير المستحبين في الزيوت .

وتتراوح نسبة هذه المركبات في الزيوت النباتية بين (0.03 - 0.5) % ويوجد منها أنواع عديدة .

كما تضاف **المواد المانعة للأكسدة الصناعية** بنسب محددة أيضاً وفق الأنظمة والقوانين في كل دولة التي تحدد أنواع وكميات مضادات الأكسدة المسموح إضافتها للزيوت النباتية والمواد الدسمة . وأهم هذه المواد { بوتيل هيدروكسي التولوين (BHT) , بوتيل هيدروكسي البنزول (BHA) , غالات البروبيل (PG) , غالات البوتيل (BG) , غالات الدوديسيل (DG) , غالات الأوكثيل (OG) } .

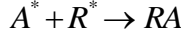
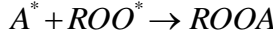
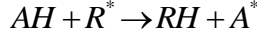
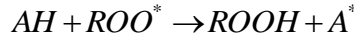
- آلية تأثير مضادات الأكسدة :

بما أن من أهم صفات المركبات الكيميائية التي تلعب دور مضادات الأكسدة هو تحريرها للهيدروجين بسهولة . لذلك تكون غالبية مضادات الأكسدة من المركبات الفينولية لاحتوائها على ذرة هيدروجين فعالة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وترتبط مضادات الأكسدة مع الجذور الحرة ال فعلة وتمنع بذلك الأكسدة

الذاتية وفق ما يلي :



وتقوم مضادات الأكسدة بإعاقه حدوث الأكسدة للمواد الدسمة ما دامت

كميتها كافية في الدسم تعتمد فترة تأثير هذه المضادات على ما يلي :

- تركيز مضادات الأكسدة في المادة الدسمة .
- نوع مضادات الأكسدة في المادة الدسمة .
- نوع المادة الدسمة .
- شروط تخزين المادة الدسمة .

وتؤدي إضافة مضادات الأكسدة إلى زيادة ثبات ومقاومة المواد الدسمة

للأكسدة من (3 - 6) أضعاف من أجل تراكيز بين (0.005 - 0.02) %

وهي التراكيز المسموح إضافتها إلى المواد الدسمة في أغلب المواصفات

القياسية العالمية .

وزيادة فترة تعريض المادة الدسمة إلى الهواء تؤدي إلى تسريع استهلاك

مضادات الأكسدة وارتفاع رقم البيروكسيد .

كما وتحسب فعالية مضادات الأكسدة المضافة عن طريق معامل مضاد

الأكسدة الذي يوضح نسبة زيادة ثباتية المادة الدسمة بسبب إضافة مضاد

الأكسدة بالتركيز المحدد وبشروط تخزيني واحدة .

$$AI = \frac{S_2}{S_1}$$

حيث :

AI - معامل مضاد الأكسدة .

S_1 - درجة ثبات المادة الدسمة بدون إضافة مضاد الأكسدة .

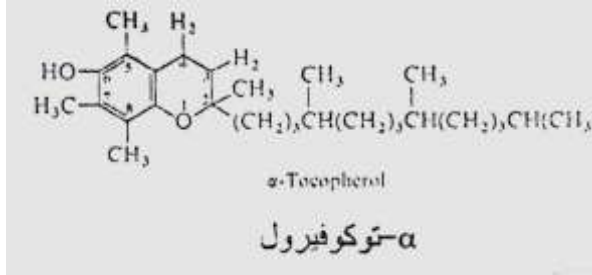
S_2 - درجة ثبات المادة الدسمة مع إضافة مضاد الأكسدة .

1- مضادات الأكسدة الطبيعية :

توجد أنواع عديدة من مضادات الأكسدة الطبيعية في الزيوت النباتية والمواد الدسمة , وله وظائف هامة في الجسم إضافة إلى كونها مضادات أكسدة مثل التوكوفيرولات .

والتوكوفيرولات عبارة عن كحولات حلقة ومشتقات التوكول الميثيلية ذات الكتلة الجزيئية المرفعة .

لونها عديم اللون إلى أصفر وتتواجد في أغلب الزيوت النباتية والمواد الدسمة ويعرف حتى الآن ثمانية أنواع من التوكوفيرولات أهمها :
($\delta, \gamma, \beta, \alpha$) والشكل التالي يوضح صيغة α -توكوفيرول :



تختلف أنواع التوكوفيرولات باختلاف عدد جذور الميثيل ومواضعها في الحلقة العطرية وهي على الشكل التالي :

α -توكوفيرول (5 , 7 , 8 ثلاثي ميثيل توكول) ويوجد بنسبة 30 % من إجمالي التوكوفيرولات في زيوت القطن والفسق السوداني زيت الصويا .

β -توكوفيرول (5 , 8 ثنائي ميثيل توكول) ويوجد في زيت جنين القمح .

γ -توكوفيرول (7 , 8 ثنائي ميثيل توكول) .

δ -توكوفيرول (8 ، ميثيل توكول) .

يطلق اسم α -توكوفيرول على فيتامين E .

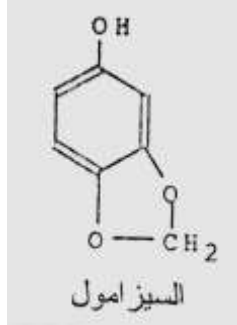
والتوكوفيرولات ذات فعالية حيوية هامة وخاصة نوع α ويليه نوع β .
وتقدر فعاليتها بحسب المقاييس العالمية .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

يبين الجدول التالي : الفعالية الحيوية وفعالية مضادات الأكسدة لأهم أنواع التوكوفيرولات :

نوع التوكوفيرول	الفعالية الحيوية	فعالية مضادات الأكسدة
α - توكوفيرول	100	100
β - توكوفيرول	33	110
γ - توكوفيرول	1	160
δ - توكوفيرول	1	170

يعتبر مركب السيزامول (Sesamol) الموجود في زيت السمسم بنسبة تتراوح بين (0.3 - 0.5) % من مضادات الأكسدة الفعّالة والتي تعطي زيت السمسم مقاومة عالية للأكسدة , وصيغته هي :



كذلك يعتبر الجوسيبول مادة مضادة للأكسدة لاحتوائها على مجموعات هيدروكسيلية إضافة إلى كونها مادة ملونة للزيت .
يعتبر زيت جنين الذرة من الزيوت الثابتة لاحتوائه على كميات كبيرة من التوكوفيرولات الكلية والتي تتمثل بالشكل γ - توكوفيرول والتي تعطي درجة ثبات جيدة لكميات كبيرة من الأحماض الدسمة غير المشبعة كحمض اللينولييك الذي تصل نسبته إلى (55 - 45) % .
يختلف تأثير α - توكوفيرول عن اليقية كونه يلعب دور مضادات أكسدة في الخلية إذ يمنع أكسدة الأحماض الدسمة غير المشبعة في الجسم ويلعب بنفس الوقت دور فيتامين كونه ينظم عمليات الأكسدة والإرجاع في الجسم .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

يؤدي أكسدة زيت عباد الشمس (أي ارتفاع الرقم البيروكسيدي 10 – 25 ميلي مكافئ / كغ) إلى فقدان 10 % من التوكوفيرولات وبقدر ما تكون درجة الأكسدة كبيرة بقدر ما تنخفض كمية التوكوفيرولات بسرعة .

إن هناك علاقة مثلى تربط بين α -توكوفيرول (α -Tocopherol) وحمض اللينوليئيك (Linoleic Acid) وهي :

كل غرام واحد من حمض اللينوليئيك يكافئ (0.7 - 0.9) ملغ من α - توكوفيرول وتتوفر هذه العلاقة في زيت عباد الشمس وغيره .

والمواد المانعة للأكسدة تبقى خلال معاملة الزيت بالبخار عند مرحلة إزالة الرائحة لذلك لا يوجد فاقد في التوكوفيرولات خلال تكرير الزيوت بالقلوي وإزالة الرائحة والتبييض أو الهدرجة .

ومثل مضادات الأكسدة فإن التوكوفيرولات يمكن أن تتأكسد وعند الأكسدة المعتدلة للتوكوفيرولات تفتح الحلقة السادسة وتكون (Tocoquinone) وهي غير مضادة للأكسدة .

وعند الأكسدة المعتدلة ل- γ -توكوفيرول تتحول جزئياً إلى quinone-6 وChroman-5 وهذا المركب بوجه خاص يكسب الزيوت والدهون لوناً هائلاً القاتم إلى الأحمر القوي بقدر يكفي لإكساب الزيوت النباتية الغذائية المؤكسدة جزئياً لوناً أصفر محمر قوي يمكن ملاحظته بوضوح .

وChroman، 6-quinone، 5- لهما خواص مضادة للأكسدة ولكنها ضعيفة . وتحضر التوكوفيرولات تجارياً عن طريق :

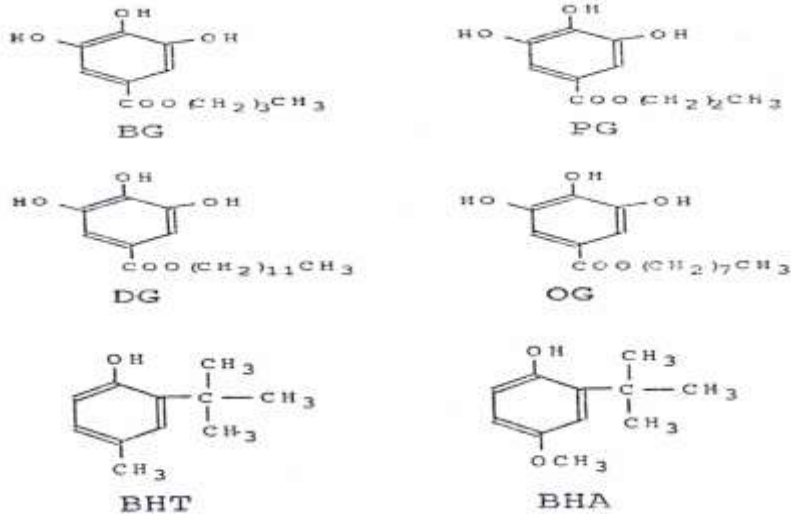
- 1- التقطير التجزيئي للزيوت النباتية .
 - 2- من الصابون الرديء (سوب ستوك) الناتج عن تكرير الزيوت النباتية .
 - 3- من القطارة الناتجة عن مرحلة إزالة الرائحة بالبخار للزيوت .
- والجدول التالي : يوضح نسبة التوكوفيرولات في بعض الزيوت والدهون :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

الزيت	ألفا %	جاما %	دلتا %	الإجمالي %
جوز الهند	0.0036			0.0083
شحم البقر				0.001
الزبدة				0.004-0.002
زبدة الكاكاو				0.013-0.003
الخروع				0.05
زيت كبد الحوت				0.026
الذرة- مكرر	0.009	0.081		0.090
بذرة قطن - خام	0.076	0.034		0.110
بذرة قطن- مكرر	0.071-0.06	0.027-0.024		0.095-0.087
كتان				0.110
الزيتون				0.030-0.003
نخيل	0.05-0.03	-		0.056
الفسنق السوداني - خام	0.03-0.018	0.022-0.018		0.052-0.036
الفسنق السوداني - مكرر	0.024	0.024		0.048
زيت جنين الرز - خام	0.075	0.026		0.101
زيت جنين الرز - مكرر	0.058	0.033		0.091
القرطم - خام				0.080
السمسم - مكرر				0.018
فول صويا- مكرر	0.021-0.020	0.078-0.074	-	0.099-0.094
فول صويا	0.020	0.098	0.050	0.168
عباد الشمس	-	-	-	0.07
جنين القمح	0.06	-	0.005	0.45-0.18

2 - مضادات الأكسدة الاصطناعية :

يوجد حالياً أعداد كبيرة من أنواع مضادات الأكسدة الاصطناعية التي تضاف بكميات محددة إلى الزيوت النباتية والمواد الدسمة وخاصة المواد ذات المحتوى الضعيف من مضادات الأكسدة الطبيعية وذات الرقم اليودي المرتفع وذكنا سابقاً هذه المواد وهي : بوتيل هيدروكسي التولوين (BHT), بوتيل هيدروكسي إينزول (BHA) و استيرات حمض الغلات وأهمها : غالات البروبيل (PG) غالات البوتيل (BG) ، غالات الأوكثيل (OG) و غالات الدوديسيل (DG) وصيغ هذه المركبات هي التالية :



ويجب أن تتمتع مضادات الأكسدة الاصطناعية بالصفات التحليلية التالية :

- 1 - النقاوة ذات نقاوة عالية حوالي 99 % .
- 2 - درجة الانصهار بين (148 - 151) م ° .
- 3 - الفقد أثناء التجفيف 1 % حد أعلى .
- 4 - نسبة المعادن الثقيلة 0.001 % حد أعلى .
- 5 - أحادي السلفات 0.1 % حد أعلى .
- 6 - الكلور الحر 0.002 % حد أعلى .
- 7 - نسبة الرطوبة 0.12 % حد أعلى .

4 - 2 - الملونات :

2 - 2 - 1 - المواد الصباغية Pigments :

يعود اللون الأصفر - الأصفر المخضر - الأصفر المحمر - الأحمر المسمر لمعظم الزيوت النباتية إلى وجود مواد صباغية مختلفة تعطي هذه الألوان للزيوت النباتية ومن أهم هذه المواد :

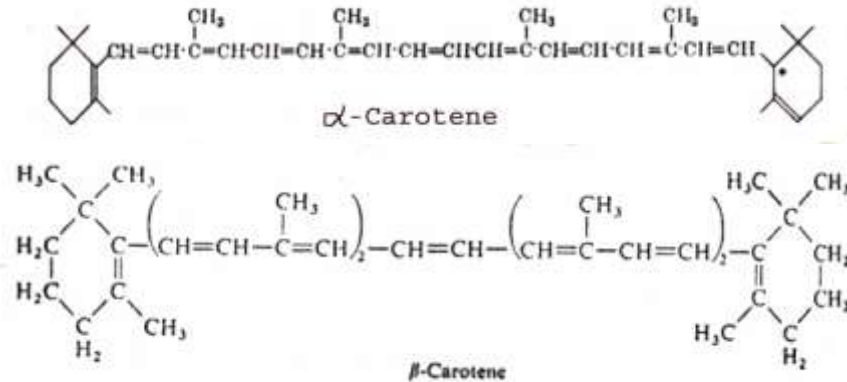
1- الكاروتينات (carotenes) :

تنتشر هذه المواد الملونة بشكل واسع في الطبيعة وتواجد في العديد من الزيوت النباتية معطية إياها اللون الواقع بين الأصفر وحتى الأحمر وتعتمد شدة اللون على نسبة المواد الملونة و بنيتها حيث تتواجد في زيوت النخيل وزيت بذور القرع وزيت جنين الذرة وتعتبر زيوت النخيل من الزيوت التي تحتوي بشكل خاص على نسبة مرتفعة من الملونات الكاروتينية والتي تصل أحياناً إلى حوالي 1 % في الزيت الخام وبذلك يمكن استخدام زيوت النخيل في تلوين الزيوت النباتية المهدرجة "السمن النباتي" أو تلوين المرغرين .
تتكون الكاروتينات من سلاسل غير مشبعة من الهيدروكربونات على شكل وحدات من الإيزوبرن المرتبطة بحلقتي على الجانب .

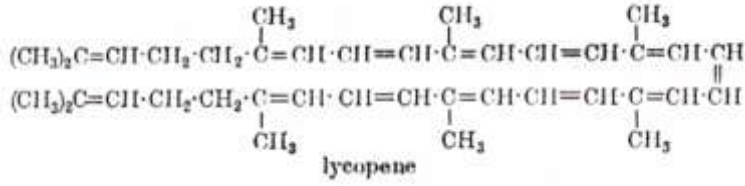
والكاروتينات عدة أنواع وهي :

(α -كاروتين ، β -كاروتين ، ليكوبين) والموضحة بالصيغ المنشورة

التالية :



تحليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة



تملك α و β كاروتين فعالية فيتامينية (مولدات الفيتامين A) لأن الجسم يحتوي على بعض الأنزيمات التي تحولها إلى فيتامين A ولهذا تعتبر الكاروتينات من المواد المرغوبة في الزيوت حيث يعطي جزيء β -كاروتين عند تفككه جزئيه من الفيتامين A لتناظره أما جزيء α -كاروتين يعطي عند تفككه جزيء واحد من الفيتامين A لعدم تناظر بنية الجزيء .
يعبر عن كمية الكاروتين بالوحدة الدولية الواحدة من β -كاروتين وه ي مقدار (0.68) ميكروغرام .

تعتبر الكاروتينات من المركبات غير الثابتة لاحتوائها على عدد كبير من الروابط المضاعفة ، وتفقد لونها وتصبح صفراء فاتحة اللون عند تسخينها أو أكسدتها . كما يمكن إضافة صبغة β -كاروتين الطبيعية أو الصناعية على شكل محلول مركز من الكاروتين لتلوين المواد الدسمة مثل تلوين المرغرين ويمكن أن نحصل على اللون المكافئ للون زبدة الحليب بإضافة (0.08 % 0.06) من β -كاروتين .

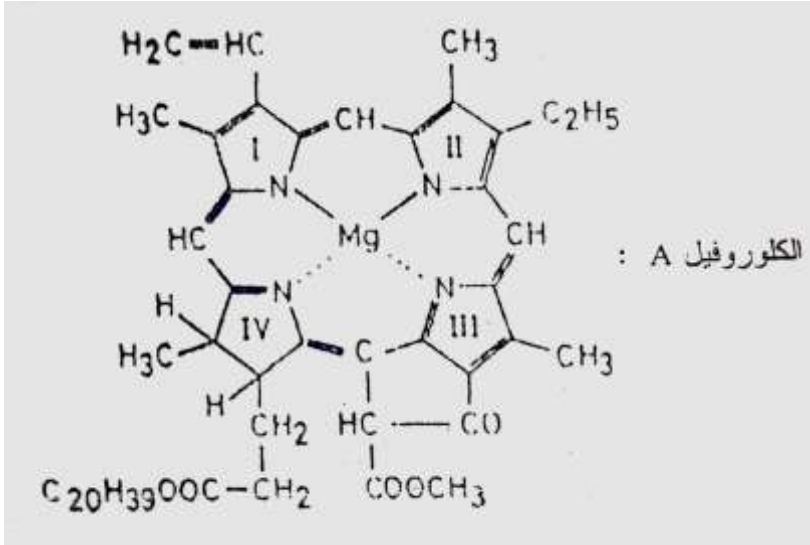
يتم امتصاص الكاروتينات ضمن طيف لطول موجة (400 – 510) نانوميتر وتقدر الكمية بواسطة جهاز التحليل الطيفي الضوئي وتستخدم موجة طولها (455) نانوميتر في تقدير لون الزيت المحتوي على الكاروتين والواقع بين اللون الأصفر واللون الأحمر .

2- الكلوروفيل (Chlorophyll) :

تعتبر مادة الكلوروفيل من الملونات الخضراء والموجودة في العديد من الزيوت النباتية مثل زيت الزيتون والذي يعتبر من أغنى الزيوت بهذه المادة

تحليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

يتسبب وجود الكلوروفيل أو مركباته باللون الأخضر غير المرغوب فيه في بعض الزيوت (إلا زيت الزيتون) مثل زيت فول الصويا .



يتشكل عادة مزيج من الكلوروفيل A ذو اللون الرمادي

الأخضر $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ والكلوروفيل B ذو اللون الأصفر المخضر $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ بنسبة (3 : 1) على الترتيب .

يحتوي الكلوروفيل أربع حلقات خماسية مرتبطة مع بعضها من خلال ذرة المغنيزيوم كما يعطي محلول الكلوروفيل بالمذيبات العضوية امتصاصاً أعظماً عند طول الموجة (600 – 700) نانوميتر وذلك باستخدام أجهزة التحليل الطيفية الضوئية حيث يتم تقدير اللون الأخضر للزيوت النباتية المحتوية على الكلوروفيل باستخدام طول موجة (665) نانوميتر .

تعتمد كمية الكلوروفيل في الزيوت النباتية على موعد قطف الثمار أو البذور الزيتية ونوعية ونظافة البذور والثمار .

يمكن إزالة الكلوروفيل من الزيوت أثناء مرحلة التكرير بالقلوي ومرحلة التبييض وأثناء الهدرجة ، (ماعدا زيت الزيتون الذي لا يكرر عادة ويستهلك مباشرة بعد ال عصف فهو يملك لوناً أخضراً مميزاً نتيجة احتوائه على الكلوروفيل) .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

أما إذا كانت كمية الكلوروفيل في الزيت عالية عندها يستخدم في إزالة الكلوروفيل بشكل جيد تربة فعالة مع كربون فعال .

تلعب مركبات الكلوروفيل دور المواد الداعمة لمضادات الأكسدة ويقل ثبات هذه الملونات عند تعرضها للحرارة العالية والتي تكون عالية عند مرحلة إزالة الرائحة من الزيت وعند تعرضها للضوء لأنها تتفكك وبالتالي تنخفض الدرجة اللونية للزيت .

ولكن قد تسبب مركبات الكلوروفيل مشاكل رئيسية عند استخدام زيت فول الصويا في إنتاج المواد الغذائية لأنه وعند الهدرجة الكبيرة لزيت فول الصويا يزداد لونه اخضراراً عن الزيت الخام بسبب هدرجة الصبغات الصفراء والحمراء الموجودة بالزيت والتي لكانت تخفي الصبغات الخضراء . ويذوب الكلوروفيل في الإيتر وإيتر البترول والكحول النقي لكنه صعب الذوبان في كحول 95 % .

- للكشف عن الكلوروفيل تجري الاختبار التالي :

تستخلص المادة الغذائية بالإيتر ثم يعامل المستخلص الإيتر بنصف حجمه من محلول 10 % هيدروكسي البوتاسيوم مذابة في الكحول الميثيلي مباشرة يحدث تغيير في اللون إلى اللون البني الذي يخفئ تدريجياً حيث يعود اللون الأخضر للظهور .

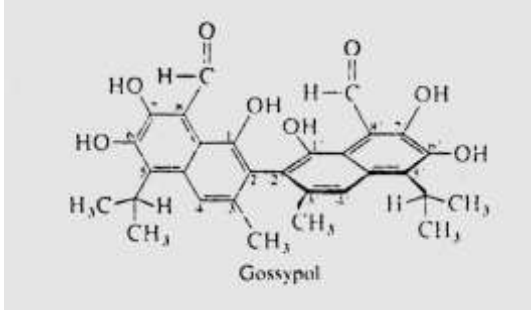
3 - الجوسيبول (Gossypol) :

يحتل الجوسيبول مكاناً خاصاً ومميزاً بالنسبة لمجموعة الملونات ويتواجد في زيت بذور القطن ويعتبر مادة مضادة للأكسدة لاحتوائها على مجموعات هيدروكسيلية ويتكون جزيء الجوسيبول من جذرين من النفثالين (Naphthalene) $(C_{30} H_{30} O_8)$.

يوجد الجوسيبول في بذور القطن ويدخل إلى الزيت أثناء مرحلة العصر أو الاستخلاص .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وتتفاوت كميته بالاعتماد على نوع ودرجة نضوج البذور بالإضافة إلى طريقة الاستخراج حيث تتراوح نسبته فيها بين (0.5 - 1.7 %) .



يعطي الجوسيبول زيت بذور القطن لوناً أحمر - أسمر غامق ، الأمر الذي يلزم عزله بشكل كامل أثناء مرحلة التعديل ومرحلة إزالة اللون باستخدام بوية فعالة وكربون نشيط .

يفضل تخزين زيت بذور القطن على شكل زيت مكرّر وعدم تخزينه على شكل زيت خام بسبب وجود الجوسيبول الذي يعطي الزيت الخام لوناً غامقاً نتيجة أكسدة المواد الملونة والمعقدة أثناء التخزين والتي هي من أهم عيوب زيوت الطعام .

يعتبر الجوسيبول مادة سامة لهذا تعامل كسبة بذور القطن معاملة مميزة بغية تفكيك وتنشيط المواد السامة .

ويتم ذلك أثناء مرحلة استخراج الزيت بتسخين بذور القطن إلى درجة حرارة 115°م كحد أدنى وبرطوبة قدرها 14.5 % تقريباً كحد أدنى ولمدة 90 دقيقة .

2 - 2 - 2 - المواد الملونة الطبيعية :

هي مواد ملونة توجد طبيعياً وتحضر إما من الحيوان أو من النبات .
وأهم الصبغات الطبيعية التي قد تتواجد الألكانثيت ، الأناتو ، الكراميل ، الكاروتين ، الكوشينال ، النيلة ، عباد الشمس ، الذي يحضر من بعض السرخسيات ، الصفران ، الكركم ، الحنة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ومعظم هذه الأصباغ وخاصة الأاناتو والكرم والألكانيت والفلافون يمكن استخلاصها تماماً بالإيتر من محلول حمضي .

كما يمكن إزالتها من طبقة الإيتر واستخلاصها بمحلول قلوي وهي سريعة التحلل غالباً في المحاليل القلوية .
أ - الأاناتو :

وتحتوي على صبغتين الأولى قليلة الأهمية تسمى أورللين ولونه أصفر , والصبغة الرئيسية هي البكسين وهي لا تذوب في الماء وتذوب بصعوبة في الكحول ولكن تذوب بسهولة في الإيتر حيث تعطي لون أصفر مائل للبي . والأحماض المعدنية تزيد لون البكسين الأصفر زهواً أما القلويات فتذيب الصبغة وتعطيه محلولاً بنياً مائلاً للحمرة .

- للكشف عن الأاناتو تجري الاختبار التالي :

د يخلط الزيت أو الدهن المنصهر مع محلول ممدد من هيدروكسي الصوديوم ثم يسكب الخليط على ورقة ترشيح مبللة ففي حالة وجود صبغة الأاناتو تمتص ورقة الترشيح اللون , بحيث إذا غسلت بتيار بسيط من الماء تبقى الورقة مصبوغة بلون أصفر باهت , ولزيادة التأكد تجفف ورقة الترشيح ثم يوضع عليها نقطة من محلول كلور القصدير فإذا تلونت بلون وردي كان وجود صبغة الأاناتو مؤكداً . وهناك اختبار آخر يعتمد على تكوين لون أزرق مع حمض الكبريت المركز .

ب - الكرم :

تذوب بصعوبة في الماء وتذوب بشكل أسهل بالتسخين وبالكحول الساخن أيضاً , كما تذوب في الإيتر حيث يتكون محلول ذا وميض فلوري أخضر قوي . وإذا أضيف القلوي إلى محلول الكرم يتكون لون بني مائل للحمرة غير ثابت في الهواء وإذا أضيف حمض كلور الماء للكرم يتكون لون برتقالي أو برتقالي محمر . ويعتبر اختبار حمض البوريك أهم الاختبارات , فكما أن حمض البوريك يستخدم للكشف عن الكرم كذلك يستعمل الكرم

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

للكشف عن حمض البوريك . وعندما يخالط الكركم في محلول كحولي مع حمض البوريك يتكون لون أحمر قاتم . وإذا غمست ورقة مبللة بالكركم ومجففة في خليط من حمض البوريك مع حمض كلور الماء يتكون لون بني محمر يتحول بالأمنيا إلى لون أخضر مزرق .

- للكشف عن الكركم :

يعامل محلول مائي أو كحولي ممدد للصبغة بحمض كلور الماء حتى يبدأ لون برتقالي بالظهور . يقسم المحلول إلى قسمين :

1 - القسم الأول : يعامل بقليل من مسحوق حمض البوريك أو بلوراته فيتكون لون أحمر .

2 - القسم الثاني : يغمس فيه قطعة من ورق الترشيح ثم تجفف عند الدرجة 100 م⁰ ثم تبلل بعد جفافها بمحلول ممدد من حمض البوريك المعامل بعدة نقاط من حمض كلور الماء عند التجفيف ثانية تتلون الورقة بلون أحمر كرزوي والكركم في محلول حمضي يلون القطن والصوف والحري بلون أصفر مائل للخضرة .

د - الكوشينيال :

تذوب في الماء والكحول ولا تذوب في الإيتر , والمحلول المائي للصبغة لونه قرمزي محمر يتحول بإضافة القلوي أو خلات الرصاص إلى أزرق محمر .

- للكشف عن الكوشينيال :

نحمض الخليط بثلاث حجه حمض كلور الماء المركز ثم يمزج جيداً مع الكحول الأميلي فتتفصل الصبغة في طبقة الكحول الأميلي , ثم تغسل طبقة الكحول الأميلي (2 - 4) مرات بأحجام متساوية من الماء لإزالة آثار الحمض , ثم يمدد الكحول بحجم أو حجمين من الغازولين ثم تضاف أحجام صغيرة من الماء حتى تتفصل الصبغة عن الكحول في الماء ثم تؤخذ أحجام الماء التي استخدمت مع بعضها ويقسم الحجم الناتج إلى قسمين :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

1 - القسم الأول : يضاف إليه نقطة نقطة من محلول 5 % من خلات اليورانيوم مع الخلط الجيد عند كل إضافة .

في حالة وجود صبغة الكوشينيل يتولد لون أخضر زمردني , لا يتشكل هذا اللون مع أملاح اليورانيوم في حالة وجود كمية كبيرة من الحمض لذلك يفضل إضافة كميات كبيرة من خلات الصوديوم قبل إجراء هذا الاختبار أو تضاف كمية زائدة من خلات اليورانيوم .

2 - القسم الثاني : يضاف إليه نقطة أو نقطتين من هيدروكسي النشادر المركز حيث يتولد لون بنفسجي في حالة وجود صبغة الكوشينيل .

2 - 2 - 3 - الصبغات (الصناعية) الذائبة في الدهون :

تتبع المواد الملونة الذائبة في الدهون لمجموعة الأزو , وهي لا تذوب في الماء حيث أنها لا تحتوي أي مجاميع تكون أملاحاً .

وهي تذوب في مذيبات الدهون العضوية مثل (الكلوروفورم - الإيتر - إيتر البترول والبنزين) وهي أسهل ذوباناً في الهيدروجينات المركبة الأروماتية عنها في الأليفاتية وهي قابلة للذوبان في الكحول .

- للكشف عن هذه الصبغات تجري الخطوات التالية :

1 - تطحن العينة أو تخلط أو تمزج جيداً حسب نوعها سائلة أو صلبة .
2 - ينقل حوالي (50 - 75) غ منها إلى كأس ويضاف إليه 10-15 مل من الكحول لتبليها وكسر المستحلبات .

3 - ثم يضاف (100 - 150) مل من إيتر الإيثيل ويترك الخليط طوال الليل ثم يرشح على ورقة ترشيح ويجمع المترشح في وعاء تبخير ثم يبخر الإيتر والكحول .

والراسب المتبقي عبارة عن الدهن أو الزيت + المادة الملونة .

4 - يذاب الراسب في إيتر البترول أو الغازولين .

5 - يؤخذ قليل من المحلول الناتج في أنبوبة اختبار ثم يمزج مع عدة ملي لترات من حمض الكبريت المركز ويترك مدة لينفصل .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وجود لون وردي أو برتقالي في طبقة الحامض يدل على وجود صبغات الفحم Coal tar dyes , وهذا اللون يمكن أن يكون نتيجة لوجود صبغات صفراء من نوع Yellow (OB or AB) أو صبغة فحم أخرى ذائبة في الدهون . إذا أريد التأكد أكثر وفصل صبغتي Yellow OB و Yellow AB نجري ما يلي :

4 - يستخلص محلول إيتير البترول الذي حصلنا عليه في الفقرة رقم 4 ثلاث مرات بنصف حجمه من حمض الكبريت المركز .

6 - يرج كل جزء من المستخلص الحمضي الناتج في الفقرة رقم 6 مرتين في كل مرة نستعمل حجم مساوي له من الغازولين ذو درجة الغليان المنخفضة أو إيتير البترول مع استعمال نفس الحجمين من إيتير البترول أو الغازولين مع ثلاث مستخلصات من حمض الكبريت .

8 - يستخلص أحجام إيتير البترول أو الغازولين المستحصل عليهما في الفقرة السابقة كل على حدة بمقدار واحد من حمض الكبريت حجمه 20 سم³ ثم يستخلص الحجم الثاني من إيتير البترول أو الغازولين بمقدار آخر من حمض الكبريت حجمه 20 سم³ .

9 - تضم مستخلصات حمض الكبريت وتمدد بالماء ثم تستخلص بالغازولين أو إيتير البترول , يبخر المذيب العضوي والراسب المتبقي يحتوي على المادة الملونة Yellow AB في حالة نقية .

10 - تضم مستخلصات الإيتير السابقة المستخلصة بحمض الكبريت قبل الفقرة (9) لبعضها وتغسل بأحجام صغيرة م ن الماء للتخلص من الحمض فيها ثم يبخر المذيب فيبقى راسب يحتوي على صبغة Yellow OB في حالة نقية تقريباً .

يمكن لزيادة التأكد إجراء الاختبارات التالية :

11 - يرج 5 مل من محلول الصبغة في الغازولين المتعادل أو إيتير البترول المتعادل في أنبوبة اختبار مع 5 مل من خليط مكون من (1 جزء

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

40 % فورم الدهيد + 4 أجزاء بلا ماء حمض الخل (يستخلص كلا الصبغتين فيعطي Yellow AB بعد عدة ثوان لون أحمر , أما Yellow OB فيعطي لوناً برتقالياً .

وحيث أن هاتين الصبغتين لا تختلفان كثيراً في التركيب (الفرق هو مجموعة ميتيل واحدة) فتفاعلاتهما تقريباً متشابهة .
12 - الاختبار الثاني الممكن إجراؤه هو :

يؤخذ 1 مل من محلول كحولي من الصبغة (0.005 - 0.01) %
ويضاف إليه 1 مل فورم الدهيد 40 % ثم 0.1 مل حمض كبريت مركز ثم 8 مل ماء .

يعطي Yellow AB لون أحمر لا يتغير بإضافة كمية زائدة من هيدروكسيد النشادر المركز بينما يزداد اللون شدة بإضافة كمية زائدة من حمض الخل الثلجي .

أما Yellow OB فيعطي لون أصفر في هذا الاختبار .

13 - اختبار النحاس مع البيريدين :

نضيق إلى 1 مل من محلول كحولي للصبغة (0.005 - 0.01) %
يضاف 0.1 مل من محلول يتكون من 0.5 غ من كبريتات النحاس في 1 مل بيريدين ويكمل الخليط إلى 10 مل بالماء . يعطي Yellow AB لون وردي يتحول إلى قرمزي عند إضافة محلول قوي من النشادر . أما Yellow OB فيصبح عديم اللون أو أزرق باهت .

وللتعرف على الأصباغ الأخرى الذائبة في الدهون نجري ما يلي :

يحضر محلول كحولي للصبغة بإحدى الطرق التالية بعد استخلاص الدهن مع الصبغة من العينة باستعمال الإيثير أو الغازولين ويجري العمل مباشرة .
أ - يرج الزيت أو الدهن المنصهر مع حجم مساوي له من الكحول 90 % , ثم يغسل المستخلص الكحولي بعدة أجزاء من الغازولين لفصل المواد الملونة من الدهن ويستخدم المحلول الكحولي .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- ب - يصبن (20 - 200) غ من الزيت أو الدهن مع محلول N 0.5 بوتاس كاوية كحولية ثم يستخلص الصابون بالغازولين وتزال الصبغات من المذيب باستعمال أحجام قدرها 10 مل من خليط (1 جزء حمض كلور الماء + 5 جزء حمض الخل الثلجي) فمعظم الصبغات الشائعة تذوب في هذا المحلول . ولو أن الهضم مع القلوي القوي قد يؤدي إلى بعض التحلل للصبغات ويجعل عملية الاستخلاص متعبة
- ج - يمدد (20 - 200) غ من الزيت أو الدهن المنصهر بحجم إلى حجمين من الغازولين ويرج الخليط على التوالي بالمحاليل التالي :
- 1 - (2 - 4) بوتاس أو صود كاوي .
- 2 - حمض كلور الماء (1 : 3) .
- 3 - خليط من حمض الفوسفور وحمض الكبريت بالأحجام (85 % حمض الفوسفور و 10 - 20 % حمض الكبريت) .
- والجدول التالي يبين الصبغات التي تستخلص في المحاليل الثلاثة السابق ذكرها :

لون المحلول	الصبغة المستخلصة	المحلول
	Annato ,Sudan G	(2 - 4) بوتاس أو صود كاوي
يتلون المحلول باللون الأحمر البرتقالي	Aniline Yellow Amino azotoluene	حمض كلور الماء (1 : 3)
يتلون المحلول باللون الأحمر	Butter Yellow, Sudan I, Sudan II, Sudan III, Sudan Iv	
	Benzeneazo-B-naphthylamine Homologues ومشتقاته	85 % حمض الفوسفور و 10 - 20 % حمض الكبريت

2 - 2 - 4 - الألوان (الطبيعية) الذائبة في الدهون :

- 1 - تعامل المادة جيداً بإيتر البترول لاستبعاد الدهن ثم تعامل بالماء المقطر الساخن فإذا تسرب اللون هنا إلى المحلول فيمكن تحميض المحلول بواسطة 5 مل من محلول سلفيت البوتاسيوم .
- 2 - أما إذا كان اللون في المادة البروتينية , فيجب استخلاص المادة المهروسة بمحلول دافئ من الأمونيوم 5 % المذاب في 70 % كحول ثم يتم الترشيح .

- طريقة العمل :

الألوان الشائعة في هذه الحالة تكون الكار وتين والأثاتو وهي توجد في المرغرين والزبدة , وفي هذه الحالة تؤخذ عينة مقدارها (20 - 30) غ من الزبدة أو المرغرين ثم تصبن بالبوتاس الكاوي و الغليسرين . يذاب الصابون في الماء ويرشح المحلول , ويرج بالإيتر أو إيتر البترول عدة مرات إلى أن يصبح الراشح متعادلاً . ينقل محلول إيتر البترول إلى حمام مائي إلى أن يجف , ويذاب المتبقي في الكلوروفورم حيث تثبت شريحة من الورق على حامل بالاستعانة بقطعة من السلك ويوضع تحتها جفنة يكون فيها المادة الملونة , وبحيث يكون طرف الورقة مغموس بالمحلول ويترك لمدة قصيرة , خلال ذلك يمتص المحلول الملون على الورق وينفصل إلى الألوان التي يتكون منها الخليط , كما يمكن عمل حز على هذا الورق بالاستعانة بماصة ذات طرف رفيع ومملوءة بحمض الكبريت 25 % .

في حالة وجود صبغة di methyl amino azo benzal تتلون بلون أحمر وفي حالة وجود الكاروتين تتكون منطقة صفراء فوق المنطقة الحمراء يكون ارتفاعها (0.5 - 1) سم وإذا أضيف إليها ثالث كلور الأنتمان تعطي هذه الطبقة الصفراء لون أزرق . أما في حالة di methyl amino azo benzal فقط يعطي في وجود ثالث كلور الأنتمان لون أحمر بنفسجي .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- طريقة عامة في تقدير الصبغات الصناعية (البيتا كاروتين) :

يقدر البيتا كاروتين إضافة لما ذكر سابقاً بجهاز المطياف

(السبيكترو فوتوميتر) عن طريق قياس الامتصاص الجزيئي للضوء (A) أو قياس نفوذية الضوء T % . وبشكل عام في حالة عدم توفر الكاروتين النقي اللازم لعمل المنحني القياسي , يمكن الاستعانة بالجدول التالي لتقدير نسبة الكاروتين والذي يبين العلاقة بين الامتصاصية ووزن البيتا كاروتين :

الامتصاص (A)	بيتا كاروتين / لتر أسيتون
0.300	50 ملغ
0.164	25 ملغ
0.063	10 ملغ
0.040	5 ملغ
0.02	1 ملغ
0.013	1 ملغ
0.010	0.5 ملغ

حيث نقوم بعمل المنحني القياسي من هذه المعلومات على ورقة عادية في

حالة قراءة الامتصاص (A) . وعلى ورقة نصف لوغاريتمية في حالة

قراءة مرور الضوء النفاذية (T %) .

- طريقة العمل :

1 - نزن بشكل دقيق 2.5 غ من العينة السائلة أو 1 غ من العينة الجافة أو 5 غ من مزيج المادة المراد حساب البيتا كاروتين فيها ونضعها في دورق زجاجي سعة 1500 مل .

2 - نضيف (1 - 2) مل من الأسيتون نمزج بشكل جيد نضيف مرة أخرى 50 مل من الأسيتون ثم نرشح ونغسل ورقة الترشيح عدة مرات بكميات قليلة من الأسيتون .

3 - نأخذ الرشاحة في دورق حجمي سعة 100 مل ونكمل الحجم حتى العلامة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

4 - نأخذ قراءة الامتصاص **A** أو النفوذية **T %** في جهاز المطياف عند طول الموجة 436 نانو متر مع ضرورة تصفير الجهاز بواسطة الشاهد الأسيبتون النقي 100 % .

5 - نأخذ كمية الكاروتين من المنحني القياسي ثم نستعمل القانون التالي .
ملغ كاروتين من المنحني البياني × حجم السائل الكلي × القراءة
كمية الكاروتين = $100 \times \frac{\text{وزن العينة} \times \text{حجم النموذج للقراءة} \times 1000}{\text{وزن العينة} \times \text{حجم النموذج للقراءة} \times 1000}$

ملاحظات :

- 1 - يجب أن يكون الأسيبتون المستخدم جاف وذلك بإضافة كبريتات الصوديوم ثم يقطر في ورق تقطير يحتوي حبيبات الزنك .
- 2 - يمكن استعمال مزيج من الأسيبتون والهكسان (1 : 9) أو الكحول والهكسان (4 : 6) .
- 3 - يتم امتصاص الكاروتينات ضمن طيف عند طول موجة (400 - 510) نانو متر , وتستخدم طول الموجة 455 نانو متر في تقدير لون الزيت الحاوي على الكاروتين .

الفصل الخامس

منتجات الزيوت الثانوية

5 - 1 - زغب القطن (اللنت) الناتج عن حلاقة بذور القطن :

زغب القطن أو ما يسمى باللنت الناتج عن حلاقة بذور القطن يمكن أن نتحكم بنوعه ودرجة جودته من خلال نوع الحلاقة التي تتم لبذور القطن أي من خلال تعبير الآلات (الحلاقات) التي تقوم بنزع الزغب عن البذرة .

وعادة يكون ما يسمى درج الحلاقة وتقسّم إلى :

1 - حلاقة أولى : والتي من خلالها يتم نزع جزء غير تام من الزغب , وهنا يتمتع الزغب بدرجة جودة عالية .

2 - حلاقة ثانية : والتي من خلالها يتم نزع معظم الزغب العالق في

البذور وهنا يتمتع الزغب بدرجة أدنى من الجودة .

ثم يسحب هذا الزغب ويتم كبسه بمكابس خاصة على شكل بالات كبيرة

الحجم يتراوح وزنها تقريباً حوالي (200 - 250) كغ .

وبشكل عام يمكن إجراء مجموعة من الاختبارات التي تميز اللنت الجيد

وسنذكر أهم هذه الاختبارات والطرق المتبعة بإجراء هـ :

5 - 1 - أ - تقدير نسبة السيللوز (الألياف الخام) :

- الكواشف :

1 - حمض كبريت تركيز N 0.25 .

2 - محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيز N 0.5 .

3 - الأسبيستوس الذي يهضم على حمام مائي لمدة ساعتين بواسطة 5 %

من محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم يغسل جيداً منها بالماء ثم يهضم بنفس

الطريقة بحمض كلور الماء (1 : 3) لمدة 8 ساعات , ثم يغسل بالماء

ويجفف ويحرق عند الدرجة 550 م ° .

- الأجهزة :

- 1 - مكثفات .
- 2 - دوارق هضم مخروطية .
- 3 - ورق ترشيح من نوع واتمان 54 أو بواتق جوش .
- 4 - أقماع بوخنر .
- 5 - مضخة تفريغ .

- طريقة العمل :

- 1 - يوزن 2 غ من المادة (إذا كانت المادة تحتوي على آثار من الزيت يفضل استخدامها بعد استخلاص الزيت منها) .
- 2 - يضاف 0.5 غ من الأسبستوس مع العينة .
- 3 - يوضع الاسبستوس والعينة في دورق الهضم .
- 4 - يضاف 200 مل من محلول حمض الكبريت ويغلى دورق الهضم مع استعمال مكثف عكوس (يجب أن تغلى المحتويات بسرعة بمدة لا تتجاوز الدقيقة الواحدة) ثم يستمر الغليان لمدة 30 دقيقة وفي أثناء الهضم يرج الدورق من وقت لآخر لضمان اختلاط جميع العينة بالمحلول . مع ملاحظة عدم ترك أجزاء من العينة على جوانب الدورق بعيدة عن الاتصال بالمحلول (ويكون ارتفاع المحلول بالدورق 2.5 - 3.5 سم) .
- 5 - يبعد الدورق عن اللهب وترشح محتوياته سريعاً على ورق الترشيح في قمع بوخنر باستعمال مضخة تفريغ ويغسل المتبقي فوق ورقة الترشيح بالماء الساخن للتخلص من آثار الحمض .
- 6 - ينقل المتبقي على ورقة الترشيح بواسطة دورق به 200 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم المغلي على دورق الهضم الأصلي ويوصل بالمكثف ويغلي مع القلوي لمدة 30 دقيقة مع ملاحظة أن يصل المحلول لدرجة الغليان بفترة قصيرة لا تتجاوز 3 دقائق .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

7 - يرشح المحلول خلال بوتقة جوش مثقبة عليها طبقة من

الاسبستوس المهضوم والصوف الزجاجي ثم يغسل جيداً بالماء المقطر

الساخن حتى نتأكد من خلو الرشيق من القلوي .

تتقل بوتقة جوش إلى فرن تجفيف على درجة حرارة 110 م ° لمدة 3

ساعات وتوزن وليكن وزنها (س) .

تتقل البوتقة بما فيها إلى فرن الاحتراق عند الدرجة 550 م ° لمدة 30

دقيقة ثم تبرد وتوزن وليكن وزنها (ص) .

- الحسابات :

مقدار الألياف الخام في العينة = س - ص = ع .

ع

النسبة المئوية للألياف الخام = $\frac{\text{وزن العينة}}{100} \times 100$.

وزن العينة

5 - 1 - ب - تقدير نسبة الرطوبة :

يمكن تقديرها بطريقة فقد الوزن حيث يوزن (2 - 5) غ في طبق من

الألمنيوم أو زجاجي ذو غطاء سبق تجفيفه ووزنه .

يحرك الطبق بعد الوزن لتوزيع العينة بشكل متساوي في قاعه .

يوضع الطبق في فرن هوائي في الدرجة (135 ± 2) م ° بعد نزع

الغطاء من عليها ووضعها في الفرن أيضاً (وذلك زيادة في الدقة) ، بعد

ساعتين يغطى الطبق وينقل إلى مجفف للتبريد إلى درجة حرارة الغرفة .

توزن بعد ذلك ويحسب النسبة المئوية للرطوبة .

5 - 1 - ج - تقدير نسبة البكتين :

وتتبع الطريقة المذكورة سابقاً في الفصل الأول الفقرة (ب - 7) .

5 - 1 - د - تقدير نسبة الرماد :

1 - يوزن 2 غ من المادة في بوتقة سبق وزنها .

2 - تحرق البوتقة على اللهب الهادي .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- 3 - توضع في فرن احتراق عند الدرجة 600 م ° .
- 4 - تترك في الفرن عند هذه الدرجة مدة ساعتين .
- 5 - تنتقل البوتقة إلى مجفف وتترك حتى تبرد ثم توزن .
- 6 - تحسب نسبة الرماد ومنه تحسب النسبة المئوية .

5 - 1 - هـ - تقدير المواد الغريبة :

وهي عملية فيزيائية حيث تنقى العينة من هذه المواد الغريبة , ثم توزن هذه الشوائب , ومنها تحسب النسبة المئوية لها .

5 - 1 - و - تقدير نسبة القشور :

كما في تحديد نسبة المواد الغريبة تنقى القشور من العينة , ثم توزن هذه القشور , ومنها تحسب النسبة المئوية لها .

5 - 1 - ز - تقدير نسبة البروتين :

تستخدم طريقة كداول المذكورة في الفقرة (ب - 2) في الفصل الأول

5 - 2 - الكسبة الناتجة عن عصر واستخلاص البذور الزيتية :

الكسبة وهي المخلفات الناتجة عن عصر واستخلاص الزيوت من البذور الزيتية والتي تستخدم إما مباشرة كعلف لبعض أنواع الحيوانات أو تضاف بكميات محسوبة لخطات علفية معينة . ويجب أن نتأكد من بعض

المواصفات الخاصة بها وهي :

- أ - تقدير نسبة الرطوبة .
- ب - تقدير نسبة الزيت .
- ج - تقدير نسبة السيللوز والألياف .
- د - تقدير نسبة البروتين .
- هـ - تقدير نسبة الشوائب غير المرغوبة .
- و - تقدير نسبة الجوسيبول الحر والكلي .
- ز - تقدير نسبة القشور .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

وتطبق نفس الطرق المذكورة في تقديرات زغب القطن على الكسب .
ط - تقدير نسبة الرماد الكلي : ويقصد بالرماد الكلي البقية الناتجة من العينة بعد الترميد في درجة حرارة (15 ± 550) م ° في الشروط المحددة ضمن فرن كهربائي حتى ثبات الكتلة عملياً .
- الأدوات :

- 1 - ميزان تحليلي .
- 2 - مطحنة آلية (تسمح بطحن المادة بدون تسخينها وبدون إحداث أي تغيير ملموس على محتوياتها من الرطوبة والمواد الطيارة ومن الزيت) وتحولها إلى دقائق تمر من خلال منخل قطر فتحاته 1 ملم .
- 3 - منخل قطر فتحاته 1 ملم .
- 4 - طبق ترميد مسطح القاع (قطره 60 ملم وارتفاعه حوالي 25 ملم) من البلاتين أو السيليكا أو البورسلان .
- 5 - فرن ترميد كهربائي مزود بنظام تهوية يمكن ضبط حرارته عند الدرجة (15 ± 550) م ° .

6 - مجفف زجاجي يحتوي مادة تجفيف فعالة .

- طريقة العمل :

- 1 - عمليات الوزن يجب أن تكون بدقة 0.001 غ .
- 2 - تؤخذ العينة وتطحن إذا كان ذلك ضرورياً في المطحنة الآلية المنظفة جيداً سرياً ، ثم يجمع المطحون ويمزج جيداً ، وتتخل بالمنخل ، ثم تجرى عليها العمليات اللاحقة مباشرة دون تأخير .
- 3 - يوزن طبق الترميد المسخن مسبقاً لمدة 15 دقيقة في فرن الترميد عند الدرجة (15 ± 550) م ° ثم يبرد إلى درجة حرارة المخبر .
- 4 - يوزن في الطبق حوالي 5 غ من العينة المختبرة وتنتشر المادة على كامل قاعدة الطبق بشكل متجانس ثم يعاد وزنه وتجرى هذه العمليات بسرعة لتفادي أي تغيير في نسبة الرطوبة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- 5 - يوضع الطبق المحتوي على العينة على سخان كهربائي أو على لهب غاز ويسخن تدريجياً حتى تتفحم العينة , ثم يوضع في فرن الترميد الذي ضبطت حرارته عند الدرجة (15 ± 550) م ° .
- 6 - يستمر بالتسخين حتى الحصول على رماد أبيض أو رمادي فاتح أو محمر خال من دقائق الكربون لمدة (2 - 3) ساعة على الأقل .
- 7 - يبرد الطبق في المجفف إلى درجة حرارة الغرفة ويوزن , يعاد مرة أخرى إلى الفرن ويسخن لمدة ساعة عند نفس الدرجة ثم يبرد ويعاد وزنه ونستمر بالعملية إلى أن نصل إلى فرق بين وزنين متتاليين 0.002 غ .
- 8 - إذا كان الرماد مسوداً بعد الترميد الأول يمكن ترطيبه بعدة نقاط من محلول نترات الأمونيوم ذو التركيز 200 غ / لتر (يجب عدم الإكثار من النترات حتى لا تنتشر وتلتصق دقائق الرماد ببعضها) .
- 9 - بعد التجفيف في الفرن يتابع التكليل ويكرر العمل حتى يتم الترميد .
- 10 - يجري تقديران على العينة نفسها . ويمكن أن تستخدم العينة بعد الترميد في تقديرات أخرى .

- الحسابات :

أ - الرماد الكلي كنسبة مئوية مقدرة بكتلة العينة :

ك₂ - ك

تساوي = $100 \times \frac{\text{ك}_2}{\text{ك}_1}$

ك₁ - ك

حيث : ك = كتلة الطبق مقدرة بالغرام .

ك₁ = كتلة الطبق مع جزء العينة المختبرة مقدرة بالغرام .

ك₂ = كتلة الطبق والرماد مقدرة بالغرام .

يؤخذ المتوسط الحسابي لتقديرين على أن لا يزيد الفرق في النتائج على

0.2 غ لكل 100 غ من العينة . وتسجل النتيجة مقربة إلى رقم عشري .

ب - الرماد الكلي للعينة منسوباً إلى المادة الجافة :

نأخذ النتيجة السابقة × _____

100 - ن

حيث : ن = النسبة المئوية للرطوبة والمواد المتطايرة معبراً عنها بالكتلة

ملاحظة : يجب أن لا يزيد الفرق بين تقديرين أجريا في وقت واحد ومن

قبل نفس المحلل على 0.2 غ من الرماد الكلي في 100 غ من العينة .

ي - تقدير نسبة الرماد غير المنحل في حمض كلور الهاء :

يقصد بالرماد غير المنحل في حمض كلور الماء هو الجزء المتبقي من الرماد الكلي الذي لم ينحل بعد المعالجة بحمض كلور الماء في شروط العمل المحددة . وتعتمد على معالجة الرماد الكلي بحمض كلور الماء لفصل الجزء المنحل ثم ترميد ووزن المتبقي غير المنحل .

- الكواشف :

1 - حمض كلور الماء N 3 .

2 - محلول نترات الفضة تركيزه 10 غ / لتر .

- الأدوات :

1 - طبق ترميد مسطح القاع (قطره 60 ملم وارتفاعه حوالي 25 ملم) من البلاتين أو السيليكا أو البورسلان .

2 - ورق ترشيح عديم الرماد متوسط المسامية .

3 - فرن ترميد كهربائي مزود بنظام تهوية يمكن ضبط حرارته عند الدرجة (550 ± 15) م ° .

4 - مجفف زجاجي يحتوي مادة تجفيف فعالة .

- طريقة العمل :

1 - عمليات الوزن يجب أن تكون بدقة 0.001 غ .

2 - يرطب الرماد الكلي الناتج بـ 10 مل من محلول حمض كلور الماء

N 3 , ثم يغطى طبق الترميد المحتوي على الرماد بزجاجة ساعة ويسخن

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

بلطف , ثم يغسل الطبق وغطاءه عدة مرات بحوالي 50 مل من حمض كلور الماء N 3 , لنقل المحتويات كميّاً إلى بيشر سعة 250 مل , ثم يسخن البيشر حتى الغليان ويستمر بالغلي اللطيف مدة 10 دقائق , يرشح بعدها الناتج خلال ورقة ترشيح . ثم يغسل بالماء المغلي حتى نتخلص من شوارد الكلور (يتم التأكد من ذلك باستخدام محلول نترات الفضة) .

3 - توضع ورقة الترشيح بما فيها من الراسب المتبقي في طبق الترميد المسخن مسبقاً لمدة 15 دقيقة في فرن ترميد عند الدرجة (550 ± 15) م° والموزون بعد تبريده في المجفف الزجاجي إلى درجة حرارة الغرفة .

4 - يوضع الطبق المحتوي على العينة على سخان كهربائي أو على لهب غاز ويسخن تدريجياً حتى تتفحم ورقة الترشيح . ثم يوضع في فرن الترميد الذي ضبطت حرارته عند الدرجة (550 ± 15) م° .

5 - يستمر بالتسخين حتى اختفاء دقائق الكربون كلياً لمدة ساعة .

6 - يبرد الطبق في المجفف إلى درجة حرارة الغرفة ويوزن , يعاد مرة أخرى إلى الفرن ويسخن لمدة نصف ساعة عند نفس الدرجة ثم يبرد ويعاد وزنه ونستمر بالعملية إلى أن نصل إلى فرق بين وزنين متتاليين 0.001 غ إذا لم يتحقق ذلك يكرر الترميد عدة مرات مدة كل مرة 30 دقيقة حتى نصل إلى الفرق بين وزنين متتاليين 0.001 غ أو أقل .

7 - يجري تقديران على العينة نفسها .

- الحسابات :

أ - الرماد غير المنحل في الحمض كنسبة مئوية مقدره بكتلة العينة :

$$\frac{100}{ك} \times (ك_2 - ك_1)$$

حيث :

ك = كتلة جزء العينة المأخوذ لتعيين الرماد الكلي مقدره بالغرام .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

ك₁ = كتلة طبق الترميد فارغاً مقدره بالغرام .
ك₂ = كتلة طبق الترميد المحتوي على الرماد المتبقي بعد الترميد /غرام
يؤخذ المتوسط الحسابي لتقديرين على أن لا يزيد الفرق في النتائج على
0.2 غ لكل 100 غ من العينة .

ب - الرماد غير المنحل منسوباً إلى المادة الجافة :

100

نأخذ النتيجة السابقة × _____

100 - ن

حيث : ن = النسبة المئوية للرطوبة والمواد المتطايرة معبراً عنها بالكتلة

ملاحظة :

يجب أن لا يزيد الفرق بين نتيجتي تقديرين أجرياً في وقت واحد ومن قبل
نفس المحلل على 0.2 غ من الرماد الكلي في 100 غ من العينة .

5 - 3 - السوب ستوك الناتج عن تعديل الزيوت :

من المفيد أن نتعرف على مواصفات السوب ستوك الناتج عن تعديل
الزيوت لمعرفة إمكانية دخوله في صناعات أخرى من جهة وللوقوف على
ضبط جودة الزيت المنتج .

ومن أهم هذه المواصفات :

1 - تقدير نسبة الرطوبة : وتحدد بطريقة فقد الوزن المذكورة سابقاً في

الفصل الأول .

2 - تقدير نسبة الأحماض الدهنية الحرة : وتحدد بطريقة تقدير الأحماض

الدهنية الحرة المذكورة سابقاً في الفصل الأول .

3 - تقدير قيمة الـ PH : وتحدد بقياسها بجهاز قياس الـ PH , لتوقع

كمية القلوي فيه .

4 - تقدير نسبة الدسم : نسبة الدسم هي نسبة الدسم الكلي (الزيت الفاقد

الضائع ممزوجاً في السوب ستوك مضافاً إليه الدسم الموجود في الصابون) .

- الأدوات :

1 - قمع فصل .

2 - ميزان حساس .

3 - إيتير .

4 - حمض الكبريت الممدد بالماء .

5 - بيشر سعة 100 مل .

6 - سخان كهربائي .

- طريقة العمل :

1 - نأخذ حوالي 10 غ من المادة ونضعها في قمع الفصل ثم نضيف إليها 150 مل من حمض الكبريت الممدد ويفضل تمديده 12 مرة في قمع الفصل ونقوم برجه بشدة مدة دقيقة حتى نضمن فصل الطور المائي عن طور الدسم تماماً .

2 - نضيف 15 مل من الإيتير إلى قمع الفصل ونخضه بشكل جيد بعد إغلاق القمع عدة مرات مع الحذر الشديد لأنه من الممكن أن يزداد الضغط داخل القمع .

3 - بعد إتمام انحلال كامل الطور الدسم بالإيتير نترك القمع فترة 2 ساعة تقريباً حتى يحصل الفصل الجيد لطوين طور مائي وطور الإيتير مع الدسم .

4 - نقوم بفصل الماء من أسفل القمع .

5- بعد فصل كامل الماء نزن بيشر فارغ نظيف وجاف ، ثم نسكب الإيتير مع الدسم فيه .

6 - نغسل قمع الفصل حوالي ثلاث مرات بالإيتير كل مرة حوالي 15 مل حتى نضمن أن كل الدسم صار بالبيشر .

7 - نضع البيشر على السخان (أو في مجفف مجهز بمروحة) حتى يتبخر كامل الإيتير .

8 - بعد أن يبرد البيشر نقوم بوزنه .

- الحسابات :

و - وَ

$$النسبة المئوية للدهن = \frac{100 \times \text{ع}}{\text{ع}}$$

ع

حيث :

و : وزن البيشر مع العينة بعد التجفيف .

وَ : وزن البشر فارغاً .

ع : وزن العينة .

5 - 4 - الصابون المصنع وطرق تحليله :

ينتج الصابون المصنع من عملية تعديل الزيوت بالصود الكاوي (السوب ستوك) , ومن ثم تجرى عليها عملية إتمام التصبن .

وتحتوي عجينة الصابون هذه على صابون وزيت خام ومواد غير زيتية وماء , وبما أن هذه العجينة تستخدم عادة بعد مدة من التخزين فإنه يحصل فيها تفاعلات تخمرات وأكسدة كما تحتوي هذه العجينة على مواد فوسفاتية وهيدروكربونية ومواد صمغية تتطلب عمليات غسيل كثيرة ثم إتمام تصبيها ثم غسلها عدة مرات سواء بمحلول من الملح أو بمحلول من الصود الكاوي والقيام بعملية إمامة للحصول على الحمض واستعماله هكذا أو تقطيره .

- طرق الفحص :

5 - 4 - أ - فحص المواد الدهنية :

تحضر الحموض الدهنية كما يلي :

- يحل 50 غ من عينة الصابون في 500 مل من الماء الساخن في بيشر سعة 1000 مل .

- يضاف 100 مل من حمض الكبريت 30 % ويسخن بلطف حتى تتجمع المادة الدهنية بشكل رائق في الأعلى .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- تسحب المياه الحمضية (الطبقة السفلى) وتضاف كمية 300 مل من الماء وتغلى بلطف عدة دقائق وتسحب المياه الحمضية مرة ثانية .
- **تجمع كل المادة الدهنية وتجري عليها الفحوصات التالية :**
- 1- الرطوبة والمواد الطيارة الأخرى بطريقة الفرن المهوى :
- **طريقة العمل :**

- 1 - توزن عينة بمقدار 5 غ في طبق رطوبة مجفف سابقاً ومبرد .
- 2 - توضع العينة في الفرن المهوى وتجفف لمدة 30 دقيقة عند الدرجة 101 ± 1 م ° وتبرد في المجفف إلى درجة حرارة الغرفة .
- 3 - تكرر هذه العملية حتى ثبات الوزن الفرق لا يزيد عن 0.05 % خلال مدة تجفيف 30 دقيقة .

- الحسابات :
$$\frac{100 \times (أ - ب)}{\text{وزن العينة}} = \text{الرطوبة والمواد المتطايرة } \%$$

حيث :

أ = وزن العينة قبل التجفيف .

ب = وزن العينة بعد التجفيف .

2- الأجرام غير الذوابة في إيتير البترول :

تقيس هذه الطريقة الأجرام والأوساخ وغيرها من المواد الغريبة غير

الذوابة في إيتير البترول .

- **طريقة العمل :**

- 1 - تؤخذ عينة بمقدار 5 غ .
- 2 - يضاف إليها 50 سم³ من إيتير البترول .
- 3 - يرشح المحلول .
- 4 - يغسل الراسب بكمية أخرى من إيتير البترول .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

5 - ينشف الراسب إلى وزن ثابت في الدرجة 101 ± 1 م ° ثم تسحب من الفرن وتوضع في المجفف وتبرد إلى درجة حرارة الغرفة .

- الحساب : زيادة وزن ورقة الترشيح $100 \times$
المواد غير الذوابة % =

وزن العينة

3 - الحموض الدهنية الحرة :

تقيس هذه الطريقة الحموض الدهنية الحرة الموجودة في الدسم في الصابون .

- طريقة العمل :

نبدأ بذكر الجدول الذي يبين وزن العينة المناسب مع كمية الكحول الموافق وتركيز القلوي اللازم للمعايرة وفق قيم الحموضة الحرة المتوقع :

تركيز القلوي للمعايرة / N	كمية الكحول اللازمة /سم ³	وزن العينة / غ	الحموضة الحرة %
0.1	50	0.2 ± 10	0.2 - 0.00
0.1	50	0.2 ± 10	1.0 - 0.2
0.25	75	0.05 ± 7.05	30.0 - 1.0
0.25	100	0.05 ± 7.05	50.0 - 30.0
1.0	100	0.001 ± 3.525	100 - 50.0

1 - يجب أن تمزج العينة جيداً وتصهر تماماً قبل الوزن .

2 - يعتمد الجدول السابق لتحديد وزن العينة .

3 - تضاف كمية الكحول المتعادل و2 سم² من الكاشف الفينول فتلئين .

4 - تتم المعايرة بالقلوي مع التحريك الشديد (الرج) حتى ظهور اللون

الزهري الدائم المساوي للون العينة البيضاء .

- الحسابات :

النسبة المئوية للحموضة الحرة تحسب كما تحسب في معظم أنواع

الزيوت والدهون كحمض أوليك .

$$ح \times ن \times 28.2$$

$$\frac{\text{ح} \times \text{ن} \times 28.2}{\text{وزن العينة}} = \text{حموضة حرة كحمض أوليك \%}$$

وزن العينة

حيث : ح = حجم القلوي المستخدم في المعايرة / مل .

ن = نظامية المحلول .

4 - رقم التصبن :

رقم التصبن وهو عدد الملي غرامات من البوتاس الكاوي اللازم لتصبين

1 غ من العينة .

- طريقة العمل :

1 - تحضر الحموض الدهنية كما سبق .

2 - توزن عينة (3-4) غ ويضاف إليها 50 سم³ من البوتاس الكحولي .

3 - تحضر عينة شاهد .

4 - توضع العينة في دورق ذو مكثف هوائي ويغلي المزيج لمدة كافية

لتبييض العينة تماماً ، ويتطلب ذلك 30 دقيقة في الحالات العادية .

5 - بعد تبريد الدورق (قبل تشكل محلول جلاتيني) يغسل داخل المكثف

بكمية قليلة من الماء المقطر ويفصل المكثف .

تضاف كمية 1 سم³ من الكاشف ويعاير بمحلول حمض كلور الماء 0.5

نظامي حتى اختفاء اللون الأحمر الكاشف .

- الحسابات :

$$\text{قرينة التصبن} = 28.05 \times \frac{\text{ح} - \text{ح}'}{\text{ح}}$$

و

5 - الرقم اليودي (طريقة ويجز) :

الرقم اليودي يدل على درجة عدم تشبع الحموض الدهنية ، ويعبر عنها

بعدد سم³ من اليود الممتص في 1 غ من العينة (% يود ممتص) وتطبق

على جميع المواد الدهنية عدا التي تحتوي على روابط مضاعفة متناظرة .

- الطريقة :

- 1 - تحضر الحموض الدهنية الحرة كما مر معنا سابقاً .
- 2 - توزن عينة من هذه الدهون في دورق سعة 500 مل ويضاف إليها كمية 20 مل من رابع كلور الكربون CCL_4 , ويجب أن يكون وزن العينة بحيث يكون زيادة في محلول ويجس بمقدار 50 % عن الكمية اللازمة .
- 3 - يجب التأكد من أن العينة قد حلت تماماً قبل أن يضاف إليها 25 مل من محلول ويجس , ثم يمزج الجميع بهز الدورق .
- 4 - تحضر في هذا الوقت عينة شاهد .
- 5 - يوضع الدورق في مكان مظلم مدة 30 دقيقة في درجة حرارة (25 ± 5) م ° .
- 6 - يضاف بعد ذلك إلى الدورق كمية 25 مل من محلول يود البوتاسيوم ثم كمية 100 مل من الماء المقطر .
- 7 - يعاير بمحلول ثيوسلفات الصوديوم تركيز 0.1 N يضاف تدريجياً مع مزج شديد , يستمر بالمعايرة حتى اختفاء اللون الأشقر , يضاف بعد ذلك مقدار 0.5 مل من محلول النشاء ككاشف ويستمر بالمعايرة حتى اختفاء اللون الأزرق .

- الحسابات : (ب - س) × ن × 12.69

قريئة اليود = $\frac{\quad}{\quad}$

وزن العينة

حيث :

- ب = كمية الثيوسلفات اللازمة لمعايرة الشاهد / مل .
- س = كمية الثيوسلفات اللازمة لمعايرة العينة / مل .
- ن = نظامية الثيوسلفات .
- 5 - المواد غير المتصبنة وغير قابلة للتصبن :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

إن المواد غير المتصينة هي عبارة عن المادة الدهنية المتعادلة والمواد غير القابلة للتصين فتتضمن المواد الموجودة عادة والمنحلة في المواد الدهنية والتي لا تتصين بالصدود الكاوي ولكنها تتحل بمذيبات المواد الدهنية العادية وتتضمن هذه المواد الكحولات غير المتشعبة والسيترول والمواد الصناعية والمواد الهيدروكربونية .

- طريقة العمل :

ونتبع في تقديرها الطريقة المذكورة في الفصل الأول رقم (ب - 11) .

6 - درجة تجمد (الحموض الدهنية) النتر :

أ - تحضر الحموض الدهنية كما مر سابقاً .

ب - تجمد الحموض الدهنية :

1 - يوضع الماء في حمام مائي إلى مستوى مناسب .

ثم تثبت الحرارة عند الدرجة 20 ± 1 م ° لجميع العينات التي درجة تجمدها أعلى من 35 م ° , وتثبت عند الدرجة (15 ± 1) م ° للعينات التي درجة تجمدها أقل من 35 م ° .

2 - يوضع أنبوب الاختبار الذي يحوي الحموض الدهنية في الحمام

المائي وكما يوضع ميزان الحرارة .

3 - يحرك بواسطة أنبوب التحريك بشكل عمودي حركة واحدة في

الدقيقة , ويبدأ بالتحريك عندما تصل درجة الحرارة إلى 10 م ° فوق درجة تجمد الحموض .

4 - يستمر بالتحريك حتى تصبح درجة الحرارة ثابتة لمدة 30 ثانية أو

تبدأ بالصعود خلال فترة أقل من 30 ثانية .

يوقف التحريك فوراً ويرفع أنبوب التحريك , ويراقب ارتفاع درجة

الحرارة وتكون درجة تجمد الحموض هي أعلى درجة يشير إليها مقياس

الحرارة . تعاد التجربة مرة ثانية للتأكد من هذه الدرجة .

7 - قياس اللون :

هناك عدة طرق لتقدير ألوان الصابون وذلك من تقدير لون (الدسم)
الطور الدهني ومقارنتها بألوان قياسية . نذكر منها :

أ - طريقة (F . A . C) : تعتمد هذه الطريقة على تقدير اللون وذلك
بمقارنتها بألوان قياسية .

- الجهاز المستخدم : يتألف من :

1 - أنابيب زجاجية شفافة القطر الداخلي (0.25 ± 10.5) ملم والقطر
الخارجي (0.25 ± 12.25) ملم الطول 100 مل .

2 - علبة من الخشب أو المعدن أو البلاستيك مطلية بدهان أسود .

3 - منبع ضوئي بشدة ضوء النهار .

4 - مجموعة من سلسلة ألوان F . A . C قياسية مؤلفة من 26 لوناً

مرقمة من (1 حتى 45) مقسمة إلى 5 مجموعات كما يلي :

دسم قاتم جداً	دسم قاتم جداً	دسم قاتم	دسم أصفر	دسم قاتم
محمّر	مخضر	محمّر	أصفر	فاتم
31	21	13	11	1
33	23	15	11 أ	3
35	25	17	11 ب	5
37	27	19	11 ج	7
39	29	-	-	9
41	-	-	-	-
43	-	-	-	-
45	-	-	-	-

- طريقة العمل :

1 - يجب أن تكون عينة الدسم سائلة تماماً ولكن يجب أن لا تسخن

أكثر مما يلزم .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- 2- ترشح العينة بورق ترشيح ويفضل من نوع (واتمان رقم 1)
وتتم عملية مقارنة لون المادة بلون مجموعة الألوان .
ب - طريقة ويسون :
وتقارن هنا الألوان مع زجاجات ذات ألوان قياسية .
- الجهاز :

يتألف الجهاز من صندوق مطلي باللون الأسود من الداخل ، ومضاء بمصباح 100 واط يوضع فيه قطع من كربونات المغنيزيوم في زوايا محددة لتعكس الضوء مباشرة على أنبوب العينة والزجاجات الملونة .
كما يحتوي الجهاز على منظار لرؤية الزجاجات والعينة .

0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	أحمر
7	6	5	4	3.5	3	2.5	2	1	
		20	16	12	11	10	9	8	

70	50	35	20	15	10	5	3	2	1	أصفر
----	----	----	----	----	----	---	---	---	---	------

8 - رقم البيروكسيد :

وتعتمد الطريقة المذكورة في الفصل الأول .

5 - 4 - أ - فحص القلويات :

الصود الكاوي ، البوتاس الكاوي ، وتطبق الطريقة العادية في حساب كمية القلوي وذلك بمعايرتها مع محلول حمضي نظامي .

5 - 4 - ب - فحص كربونات الصوديوم :

وتعاير بمحلول حمضي 0.1 N أو يكشف عن جذر الكربونات CO_3 بمحلول من الكلس الرائق . وذلك بإضافة حمض كلور الماء ومعالجة الغاز الناتج بقرقرته في رائق الكلس .

5 - 4 - ج - فحص السيليكات :

1 - السيليكات الذوابة : وأهمها سيليكات الصوديوم والتي تستعمل

كمادة مالئة في صناعة الصابون وخاصة في صابون البودرة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

إن مختلف نوعيات السيليكات محددة بالنسبة التالية :

$Na_2O : SiO_2$ وهي نسبة محددة في الأنواع التجارية بين (1:3,9) و (2:3) حيث تتراوح بين السيليكات ذات القلوية المنخفضة والسيليكات ذات القلوية المرتفعة , وأكثرها استعمالاً هي ذات النسبة (1:3,22) .

أ - ميتا سيليكات الصوديوم : وهي نوع من السيليكات القلوية نسبتها 1:1 ورمزها $Na_2O:SiO_2$ ومواصفات الميتا سيليكات تجارياً هي :

ميتا سيليكات الصوديوم 98 % $NaSiO_3 \cdot 5H_2O$.

القلوية الكلية (28.5 - 30) % Na_2O .

السيليس (27.5 - 29) % SiO_2 .

المواد غير الذوابة في الماء 0.2 % .

ب - سيليكات البوتاسيوم (K_2SiO_3) : وهي أقل أهمية من سيليكات

الصوديوم وتستعمل كحشوة في الصابون السائل والطرقي .

ويعاير محلول السيليكات بالحمض الممدد جداً $N0.01$ و ذلك لمنع

ترسب السيليكات الغروي .

5 - 4 - د - فحص البربورات :

يؤخذ وزن 0.2 غ من بربورات الصوديوم ويذاب في كمية 110 مل من

الماء المقطر ويضاف إليه 20 مل من حمض الكبريت الكثيف ويعاير

بمحلول N 0.1 من برمنغنات البوتاسيوم .

إن 1 مل من برمنغنات البوتاسيوم N 0.1 تقابل 7.704 ملغ من

بربورات الصوديوم ($NaBO_3, 4H_2O$) .

5 - 4 - هـ - فحص العطر :

أ - طريقة الشم وتتضمن الطلب لمجموعة من الأشخاص مقارنة عينات

من العطر مع العطر الأساسي .

ب - طريقة الكروماتوغرافية :

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

- يجري حقن العطر في الجهاز مباشرة وبعد فترة من الزمن يعطينا فكرة عن تبديل العطر .

- يجري حقن العطر بعد استخلاصه من حامله وذلك بواسطة مذيّب طيار ومقارنة المنحني الناتج مع منحني العطر النقي فنتمكن من معرفة المواد المضافة للعطر .

- يجري حقن الهواء الذي يوجد فوق العطر , وبهذه الطريقة نحصل على تركيب العطر في الهواء فنحصل على معلومات قيمة لأن ذلك يعطينا نفس المنحني للعطر النقي مع فارق الشدة .

- كما يجري حقن العطر بعد فترة من استعمال الصابون وتعرضه للماء .
- طرق التحليل :

1 - أخذ العينات :

يجب وضع العينات في وعاء محكم لمنع أي تبديل يطرأ على الرطوبة .
2 - تحضير العينات :

- الصابون الصلب :

تطحن العينات (وإذا كانت الكمية كبيرة ممكن أخذ الربع قطعة) تمزج كل العينات المطحونة مع بعضها مزجاً جيداً وتوضع على سطح يابس وتقسم إلى أربعة أرباع ويؤخذ الربعان المتقابلان ويخلطان جيداً ويقسمان من جديد وهكذا حتى تصبح العينة بحدود 1 كغ عندها توضع هذه العينة في عبوة محكمة الإغلاق ليؤخذ منها عينات للتحليل .

- أما عينات السائل والمعجون فلا تحتاج إلى تحضير خاص سوى أن تمزج العينات جيداً خاصة إذا كان الطقس بارداً .

ويجب تسخينها إلى الدرجة 30 م ° ليسهل مزجها .

3 - الرطوبة والمواد المتطايرة :

هذه الطريقة خاصة بالصابون الذي يحتوي على كميات كبيرة من

السيليكات أو نسبة أعلى من 1 % من الغليسرين أو صابون زيت الكتان .

- الطريقة :

- 1 - توزن (كمية محددة ± 0.01) غ من العينة في صحن رطوبة موزون ومجفف في فرن في الدرجة 105 م ° خلال مدة ساعة ومبرد إلى درجة حرارة الغرفة العادية بالمجفف .
 - 2- تجفف العينة إلى وزن ثابت في فرن مهوى حرارته (105 ± 2) م ° وتبرد إلى درجة حرارة الغرفة في مجفف وتوزن .
 - 3 - يصبح وزن العينة ثابتاً عندما يكون الفاقد بين وزنين متتاليين للعينة خلال فترة ساعة من التجفيف لا يزيد عن 0.1 % .
- الحسابات :
الرطوبة والمواد المتطايرة % = $\frac{\text{ضياح الوزن} \times 100}{\text{وزن العينة}}$
- 4 - القلوية الحرة : تطبق عادة على صابون الصوديوم .

- طريقة العمل :

- 1 - تؤخذ عينة بوزن مناسب وتوضع في دورق سعته 250 مل , يضاف إليها 200 مل من الكحول وتغطى بزجاج مدة ساعة وتسخن على حمام مائي بتحريك مستمر حتى تذوب العينة .
- 2 - يرشح المحلول في دورق ترشيح يعمل تحت الفراغ , ويغسل ورق الترشيح ثلاث مرات بكمية 25 مل من الكحول الساخن 95 % لحل جميع المواد الذوابة في الكحول , ويجمع سائل الترشيح ويضاف إليه كمية 0.5 مل من كاشف (فينول فتالئين) . ويعاير المحلول بحمض كلور الماء 0.01 N
- 5 - المواد غير الذوابة في الماء :
وهي شبيهة بطريقتي تعيين المواد غير الذوابة في الكحول .
- 6 - الكلوريدات :

- طريقة العمل :

- 1 - توزن 5 غ من العينة وتوضع في بيشر سعة 500 مل ويضاف إليها 300 مل من الماء المقطر الساخن .
- 2 - يضاف محلول 20 % من نترات المغنزيوم ويرشح المحلول ويغسل الراسب بالماء المقطر .
- 3 - تبرد الرشاحة إلى درجة حرارة الغرفة 20 م ° .
إذا كان المحلول قليلاً نضيف قليلاً من الفينول فتالئين ثم حمض الكبريت النظامي حتى اختفاء اللون . يضاف 1 مل من كاشف ثاني كرومات البوتاسيوم لكل 100 مل من المحلول ثم يعاير بمحلول نترات الفضة 0.1 N حتى ظهور لون الكاشف الأحمر .
- 4 - تحضير عينة الشاهد في بيشر يحتوي على نفس الحجم من الماء المقطر ونترات المغنزيوم والكاشف يضاف إليها كمية كافية من كربونات الكالسيوم لنحصل على نفس التعكير في العينة الأصلية .
- 5 - وبالاعتماد على عينة الشاهد للمقارنة نكمل معايرة العينة حتى نحصل على تبدل ضعيف في اللون . وفي نهاية المعايرة يجب أن لا يكون لون العينة قاتماً ولكن مختلفاً عن لون عينة الشاهد .
- 6 - يضاف إلى عينة الشاهد قليل من محلول نترات الفضة 0.1 N حتى يتساوى لون العينتين .

- الحسابات : (س - ب) × ن × 5.85

الكلوريد بشكل AgCl % =

وزن العينة

حيث : س = كمية نترات الفضة اللازمة لمعايرة العينة .

ب = كمية نترات الفضة اللازمة لمعايرة الشاهد .

ن = نظامية محلول نترات الفضة .

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

$$(س - ب) \times ن \times 7.46$$

الكلوريد بشكل KCl % =

وزن العينة

7 - المواد الذوابة وغير الذوابة في الكحول :

أ - المواد الذوابة في الكحول هي الصابون وبعض الأملاح العضوية .

ب - المواد غير الذوابة في الكحول هي أغلب الأملاح القلوية :

الكربونات , البورات , السيليكات , الفوسفات , السلفات , النشا .

- طريقة العمل :

1 - توزن عينة بحيث تحتوي (0.1 - 1) غ من المواد غير الذوابة في

الكحول وتوضع في بيشر سعة 250 مل ويضاف إليها 200 مل من الكحول

وتغطى بزجاجة ساعة وتسخن على حمام مائي مع التحريك حتى يذوب

الصابون .

2 - يرشح المحلول على ورق ترشيح موزون , بجهاز ترشيح يعمل تحت

الفراغ , ويغسل الراسب ثلاث مرات بكمية 25 مل من الكحول .

3 - تقطر الرشاحة على حمام مائي , ويجفف إلى وزن ثابت في فرن

درجة حرارته (± 105) م ° ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة في مجفف .

- الحسابات :

وزن الفضالة $\times 100$

نسبة المواد الذوابة في الكحول % =

وزن العينة

(وزن العين - وزن الفضالة) $\times 100$

نسبة المواد غير الذوابة في الكحول % =

وزن العينة

5 - 5 - الأعلاف وطرق تحليلها :

- الأعلاف : وهي :

أ - الأعلاف المصنعة الجاهزة : هي مخلوط متجانس يحتوي على كل أو بعض المواد (النباتية و / أو الحيوانية و / أو المعدنية و / أو الفيتامينات و / أو الأحماض الأمينية و / أو مضادات الأكسدة و / أو الكوكسيديا (لغرض وقائي) بنسب محددة لتأدية غرض غذائي معين .

ب - الأعلاف المجروشة : هي الأعلاف الناتجة عن جرش المواد جيداً وخطها حتى تصبح بشكل متجانس .

ج - الأعلاف المضغوطة : وهي الناتجة عن ضغط خليط متجانس من المواد المجروشة .

د - الأعلاف المضغوطة المجروشة : وهي أعلاف مضغوطة أعيد جرشها بأحجام تتناسب ونوع الحيوان الذي سيتغذى عليها للجمع بين ميزات الأعلاف المضغوطة والمجروشة .

- الطرق القياسية لتحليل عينات العلف :

1 - أخذ العينات :

تأخذ العينة في أوعية معدنية لها غطاء محكم أو أكياس قماش سميك . يجب أن لا يقل وزن العينة عن 1 كغ , وتأخذ العينة بالطريقة التالية :

يوضع كيس المادة المراد أخذ العينة منه أفقياً , وتؤخذ العينة بواسطة مجس أو قلم من الطرف الأول إلى الطرف الأخير منه .

2 - فحص وتحليل العينات :

أولاً - تحضير العينة : تطحن العينة حتى يمكن نفاذها من منخل عدد ثقوبه 10 لكل 1 سم وتخلط جيداً .

2 - 1 - تقدير الرطوبة :

يوزن (2 - 5) غ من المادة في طبق ألومنيوم ذي غطاء سبق تجفيفه ووزنه . يحرك الطبق بعد الوزن لتوزيع جميع حبيبات العينة توزيعاً متساوياً

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

في قاع الطبق . وتوضع الأطباق في فرن هوائي درجة حرارته (2 ± 135 م ° بعد نزع الغطاء من عليها ووضعها بالفرن . بعد ساعتين تغطي الأطباق مجدداً وتنقل إلى مجفف لتبرد إلى درجة حرارة الغرفة . ثم توزن ويحسب الفرق على أنه الرطوبة .
2 - 2 - 2 - تقدير الرماد :

يوزن 2 غ من المادة في بوتقة سبق تجفيفها ووزنها مسبقاً تحرق البوتقة على اللهب الهادي . ثم توضع في فرن ترميد درجة حرارته مرفوعة مسبقاً على الدرجة 600 م ° وتترك في هذه الدرجة لمدة ساعتين ، ثم تنقل البواتق إلى مجفف تبرد ثم توزن .
يحسب وزن الرماد وتحسب منه النسبة المئوية .

3 - 2 - 3 - تقدير البروتين :

يقدر النتروجين الكلي حسب طريقة كلداهل ويضرب الناتج بـ 6.25 إلا في حالة القمح فيضرب بـ 5.70 وفي حالة الألبان المجففة ومشتقاتها فيضرب بـ 6.4 .

وتتبع الطريقة المذكورة في الفقرة ب - 2 في الفصل الأول .

2 - 4 - تقدير الدهن أو الزيت الخام :

ونستخدم طريقة جهاز سيكسوليت المذكورة في الفقرة ب - 1 في الفصل الأول ونعتمد إيتير الإيتيل أو الإيتير البترولي كمستخلص .

2 - 5 - تقدير الألياف الخام :

وتطبق الطريقة المذكورة في فقرة تقدير الألياف في اللنت (زغب القطن)

في الفصل الخامس .

المراجع

- دليل ضبط الجودة في صناعة الزيوت . الهيئة العربية للمواصفات والمقاييس .
- المواصفات القياسية السورية .
- دليل ضبط الجودة في صناعة الصابون . المنظمة العربية للمواصفات والمقاييس .
- كيمياء وتحليل الأغذية . مصطفى صفوت محمد .
- التحاليل التي تجرى على الزيوت والدهون . طارق إسماعيل كاخيا .
- دليل ضبط الجودة في الصناعة . المنظمة العربية للمواصفات والمقاييس .
- كيمياء وتحليل الأغذية محمد البسيوني زويل .
- صناعة الزيوت النباتية والدهون مركز التنمية الصناعية للدول العربية .
- المنظمة الدولية للتقييس . ISO .
- مواصفات منظمة الأغذية العالمية . FAO .
- لجنة دستور الأغذية . CAC .
- Bailey s Industrial Oil & Fat Products .
- A.O.A.C. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists . USA .
- A.O.C.S. Official and Tentative Methods of the American OIL Chemists Soc . U.S.A.

فهرس

الصفحة	الموضوع
1	الفصل الأول
1	- مقدمة
4	- طرق أخذ العينات
4	آ - طرق أخذ العيرة
9	ب - وعاء حفظ العينة
11	آ - طرق تجهيز العينات للفحص والتحليل
11	آ - العينات السائلة الخالية من الرواسب
11	ب - العينات العكرة أو الحاوية على رواسب
11	ج - العينات الصلبة
11	د - العينات التي تتأثر غيرها النتائج باحتمال وجود رطوبة
12	ب - وزن العينة
12	ب - 1 - وزن العينة بالفرق
12	ب - 2 - وزن عينة مباشرة
12	ب - 3 - وزن العينة محددة
13	ب - 4 - أخذ حجم محدد للحصول على وزن العينة
13	ج - تحضير المحاليل ومعايرتها
14	ج - 1 - المحاليل المئوية
14	ج - 2 - المحاليل العيارية
15	د - معايرة المحلول
15	هـ - معايرة العينة
16	و - اختيار الدليل في عملية المعايرة
17	جدول بالدلائل (المشعرات) الشائعة

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

20	بعض الأمثلة على تحضير محاليل قياسية
20	1 - تحضير محاليل قياسية حمضية
21	2 - تحضير محاليل قياسية قلوية
25	1 - البذور والثمار الزيتية
25	- الصفات الفنية للبذور الزيتية
26	أ - شكل وحجم البذور الزيتية
26	ب - كتلة الألف حبة
26	ج - كتلة الحبة الواحدة
27	جدول كتلة الحبة الواحدة لعدد من البذور الزيتية
27	1 - 1 الاختبارات والتحليل الخاصة بالبذور الزيتية
27	أ - الاختبارات الفيزيائية
27	أ - 1 - تقدير الكثافة النسبية للبذور الزيتية
28	1 - الكثافة اللترية للبذور الزيتية
28	2 - الكثافة الحجمية للبذور الزيتية
29	3 - نفاذية كتلة البذور الزيتية
31	4 - حجم البذور الزيتية
31	5 - زاوية السقوط والزاوية الحرجة للبذور الزيتية
33	6 - قشور البذور الزيتية
34	7 - صلابة البذور الزيتية
34	أ - 2 - تقدير نسبة الشوائب صغيرة الحجم في البذور
35	أ - 3 - تقدير درجة البذور
38	أ - 4 - تقدير الرطوبة والمواد الطيارة
40	أ - 5 - تقدير نسبة الأجرام

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

41	ب - الاختبارات الكيميائية
41	ب - 1 - تقدير نسبة الزيت في البذور
45	ب - 2 - تقدير نسبة البروتين في البذور الزيتية
49	ب - 3 - تقدير نسبة الأحماض الدهنية الحرة في الزيت
49	1 - درجة الحموضة
49	2 - الرقم الحمضي
49	3 - النسبة المئوية للأحماض الحرة
51	ب - 4 - تقدير نسبة الزغب (اللنت) في بذور القطن
52	ب - 5 - تقدير نسبة القشر في البذور المقشورة
53	ب - 6 - تقدير نسبة الألياف
55	ب - 7 - المواد البكتينية
59	2 - الزيوت والدهون
59	* تقدير درجة الزيت الخام والمكرر
59	1 - مصادر ونوع الزيت .
59	2 - الأحماض الدسمة الحرة
59	3 - فاقد التكرير
60	4 - اللون
60	5 - الرطوبة والمواد غير الذائبة والمواد غير المتصينة
62	2 - 1 - اختبارات الدهون والزيوت الفيزيائية والكيميائية
62	أ - الاختبارات الفيزيائية
62	أ - 1 - تقدير الكثافة النسبية (الوزن النوعي)
62	1 - طريقة قنينة الكثافة
64	2 - طريقة ميزان وستفالد

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

65	3 - طريقة الهيدرومتر (مقياس الكثافة)
67	أ - 2 - تقدير قرينة الانكسار
68	أ - 3 - اللزوجة
70	أ - 4 - الرطوبة والمواد المتطايرة
70	1 - طريقة الفرن الهوائي
71	2 - طريقة السخان الكهربائي
72	3 - طريقة كارل فيشر
74	أ - 5 - تقدير درجة الانصهار
75	أ - 6 - اختبار التعكير في الزيت : (الناتج عن وجود الستيارين) - اختبار الغشاوة
76	أ - 7 - قياس اللون طريقة لوفيبوند
78	أ - 8 - تقدير درجة تجمد المواد الدسمة (التتر)
79	ب - التحاليل الكيميائية
79	ب - 1 - تقدير الشوائب غير الذوابة في المحلات العضوية (الكيروسين مثلاً)
81	ب - 2 - الكشف عن الترنخ الابتدائي (اختبار كرايس)
81	ب - 3 - تقدير رقم البيروكسيد P.V
85	ب - 4 - تقدير رقم (قرينة) الحموضة
87	ب - 5 - تقدير رقم (قرينة التصبن)
89	ب - 6 - تقدير قرينة اليود
90	أ - طريقة هوبل
91	ب - طريقة فيجس
95	ج - طريقة هانس
96	ب - 7 - قرينة الاستلي

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

98	ب - 8 - تقدير الأحماض الطيارة
100	ب - 8 - أ - رقم ريختر ميسل
100	ب - 8 - ب - قرينة بولينسكي
100	ب - 8 - ج - رقم كبيرشمر
107	ب - 9 - تقدير الصابون : (طريقة وولف)
108	ب - 10 - تقدير الرماد
109	ب - 11 - المواد غير القابلة للتصبن
112	ب - 12 - تقدير نسبة النيكل في الزيوت المهدرجة
112	ب - 12 - أ - طريقة الامتصاص الذري
113	ب - 12 - ب - طريقة جليوكسيم ثنائي الميثيل
115	ب - 13 - تقدير نسبة الفوسفاتيدات
118	ب - 14 - تقدير الجوسيبول في بذر القطن
121	ب - 14 - أ - تقدير الجوسيبول الحر
122	ب - 14 - ب - تقدير الجوسيبول الكلي
124	ب - 15 - تقدير نسبة المعادن
124	ب - 15 - أ - تقدير الكالسيوم
128	ب - 15 - ب - تقدير الفوسفور
128	طريقة الترسيب
129	الطريقة الحجمية
130	الطريقة اللونية
132	ب - 15 - ج - تقدير الحديد
133	باستعمال الثيو سيانات
135	باستعمال ألفا ألفا ثنائي البيريديل
139	ب - 15 - د - تقدير النحاس

139	فصل النحاس بالتحلل الكهربائي
140	طرق ترسيب النحاس بصورة كبريتيد
140	طرق ترسيب النحاس بعد التخلص من الحديد
141	بواسطة ثنائي الإيثيل ثنائي كربامات الصوديوم
142	ب - 15 - هـ - تقدير الزرنيخ
143	أ - طريقة الاختزال بواسطة الحمض مع الزنك
146	ب - طريقة لاشيل
149	ج - طريقة سريعة حجمية
150	ب - 15 - و - تقدير الفلور
150	1 - طريقة مركب الزركون والاليزارين
151	2 - طريقة المعايرة بالثوريوم
151	3 - طريقة التقطير
153	ب - 15 - ك - تقدير الرصاص
153	أ - الطريقة اللونية في صورة كبريت الرصاص
154	ب - الطريقة اللونية باستعمال ثنائي الثايرون
156	ج - الطريقة الإلكترونية
157	ب - 15 - ف - تقدير القصدير
157	1 - الطريقة الوزنية
159	2 - الطريقة الحجمية
161	ب - 16 - تقدير الفترة التمهيديّة بواسطة أزرق الميتيل
162	- الطرق الحديثة المستخدمة لتقدير المعادن في المواد الغذائية
166	ب - 17 - تقدير الأكسجين النشط (مدة الحياة)
174	الفصل الثاني
174	- اختبارات خاصة عن بعض الزيوت

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

174	2 - 1 الكشف عن وجود دهن الخنزير
178	2 - 2 - الكشف عن زيت السمسم اختبار بوديين
179	2 - 3 - الكشف عن زيت بذرة القطن (اختبار هالفن)
181	2 - 4 الكشف عن زيت الفول السوداني
181	أ - اختبار بليير
183	ب - اختبار رينارد
186	2 - 5 - الكشف عن الزيوت المعدنية
186	2 - 6 - الكشف عن زيوت الأسماك والحيوانات البحرية في الزيوت النباتية
187	2 - 7 - الكشف عن الشحم الحيواني (بالميكروسكوب)
188	2 - 8 - طرق تحليل الأحماض الدهنية بالكروماتوغرافية
188	1 - طريقة الكروماتوغرافية الغازية
190	2 - طريقة الكروماتوغرافية السائلة
197	الفصل الثالث
197	* اختبارات خاصة بالمواد المساعدة
197	3 - 1 - تحاليل خاصة بالمياه
197	3 - 1 - أ - المياه المستخدمة في غسل الزيت المعدل
197	تقدير القساوة الكلية
200	3 - 1 - ب - مياه المراجل (المياه المعالجة)
200	تقدير القساوة
200	تقدير قيمة الـ PH
201	تقدير الناقلية الكهربائية
201	تقدير قلوية الفينول , والقلوية الكلية
203	تقدير قيمة الفوسفات

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

206	3 - 1 - ج - المياه العادمة
206	أولاً - طرق التحليل الطبيعية
206	1 - طريقة تقدير اللون
208	2 - طريقة تقدير العكارة
211	ثانياً - طرق التحليل الكيميائية
211	1 - تقدير الأمونيا
211	1 - آ - الطريقة المباشرة
214	1 - ب - طريقة التقطير
216	2 - تقدير الأمونيا الزلالية
217	3 - تقدير النتريت
219	4 - تقدير النتروجين الكلي العضوي (طريق كداهل)
221	5 - تقدير كمية المواد العضوية (الأكسجين المستهلك COD)
224	6 - تقدير كمية الأكسجين الحيوي الممتص BOD
226	7 - تقدير كمية الأكسجين الذائب
229	8 - طرق الفحص البكتريولوجي
230	8 - آ - الكشف عن المجموعة الكولونية
232	3 - 2 - ترابة التبييض
233	1 - تقدير الكثافة الظاهرية
233	2 - تقدير الانحلال بالماء
233	3 - تقدير التطاير أو التناقص
233	4 - تقدير الرطوبة الحرة
233	5 - تقدير قيمة الـ PH

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

233	6 - تقدير مساحة السطح الفعال
234	7 - حجم الجزيئات ونسب توزعها
234	1 - الفعاليق لتحديد اللون الناتج بعد استعمال الترابية
235	2 - تقدير نسبة الزيت الممتص
236	3 - العوامل المؤثرة على نوعية وكمية ترابية التبييض
236	أ - العوامل المؤثرة على نوعية ترابية التبييض
236	ب - العوامل المؤثرة على كمية ترابية التبييض
237	ملاحظات عامة لإجراء أفضل لعملية التبييض
238	3 - 3 - ماءات الصوديوم
240	جدول (1) يبين الكثافة النوعية لمحاليل الصود الكاوي في الماء
241	جدول (2) يبين النسبة المئوية لمحلول الصود الكاوي بالتراكيز المختلفة لتعديل الحموضة الحرة في الزيت (حمض أولييك)
242	جدول (3) يبين النسبة المئوية الإضافية لمحلول الصود الكاوي في التراكيز المختلفة
244	ملاحظات حول إضافة محلول الصود لتعديل حموضة الزيت
245	3 - 4 - الفيتامينات
245	فيتامين A
246	فيتامين D
247	فيتامين E
248	الطرق الكيميائية لتقدير الفيتامينات
249	تقدير الفيتامين A والكاروتين كيميائياً
249	1 - تقدير الكاروتين
260	2 - تقدير الثيامين (فيتامين B ₁)
263	طريقة عامة في تقدير الفيتامين A

تحليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

263	تقدير الفيتامين A باستعمال تفاعل كارن بريس
266	3 - 5 - مواد مساعدة في صناعة المرغرين
266	أ - الطور الدهني
266	ب - الطور المائي
267	ج - المواد المضافة
266	1 - السكر والملح
266	2 - المواد المستحلبة
267	3 - الملونات
267	4 - المنكهات
267	5 - مضادات الأكسدة
267	6 - الكواشف
267	7 - الفيتامينات
267	8 - المطهرات
269	1 - فحوصات تجري بعد مزج مواد المرغرين (الطور الدهني)
271	2 - فحوصات على المواد المساعدة
274	الفصل الرابع
274	- اختبارات على المواد المضافة للزيت
274	4 - 1 - مضادات الأكسدة
274	أ - المواد الداعمة لمضادات الأكسدة
275	ب - المواد المانعة لمضادات الأكسدة
275	المواد المضادة للأكسدة الطبيعية
275	المواد المضادة للأكسدة الصناعية
275	آلية تأثير مضادات الأكسدة
277	1 - مضادات الأكسدة الطبيعية

تحليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

281	2 - مضادات الأكسدة الصناعية
282	4 - 2 - الملونات
282	4 - 2 - 1 - الملونات الصباغية
282	1 - الكاروتينات
283	2 - الكلوروفيل
285	3 - الجوسيبول
286	4 - 2 - 2 - المواد الملونة الطبيعية
287	أ - الأنتو
287	ب - الكركم
288	د - الكوشينال
289	4 - 2 - 3 - الصباغات (الصناعية) الذائبة في الدهون
293	4 - 2 - 4 - الألوان (الطبيعية) الذائبة في الدهون
294	طريقة عامة في تقدير الصبغات الصناعية (البيتا كاروتين)
296	الفصل الخامس
296	- منتجات الزيوت الثانوية
296	5 - 1 - زغب القطن (اللنت) الناتج عن حلاقة بذور القطن
296	أ - تقدير نسبة السيليلوز (الألياف الخام)
298	ب - تقدير نسبة الرطوبة
298	ج - تقدير نسبة البكتين
298	د - تقدير نسبة الرماد
299	هـ - تقدير نسبة المواد الغريبة
299	و - تقدير نسبة القشور
299	ز - تقدير نسبة الهروتين
299	5 - 2 - الكسبة الناتجة عن عصر واستخلاص البذور الزيتية

تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

304	5 - 3 - السوب ستوك الناتج عن تعديل الزيوت
306	5 - 4 - الصابون المصنع وطرق تحليله
306	آ - فحص المواد الدهنية
307	1 - الرطوبة والمواد الطيارة
307	2 - الأجرام غير الذوابة في ايتير البترول
308	3 - الأحماض الدهنية الحرة
309	4 - رقم التصبن
309	5 - الرقم اليودي (طريقة ويجز)
311	6 - درجة تجمد الأحماض الدهنية (التتر)
312	7 - قياس اللون
313	8 - رقم البيروكسيد
313	ب - فحص القلويات
313	ج - فحص كربونات الصوديوم
313	د - فحص السيليكات
314	هـ - فحص البيربورات
314	و - فحص العطر
315	طرق التحليل
315	1 - أخذ العينة
315	2 - تحضير العينات
315	3 - الرطوبة والمواد المتطايرة
316	4 - القلوية الحرة
316	5 - المواد غير الذوابة في الماء
316	6 - الكلوريدات
318	7 - المواد الذوابة وغير الذوابة في الكحول

تحليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة

319	5 - 5 - الأعلاف وطرق تحليلها
319	آ - الأعلاف المصنعة : الجاهزة - المجروشة - المضغوطة
319	الطرق القياسية لتحليل عينات العلف
319	1 - أخذ العينات
319	2 - فحص وتحليل العينات
321	المراجع
323	الفهرس