

УДК 665.36+54.061

МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОСКОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ

© 2013 А.М. Низаметдинов^{1,2}, Б.А. Соломин¹, А.А. Черторийский¹, М.Л. Конторович¹

¹Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

²Ульяновский государственный технический университет

Поступила в редакцию 03.12.2012

Описан метод количественного определения содержания восков в растительных маслах, основанный на определении максимума отношения проходящего и рассеянного световых потоков в пробе исследуемого масла при охлаждении ее от +120 °С до застывания с заданной скоростью охлаждения (0,3 °С/с). Предлагаемый метод позволяет значительно сократить длительность проведения анализа и повысить точность определения.

Ключевые слова: растительное масло, воски, проходящий и рассеянный световые потоки, измерительная кювета, аппаратно-программный комплекс.

В растительных маслах, выпускаемых промышленностью, помимо различных жирных кислот содержатся воски – жироподобные вещества растительного происхождения. В растительное масло воски попадают при разрушении оболочки семян во время отжима. Количественное содержание восков в выпускаемых промышленностью маслах весьма мало и в большинстве случаев не превышает 1 грамма восков на килограмм масла. Соответственно, общее объемное содержание восков в масле ρ не превышает 0,1 %.

В ряде случаев повышенное содержание восков негативно влияет на качество производимой продукции. В связи с этим при необходимости воски выводятся из растительных масел путем вымораживания. Известен [1] способ оценки эффективности процессов выведения восков, основанный на определении устойчивости анализируемой пробы продукта к помутнению при вымораживании при температуре около 0 °С в течение 5,5 часов. Недостатками данного метода являются его субъективность, длительность, качественный характер. В [2] описан метод определения восков и воскоподобных веществ в растительных маслах, основанный на оценке интенсивности термостимулированных микроструктурных изменений при охлаждении пробы исследуемого масла с заданной скоростью от начальной температуры +20 °С до 0 °С. Метод позволяет значительно сократить длительность

проведения анализа, исключает субъективность, но также носит качественный характер, то есть не позволяет сделать количественную оценку содержания восков в масле. Известен метод количественного определения восков в растительных маслах с применением физико-химических методов разделения восков и масляной основы с последующим выделением восков в твердой фазе на фильтрах [3]. К недостаткам этого метода следует отнести также значительные временные затраты (около двух суток) и потребность в специальном лабораторном оборудовании.

Более простым и доступным является способ количественной оценки содержания восков в растительных маслах, основанный на применении фотометрии [4].

В основе метода лежит зависимость оптической плотности исследуемого растительного масла в видимой области спектра от концентрации в нем восков и воскоподобных веществ. Однако, указанный метод непригоден для определения растворенных в масле восков, вследствие оптической прозрачности раствора, а введение в систему восков в количестве, меньшем, чем их растворимость, не вызывает какого-либо заметного изменения оптической плотности раствора. Кроме того, данный метод характеризуется большой длительностью измерения, так как предусматривает термостатирование растительного масла при 12 °С в течение 24 ч.

Предлагаемый нами оптический метод количественного определения содержания восков в растительных маслах позволяет значительно сократить длительность проведения испытания масла по данному показателю, повысить его чувствительность и разрешающую способность, упростить проведение испытания и исключить субъективные ошибки лаборанта (оператора).

Низаметдинов Азат Маратович, аспирант.

E-mail: anizametdinov@yandex.ru

Соломин Борис Александрович, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

E-mail: solomin.boris@yandex.ru

Черторийский Алексей Аркадьевич, кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе.

E-mail: a-tchertor@yandex.ru

Конторович Михаил Леонидович, ведущий инженер.

E-mail: kantor2@yandex.ru

Метод основан на непрерывной регистрации и обработке проходящего и рассеянного световых потоков в пробе исследуемого масла при ее охлаждении от высокой начальной температуры до застывания. При охлаждении с заданной скоростью пробы горячего масла в кювете начинается выделение кристаллов восков, как в объеме пробы, так и на внутренней поверхности кюветы. Интенсивность этого процесса будет определяться следующими существенными факторами: геометрией и материалом кюветы, текущей температурой пробы и скоростью ее снижения, начальным дисперсным составом масла, количеством содержания в нем восков и воскоподобных веществ. При облучении пробы масла, находящейся в кювете, оптическим излучением, отношение световых потоков, проходящего через пробу масла и рассеянного объемом масла и стенками кюветы будет также изменяться при изменении температуры кюветы за счет выделения кристаллов воска на стенках кюветы и в объеме пробы.

Метод предусматривает вычисление зависимости отношения проходящего и рассеянного световых потоков от времени (или температуры) на заданном температурном участке охлаждения пробы. Это отношение проходит через максимум при охлаждении пробы при температуре, близкой к температуре застывания. Количественное содержание восков и воскоподобных веществ в испытуемой пробе растительного масла определяется путём измерения амплитуды указанного максимума. При этом для пересчёта данной амплитуды в концентрацию восков используются результаты предварительно полученные на эталонных пробах с известным содержанием восков.

Подготовка пробы растительного масла перед испытанием включает очистку ее от механических примесей путем фильтрации через бумажный фильтр, прогревание пробы до 100 ... 130 °С с целью удаления остатков воды и разрушения

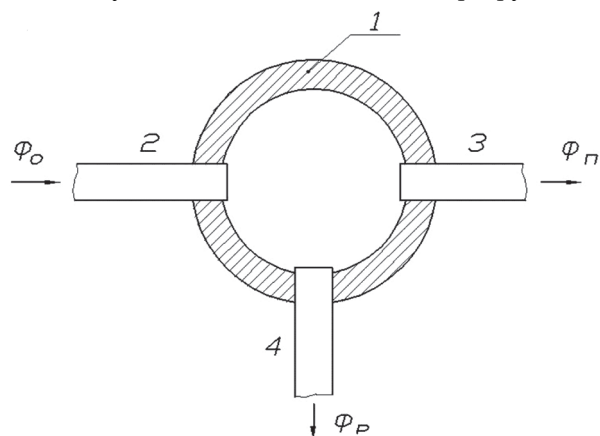


Рис. 1. Конструкция измерительной кюветы (вид сверху):

1 – стенка кюветы; световоды: 2 – облучающего потока, 3 – проходящего потока, 4 – рассеянного потока

восковых коллоидных образований. Горячая проба помещается в измерительную кювету и запускается процесс ее охлаждения с заданной скоростью. Высокая начальная температура пробы масла (более 100 °С) обеспечивает отсутствие в ней кристаллов восков в исходном состоянии и однозначно определяет последующую временную эволюцию процессов кристаллизации восков при заданной скорости охлаждения кюветы.

На рис. 1 представлена конструкция измерительной кюветы (вид сверху) с тремя волоконно-оптическими световодами 2, 3, 4. Корпус кюветы выполнен из металла с повышенной химической стойкостью, например, из нержавеющей стали. Световод 2 предназначен для ввода в кювету облучающего пробу светового потока Φ_0 . Световод 3 предназначен для вывода из кюветы проходящего через пробу светового потока Φ_n . Световод 4 предназначен для вывода из кюветы рассеянного светового потока Φ_p .

На рис. 2 представлена та же конструкция измерительной кюветы (вид сбоку). Здесь дополнительно показаны масло, находящееся в кювете, и термодатчик, помещённый в дно кюветы. В качестве термодатчика может использоваться термопара или терморезистор.

Измерительная кювета, устройство охлаждения-нагрева пробы и устройство управления-регистрации входят в состав специализированного аппаратно-программного комплекса, упрощенная функциональная схема которого представлена на рис. 3. В стенки кюветы герметично вмонтированы первый 2, второй 3 и третий 4 волоконно-оптические световоды. Внешний торец первого световода 2 находится в оптическом контакте с излучателем 7, в качестве которого может использоваться светодиод, работающий

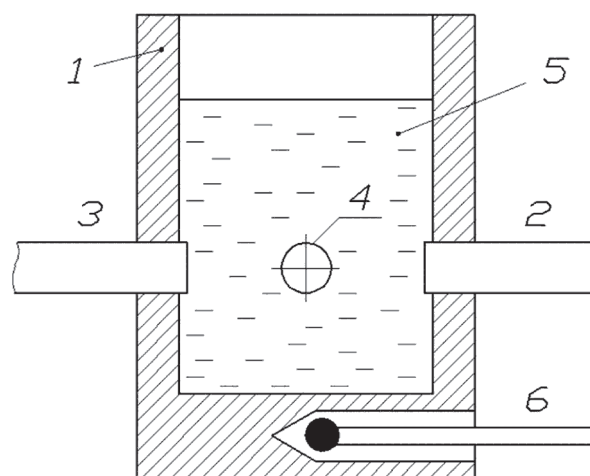


Рис. 2. Конструкция измерительной кюветы (вид сбоку):

1 – стенка кюветы; световоды: 2 – облучающего потока, 3 – проходящего потока, 4 – рассеянного потока; 5 – проба масла; 6 – термодатчик

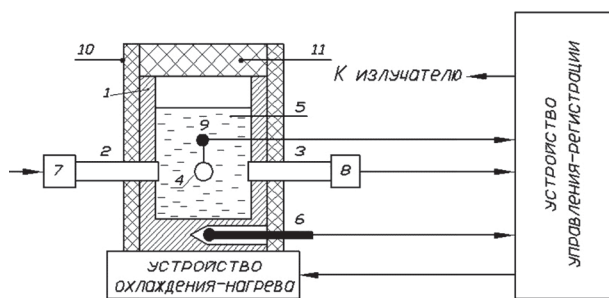


Рис. 3. Схема аппаратно-программного комплекса: 1 – измерительная кювета; 2 – световод облучающего потока; 3 – световод проходящего потока; 4 – световод рассеянного потока; 5 – проба масла; 6 – термодатчик; 7 – излучатель; 8 – фотоприемник проходящего потока; 9 – фотоприемник рассеянного потока; 10 – термоизоляция кюветы; 11 – съемная крышка кюветы

в ближней инфракрасной или видимой области спектра. Внешние торцы второго 3 и третьего 4 световодов находятся в оптическом контакте с пропорциональными фотоприемниками, например, фотодиодами или фототранзисторами, чувствительными к оптическому излучению излучателя. Кювета термоизолирована, имеет внутренний диаметр не более 10 мм. Ее дно находится в тепловом контакте с электрически управляемым устройством охлаждения-нагрева пробы, выполненным на основе элементов Пельтье. Съемная крышка кюветы позволяет производить заливку пробы в кювету и очистку кюветы от предыдущей пробы. Устройство управления-регистрации, выполненное на основе микроконтроллера либо персонального компьютера, осуществляет прием, регистрацию и обработку сигналов от всех аналоговых датчиков, выдачу управляющего сигнала на оптический излучатель и управляющего сигнала на электрически управляемое устройство охлаждения – нагрева пробы. Программа, заложенная в устройстве управления-регистрации, обеспечивает задание начальной и конечной температур пробы, выбор скорости изменения температуры в процессе охлаждения и нагрева пробы, задание времени выдержки пробы при конечной температуре. Программа также выполняет обработку результатов испытания пробы, выдачу результатов испытания на внешний индикатор или печатающее устройство, сигнализацию о завершении испытания, хранение результатов предыдущих испытаний.

Для иллюстрации преимуществ предлагаемого метода перед описанным в [4], рассмотрим подробнее физические явления, происходящие в измерительной кювете в процессе охлаждения с заданной скоростью пробы масла от начальной температуры до конечной. Входящий световой поток Φ_0 (рис. 1) создается излучателем и поступает в кювету через излучающий световод 2.

Проходя через жидкость и переотражаясь от внутренних стенок кюветы, поток Φ_0 формирует в световодах 3 и 4 проходящий Φ_n и рассеянный Φ_p потоки, соответственно. Эти потоки поступают на пропорциональные фотоприемники и создают на их выходах проходящий U_n и рассеянный U_p сигналы, соответственно. Очевидно, что

$$U_n = A \cdot \Phi_n; U_p = B \cdot \Phi_p; \quad (1)$$

где A и B – постоянные коэффициенты чувствительности соответствующих фотоприемников. Для рассматриваемой системы проходящий и рассеянный потоки Φ_n и Φ_p пропорциональны входящему потоку Φ_0 . Этот поток из-за нестабильности мощности излучателя, связанной с его старением, изменением температуры, колебаниями питающих напряжений, может изменяться во времени, то есть, в общем случае, является медленной функцией времени $\Phi_0(t)$. Потоки Φ_n и Φ_p определяются как входящим потоком Φ_0 , так и геометрией кюветы и текущими оптическими свойствами растительного масла, являющегося коллоидной системой. В дисперсионной среде (основе) масла распределена дисперсная кристаллическая фаза (воски), текущее объемное содержание которой ρ_V зависит от общего объемного содержания восков ρ в масле, его температуры, длительности выдержки при заданной температуре. В общем случае текущее значение ρ_V для масла можно выразить через ρ и степень объемной кристаллизации восков f_V :

$$\rho_V = \rho \cdot f_V$$

Степень объемной кристаллизации f_V может принимать значения от нуля до единицы в зависимости от температуры и предыстории масла. При температуре рафинированного масла ниже 40 °С начинается заметный переход восков из растворенного состояния в кристаллическую форму. С понижением температуры величина f_V растет, то есть интенсивность процессов кристаллизации восков увеличивается. Однако, процессы кристаллизации и роста кристаллов восков в объеме масла идут очень медленно. В частности, при температуре вымораживания подсолнечного рафинированного масла 12 °С требуются десятки часов для перехода большей части восков в объеме масла в кристаллическое состояние. Наличие кристаллов восков в объеме масла изменяет его оптические свойства, в частности, увеличивается рассеивающая способность масла по отношению к проходящему через него оптическому излучению и, соответственно, поглощающая способность масла. Все вышеизложенное позволяет связать входящий, проходящий и рассеянный световые потоки следующими соотношениями:

$$\Phi_n(t) = C \cdot \Phi_0(t) \cdot K(t); \quad (2)$$

$$\Phi_p(t) = D \cdot \Phi_0(t) \cdot E(t). \quad (3)$$

Здесь C и D – постоянные коэффициенты, оп-

ределяемые геометрией кюветы и оптическими свойствами используемых световодов; $K(t)$ – общий коэффициент прохождения света через масло к торцу световода 3 (этот коэффициент зависит от эволюции оптических свойств масла в процессе его охлаждения с заданной скоростью, а потому является функцией времени); $E(t)$ – температурозависимый коэффициент преобразования входящего потока в рассеянный. Математическую модель коэффициента $K(t)$ представим в виде:

$$K(t) = 1 - \beta \cdot \rho_V(t). \quad (4)$$

Здесь $\rho_V(t)$ – текущее объемное содержание кристаллов восков в масле; β – коэффициент влияния кристаллов восков на поглощение света. Объединяя уравнения (1), (2) и (4), получим:

$$U_n(t) = A \cdot C \cdot \Phi_0(t) \cdot (1 - \beta \cdot \rho \cdot f_V(t)). \quad (5)$$

Это уравнение по сути описывает преобразование оптического сигнала, реализованные в [4]. Для наглядности представим его в следующем виде:

$$U_n(\rho) = H \cdot [const \pm \Delta \Phi_0(t_{изм})] \cdot [1 - \beta \cdot \rho \cdot f_V(t_{выд}, T_{охл})]. \quad (6)$$

Здесь $H = A \cdot C$; $\Phi_0(t) = [const \pm \Delta \Phi_0(t_{изм})]$; $t_{изм}$ – длительность процессов измерения световых потоков в кювете с пробой и в пустой кювете; $\Delta \Phi_0$ – ожидаемое изменение светового потока Φ_0 за время $t_{изм}$; $t_{выд}$ – время выдержки пробы (около суток) при заданной температуре охлаждения пробы $T_{охл}$.

Как видно из уравнения (6) для обеспечения чувствительности и разрешающей способности метода, использованного в [4], при малом абсолютном объемном содержании восков в масле необходимо обеспечивать значительную временную выдержку для увеличения значения f_V и поддерживать высокую стабильность входящего потока Φ_0 .

Рассмотрим модель рассеянного светового потока $\Phi_p(t)$. Этот поток представляет собой сумму потока $\Phi_{ps}(t)$, рассеянного поверхностью S внутренних стенок кюветы в направлении торца световода 4 и потока $\Phi_{pV}(t)$, рассеянного объемом V масла, находящегося в кювете, в направлении торца световода 4. Очевидно, что

$$\Phi_p(t) = \Phi_{ps}(t) + \Phi_{pV}(t). \quad (7)$$

Упрощенные алгебраические модели этих составляющих рассеянного потока можно представить в виде:

$$\Phi_{pV}(t) = F \cdot \Phi_0(t) \cdot V \cdot \rho_V(t); \quad (8)$$

$$\Phi_{ps}(t) = G \cdot \Phi_0(t) \cdot S \cdot m(t). \quad (9)$$

Здесь F и G – постоянные коэффициенты, определяемые геометрией кюветы и оптическими свойствами используемых световодов; $m(t)$ – коэффициент отражения света внутренней поверхностью стенок кюветы, зависящий от количества воска, осадившегося на эту поверхность в процессе охлаждения пробы масла. Алгебраическую модель $m(t)$ можно представить в виде:

$$m(t) = m_0 - \alpha \rho f_s(t). \quad (10)$$

Здесь m_0 – коэффициент отражения света внутренней поверхностью кюветы, не покрытой кристаллами восков; $f_s(t)$ – средняя текущая степень поверхностной кристаллизации восков на внутренней поверхности кюветы; α – постоянный коэффициент влияния восков на отражающие свойства поверхности кюветы. Подставляя уравнения (8) – (10) в уравнение (7), получим

$$\Phi_p(t) = \Phi_0(t) \cdot [F \cdot V \cdot \rho \cdot f_V(t) + G \cdot S \cdot (m_0 - \alpha \rho \cdot f_s(t))]. \quad (11)$$

Подставляя уравнение (11) в уравнение (1), получим:

$$U_p(t) = B \cdot \Phi_0(t) \cdot [F \cdot V \cdot \rho \cdot f_V(t) + G \cdot S \cdot (m_0 - \alpha \rho \cdot f_s(t))]. \quad (12)$$

Информационной функцией $\varphi(\rho t)$ для предлагаемого способа является отношение сигналов $U_n(t)$ и $U_p(t)$:

$$\varphi(\rho t) = \frac{A \cdot C \cdot (1 - \beta \rho f_V(t))}{B \cdot [F \cdot V \cdot \rho \cdot f_V(t) + G \cdot S \cdot (m_0 - \alpha \rho \cdot f_s(t))]} \quad (13)$$

Как видно из уравнения (13), функция $\varphi(\rho t)$ в широком диапазоне значений не зависит от величины входящего потока Φ_0 , а потому не зависит от его временной нестабильности. Коэффициенты A, B, C, G, F, S, V являются постоянными, так как определяются геометрией кюветы и стабильностью используемых электронных компонентов. Коэффициенты α и β однозначно определяются свойствами исследуемого масла. При заданной скорости охлаждения жидкости функции $f_V(t)$ и $f_s(t)$ также определяются только свойствами исследуемого масла. Постоянство коэффициента m_0 определяется стабильностью отражающих свойств материала внутренней поверхности кюветы. Таким образом, имея экспериментальную зависимость $\varphi(\rho t)$, можно однозначно определять реальное значение ρ испытуемой пробы масла в широком диапазоне значений объемной концентрации восков. Практическая реализация предлагаемого способа требует конкретного указания информационного параметра или процедуры обработки функции $\varphi(\rho t)$. Таким удобным информационным параметром является максимум функции $\varphi(\rho t)$ вблизи температуры застывания пробы растительного масла. Наличие указанного максимума на функции $\varphi(\rho t)$ связано с разной скоростью изменений функций $f_V(t)$ и $f_s(t)$ в зависимости от температуры. Скорость образования и роста кристаллов воска на твердой поверхности S значительно выше скорости образования и роста кристаллов воска в объеме масла. Это связано с тем, что твердая поверхность стенок кюветы предоставляет многочисленные центры кристаллизации и адсорбирует микрокристаллы восков. Это приводит к быстрому возрастанию функции $f_s(t)$ при понижении температуры масла и соответствующему уменьшению рассеянного потока Φ_{ps} , что

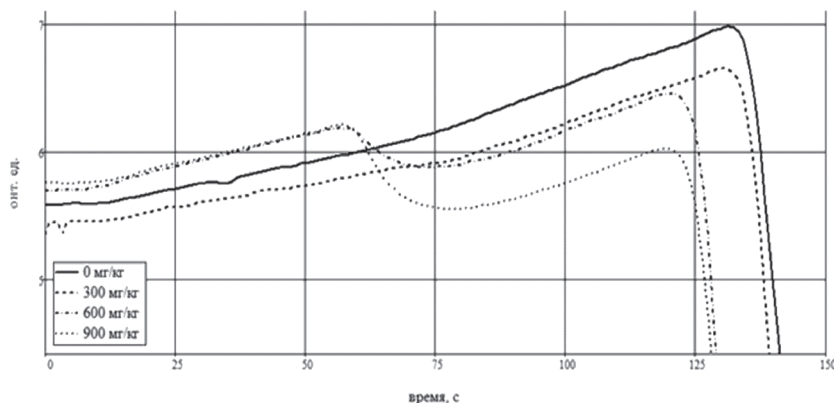


Рис. 4. Функция $\varphi(\rho, t)$ – режим охлаждения

вызывает рост функции $\varphi(\rho t)$. При дальнейшем понижении температуры кристаллизуется основа масла, что приводит к резкому уменьшению Φ_n и резкому росту Φ_{pV} , заставляя функцию $\varphi(\rho t)$ принимать минимальное значение.

На рис. 4 показаны экспериментально снятые зависимости $\varphi(\rho t)$ для проб рафинированного подсолнечного масла с разной концентрации восков в процессе их охлаждения. Видно, что выбранный информативный параметр (максимум функции) закономерно уменьшается с увеличением концентрации воска при охлаждении пробы. В процессе экспериментов длительность испытания каждой пробы не превышала 10 минут. Разброс определяемых на аппаратно-программном комплексе значений содержания восков при повторных испытаниях проб не превышал 5 процентов в течение рабочего дня.

Таким образом, предлагаемый метод количественного определения содержания восков в растительных маслах позволяет многократно

сократить время анализа, расширить диапазон определяемых концентраций восков в маслах, повысить точность измерений.

Метод прошёл успешную апробацию в условиях реального производства (производственный холдинг “Здрава”, г. Киров).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р 52465-2005 Масло подсолнечное. Технические условия. Приложение Д. Холодный тест. М.: Стандартинформ, 2006.
2. Метод определения наличия восков и воскоподобных веществ в растительных маслах / Б.А. Соломин, В.Б. Галкин, А.А. Подгорнов, А.Т. Белая // Заводская лаборатория. 2010. Т. 76. № 5. С. 37-41.
3. А. с. 118203 СССР. Способ определения содержания восков в растительных маслах. / Арутюнян Н.С., Табаричева Л.А., Корнена Е.П. и др. [Краснодар. Политехн. ин-т]. МКИ С11В 3/00. Оpubл. в Б. И. 1985. № 40.
4. Разговоров П.Б., Ситанов С.В. Экспресс-анализ восков в растительных маслах // Масложировая промышленность. 2009. № 3. С. 21-23.

METHOD OF QUANTITATIVE DETERMINATION OF WAX CONTENT IN VEGETABLE OILS

© 2013 A.M. Nizametdinov^{1,2}, B.A. Solomin¹, A.A. Chertorysky¹, M.L. Kontorovich¹

¹ Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics (Ulyanovsk Branch), RAS

² Ulyanovsk State Technical University

A method of quantitative determination of wax content in vegetable oils is described.

The method is based on determining the maximum of the relation between the intensities of light transmitted and scattered in the sample of the analyzed oil when the sample is cooled at a specified rate (0.3 °C/s) from +120 °C to oil freezing. The proposed method allows one to reduce significantly the duration of the analysis and to increase the accuracy of determination of wax content.

Keywords: vegetable oil, waxes, transmitted and scattered light, cuvette for measurements, hardware-software complex.

Azat Nizametdinov, Graduate Student.

E-mail: anizametdinov@yandex.ru

Boris Solomin, Candidate of Technics, Leading Research Fellow.

E-mail: solomin.boris@yandex.ru

Alexey Chertorysky, Candidate of Technics, Deputy Director on Scientific Work. E-mail: a-tchertor@yandex.ru

Mikhail Kontorovich, Leading Engineer.

E-mail: kantor2@yandex.ru