

Barbara SALAMON

Instytut Fizyki - Politechnika Śląska

#### ZASTOSOWANIE MRJ DO POMIARU STOPNIA KRYSTALICZNOŚCI TŁUSZCZÓW

**Streszczenie.** Artykuł niniejszy zawiera przegląd możliwości badawczych metody MRJ w oznaczaniu stopnia krystaliczności tłuszczów. Przedstawione są wyniki badań z tego zakresu, otrzymane przez różnych autorów metodą szerokich linii MRJ oraz metodą echa spinowego. Interesująca jest możliwość skonstruowania prostej aparatury impulsowej do natychmiastowego wskazywania stopnia krystaliczności tłuszczów.

MRJ znajduje szerokie zastosowanie w badaniu związków organicznych. W ostatnich latach ukazało się szereg prac omawiających badanie zawartości wody w tłuszczach i nasionach oleistych oraz innych wyrobach przemysłu tłuszczowego. Ponieważ jakość tłuszczu (np. margaryny, masła, itp.) może być dobrze określona przy pomocy stopnia krystaliczności, zatem znajomość jego może być pomocna dla ustalenia i kontroli warunków technologicznych produkcji oraz dla oceny produktu.

Omawiana metoda daje natychmiastowe wyniki, nie wymaga wysoko kwalifikowanego personelu. A co najważniejsze, ustawienie uproszczonej i łatwej w obsłudze aparatury przeznaczonej do wyznaczania stopnia krystaliczności tłuszczów bezpośrednio na hali produkcyjnej - mogłoby znacznie ułatwić pracę personelowi i podnieść jakość naszych wyrobów tłuszczowych.

Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego polega na absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o określonej częstotliwości, przez jądro umieszczone w stałym polu magnetycznym  $H_0$ .

$$\omega_0 = -\gamma H_0.$$

Jest to warunek rezonansu. Wielkość  $\gamma$  jest charakterystyczną wielkością dla danego rodzaju jąder i nosi nazwę czynnika giromagnetycznego. Gdybyśmy mieli do czynienia z izolowanym jądrem umieszczonym w polu magnetycznym  $H_0$  to istotnie mogłaby być zaabsorbowana tylko ta określona częstotliwość  $\nu_0$  i linia absorpcji byłaby nieskończenie wąska.

W rzeczywistości zawsze mamy sytuację taką, że oprócz pola  $H_0$  na każde jądro próbki działa jeszcze pole lokalne  $H_{lok}$ , pochodzące od sąsiednich jąder. Ponieważ różne jądra w tej samej próbce mogą mieć różne otoczenie

ze względu na symetrię przestrzenną sieci i stany kwantowe ich momentów magnetycznych, zatem oczywisty jest fakt, że w kryształach obserwuje się szeroką linię MRJ.

Warunek rezonansu dla sieci krystalicznej przybiera postać:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (H_0 \pm H_{\text{lok}}) = \gamma_0 \pm \frac{\gamma}{2\pi} H_{\text{lok}},$$

gdzie znak "+" lub "-" zależą od kierunku pola lokalnego. Pola lokalne pochodzą prawie wyłącznie od najbliższych sąsiadów, gdyż pole wytworzone przez dipol magnetyczny maleje bardzo szybko z odległością (proporcjonalnie do  $r^{-3}$ ). Opisana sytuacja nie jest jeszcze prawdziwa, gdyż odpowiada przypadkowi nieruchomej sieci krystalicznej. Z sytuacją taką moglibyśmy mieć do czynienia w niskich temperaturach. Natomiast w temperaturach pokojowych szybkie ruchy termiczne powodują, że jądro "widzi" nie chwilową lecz średnią wartość pola lokalnego a za tym idzie zmiana szerokości linii. Na przykład w cieczeniach, w których przypadkowe reorientacje i ruchy translacyjne powodują całkowite zniknięcie średniej wartości pola lokalnego, linia absorpcji jest bardzo wąska i kształt jej odpowiada krzywej Lorentza. Natomiast linia pochodząca od ciała stałego jest znacznie szersza i z dobrym przybliżeniem można opisać ją krzywą Gaussa.

Stopniem krystaliczności tłuszczu nazywamy:

$$\chi = \frac{t_{kr}}{t_a + t_{kr}},$$

gdzie:  $t_{kr}$  i  $t_a$  oznaczają odpowiednio masę tłuszczu w stanie krystalicznym i amorficznym w badanej próbce.

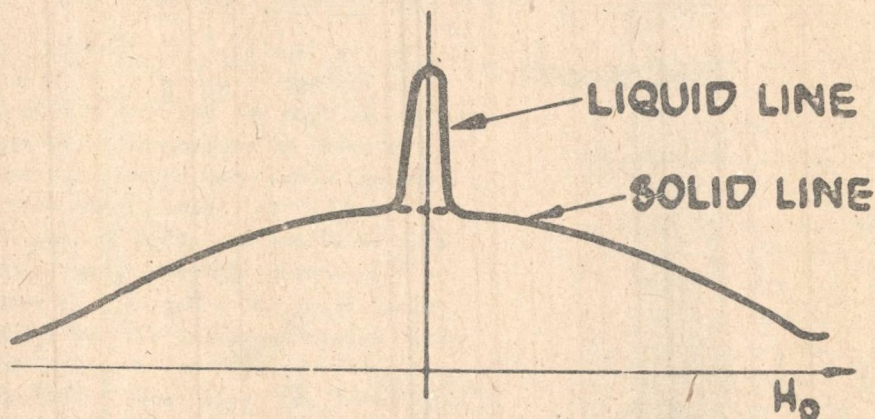
Możemy napisać:

$$\chi = \frac{n_{kr}}{n_a + n_{kr}},$$

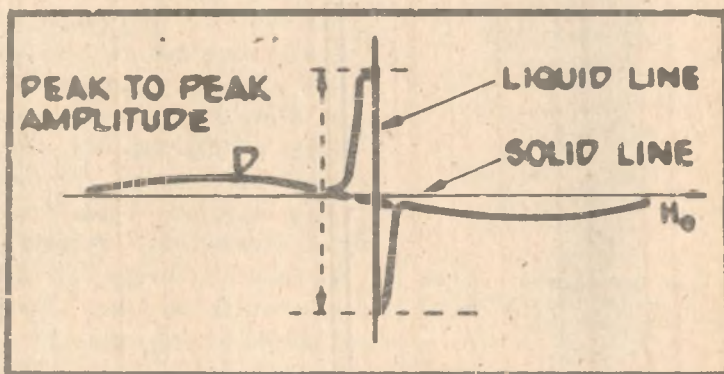
gdzie:  $n_{kr}$  i  $n_a$  są odpowiednio liczbami protonów w fazie krystalicznej i amorficznej.

Linia absorpcyjna rezonansu jądrowego w tłuszczach posiada charakterystyczny kształt pokazany na rys. 1 i 3, w dość szerokim zakresie temperatur, stanowiący superpozycję dwóch linii: szerokiej i wąskiej. Linię szeroką można przyporządkować obszarom o strukturze krystalicznej. Natomiast fazie ciekłej - linię wąską.

Najczęściej spotykane urządzenia do badania MRJ w ciałach stałych dają bezpośrednio pochodną linii absorpcji, co jest bardzo wygodne, ponieważ pochodna, jak widać z rys. 2 i 3, jeszcze wyraźniej uwidacznia złożony charakter linii.



Rys. 1. Linia absorpcji MRJ zdjęta dla margaryny [3]

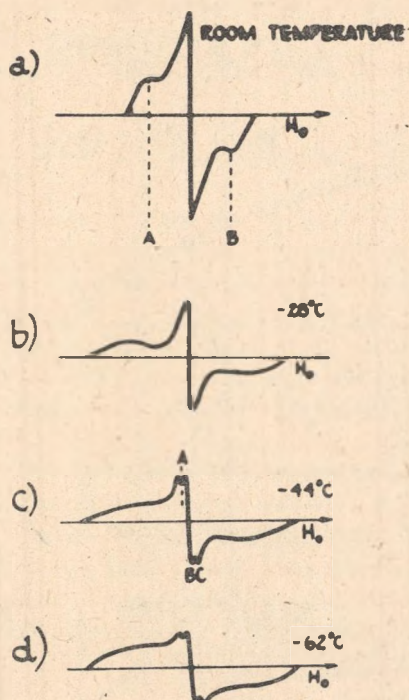


Rys. 2a. Pochodna krzywej absorpcji dla margaryny [3]

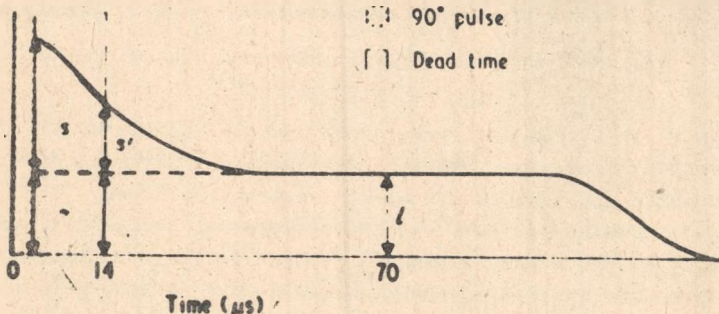
Pole pod linię absorpcji jest proporcjonalne do liczby protonów biorących udział w rezonansie. Dlatego po rozseparowaniu linii na składowe, możemy wyznaczyć osobno pola pod wąską i szeroką składową. W ten sposób otrzymujemy odpowiednio ilość protonów dających przyczynę do linii wąskiej i szerokiej, a stąd możemy wyznaczyć stopień krystaliczności.

Jako przykład możliwości zastosowania przemysłowego metody MRJ do pomiaru stosunku fazy ciekłej do stałej są oznaczenia przeprowadzone dla czekolady [14].

W ostatnich latach bardzo intensywnie rozwinęła się technika impulsowa, która daje jeszcze większe możliwości wykonywania różnego rodzaju pomiarów.



Rys. 2b. Zależność temperaturowa pochodnej krzywej absorpcji dla margaryny [3]



Rys. 3. Sygnał swobodnej precesji dla margaryny 4

Na rys. 3 obszar I pochodzi od ciała stałego, a obszar II od cieczy. Stosunek tych pól daje nam bezpośrednio stopień krystaliczności tłuszczu, ponieważ obszar pod krzywą jest proporcjonalny do ilości jąder dających określony sygnał rezonansowy.

W Zakładach Jądrowej Elektroniki Przemysłowej IBJ w Świerku, przebadano metodą impulsową MRJ partię próbek różnych produktów zbożowych pochodzących od tego samego rodzaju ziarna. Przypuszczano bowiem, że ze względu na złożoną strukturę ziarna i produktów zbożowych, wypadkowy sygnał rezonansu jądrowego jest superpozycją sygnałów pochodzących od wody i tłuszczu. Badano próbki pszenicy, śruty i mąki o wilgotności w zakresie od 10%-17%. Na podstawie pomiarów dla pszenicy sporządzono wykresy amplitudy sygnału echa spinowego w zależności od czasu. Z przedstawionych wykresów wyraźnie widać, że istnieją dwa czasy relaksacji  $T_2$  w badanych próbkach. Stosując gra-

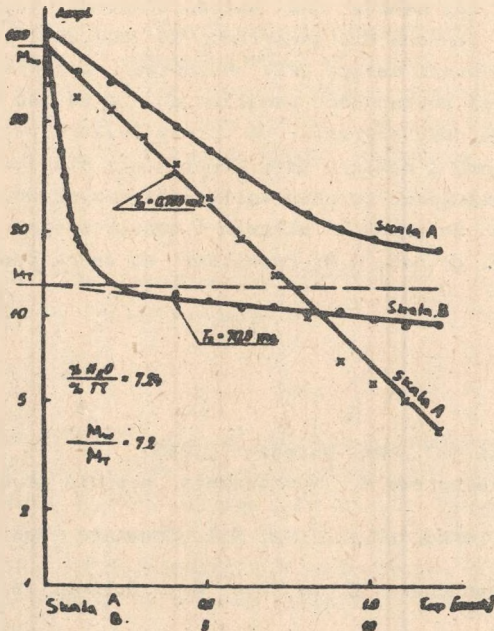
□ 90° pulse

|| Dead time

ficzną metodę separacji i ekstrapolacji określono, że wartość  $T_2$  dla wody mieści się w przedziale 0,5 do 1,25 ms. Natomiast czas relaksacji  $T_2$  składowej przypisywanej tłuszczom, mieści się w granicach 15-70 ms. Były również prowadzone badania widm czterech kwaśnych metylowych estrów tłuszczowych [8].

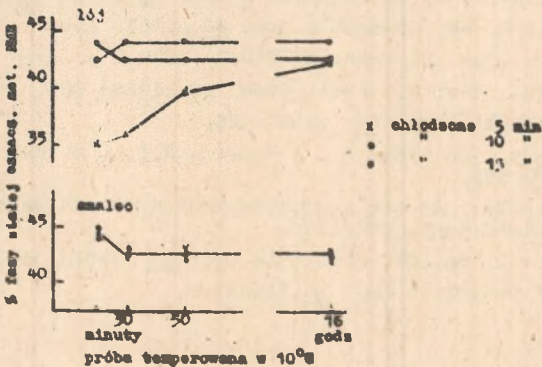
Spektroskopia MRJ wysokiej zdolności rozdzielczej może być stosowana do identyfikacji i wyznaczania struktury związków tłuszczowych. Kwasy z

dwoma pierścieniami cyclopropene lub cyclopropane były defektowane i badane metodą MRJ [9].



Rys. 4. Sygnał echa spinowego od pszenicy o wilgotności 13,1% i zawartości tłuszczu 1,81%

- krzywe otrzymane z wyników pomiarów,
- krzywe ekstrapolacyjne otrzymanie dwu składowych [116]



Rys. 5. Efekt chłodzenia i temperowanie na zawartość fazy stałej. Temperatura pomiaru 10°C [10], [16]

Metoda szerokich linii MRJ może służyć jako szybka i nieniszcząca metoda dla wyznaczania wilgotności i zawartości oleju w zbożach [10], co może być bardzo pomocne w hodowli roślin. Technika tą przebadano również 18 gatunków roślin (nie niszcząc ziaren) w celu wyznaczenia ich składu olejowego [11]. Analiza składu olejowego kukurydzy przedstawiona jest w pracy Aleksandra [15]. Pobór i wpływ różnych czynników na mierzone wielkości w tłuszczach przedstawione zostały w pracy W.D. Pohle [10]. Wpływ czasu chłodzenia i temperowania próby przedstawiono na rys. 5. Na podstawie uzyskanych przez tych autorów wyników czas chłodzenia próbki przyjęto 10 min, w  $-60^{\circ}\text{C}$  i czas temperowania 30 min. Otrzymane wyniki dają dobrą zgodność  $\pm 1\%$  z wynikami otrzymanymi w stanie równowagi (tzn. po 16 godz. temperowaniu próbki). W krótko łańcuchowych kwasach tłuszczowych możliwe jest rozróżnienie izomerów cis i trans z uwagi na różnice w wartościach stałych sprzężenia oraz przesunięć chemicznych [12], [13]. Zastosowanie nowoczesnych urządzeń elektronicznych pozwala nam na otrzymywanie

bezpośrednio stopnia krystaliczności ze spektrometru impulsowego MRJ [1].

Największa ilość prac, która do tej pory się ukazała, dotyczy pomiaru zawartości wody w tłuszczach (różnego rodzaju olejach, margarynie itd.). Artykuły te podkreślają wyższość tej metody nad metodą dyfuzometryczną SFI, gdyż ta pierwsza może być stosowana dla zawartości 50-100% ciał stałych, co jest poza granicami możliwości metody SFI. Natomiast w zakresie od 10-50% fazy stałej daje większą dokładność oznaczenia niż metoda SFI [5, 6, 7]. Ponadto jest to metoda dużo szybsza. W pracy Taylora [6, 7] prezentowana jest dokładność metody i pomiary zawartości ciała stałego na trójglicerydach, na znanych mieszaninach (w celu kalibracji przyrządu) oraz na serii olejów margarynowych ze zmiennym składem i konsystencją.

Serdecznie dziękuję Panu Prof. dr hab. J.W. Hennelowi za cenne dyskusje i uwagi.

#### LITERATURA

- [1] Hennel J.W.: Wstęp do teorii MRJ, PWN, Warszawa (1966).
- [2] Florkowski, Hennel J.W., Stachurova M.: Wyznaczanie stopnia krystaliczności polimerów.
- [3] Chapman D., Richards R.E., Yorke R.W.: J. Am. Oil Chemists Soc. 37 (1960), 243.
- [4] Kram van Putte and J. van den Enden: J. of Phys. E.: Scientific Instruments V. 6, 6 (1973), 910.
- [5] Pohle W.D., Gregory R.L.: J. Am. Oil Chemist's Soc. 44, (1967) 397.
- [6] Pohle W.D., Taylor J.R., Gregory R.L.: J. Am. Oil Chemist's Soc. 42, (1965), 1075.
- [7] Pohle W.D., Taylor J.R., Gregory R.L.: J. Am. Oil Chemist's Soc. 41, (1964) 177.
- [8] Storey W.H.: J. Am. Oil Chemist's Soc. 37 (1960) 676.
- [9] Hopkins C.J.: J. Am. Oil Chemist's Soc. 45 (1968) 778.
- [10] Pohle W.D., Gregory R.L.: J. Am. Oil Chemist's Soc. 45 (1968) 775.
- [11] Conway T.F., Earle F.R.: J. Am. Chemist's Soc. 40 (1962) 265.
- [12] Ewing D.F., Hopkins C.J.: Can. J. Chem. 45 (1967) 1259.
- [13] Purcell J.M., Morris S.G., Sueli H.: Anal. Chem. 38 (1966) 585.
- [14] Oref J.: J. Am. Oil Chemist's Soc. 42 (1965) 425.
- [15] Alexander D.E., Silvela L., Collings F.I., Rodgers R.C.: A. Am. Oil Chemist's Soc. 44 (1967) 555.
- [16] Chmielewski J., Antoniak W.: Badanie produktów zbożowych metodą echa spinowego. III Ogólnopolska Konf. REK 1968.
- [17] Bdsin N.A., Marmor R.A.: J. Am. Oil Chemist's Soc. 34 (1967) 335.
- [18] Harlan J.W.: J. Am. Oil Chemist's Soc. 44 (1964) 4.

ПРИМЕНЕНИЕ МРЖ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СТЕПЕНИ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИРОВ

## Резюме

Эта статья содержит просмотр возможностей исследования по методу МРЖ степени кристаллизации жира. Здесь представлены результаты исследования в этой области, полученные различными авторами методом широких линий МРЖ, а также методом эха. Очень интересной является возможность построения несложной аппаратуры для немедленного показания степени кристаллизации жиров.

NMR APPLICATION TO MEASUREMENTS OF A  
DEGREE OF FAT CRYSTALLINE STATE

## Summary

The present article contains a review of possibilities in applying the NMR method to the investigations of a degree of fat crystalline state. The results of investigations on this subject obtained by various authors using the method of NMR width lines and the method of "spin-echo" are presented. The possibility of constructing a simple impulse apparatus for the immediate reading of crystalline degree of fats is interesting.