

PORÓWNANIE DWU METOD OZNACZANIA WĘGLOWODORÓW W WOSKU PSZCZELIM

СРАВНЕНИЕ 2 МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПЧЕЛИНЫМ ВОСКЕ

Jan Curyło i Teresa Ignaszewska

Oddział Pszczelnictwa IS

WPROWADZENIE

Węglowodory parafinowe są naturalnym składnikiem wosku pszczelego. Ich własności chemiczne są zbliżone do własności węglowodorów, składników ropy naftowej, łatwych do nabycia w handlu pod nazwą parafiny. Ze względu na dużą rozpiętość ceny między woskiem pszczelim a parafiną zachodzi niebezpieczeństwo fałszowania wosku tym produktem, tym bardziej, że w ostatnich latach wystąpił niedobór wosku, który jest pokrywany importem.

Polska Norma PN-62 dopuszcza w wosku 16,5% zawartości węglowodorów jako granicę górną. Podaje także metodę ich oznaczania, opartą na pracach Curyły i Zalewskiego (1967). Metoda ta stosowana w analizach seryjnych dawała czasem niepowtarzalne wyniki. Należało więc zrewidować ją i zarazem sprawdzić, czy jakaś inna metoda, zaczerpnięta z literatury, nie okaże się bardziej przydatna do praktycznego zastosowania.

Większość pozycji literatury, dotyczącej składu wosku pszczelego, które ukazały się przed rokiem 1957, została omówiona w publikacjach poprzednich (Curyło i Zalewski 1957). W późniejszych latach zagadnieniem tym zajmowali się między innymi White i współpracownicy (1960), którzy podali metodę wydzielenia węglowodorów z wosku pszczelego na tlenku glinu. Uzyskane węglowodory rozdzielali za pomocą chromatografii gazowej i stwierdzili, że są związkami alifatycznymi o długich łańcuchach atomów węgla od C_{19} do C_{31} . Niektóre z nich stanowiły znaczny odsetek jak $C_{27}(40,7\%)$, $C_{29}(29,0\%)$, $C_{31}(14,5\%)$, $C_{25}(11,6\%)$, inne występowały w małych a nawet śladowych ilościach.

Downing i współpracownicy (1961) stosowali odmienną metodę do

wydzielania węglowodorów. Zmydlali oni wosk uzyskany z niecierwionych plastrów i otrzymywali z niego 53—55% części niezmydlających się. Te chromatografowali na Al_2O_3 i wydzielali z nich około 30% węglowodorów. Rozdział węglowodorów chromatografią gazową wykazał 15 składników n-parafin o parzystych i nieparzystych liczbach atomów węgla, od C_{19} do C_{33} .

Celem tej pracy było: a) sprawdzenie metody standardowej PN-62/R-78890, b) porównanie jej z metodą White'a i współpracowników (1962), jako jedyną spośród omówionych metod, nadającą się do analiz seryjnych.

MATERIAŁ I METODYKA OZNACZEŃ

Materiały: żel krzemionkowy 50—100 mesh aktywowany według przepisu PN-62

b) benzyna apteczna o t.w. 60—80°

c) tlenek glinu Fluka typ 5016 pH 9,5, st. akt. I wg Brockmanna, produkcji Fluka, Szwajcaria

d) tlenek glinu neutralny st. akt. I wg Brockmanna, produkcji firmy E. Merck

e) eter naftowy cz. d. a., t.w. 40—60°

f) kolumna chromatograficzna do żelu krzemionkowego, wykonana według przepisów PN-62 z tą różnicą, że zwitek waty zastąpiono sączkiem ze spieku szklanego G2

g) kolumna chromatograficzna do tlenku glinu wykonana według przepisu White'a z tą różnicą, że zwitek waty zastąpiono sączkiem ze spieku szklanego G2

h) wosk do badań pochodził z suszu jasnego, wytłoczonego na prasie Rietschege. Przesączono go przez bibułę filtracyjną w suszarce w t. 80°.

Oznaczenia chromatograficzne wykonano dokładnie według przepisu PN-62 i według White'a. W drugim przypadku użyto jednak tlenku glinu innych firm zamiast tlenku firmy Aluminon Company of America. Wykonano po 25 oznaczeń, z wyjątkiem oznaczeń na zasadowym tlenku glinu, których było tylko 5.

Celem sprawdzenia pojemności adsorbcyjnej kolumny przeprowadzono na jednym wypełnieniu po dwa, trzy, cztery a nawet i więcej oznaczeń. Kontrolowano także czas potrzebny do wykonania wszystkich czynności w każdej metodzie, gdyż odgrywa on ważną rolę w analizie seryjnej.

Ocenę istotności różnic pomiędzy średnimi zawartościami węglowodorów w wosku oparto na kryterium „t” Studenta.

WYNIKI I DyskusJA

Obserwacje i pomiary chromatograficznego rozdzielania węglowodorów od pozostałych składników wosku wykazały, że przyczyną występowania rozbieżnych wyników w metodzie PN-62 jest niedokładne ubicie zwitka waty podtrzymującej słupek adsorbenta. Powoduje to przedostawanie się pewnej ilości żelu do eluatu, a tym samym zwiększanie się wyniku masy węglowodorów, określanej wagowo. Zastąpienie waty sączkiem ze spieku szklanego G2 wykluczyło przyczynę powstawania błędów. Dlatego też i w kolumnie White'a zastąpiono watę przez sączek ze stopu szklanego.

Różnica między średnimi ilościami węglowodorów uzyskanymi obiema metodami jest nieistotna, gdy w metodzie White'a adsorbentem jest obojętny tlenek glinu ($t_c = 0,354$, $t_{0,01} = 2,797$). Przy użyciu natomiast zasadowego tlenku glinu (tab. 1) występuje istotna różnica ($t_c = 3,24$, $t_{0,01} = 2,76$).

Tabela 1

Wyniki oznaczeń węglowodorów w wosku pszczelim
The results of determination of hydrocarbons in beeswax

Metoda method	Ilość odznaczeń quantity of analysis	Ciężar węglowodorów weight of hydrocarbons	Odchylenia standardowe standard deviation	Błąd standardowy standard error
PN-62	25	$16,58 \pm 0,17$	0,296	0,059
White na Al_2O_3 , obojętnym neutral	25	$16,23 \pm 0,17$	0,303	0,061
Whithe na Al_2O_3 , zasadowym basic	5	$17,52 \pm 0,20$	0,16	0,071

Pomiary pojemności adsorbcyjnej kolumny potwierdziły obserwacje Sprenglera i Wölnera (1954), że żel krzemionkowy silniej od tlenku glinu adsorbuje składniki wosku pszczelego, z wyjątkiem węglowodorów. Przy jednorazowym wypełnieniu kolumny chromatograficznej w metodzie PN-62 można bowiem wykonać kolejno nawet cztery oznaczenia, a uzyskane wyniki ilości węglowodorów nie wykazują istotnego zróżnicowania między sobą ($t_c = 0,07$, $t_{0,05} = 4,07$). Natomiast kolumnę z obojętnym Al_2O_3 w metodzie White'a można tylko dwukrotnie wykorzystać ($t_c = 0,09$, $t_{0,05} = 2,86$), bowiem trzecie już oznaczenie daje wynik różniący się od poprzednich istotnie.

Różnicę między pojemnością adsorbcyjną obu sorbentów podkreśla jeszcze fakt, że w metodzie PN-62 używa się 5 g żelu, podczas gdy do przygotowania kolumny w metodzie White'a potrzeba około 35 g tlenku glinu. Natomiast stosunek adsorbentu do adsorbentu w obu metodach jest zbliżony 1 : ca' 45.

Do wykonania całkowitej analizy potrzeba w metodzie PN-62. około 2 godzin, a więc znacznie mniej niż w metodzie White'a (3,5 godzin), co jest bardzo ważne przy analizach seryjnych.

Należy jeszcze podkreślić możliwości większych strat rozpuszczalnika przy regeneracji eteru naftowego (t.w. 30—65°) w metodzie White'a oraz zwiększone niebezpieczeństwo pożaru, niż przy regeneracji benzyny mającej wyższą temperaturę wrzenia (60—80°), stosowanej w drugiej metodzie.

WNIOSKI

1) Standardowa metoda oznaczenia węglowodorów w wosku pszczelim, zalecona przez PN-62/R-78890, daje powtarzalne wyniki pod warunkiem, że zwitek waty w kolumnie chromatograficznej zostanie zastąpiony przez sącdek ze spieku szkła G2.

2) W porównaniu z metodą White'a (1960) metoda PN-62/R-78890 odznacza się taką samą dokładnością, a poza tym jest prostsza, szybsza i tańsza i z tego względu lepiej nadaje się do analiz seryjnych.

LITERATURA

- Curyło J. i W. Zalewski (1957) — Charakterystyka krajowego wosku pszczeliego z naturalnych niecierwionych plastrów oraz charakterystyka węglowodorów wydzielonych z niego przy pomocy chromatografii. *Pszczeln. Zesz. Nauk.* 1(3): 105—117
- Curyło J. i W. Zalewski (1957) — Ilościowa metoda oznaczania zafałszowań wosku pszczeliego parafiną i cerezyną. *Pszczeln. Zesz. Nauk.* 1(3):118—128
- Downing D. T., Z. H. Kranz, J. A. Lamberton, K. E. Murray and A. H. Redcliffe (1961) — Studies in waxes, XVIII, Beeswax: A spectroscopic and gas chromatographic examination. *Aust. J. Chem.* 14(7):253—263
- Sprengler G., E. Wöllner (1954) — Absorptive Trennung von Wachsen und Wachskomponenten. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 56(10):775—784
- White J. W. jr., Marilyn K. Reader and Mary L. Riethof (1960) — Chromatographic Determination of Hydrocarbons in Beeswax. *J. Ass. off. agric. Chem.* 43:778—780

Wosk pszczeli PN-62/R-78890

COMPARISON OF TWO METHODS FOR THE DETERMINATION OF HYDROCARBONS IN BEESWAX

Jan Curyło and Teresa Ignaszewska

Summary

Two methods for the determination of hydrocarbons in beeswax were compared: a) the polish standard method commended by polish standard (PN-62/R-78890), b) the method of White and collaborators (1960). No differences were found between average values obtained by both methods, provided that a pledget of cotton in the bottom of chromatographic column was replaced by drain tube of parched glass G 2.

The method PN-62/R-78890 however is cheaper, more simple and rapid than the method of White.