

RECOMMENDED METHODS FOR THE
ANALYSIS OF DRYING OILS

MÉTHODES RECOMMANDÉES POUR L'ANALYSE
DES HUILES SICCATIVES

DIVISION DE CHIMIE APPLIQUÉE
SECTION DES REVETEMENTS ORGANIQUES
SOUS-COMITÉ DES MÉTHODES ANALYTIQUES

MÉTHODES RECOM-
MANDÉES POUR
L'ANALYSE DES HUILES
SICCATIVES

APPLIED CHEMISTRY DIVISION
ORGANIC COATINGS SECTION
SUBCOMMITTEE ON ANALYTICAL METHODS

RECOMMENDED METHODS
FOR THE ANALYSIS OF
DRYING OILS

AVANT-PROPOS

Le sous-comité des méthodes analytiques de la section des revêtements organiques a été fondé en 1956. Un de ses premiers objectifs était de mettre au point des méthodes unifiées pour l'analyse des huiles siccatives utilisées dans l'industrie des peintures et vernis.

Un besoin urgent de telles méthodes comme base aux organismes officiels de normalisation ayant trait aux spécifications des huiles siccatives a été révélé dans le travail du Comité Technique 35 de l'Organisation Internationale de Normalisation et parmi des organismes nationaux membres. Une revue de la situation par un des membres du sous-comité dans son rapport: "l'analyse des huiles siccatives comme sujet de normalisation national et international" indiquait que si quelques modes opératoires donnés dans les méthodes unifiées existant pour les huiles et les graisses étaient applicables aux huiles siccatives, sans changement ou avec de légères modifications, d'autres méthodes nécessitaient une mise au point ou un remplacement par des méthodes spécialement adaptées à l'analyse des huiles siccatives.

Dans une réunion du sous-comité, à laquelle le regretté Docteur Kappelmeier assistait comme représentant de l'ISO/TC 35, il avait été décidé par conséquent que le "Sous-comité des méthodes analytiques" de la section des revêtements organiques entreprendrait une revue des méthodes existantes pour l'analyse des huiles siccatives et ferait paraître un recueil de méthodes supplémentaires considéré comme les plus acceptables sur le plan international à titre de méthodes normalisées pour les huiles siccatives.

Dans l'intérêt de l'unification et pour éviter une multiplicité inutile des méthodes, les méthodes unifiées d'analyse des huiles et des graisses, éditées par la section des huiles et des graisses de l'I.U.P.A.C. ont été utilisées chaque fois que possible comme base de ce travail. De même, les recueils variés des méthodes nationales existantes ont été utilisés librement car il est apparu qu'une normalisation internationale devait être fondée sur un accord des méthodes utilisées plutôt que par création de nouvelles méthodes.

Pour éviter un double emploi le travail de la section des revêtements organiques a été mené en contact étroit avec la section des huiles et des graisses. Ce contact a été assuré par l'échange de membres de liaison et de documents entre les deux sections.

La section des revêtements organiques est parfaitement avertie du fait que des techniques modernes comme la spectrophotométrie et la chromatographie fournissent d'excellents moyens de détermination des principaux constituants des huiles siccatives et des autres huiles.

Ces méthodes, cependant, ne sont pas d'une manière générale encore prêtes pour une unification. Toutefois à l'exception de la détermination spectrophotométrique de la conjugaison diénique et triénique ces méthodes ne sont pas encore incluses dans le présent recueil mais pourront s'y trouver plus tard.

FOREWORD

The Subcommittee on Analytical Methods of the Organic Coatings Section was founded in 1956. One of its first objectives was to provide standard methods for the analysis of drying oils used by the Paint and Varnish Industry.

An urgent need for such methods as an aid to the official standardization bodies dealing with specifications for drying oils was disclosed by the work of the Technical Committee 35 of the International Organization for Standardization and some of its national member organizations. A review of the situation by one of the members of the subcommittee reporting on "The Analysis of Drying Oils as a Subject of National and International Standardization" indicated that although some of the procedures given in existing standard methods for fats and oils are applicable to drying oils with no or only minor changes, other methods required supplementation or replacement by methods specially suited to analysis of drying oils.

In a meeting of the subcommittee attended by the late Dr. Kappelmeier as representative of ISO/TC 35 it was therefore decided that the "Subcommittee on Analytical Methods" of the Organic Coatings Section should undertake to review the existing methods of analysis for drying oils and edit a collection of such supplementary methods considered most suitable as internationally accepted standard methods for drying oils.

For the sake of unification and to avoid unnecessary multiplicity of methods, the standard methods of analysis for oils and fats, edited by the Oils and Fats Division of IUPAC were used wherever possible as a basis for this work. Also various existing national collections of methods were freely used as it was felt that international standardization should be promoted by agreeing on accepted methods rather than by creating new ones.

In order to avoid duplication, the work of the Organic Coatings Section was carried out in close contact with the Oils and Fats Section. This contact was assured by the exchange of liaison members and documents between the two sections.

The Organic Coatings Section is well aware of the fact that modern techniques such as spectroscopy and chromatography offer excellent means for the determination of the main components of drying and other oils.

These methods, however, are generally speaking not yet ready for standardization. Therefore, with the exception of the spectrophotometric determination of diene and triene conjugation, these methods are not covered by the present collection but may be included at a later date.

Le texte anglais est le texte officiel en cas de contestation.

Les membres du sous-comité des méthodes analytiques qui ont participé à ce travail sont:

Dr. R. Bult, Institut de Recherches sur les Peintures T.N.O., Delft, Pays-Bas.

Prof. Dr. K. Hamann, Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart, Allemagne.

Dr. M. Hochweber, Eidgenössisches Materialprüfungsanstalt EMPA, Dübendorf/ZH, Suisse.

Dr. M. I. Huss, Laboratoire Central de Recherches de l'industrie suédoise des peintures et vernis, Stockholm, Suède.

Dr. J. D. von Mikusch-Buchberg, Margarine-Union, Hamburg, Royaume Uni.

Dr. L. A. O'Neill, Paint Research Station, Teddington, Middlesex, Angleterre.

Dr. J. Petit, Centre National de la Recherche Scientifique, Thiais Seine, France.

Mr. H. K. Raaschou Nielsen, Laboratoire Central de Recherche de l'industrie danoise de peintures et vernis, Copenhagen, Danemark.

Dr. H. W. Talen, Institut de Recherches sur les peintures, Delft, Hollande.

Dr. L. Thuriaux, Institut de la Profession I.V.P., Bruxelles, Belgique.

D'importants remerciements sont dus à M. Henri Rabaté et au Dr. J. Petit de Paris, qui ont effectué la traduction française du texte anglais et à M. R. Dooper de Delft pour ses précieuses remarques.

H. W. TALEN

Le Président du Sous-Comité des Méthodes Analytiques de la Section des Revêtements Organiques, Division de Chimie Appliquée, I.U.P.A.C.

In case of dispute, the English text is the official text.

The members of the Subcommittee on Analytical Methods who participated in this work were:

Dr. R. Bult, Paint Research Institute T.N.O., Delft, The Netherlands.

Prof. Dr. K. Hamann, Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart, Germany.

Dr. M. Hochweber, Eidgenössisches Materialprüfungsanstalt EMPA, Dübendorf/ZH, Switzerland.

Dr. M. I. Huss, Central Research Laboratory of the Swedish Paint and Varnish Industries, Stockholm, Sweden.

Dr. J. D. von Mikusch-Buchberg, Margarine-Union, Hamburg, Germany.

Dr. L. A. O'Neill, Paint Research Station, Teddington, Middlesex, Great Britain.

Dr. J. Petit, Centre National de la Recherche Scientifique, Thiais (Seine), France.

Mr. H. K. Raaschou Nielsen, Central Research Laboratory of the Danish Paint and Varnish Industry, Copenhagen, Denmark.

Dr. H. W. Talen, Paint Research Institute T.N.O., Delft, The Netherlands.

Dr. L. Thuriaux, Institut de la Profession I.V.P., Brussels, Belgium.

Many thanks are due to Mr. Henri Rabaté and Dr. J. Petit, Paris, who provided the French translation of the English text, and to Mr. R. Dooper, Delft, for his useful comments.

H. W. TALEN

Chairman of the Subcommittee on Analytical Methods, Organic Coatings Section, Applied Chemistry Division, I.U.P.A.C.

SOMMAIRE

	Page
<i>Avant propos</i>	vi
1. Indice d'acide	190
2. Indice de saponification	192
3. Matières insaponifiables	194
4. Indice d'iode	202
5. Indices de diène et de pandiène	210
6. Conjugaison diénique et triénique— détermination spectrophotométrique ultraviolette	218
7. Détermination des acides gras polymérisés dans les standolies	226
8. Recherche de l'huile de poisson dans l'huile de lin et dans l'huile de lin cuite	230
9. Recherche de l'huile de lin dans la standolie d'huile de lin	234

CONTENTS

	Page
<i>Foreword</i>	v
1. Acid value	191
2. Saponification value	193
3. Unsaponifiable matter	195
4. Iodine value	203
5. Diene and pandiene value	211
6. Diene and triene conjugation—ultraviolet spectrophotometric determination	219
7. Determination of polymeric fatty acids in stand oils	227
8. Detection of fish oil in linseed oil and in boiled linseed oil	231
9. Detection of linseed oil in linseed stand oil	235

1. INDICE D'ACIDE†

1.1. Définition

L'indice d'acide est défini comme étant le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser un gramme de l'échantillon dans les conditions spécifiées ci-dessous.

1.2. Réactifs nécessaires

Solution titrée d'hydroxyde de potassium (0,1 N) dans l'alcool éthylique à 95 per cent. Cette solution doit être incolore ou tout au plus jaune paille. L'alcool méthylique peut être utilisé à la place de l'alcool éthylique à 95 pour cent.

Solution à un pour cent de phénolphthaléine dans l'alcool éthylique à 95 pour cent. On peut utiliser d'autres indicateurs ayant un virage dans la même gamme de pH.

Mélange alcool éthylique-toluène. Mélanger des volumes égaux d'alcool éthylique à 95 pour cent et de toluène et neutraliser ce mélange avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 0,1 N, en présence de phénolphthaléine.

1.3. Mode opératoire

Peser à 0,01 g près, dans une fiole conique, 2 à 10 g de l'échantillon, suivant l'indice d'acide prévu.

Ajouter 50 ml du mélange alcool éthylique-toluène à l'échantillon et agiter jusqu'à dissolution complète.

Titrer avec la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium en présence de phénolphthaléine.

1.4. Calcul

Calculer l'indice d'acide par la formule suivante:

$$\text{Indice d'acide} = 56,1 \, aN/p$$

a = ml de solution alcoolique d'hydroxyde de potassium,

N = normalité de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium,

p = poids de l'échantillon en grammes.

† Le solvant utilisé dans cette méthode diffère de celui prescrit dans la méthode correspondante de "Méthodes d'Analyse unifiées par la Section des Matières Grasses de l'I.U.P.A.C.", du fait que le mélange alcool éthylique-toluène est utilisable aussi bien avec les huiles siccatives polymérisées qu'avec les huiles non polymérisées.

1. ACID VALUE†

1.1. Definition

The acid value is defined as the number of milligrams of potassium hydroxide required to neutralize 1 g of the sample under the conditions as specified below.

1.2. Reagents required

Standard potassium hydroxide solution (0.1 N) in ethanol (95 per cent). This solution must be colourless or not darker than straw yellow. Methanol may be used instead of ethanol (95 per cent).

One per cent of phenolphthalein in ethanol (95 per cent). Other indicators with a colour change in the same pH-range may be used also.

Ethanol-toluene mixture. Mix equal volumes of ethanol (95 per cent) and toluene and neutralize this mixture with ethanolic potassium hydroxide solution (0.1 N) in the presence of phenolphthalein as indicator.

1.3. Procedure

Weigh to the nearest 0.01 g into a conical flask, 2–10 g of the sample, according to the expected acid value.

Add 50 ml of ethanol-toluene mixture to the sample and shake until solution is complete.

Titrate with ethanolic potassium hydroxide solution in the presence of phenolphthalein as indicator.

1.4. Calculation

Calculate the acid value as follows:

$$\text{Acid value} = 56.1 \, aN/p$$

a = ml ethanolic potassium hydroxide solution,

N = normality of the ethanolic potassium hydroxide solution,

p = weight of the sample in g.

† The solvent used in this method differs from that prescribed in the corresponding method of the "Standard Methods of the Oils and Fats Section of the I.U.P.A.C.", because the ethanol-toluene mixture is suitable for polymerized as well as for unpolymerized drying oils.

2. INDICE DE SAPONIFICATION

2.1. Définition

L'indice de saponification est défini comme étant le nombre de mg d'hydroxyde de potassium nécessaire pour la saponification de 1 g de l'échantillon dans les conditions spécifiées ci-dessous.

2.2 Appareillage

Fioles coniques en verre résistant aux alcalis, capacités: 200 ou 300 ml.

Réfrigérants à reflux. L'emploi d'appareils à rodages normalisés, interchangeables, est recommandé.

2.3. Réactifs nécessaires

Solution titrée d'acide chlorhydrique 0,5 N.

Solution d'hydroxyde de potassium 0,5 N dans l'alcool éthylique à 95 pour cent. Cette solution doit être incolore ou tout au plus jaune paille.

Solution à un pour cent de phénolphthaléine dans l'alcool éthylique à 95 pour cent. On peut utiliser d'autres indicateurs ayant un virage dans la même gamme de pH.

2.4. Mode opératoire

Peser à 0,001 g près, dans une fiole conique, environ 2 g de l'échantillon.

Ajouter exactement 25 ml de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à l'échantillon, au moyen d'une burette ou d'un autre instrument de même précision, relier le flacon au réfrigérant et faire bouillir au reflux pendant une heure en agitant de temps à autre.

Titre la solution de savon encore chaude avec la solution d'acide chlorhydrique en présence de phénolphthaléine.

Faire un essai à blanc par ébullition au reflux et titrage exact de 25 ml de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium dans les mêmes conditions.

2.5. Calcul

Calculer l'indice de saponification par la formule suivante:

$$\text{Indice de saponification} = 56,1 (b - a) N/p$$

a = ml de solution d'acide chlorhydrique nécessaire pour le titrage de l'échantillon,

b = ml de solution d'acide chlorhydrique nécessaire pour le titrage de l'essai à blanc,

N = normalité de la solution d'acide chlorhydrique,

p = poids de l'échantillon en grammes.

Note: L'indice de saponification ainsi déterminé représente la somme des acides libres et hydrolysés.

2. SAPONIFICATION VALUE

2.1. Definition

The saponification value is defined as the number of milligrams of potassium hydroxide required for the saponification of 1 g of the sample under the conditions specified below.

2.2 Apparatus

Conical flasks of alkali-resistant glass, 200 or 300 ml capacity.

Reflux condensers. The use of interchangeable ground glass joints is recommended.

2.3. Reagents required

Standard hydrochloric acid solution (0.5 N).

Potassium hydroxide solution (0.5 N) in ethanol (95 per cent). This solution must be colourless or not darker than straw yellow.

One per cent of phenolphthalein in ethanol (95 per cent). Other indicators with a colour change in the same pH-range may be used also.

2.4. Procedure

Weigh to the nearest 0.001 g into a conical flask, approximately 2 g of the sample.

Add exactly 25 ml of ethanolic potassium hydroxide solution to the sample by means of a burette or another suitable instrument of equal precision, connect the flask with a condenser and reflux for 1 hour, shaking from time to time.

Titrate the soap solution, while still warm, with hydrochloric acid solution in the presence of phenolphthalein as indicator.

Carry out a blank by refluxing and titrating exactly 25 ml of ethanolic potassium hydroxide solution under the same conditions.

2.5. Calculation

Calculate the saponification value as follows:

$$\text{Saponification value} = 56.1 (b-a) N/p$$

a = ml hydrochloric acid required for the titration of the sample,

b = ml hydrochloric acid required for the titration of the blank,

N = normality of the hydrochloric acid solution,

p = weight of the sample in g.

Note: The saponification value as determined is a measure of the sum of the free and hydrolysable acids.

3. MATIÈRES INSAPONIFIABLES†

3.1. Généralités

Par matières insaponifiables des huiles sont désignées les substances solubles dans les huiles qui, après saponification, sont insolubles dans l'eau et solubles dans le solvant utilisé pour la détermination.

Elles comprennent des substances insaponifiables naturellement présentes dans les huiles, comme par exemple stérols, alcools, hydrocarbures, ainsi que les substances insaponifiables organiques étrangères, comme par exemple les huiles minérales qui ont pu être ajoutées aux huiles.

Par les méthodes décrites ci-dessous, seules les substances insaponifiables non-volatiles à 100°C sont déterminées.

Comme solvant peuvent être employées l'éther de pétrole ou l'éther éthylique. Il faut tenir compte du fait que les résultats obtenus avec ces deux solvants sont dans la plupart des cas différents, les résultats obtenus avec l'éther éthylique étant en général supérieurs à ceux obtenus avec l'éther de pétrole.

3.2. Méthode à l'éther de pétrole

3.2.1. Appareillage

Ballons à fond rond d'environ 250 ml de capacité.

Réfrigérant à reflux. L'emploi de joints rodés normalisés interchangeables est recommandé.

Ampoules à décanter de 500 ml de capacité.

Etuve de séchage réglée à 103°C ($\pm 2^\circ\text{C}$).

3.2.2. Réactifs nécessaires

Solution titrée d'hydroxyde de potassium 0,1 N dans l'alcool éthylique à 95 pour cent.

Solution d'hydroxyde de potassium 2 N dans l'alcool éthylique à 95 pour cent. Cette solution doit être incolore, ou tout au plus jaune paille.

Solution d'hydroxyde de potassium 0,5 N dans l'alcool éthylique à 50 pour cent.

Acide nitrique. Mélanger une partie d'acide concentré ($d = 1,40$) avec 3 parties d'eau.

Solution à un pour cent de phénolphthaléine dans l'alcool éthylique à 95 pour cent.

Alcool éthylique à 95 pour cent neutralisé.

Alcool éthylique à environ 50 pour cent. Mélanger des volumes égaux d'alcool éthylique à 95 pour cent et d'eau.

Ether de pétrole (point d'ébullition : 40–60°C). Exempt de résidus, indice de brome inférieur à 1.

Acétone pure.

† Du fait de la présence possible de savons métalliques dans l'huile, comme par exemple dans l'huile de lin cuite, les méthodes décrites ci-dessus comportent un lavage avec l'acide nitrique. De ce fait les méthodes diffèrent de celles décrites dans les "Méthodes d'Analyse unifiées par la Section des Matières Grasses de l'I.U.P.A.C." En l'absence de savons métalliques le lavage à l'acide nitrique peut être supprimé.

3. UNSAPONIFIABLE MATTER†

3.1. General

By unsaponifiable matter of oils is meant the substances soluble in oils which, after saponification, are insoluble in water and soluble in the solvent used for the determination.

It includes the natural occurring unsaponifiable substances (*e.g.*, sterols, alcohols, hydrocarbons) as well as the foreign organic unsaponifiable substances (*e.g.*, mineral oils) which may have been added to the oils.

By the methods described below, only the unsaponifiable substances not volatile at 100°C are determined.

Petroleum ether or ethyl ether is used as solvent. One has to be aware of the fact that the results obtained with the two solvents are in most cases different, the results with ethyl ether usually being higher than with petroleum ether.

3.2. Petroleum ether method

3.2.1. Apparatus

Round-bottomed flasks of about 250 ml capacity.

Reflux condenser. The use of interchangeable ground glass joints is recommended.

Separating funnels, 500 ml capacity.

Drying oven adjusted at 103°C ($\pm 2^\circ\text{C}$).

3.2.2. Reagents required

Standard potassium hydroxide solution (0.1 N) in ethanol (95 per cent).

Potassium hydroxide solution (2 N) in ethanol (95 per cent). This solution must be colourless or not darker than straw yellow.

Solution of potassium hydroxide (0.5 N) in ethanol (50 per cent).

Nitric acid. Mix one part of concentrated acid (sp. gr. = 1.40) with three parts of water.

One per cent of phenolphthalein in ethanol (95 per cent).

Ethanol (95 per cent), neutralized.

Ethanol (approximately 50 per cent). Mix equal volumes of ethanol (95 per cent) and water.

Petroleum ether (b.p. = 40–60°C), free from residue, bromide index less than one.

Acetone (pure).

† In view of the possible presence of metal soaps in the oil, as, *e.g.*, in boiled linseed oil, the above methods include a washing with nitric acid. In this respect the methods differ from those described in the "Standard Methods of the Oils and Fats Section of the I.U.P.A.C." In the absence of metal soaps, the washing with nitric acid may be omitted.

3. MATIÈRES INSAPONIFIABLES

3.2.3. Mode opératoire

Peser à 0,01 g près, dans un ballon à fond rond, environ 5 g de l'échantillon préalablement chauffé et filtré si nécessaire.

Ajouter 50 ml de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 2 N, relier le ballon à un réfrigérant à reflux, faire bouillir doucement à reflux le mélange pendant une heure, en agitant de temps à autre.

Enlever le réfrigérant du ballon et transférer le contenu du ballon dans une ampoule à décanter.

Rincer le ballon plusieurs fois avec une quantité totale de 50 ml d'eau distillée et verser l'eau dans l'ampoule à décanter.

Rincer le ballon plusieurs fois avec une quantité totale de 50 ml d'éther de pétrole, verser également l'éther de pétrole dans l'ampoule à décanter.

Laisser refroidir à 20–25°C, boucher l'ampoule, agiter vigoureusement pendant une minute, laisser reposer jusqu'à séparation nette des deux couches.

Recueillir la solution de savon dans le ballon utilisé pour la saponification.

Verser la solution d'éther de pétrole, par l'orifice supérieur de l'ampoule dans une seconde ampoule à décanter contenant 40 ml d'eau.

Extraire ainsi la solution de savon deux fois, par 50 ml d'éther de pétrole, en utilisant la première ampoule à décanter et en réunissant les trois extraits dans la deuxième ampoule à décanter.

En cas d'émulsions tenaces, il est possible de les briser par addition d'une petite quantité d'alcools éthylique ou méthylique.

Si les extraits contiennent des matières en suspension, les filtrer et laver le filtre avec un peu d'éther de pétrole.

Faire tourner l'ampoule à décanter contenant l'ensemble des extraits et les 40 ml d'eau, sans secouer violemment et, après séparation des couches, laisser l'eau s'écouler.

Laver la solution dans l'éther de pétrole en agitant vigoureusement avec:

2 fois 50 ml d'alcool éthylique à 50 pour cent;

1 fois 10 ml d'acide nitrique†;

1 fois 50 ml d'alcool éthylique à 50 pour cent†;

1 fois 50 ml d'hydroxyde de potassium 0,5 N dans l'alcool éthylique à 50 per cent;

1 fois 50 ml d'alcool éthylique à 50 pour cent.

Répéter deux fois ces deux derniers lavages et laver avec d'alcool éthylique à 50 pour cent jusqu'à ce que le produit soit neutre à la phénolphthaléine.

Transférer quantitativement la solution d'éther de pétrole, en plusieurs fois si cela est nécessaire, par l'orifice supérieur de l'ampoule à décanter dans un ballon à fond rond taré et rincer l'ampoule à décanter avec une petite quantité d'éther de pétrole.

Concentrer à faible volume par distillation au bain marie, ajouter 6 ml d'acétone, et chasser complètement le solvant par évaporation au moyen d'une faible courant d'air, le ballon étant tenu obliquement et soumis à un mouvement de rotation, presque entièrement immergé dans le bain d'eau bouillante.

† En l'absence de savons métalliques ce lavage peut être supprimé.

3. UNSAPONIFIABLE MATTER

3.2.3. Procedure

Weigh to the nearest 0.01 g into a round-bottomed flask about 5 g of the sample, previously warmed and filtered if necessary.

Add 50 ml of ethanolic potassium hydroxide solution (2 N), connect the flask with a reflux condenser and reflux the mixture gently for one hour, shaking from time to time.

Remove the condenser from the flask and transfer the contents of the flask to a separating funnel.

Rinse the flask several times with a total of 50 ml of distilled water and pour the water into the separating funnel.

Rinse the flask several times with a total of 50 ml of petroleum ether and pour the petroleum ether also into the separating funnel.

Allow to cool to 20–25°C, stopper the funnel, shake vigorously for one minute and allow to stand until the two layers have clearly separated.

Run off the soap solution into the flask used for the saponification.

Pour the petroleum ether solution through the top of the funnel into a second separating funnel containing 40 ml of water.

Extract the soap solution in the same manner twice more each time with 50 ml of petroleum ether, using the first separating funnel, and combine the three extracts in the second separating funnel.

When resistant emulsions are formed, they may be broken down by the addition of a small quantity of ethanol or methanol. When the extracts contain any suspended matter, filter them and wash the filter with a little petroleum ether.

Rotate the funnel containing the combined extracts and the 40 ml of water without violent shaking, and, after it has separated, run off the water.

Wash the petroleum ether solution by shaking vigorously:

twice with 50 ml of ethanol (50 per cent);

once with 10 ml of nitric acid†;

once with 50 ml of ethanol (50 per cent)†;

once with 50 ml of potassium hydroxide (0.5 N) in ethanol (50 per cent);

once with 50 ml of ethanol (50 per cent).

Repeat twice the last two washings and wash with ethanol (50 per cent) until neutral on phenolphthalein.

Transfer the petroleum ether solution—if necessary in several portions—through the top of the funnel quantitatively into a weighed round-bottomed flask, rinsing the funnel with small amounts of petroleum ether.

Evaporate to a small volume by distillation on a water-bath, add 6 ml of acetone and evaporate the solvent completely by means of a gentle stream of air while the flask is held obliquely and almost submerged in a boiling water bath and rotated.

† In the absence of metal soaps, this washing may be omitted.

3. MATIÈRES INSAPONIFIABLES

Sécher le résidu en plaçant le ballon pendant 15 minutes en position horizontale, dans une étuve réglée à 103°C.

Laisser refroidir le ballon et son contenu dans un dessiccateur et peser. Répéter le séchage pendant des périodes successives de 15 minutes, jusqu'à ce que la perte de poids soit inférieure à 0,5 mg.

Dissoudre le résidu dans 20 ml d'alcool éthylique à 95 pour cent et titrer la solution avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 0,1 N en présence de phénolphthaléine.

S'il faut utiliser plus de 0,2 ml de solution d'hydroxyde de potassium le dosage doit être repris complètement en apportant plus de soins aux opérations de lavage.

3.2.4. Calcul

Calculer la teneur en matières insaponifiables en appliquant la formule suivante:

$$\text{Matières insaponifiables (pour cent)} = a/p \times 100$$

a = poids du résidu en grammes,

p = poids de l'échantillon en grammes.

Donner les résultats avec une décimale et indiquer si l'on a utilisé la méthode à l'éther de pétrole ou la méthode à l'éther éthylique.

3.3. Méthode à l'éther éthylique

3.3.1. Appareillage

Voir 3.2.1.

3.3.2. Réactifs nécessaires

Solution titrée d'hydroxyde de potassium 0,1 N dans l'alcool éthylique à 95 pour cent.

Solution d'hydroxyde de potassium 2 N dans l'alcool éthylique à 95 pour cent. Cette solution doit être incolore, ou tout au plus jaune paille.

Solution d'hydroxyde de potassium 0,5 N.

Acide nitrique. Mélanger 1 partie d'acide concentré ($d = 1,40$) avec 3 parties d'eau.

Solution à un pour cent de phénolphthaléine dans l'alcool éthylique à 95 pour cent.

Alcool éthylique à 95 pour cent neutralisé.

Ether éthylique, exempt de résidu.

Acétone pure.

3.3.3. Mode opératoire

Peser à 0,01 g près dans un ballon à fond rond environ 5 g de l'échantillon préalablement chauffé et filtré si nécessaire.

Ajouter 50 ml de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 2 N, relier le ballon réfrigérant à reflux, et faire bouillir doucement, à reflux, le mélange pendant une heure en agitant de temps à autre.

Enlever le réfrigérant du ballon et transférer le contenu du ballon dans une ampoule à décanter.

Rincer le ballon plusieurs fois avec une quantité totale de 100 ml d'eau distillée et verser l'eau dans l'ampoule à décanter.

3. UNSAPONIFIABLE MATTER

Dry the residue by placing the flask for 15 minutes in a horizontal position in a drying oven adjusted at 103°C.

Allow the flask with its contents to cool in a desiccator and weigh.

Repeat the drying for successive periods of 15 minutes until the loss between two weighings is less than 0.5 mg.

Dissolve the residue in 20 ml of ethanol (95 per cent) and titrate the solution with ethanolic potassium hydroxide (0.1 N) in the presence of phenolphthalein as indicator.

If more than 0.2 ml of potassium hydroxide solution is used, the determination must be completely repeated, giving more attention to the washings.

3.2.4. Calculation

Calculate the contents of unsaponifiable matter as follows:

$$\text{Unsaponifiable matter (per cent)} = a/p \times 100$$

a = weight of the residue in g,

p = weight of the sample in g.

Give the results to the first decimal place and indicate whether the petroleum ether method or the ethyl ether method is used.

3.3. Ethyl ether method

3.3.1. Apparatus

See 3.2.1.

3.3.2. Reagents required

Standard potassium hydroxide solution (0.1 N) in ethanol (95 per cent).

Potassium hydroxide solution (2 N) in ethanol (95 per cent). This solution must be colourless or not darker than straw yellow.

Potassium hydroxide solution (0.5 N).

Nitric acid. Mix one part of concentrated acid (sp. gr. = 1.40) with three parts of water.

One per cent of phenolphthalein in ethanol (95 per cent).

Ethanol (95 per cent), neutralized.

Ethyl ether free from residue.

Acetone (pure).

3.3.3. Procedure

Weigh to the nearest 0.01 g into a round-bottomed flask, about 5 g of the sample, previously warmed and filtered if necessary.

Add 50 ml of ethanolic potassium hydroxide solution (2 N), connect the flask with a reflux condenser and reflux the mixture gently for one hour, shaking from time to time.

Remove the condenser from the flask and transfer the contents of the flask to a separating funnel.

Rinse the flask several times with a total of 100 ml of distilled water and pour the water into the separating funnel.

3. MATIÈRES INSAPONIFIABLES

Rincer le flacon plusieurs fois avec une quantité totale de 100 ml d'éther éthylique et verser également l'éther éthylique dans l'ampoule à décanter.

Laisser refroidir à 20–25°C, boucher l'ampoule, agiter vigoureusement pendant une minute et laisser reposer jusqu'à séparation nette des deux couches.

Recueillir la solution de savon dans le ballon utilisé pour la saponification.

Verser la solution dans l'éther éthylique par l'orifice supérieur de l'ampoule dans une seconde ampoule à décantation contenant 40 ml d'eau.

Extraire ainsi deux fois la solution de savon par 100 ml d'éther éthylique en utilisant la première ampoule à décanter et en réunissant les trois extraits éthérés dans la seconde ampoule.

En cas d'émulsions tenaces, il est possible de les briser par addition d'une petite quantité d'alcool méthylique ou éthylique.

Si les extraits contiennent des matières en suspension, les filtrer et laver le filtre avec un peu d'éther éthylique.

Faire tourner l'ampoule à décanter contenant les extraits combinés et les 40 ml d'eau sans secouer violemment et, après séparation, laisser l'eau s'écouler.

Laver la solution dans l'éther éthylique, en agitant vigoureusement avec :

deux fois 50 ml d'eau ;

une fois 10 ml d'acide nitrique†,

une fois 50 ml d'eau† ;

une fois 50 ml de solution aqueuse d'hydroxyde de potassium 0,5 N ;

une fois 50 ml d'eau.

Répéter deux fois ces deux derniers lavages et laver avec de l'eau jusqu'à neutralité à la phénolphtaléine.

Transférer quantitativement la solution dans l'éther éthylique, en plusieurs fois si cela est nécessaire, par l'orifice supérieur de l'ampoule, dans un ballon à fond rond taré et rincer l'ampoule avec de petites quantités d'éther éthylique.

Concentrer à faible volume par distillation au bain marie, ajouter 6 ml d'acétone, et chasser complètement le solvant par évaporation au moyen d'un faible courant d'air, le ballon étant tenu obliquement et soumis à un mouvement de rotation presque entièrement immergé dans le bain d'eau bouillante.

Sécher le résidu en plaçant le ballon pendant 15 minutes en position horizontale, dans une étuve réglée à 103°C.

Laisser refroidir le ballon et son contenu dans un dessiccateur et peser.

Répéter le séchage pendant des périodes successives de 15 minutes, jusqu'à ce que la perte de poids soit inférieure à 0,5 mg.

Dissoudre le résidu dans 20 ml d'alcool éthylique à 95 pour cent et titrer la solution avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 0,1 N en présence de phénolphtaléine.

S'il faut utiliser plus de 0,2 ml de solution d'hydroxyde de potassium le dosage doit être repris complètement en apportant plus de soins aux opérations de lavage.

3.3.4. Calcul

Voir 3.2.4.

† En absence de savons métalliques ce lavage peut être supprimé.

3. UNSAPONIFIABLE MATTER

Rinse the flask several times with a total of 100 ml of ethyl ether and pour the ethyl ether also into the separating funnel.

Allow to cool to 20–25°C, stopper the funnel, shake vigorously for one minute and allow to stand until the two layers have clearly separated.

Run off the soap solution into the flask used for the saponification.

Pour the ethyl ether solution through the top of the funnel into a second separating funnel containing 40 ml of water.

Extract the soap solution in the same manner twice more, each time with 100 ml of ethyl ether, using the first separating funnel, and combine the three extracts in the second separating funnel.

When resistant emulsions are formed, they may be broken down by the addition of a small quantity of ethanol or methanol. When the extracts contain any suspended matter, filter them and wash the filter with a little ethyl ether.

Rotate the funnel containing the combined extracts and the 40 ml of water without violent shaking, and, after it has separated, run off the water.

Wash the ethyl ether solution by shaking vigorously:

twice with 50 ml of water;

once with 10 ml of nitric acid†;

once with 50 ml of water†;

once with 50 ml of aqueous potassium hydroxide (0.5 N);

once with 50 ml of water.

Repeat twice the last two washings and wash with water until neutral on phenolphthalein.

Transfer the ethyl ether solution, if necessary in several portions, through the top of the funnel quantitatively into a weighed round-bottomed flask, rinsing the funnel with small amounts of ethyl ether.

Evaporate to a small volume by distillation on a water-bath, add 6 ml of acetone and evaporate the solvent completely by means of a gentle stream of air while the flask is being held obliquely and almost submerged in a boiling water bath and rotated.

Dry the residue by placing the flask for 15 minutes in a horizontal position in a drying oven adjusted at 103°C.

Allow to cool the flask with its contents in a desiccator and weigh.

Repeat the drying for successive periods of 15 minutes until the loss between two weighings is less than 0.5 mg.

Dissolve the residue in 20 ml of ethanol (95 per cent) and titrate the solution with ethanolic potassium hydroxide (0.1 N) in the presence of phenolphthalein as indicator.

If more than 0.2 ml of potassium hydroxide solution is used, the determination must be completely repeated, giving more attention to the washings.

3.3.4. Calculation

See 3.2.4.

† In the absence of metal soaps, this washing may be omitted.

4. INDICE D'IODE†

4.1. Définition

L'indice d'iode d'une huile est une mesure de son degré d'insaturation. Il est déterminé par absorption d'halogène dans les conditions décrites ci-dessous et est exprimé en grammes d'iode absorbé par 100 g d'échantillon.

4.2. Introduction

Pour les huiles sans double-liaison conjuguée, la méthode de Wijs pour déterminer l'insaturation est la plus fréquemment utilisée.

Pour les huiles à doubles liaisons conjuguées, par exemple l'huile de tung, la méthode de Wijs et les méthodes analogues ne conviennent pas. Par suite d'un empêchement stérique, les valeurs obtenues avec la méthode de Wijs sont trop faibles.

En conséquence, dans le cas des huiles à doubles liaisons conjuguées, la méthode de Woburn doit être employée.

Dans le cas des huiles polymérisées et soufflées, l'indice d'iode ne saurait être une véritable mesure de l'insaturation existante par suite d'erreurs pouvant intervenir, dues à la substitution, à l'empêchement stérique, etc.

4.3. Méthode de Wijs

4.3.1. Appareillage

Fioles coniques à bouchon rodé de 300 ou de 500 ml de capacité.

4.3.2. Réactifs nécessaires

Solution titrée de thiosulfate de sodium 0,1 N.

Solution d'iodure de potassium à 10 pour cent. Cette solution doit être exempte d'iode et d'iodate.

Solution d'amidon à 0,5 pour cent. Une solution d'amidon que l'on peut conserver pendant un temps considérable peut se préparer comme suit:

Faire un mélange de 5 g d'amidon soluble, 10 mg d'iodure mercurique et 30 ml d'eau. Verser ce mélange dans 1 l. d'eau bouillante et poursuivre l'ébullition pendant 3 minutes.

Tétrachlorure de carbone pur.

Acide acétique glacial à au moins 99 pour cent de pureté. Le tétrachlorure de carbone et l'acide acétique glacial doivent être exempts de substances réductrices. La vérification se fait comme suit:

Agiter 1 ou 2 ml de tétrachlorure de carbone ou d'acide acétique avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré et 1 goutte d'une solution saturée de bichromate de potassium. Il ne doit pas apparaître de coloration verte.

Trichlorure d'iode (ICl_3).

Iode pur.

†Les "Méthodes d'Analyse unifiées par la Section des Matières Grasses de l'I.U.P.A.C." comprennent trois méthodes notamment celles de Wijs, de Hanus et de Hübl, qui ne sont utilisables qu'avec des huiles ne contenant pas de doubles liaisons conjuguées.

4. IODINE VALUE

4.1. Definition

The iodine value of an oil is a measure of its unsaturation. It is determined by the absorption of halogen under the conditions as specified below and is expressed in grams of iodine absorbed per 100 g of the sample.

4.2. Introduction

For oils without conjugated double bonds, the Wijs method for the determination of the unsaturation is most commonly used.

For oils with conjugated double bonds, *e.g.*, tung oil, the Wijs and similar methods are not reliable. Owing to steric hindrance, the values found with the Wijs method are too low.

Therefore, in cases of oils with conjugated double bonds the Woburn method should be used.

In case of polymerized and blown oils the iodine value may not be a true measure of the unsaturation present because errors might be introduced due to substitution, steric hindrance, *etc.*

4.3. Wijs method

4.3.1. Apparatus

Glass-stoppered conical flasks of 300 or 500 ml capacity.

4.3.2. Reagents required

Standard sodium thiosulphate solution (0.1 N).

Potassium iodide solution (10 per cent). This solution must be free from iodine and iodates.

Starch solution (0.5 per cent). A starch solution which may be kept for a considerable time can be prepared as follows:

Make a mixture from 5 g of soluble starch, 10 mg of mercuric iodide and 30 ml of water; pour this mixture into 1 l. of boiling water and continue the boiling for three minutes.

Carbon tetrachloride (pure).

Glacial acetic acid (not less than 99 per cent). Both carbon tetrachloride and glacial acetic acid must be free from reducing substances. Verify this as follows:

Shake 1 or 2 ml of carbon tetrachloride or acetic acid with a small amount of concentrated sulphuric acid and one drop of a saturated potassium dichromate solution. No green colour should develop.

Iodine trichloride (ICl_3).

Iodine (pure).

† The "Standard Methods of the Oils and Fats Section of the I.U.P.A.C." include three methods, *viz.* those of Wijs, Hanus and Hübl, all of which can be used only in the case of oils not containing conjugated double bonds.

4. INDICE D'IODE

Solution de Wijs (ICl dans un mélange d'acide acétique glacial et de tétrachlorure de carbone).

Dissoudre 9,0 g de trichlorure d'iode dans 1 l. de mélange de 700 ml d'acide acétique glacial et de 300 ml de tétrachlorure de carbone.

Déterminer la teneur en halogène de la façon suivante:

Introduire très exactement 5 ml du réactif dans une fiole au moyen d'une burette, ajouter 5 ml de la solution d'iodure de potassium et 30 ml d'eau.

Titre cette solution avec la solution de thiosulfate de sodium en présence de quelques gouttes de la solution d'amidon.

Ajouter 10,0 g d'iode pulvérisé au réactif et dissoudre en agitant.

Déterminer la teneur en halogène comme indiquée ci-dessus. Cette teneur doit être égale à 1,5 fois la valeur trouvée dans la première détermination. Si elle est trop faible, ajouter encore une petite quantité d'iode jusqu'à ce que la teneur en halogène dépasse de très peu la valeur de 1,5 fois la valeur initiale, afin d'être certain qu'il ne reste pas la plus faible trace de trichlorure d'iode.

La présence de ce dernier rend la solution instable et peut donner naissance à des réactions secondaires.

Filtrer ou décanter la solution claire, et diluer soit avec de l'acide acétique glacial, soit avec le mélange d'acide acétique glacial et de tétrachlorure de carbone décrit ci-dessus, jusqu'à ce que 5 ml de cette solution correspondent à un peu moins de 10 ml de la solution de thiosulfate de sodium.

Une solution qui a été soigneusement préparée est utilisable pendant une longue période si elle est protégée de l'influence de la lumière et conservée soigneusement dans un flacon bien bouché.

Note: On peut également préparer la solution de Wijs en partant de chlorure d'iode ICl de qualité pour analyse.

4.3.3. Mode opératoire

Peser l'échantillon à 0,1 mg près dans une fiole conique sèche.

Le poids de l'échantillon est déterminé par la condition qu'à la fin de la réaction, la quantité d'halogène subsistant dans le mélange doit être au moins égale à la quantité d'halogène consommée. Les poids d'échantillons qui satisfont à cette condition sont donnés ci-dessous:

<i>Indice d'iode prévu</i>	<i>Poids de l'échantillon (g)</i>
plus petit que 5	3,00
5 à 20	1,00
21 à 50	0,60
51 à 100	0,30
101 à 150	0,20
151 à 200	0,15
201 et plus	0,10

Dissoudre l'échantillon dans 15 ml de tétrachlorure de carbone et ajouter exactement 25 ml de la solution de Wijs au moyen d'une burette ou de tout autre dispositif présentant une précision analogue.

4. IODINE VALUE

Wijs solution (ICl in a mixture of glacial acetic acid and carbon tetrachloride).

Dissolve 9.0g of iodine trichloride in 1 l. of a mixture of 700 ml glacial acetic acid and 300 ml of carbon tetrachloride. Determine the halogen content in the following manner:

Measure out exactly 5 ml of the reagent into a flask by means of a burette. Add 5 ml of potassium iodide solution and 30 ml of water.

Titrate this solution with sodium thiosulphate solution in the presence of some drops of the starch solution as indicator.

Add 10.0 g of powdered iodine to the reagent and dissolve by shaking.

Determine the halogen content as described above. This content must be 1.5 times the value of the first determination. When too low, add again a small amount of iodine till the halogen content exceeds the limit of 1.5 by a small amount in order to be sure that not the smallest trace of iodine trichloride remains.

The presence of this latter makes the solution unstable and can give rise to side reactions.

Filter, or decant the clear solution and dilute either with glacial acetic acid or with the mixture of glacial acetic acid and carbon tetrachloride as used above until 5 ml corresponds to slightly less than 10 ml of sodium thiosulphate solution.

A solution which is carefully prepared is usable over a long period if it is protected from the influence of light, and stored in a well-closed bottle.

Note: Alternatively, the Wijs solution may be prepared from ICl (analytical grade).

4.3.3. Procedure

Weigh the sample to the nearest 0.1 mg into a dry conical flask.

The weight of the sample is determined by the condition that at the end of the reaction the halogen remaining in the mixture is at least equal to the amount of halogen consumed. Weights of samples meeting this condition are given below.

<i>Iodine value expected</i>	<i>Weight of the sample (g)</i>
much smaller than 5	3.00
5 to 20	1.00
21 to 50	0.60
51 to 100	0.30
101 to 150	0.20
151 to 200	0.15
201 upward	0.10

Dissolve the sample in 15 ml of carbon tetrachloride and add exactly 25 ml of the Wijs solution by means of a burette, or another instrument of equal precision.

4. INDICE D'IODE

Boucher la fiole avec un bouchon de verre rodé. Pour éviter une perte d'halogène par évaporation, humecter le bouchon de verre avec une goutte de la solution d'iodure de potassium, en prenant bien soin qu'aucune trace de cette solution ne tombe dans le mélange réactionnel.

Agiter modérément la fiole et la conserver dans l'obscurité à $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ pendant une heure dans le cas d'huiles ayant un indice d'iode inférieur ou égal à 150; maintenir pendant 2 heures dans l'obscurité dans le cas d'huiles ayant un indice d'iode supérieur à 150 ainsi que dans le cas des huiles polymérisées ou oxydées.

Ajouter 20 ml de la solution d'iodure de potassium et 150 ml d'eau.

Agiter le flacon et titrer son contenu avec la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la coloration jaune ait presque disparu; ajouter 2 ml de la solution d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'à disparition de la coloration bleue.

Un essai à blanc n'utilisant pas l'échantillon pesé, est effectué en opérant dans les mêmes conditions.

4.3.4. Calcul

L'indice d'iode est calculé en appliquant la formule suivante:

$$\text{Indice d'iode (Wijs)} = 12,69 (b - a) N/p$$

a = ml de solution de thiosulfate de sodium nécessaire pour titrer l'échantillon,

b = ml de solution de thiosulfate de sodium nécessaire pour titrer l'essai à blanc,

N = normalité de la solution de thiosulfate de sodium,

p = poids de l'échantillon en grammes.

4.4. Méthode de Woburn

4.4.1. Appareillage

Fioles coniques à bouchon rodé, à parois minces, et à col étroit, de 300 ou de 500 ml de capacité.

4.4.2. Réactifs nécessaires

Solution titrée de thiosulfate de sodium, 0,21 N.

Solution d'iodure de potassium à 15 pour cent. Cette solution doit être exempte d'iode et d'iodates.

Solution d'amidon à 0,5 pour cent. Voir paragraphe 4.3.2.

Chloroforme pur.

Acide acétique glacial à au moins 99 pour cent de pureté. Le chloroforme et l'acide acétique glacial doivent être exempts de substances réductrices. Voir 4.3.2.

Brome pur.

Iode pur.

Solution de Woburn (IBr dans l'acide acétique glacial $0,40 \pm 0,01$ N).

Dissoudre 25,4 g d'iode dans 900 ml d'acide acétique glacial en chauffant légèrement, soit en agitant dans une fiole jaugée, soit de préférence au moyen d'un agitateur magnétique dans une fiole conique.

4. IODINE VALUE

Close the flask with a ground glass stopper. To prevent loss of halogen by evaporation, moisten the glass stopper with a drop of potassium iodide solution, taking care that no trace of this enters the reaction mixture.

Swirl the flask gently and store it in the dark at $20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ for one hour in the case of oils with an iodine value of 150 or less; store for two hours in the dark in the case of oils with an iodine value above 150 and also in the case of polymerized or oxidized oils.

Add 20 ml of potassium iodide solution and 150 ml of water.

Shake the flask and titrate the contents with sodium thiosulphate solution until the yellow colour has almost disappeared; add 2 ml of the starch solution and continue the titration until the blue colour has just disappeared.

Carry out a blank, without the weighed sample, under the same conditions.

4.3.4. Calculations

Calculate the iodine value as follows:

$$\text{Iodine value (Wijs)} = 12.69 (b - a) N/p$$

a = ml of sodium thiosulphate solution required for the titration of the sample,

b = ml of sodium thiosulphate solution required for the titration of the blank,

N = normality of the sodium thiosulphate solution,

p = weight of the sample in g.

4.4. The Woburn method

4.4.1. Apparatus

Thin-walled, narrow-necked, glass-stoppered conical flasks of 300 or 500 ml capacity.

4.4.2. Reagents required

Standard sodium thiosulphate solution (0.21 N).

Potassium iodide solution (15 per cent). This solution must be free from iodine and iodates.

Starch solution (0.5 per cent). See under 4.3.2.

Chloroform (pure).

Glacial acetic acid (not less than 99 per cent). Both chloroform and glacial acetic acid must be free from reducing substances. See under 4.3.2.

Bromine (pure).

Iodine (pure).

Woburn solution (IBr in glacial acetic acid, 0.40 ± 0.01 N).

Dissolve 25.4 g of iodine in 900 ml glacial acetic acid under slight heating, either by agitation in a volumetric flask, or preferably with the aid of a magnetic stirrer in a conical flask.

4. INDICE D'IODE

Tarer pendant ce temps une fiole contenant 50 ml d'acide acétique glacial et peser 16,0 g de brome dans cette fiole. Mélanger la solution de brome avec la solution d'iode et compléter à 1 l. par addition d'acide acétique glacial.

4.4.3. Mode opératoire

Peser l'échantillon à 0,1 mg près dans une fiole conique sèche.

Le poids de l'échantillon à utiliser est déterminé pour que l'excès d'halogène soit au moins de 600 pour cent. Dans le cas de l'huile de tung par exemple, le poids de l'échantillon doit être de 0,06 à 0,08 g. Voir également la note figurant au paragraphe 4.4.4.

Dissoudre l'échantillon dans 10 ml de chloroforme et maintenir la fiole sous agitation pendant environ 5 minutes dans un bain d'eau glacée.

Tout en agitant le flacon dans le bain, ajouter exactement au moyen d'une burette, 25 ml de la solution de Woburn. Il est absolument essentiel de refroidir la fiole et son contenu à 0°C avant d'ajouter la solution de Woburn. Pour permettre un rapide transfert de la chaleur, il est nécessaire d'utiliser une fiole à parois minces.

Boucher la fiole avec un bouchon de verre rodé, la fiole restant dans le bain.

Pour éviter une perte d'halogène par évaporation, humecter le bouchon de verre avec une goutte de solution d'iodure de potassium, en prenant bien soin qu'aucune trace de cette solution ne tombe dans le mélange réactionnel.

Maintenir l'agitation de la fiole pendant trois minutes dans le bain d'eau glacée.

Remplir le bain de glace pilée de telle sorte que la fiole soit enrobée dans la glace jusqu'au-dessous de son col. Maintenir le tout dans l'obscurité pendant 3 heures.

Après ce délai, ajouter 10 ml de la solution d'iodure de potassium et 50 ml d'eau et agiter en tournant. Titrer le contenu de la fiole avec la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la coloration jaune ait presque disparu; ajouter 2 ml de la solution d'amidon, et poursuivre le titrage jusqu'à ce que la coloration bleue ait disparu.

Un essai à blanc n'utilisant pas d'échantillon pesé est effectué en opérant dans les mêmes conditions.

4.4.4. Calcul

L'indice d'iode est calculé en appliquant la formule suivante:

$$\text{Indice d'iode (Woburn)} = 12,69 (b - a) N/p$$

a = ml de solution de thiosulfate de sodium nécessaires pour le titrage de l'échantillon,

b = ml de solution de thiosulfate de sodium employés dans l'essai à blanc,

N = normalité de la solution de thiosulfate de sodium,

p = poids de l'échantillon en grammes.

Note: L'excès d'halogène présent à la fin du titrage est calculé d'après les résultats du titrage par la solution de thiosulfate de sodium en appliquant la formule:

$$\text{excès d'halogène (pour cent)} = (a/b - a) \times 100$$

4. IODINE VALUE

Tare, at the same time, a flask containing 50 ml of glacial acetic acid and weigh 16.0 g of bromine into this flask. Mix the bromine solution with the iodine solution and make the whole up to 1 litre with glacial acetic acid.

4.4.3. Procedure

Weigh the sample to the nearest 0.1 mg into a dry conical flask.

The weight of the sample is determined by the condition that the amount of excess halogen must be at least 600 per cent. In the case of, e.g., tung oil, the sample should be 0.06–0.08 g. See also note under 4.4.4.

Dissolve the sample in 10 ml of chloroform and keep the flask moving for about 5 minutes in an ice-water bath.

While keeping the flask moving in the bath, add exactly 25 ml of the Woburn solution by means of a burette. It is absolutely essential to cool the flask and its contents to 0°C before adding the Woburn solution. In order to ensure rapid heat transfer, a thin-walled flask must be used.

Close the flask with a ground glass stopper, the flask remaining in the bath.

To prevent loss of halogen by evaporation, moisten the glass stopper with a drop of potassium iodide solution, taking care that no trace of this enters the reaction mixture.

Keep the flask moving for 3 minutes in the ice-water bath.

Fill the bath up with crushed ice, so that the flask is packed in ice just below its neck. Keep the whole in a dark place for 3 hours.

After this time, add 10 ml of potassium iodide solution and 50 ml of water and swirl. Titrate the contents of the flask with sodium thiosulphate solution until the yellow colour has almost disappeared; add 2 ml of the starch solution and continue the titration until the blue colour has just disappeared.

Carry out a blank, without the weighed sample, under the same conditions.

4.4.4. Calculation

Calculate the iodine value as follows:

$$\text{Iodine value (Woburn)} = 12.69 (b - a) N/p$$

a = ml of sodium thiosulphate solution required for the titration of the sample,

b = ml of sodium thiosulphate solution required for the titration of the blank,

N = normality of the sodium thiosulphate solution,

p = weight of the sample in g.

Note: the amount of excess halogen actually present at the end of the titration is calculated from the result of the titration with sodium thiosulphate solution as follows:

$$\text{Excess halogen (per cent)} = (a/b - a) \times 100$$

5. INDICE DE DIÈNE ET INDICE DE PANDIÈNE

5.1. Généralités

L'indice de diène est une mesure des doubles liaisons conjuguées qui existent dans certaines huiles siccatives *naturelles*, telles que l'huile de tung, l'huile d'oïtica et un certain nombre d'huiles végétales moins connues. La valeur obtenue est indépendante de la présence d'une troisième double liaison conjuguée. De ce fait une conjugaison diénique ou triénique a le même indice de diène et ne peut être différencié par cette méthode. (Cette distinction peut être faite par la méthode spectrophotométrique décrite dans le chapitre 6.)

L'indice de diène mesure uniquement la conjugaison *trans-trans*. Les acides gras triénoïques existant naturellement dans l'huile de tung ou l'huile d'oïtica contiennent 2 doubles liaisons conjuguées du type *trans*, avant isomérisation et en contiennent 3 après isomérisation en forme bêta qui se produit spontanément par séjour à la lumière. Pour cette raison, l'indice de diène n'est pas affecté par l'importance de l'isomérisation bêta.

D'autre part, toutes conjugaisons produites *artificiellement* dans les huiles siccatives sont de nature partiellement *cis*, et l'indice de diène de ces huiles ne représente donc pas la totalité de la conjugaison.

Cependant, au cours de la détermination de l'indice de pandiène, tous les isomères *cis* présents sont transformés en isomères *trans*, leur permettant de réagir avec l'anhydride maléique dans les conditions de l'essai.

En conséquence, l'indice de pandiène est une mesure de la conjugaison totale des huiles conjuguées naturelles et artificielles comme l'huile de ricin déshydratée, ou l'huile de lin isomérisée. Pour les raisons données ci-dessus, les indices de diène et de pandiène considérés ensemble indiquent si des huiles siccatives conjuguées sont présentes et si les systèmes conjugués observés proviennent d'huiles naturelles ou d'huiles traitées artificiellement.

Les indices de diène et de pandiène correspondent à la quantité d'anhydride maléique qui réagit avec l'échantillon dans les conditions opératoires décrites ci-dessous et ces deux indices sont exprimés par la quantité équivalente de grammes d'iode pour 100 g d'échantillon.

5.2. Appareillage

Ampoules et compte-gouttes à longue tige tels que ceux représentés sur la Figure 1.

Morceaux de tube métallique munis de bouchons en liège. Les dimensions de ces tubes doivent être suffisantes pour qu' on puisse y loger les ampoules.

Fioles coniques de 250 et de 500 ml.

5.3. Réactifs nécessaires

Solution titrée d'hydroxyde de potassium 0,1 N.

Solution de 1 pour cent de phénolphthaléine dans l'alcool éthylique à 95 pour cent.

Acetone pure, exempte de substances réductrices.

5. DIENE VALUE AND PANDIENE VALUE

5.1. General

The *diene value* is a measure of conjugated double bonds as they occur in certain *natural* drying oils, such as tung oil, oiticica oil and a number of less known vegetable oils. The resulting value is independent of the presence of a third double bond in conjugation; thus triene conjugation and diene conjugation result in identical diene values and cannot be distinguished by this method. (This can be done by the spectrophotometric method given in section 6.)

The diene value is a measure of *trans-trans* conjugation only. The naturally occurring trienoic fatty acids of tung oil or oiticica oil contain two conjugated double bonds of the *trans* type before and three after isomerization to the beta-forms, which occurs spontaneously upon storage in light. For this reason, the diene value is not affected by the degree of beta-isomerization.

On the other hand, all *artificially* produced conjugation in drying oils is partly *cis* in nature, and the diene value of these oils does not represent therefore the total conjugation present.

However, during the determination of the pandiene value any *cis* isomers present are converted to the *trans* isomers, enabling them to react with maleic anhydride under the conditions of the test.

Therefore, the pandiene value is a measure of the total conjugation derived from both natural and artificially conjugated oils, such as dehydrated castor oil or isomerized linseed oil. For the reasons given, the diene and pandiene values considered together indicate whether conjugated drying oils are present and whether the conjugation derives from natural or from artificially conjugated oils.

Both the diene and the pandiene value give the amount of maleic anhydride reacted with the sample under the conditions of the tests as specified below and both are expressed as an equivalent amount of grams of iodine per 100 g of the sample.

5.2. Apparatus

Ampoules and long-tipped eyedropper as shown in *Figure 1*.

Pieces of metal pipe with cork stoppers. The dimensions must be so large that the ampoules can be placed inside.

Conical flasks of 250 and 500 ml capacity.

5.3. Reagents required

Standard solution of potassium hydroxide (0.1 N).

One per cent of phenolphthalein in ethanol (95 per cent).

Acetone (pure, free from reducing substances).

5. INDICE DE DIÈNE ET INDICE DE PANDIÈNE

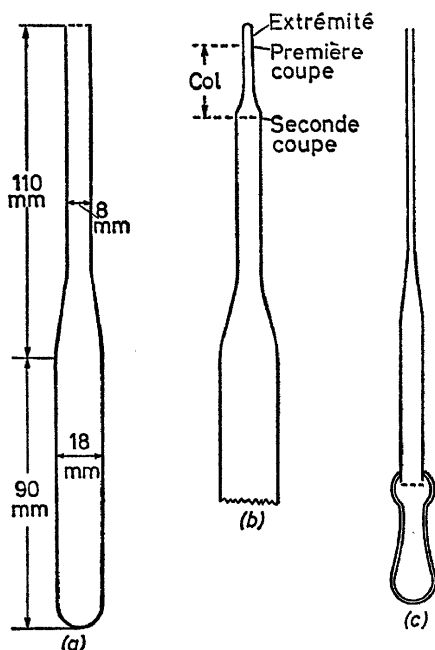


Figure 1. (a) et (b) Ampoule pour la détermination de l'indice de diène et pandiène; (c) compte goutte effilé pour son remplissage

Agiter l'acétone chimiquement pure avec 1 pour cent de son poids de permanganate de potassium finement pulvérisé, laisser reposer une nuit et distiller deux fois au bain marie.

Recueillir seulement la portion principale du distillat qui doit être incolore après la seconde distillation. L'acétone pure ainsi préparée ne doit pas décolorer une goutte d'une solution à 1 g de permanganate de potassium par litre d'eau dans un délai de 24 heures. Si une décoloration se produit, répéter le traitement.

Solution d'environ 10 g d'anhydride maléique chimiquement pur dans 1 l. d'acétone pure.

Eau distillée fraîchement bouillie (exempt de CO_2).

Solution fraîchement préparée de 1 g d'iode dans un litre d'acétone pure (seulement pour l'indice de pandiène).

Chlorure de sodium (qualité pour analyse).

5.4. Mode opératoire

5.4.1. Indice de diène

Peser à 0,1 mg près dans une ampoule (Figure 1a) 0,09 à 0,12 g de l'échantillon en utilisant un compte-goutte qui a été étiré (Figure 1c) de telle sorte qu'il puisse être introduit dans le col de l'ampoule.

Laisser s'écouler 1 ml d'acétone à l'intérieur de l'ampoule afin d'entraîner toute portion de l'échantillon qui aurait pu rester adhérente au col. Ajouter exactement 10 ml de la solution d'anhydride maléique dans l'ampoule au

5. DIENE VALUE AND PANDIENE VALUE

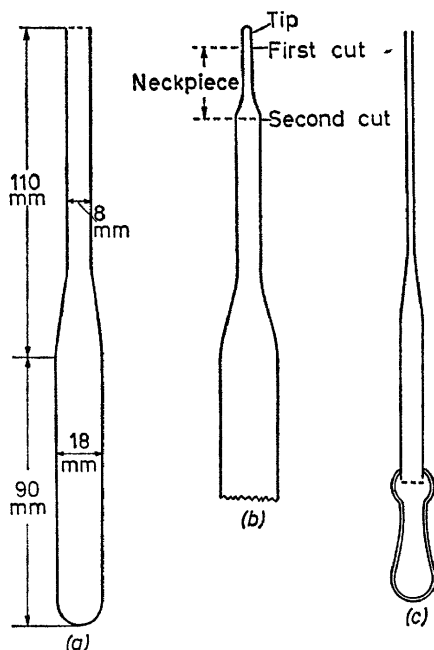


Figure 1. (a) and (b) Ampoule for diene and pandiene value determination; (c) long-tipped eyedropper for filling it

Shake chemically pure acetone with 1 per cent of its weight of finely powdered potassium permanganate, allow to stand overnight and distil twice on a steam bath.

Collect only the main portion of the distillate, which should be colourless after the second distillation. The "pure acetone" thus obtained must not discolour a drop of a solution of 1 g of potassium permanganate per litre water within 24 hours. If otherwise, repeat the treatment.

Solution of approximately 10 g of maleic anhydride (chemically pure) in 1 l. of pure acetone.

Freshly boiled (carbon dioxide-free) distilled water.

Freshly prepared solution of 1 g of iodine in 1 l. of pure acetone (only for pandiene value).

Sodium chloride (analytical grade).

5.4. Procedure

5.4.1. Diene value

Weigh to the nearest 0.1 mg into an ampoule (Figure 1a), 0.09–0.12 g of the sample using an eyedropper which has been drawn out (Figure 1c) so that it can be introduced through the neck of the ampoule.

Allow 1 ml of acetone to run down the inside of the ampoule in order to wash down any portion of the sample which may have adhered to the neck.

5. INDICE DE DIÈNE ET INDICE DE PANDIÈNE

moyen d'une burette ou de tout autre dispositif ayant une précision égale. De la même façon, remplir deux ampoules vides avec la solution d'anhydride maléique qui serviront aux essais à blanc. Laisser s'écouler à nouveau 1 ml d'acétone à l'intérieur de chaque ampoule et laisser sécher le col des ampoules avant de les sceller.

Pour procéder à ce scellement, chauffer avec précaution le col de l'ampoule dans la flamme d'un petit chalumeau ou dans la flamme chaude d'un Bunsen, en prenant bien soin de maintenir l'ampoule presque verticale et sans chauffer son contenu.

Une fois le verre ramolli, retirer l'ampoule de la flamme et l'étirer de façon à former un capillaire avec l'aide d'une baguette de verre qui a été chauffée au même moment. Sceller rapidement le capillaire par passage dans la flamme. Les parois du tube capillaire ne doivent pas être trop minces car elles affaibliraient la résistance du récipient et pourraient causer l'éclatement des ampoules au cours de la période de chauffage ultérieur.

Agiter les ampoules de façon à bien mélanger leur contenu, les introduire dans des morceaux de tubes métalliques, boucher les tubes avec les bouchons en liège et les placer dans une enceinte métallique de sécurité.

Maintenir cette enceinte contenant les tubes dans une étuve pendant 20 heures à 100°C.

Pour éviter toute surchauffe, placer l'enceinte près du régulateur de température (généralement à la partie supérieure de l'étuve), plutôt qu'autour des résistances de chauffage situées généralement dans le bas.

Retirer ensuite cette enceinte avec les tubes de l'étuve et laisser refroidir avant de sortir les ampoules. Chasser tout liquide qui pourrait se trouver au voisinage de la partie scellée avec une petite flamme, et couper la tige effilée de l'ampoule au voisinage de son extrémité pour libérer la pression.

Couper le col de l'ampoule sur une partie de diamètre plus fort (voir *Figure 1b*) afin de permettre de la vider facilement et de procéder au lavage.

Faire passer la pointe, le morceau de col et le contenu de l'ampoule dans une fiole conique de 250 ml, rincer l'ampoule avec de l'eau exempte de gaz carbonique et transférer les eaux de lavage dans la fiole conique en portant le volume total à environ 100 ml.

Ajouter du chlorure de sodium, recouvrir le flacon avec un verre de montre ou un becher renversé et laisser reposer pendant 6 à 8 heures ou tout au moins jusqu'à décantation de l'huile et du produit d'addition.

Filtrer sur une double couche de papier filtre de dureté moyenne en recueillant le filtrat dans une fiole conique de 500 ml et laver la fiole et le filtre avec de l'eau froide exempte de gaz carbonique jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres au papier de tournesol bleu.

Si le filtrat est exempt de gouttelettes d'huile, amener le volume à 300 ml par addition d'eau privée de gaz carbonique, ajouter 10 gouttes de solution de phénolphthaléine et titrer avec la solution d'hydroxyde de potassium.

Si des gouttelettes d'huile ont traversé le filtre, répéter l'opération en utilisant, si cela est nécessaire, un peu d'adjuvant de filtration en poudre.

L'essai à blanc est transféré directement dans une fiole conique de 500 ml après sa sortie de l'étuve, il est dilué à 300 ml par addition d'eau exempte de gaz carbonique et titré de la même façon, la filtration n'étant pas nécessaire dans l'essai à blanc.

5. DIENE VALUE AND PANDIENE VALUE

Add exactly 10 ml of maleic anhydride solution into the ampoule by means of a burette or another instrument of equal precision.

Similarly, fill two empty ampoules with maleic anhydride solution as blanks. Again, allow 1 ml of acetone to run down inside each of the ampoules and allow the necks to dry before sealing.

To seal, heat the neck of the ampoule carefully in a small blow-flame or hot bunsen flame, while taking care to keep the ampoule in a nearly vertical position and not to heat its contents. When the glass has softened, remove it from the flame and draw it to a capillary with the aid of a glass rod which has been heated at the same time. Seal the capillary quickly by touching the flame. The walls of the capillary should not be too thin as this would weaken the container and cause the ampoules to blow up during the subsequent heating period.

Shake the ampoules to ensure thorough mixing, introduce the ampoules into pieces of metal pipe, plug the pipe with cork stoppers, and place them in an iron safety case.

Keep the case with the tubes inside an oven for 20 hours at 100°C.

To avoid overheating, place the case near the temperature regulator (usually in top of the oven) rather than near the heating coils (in the bottom).

Remove the case with the pipes from the oven and allow to cool before taking the ampoules out. Drive any liquid from the sealed tips with a small flame and cut the tips near the end to release the pressure. Cut the neck of the ampoule again at a place of larger diameter (*Figure 1b*) to permit easy transfer of the contents and the washings.

Transfer the tip, the neckpiece and the contents of the ampoule into a 250 ml conical flask, rinse the ampoule with carbon dioxide-free water and transfer the washings to the conical flask, bringing the total volume to about 100 ml.

Add some sodium chloride, cover the flask with a watchglass or an inverted beaker, and allow to stand for 6–8 hours or until oil and addition product settle out.

Filter through a double layer of filter paper of medium hardness into a 500 ml conical flask and wash the flask and the filter with cold carbon dioxide-free water until the washings are neutral to blue litmus paper.

If the filtrate is free from oil droplets, bring the volume to 300 ml with carbon dioxide-free water, add 10 drops of phenolphthalein solution, and titrate with potassium hydroxide solution.

If oil droplets have passed through the filter, repeat the filtration using if necessary some filter aid powder.

Transfer the blank directly into a 500 ml conical flask after removing from the oven, dilute to 300 ml with carbon dioxide-free water and titrate in the same manner, filtration being not necessary for the blank.

5. INDICE DE DIÈNE ET INDICE DE PANDIÈNE

5.4.2. Indice de pandiène

Peser à 0,1 mg près dans une ampoule (*Figure 1a*), 0,09 à 0,12 g de l'échantillon en utilisant un compte-gouttes dont l'extrémité a été étirée (*Figure 1c*), pour permettre de l'introduire dans le col de l'ampoule.

Faire couler 1 ml d'acétone le long des parois intérieures de l'ampoule afin d'entraîner toute portion de l'échantillon qui pourrait adhérer au col.

Ajouter 1 ml de la solution d'iode au moyen d'une pipette et agiter lentement en tournant. L'ampoule doit être placée à l'abri de la lumière solaire directe.

Ajouter exactement 10 ml de la solution d'anhydride maléique dans l'ampoule au moyen d'une burette ou de tout autre appareil présentant la même précision.

De la même façon, remplir deux ampoules vides avec la solution d'iode et la solution d'anhydride maléique pour effectuer les essais à blanc. A nouveau, faire couler 1 ml d'acétone, le long des parois ampoules et le col des ampoules doit être sec avant de procéder au scellement.

Procéder ensuite exactement de la même façon que dans le paragraphe 5.4.1. pour le détermination de l'indice de diène.

5.5. Calcul

Calculer l'indice de diène et l'indice de pandiène en appliquant la formule suivante:

$$\text{Indice de diène ou indice de pandiène} = 12,69 (b - a) N/p$$

a = ml de solution d'hydroxyde de potassium nécessaires pour le titrage de l'échantillon,

b = ml de la solution d'hydroxyde de potassium utilisés dans l'essai à blanc,

N = normalité de la solution d'hydroxyde de potassium,

p = poids de l'échantillon en g.

Note 1: Lorsque les réactifs sont purs, l'essai à blanc chauffé pendant 20 heures à 100°C ne doit pas exiger pour sa neutralisation moins de solution d'hydroxyde de potassium que 10 ml de la solution d'anhydride maléique avant chauffage.

Si la différence est supérieure à 0,1 ml avant et après chauffage (en l'absence de la substance à analyser) cela indique que l'acétone contient des impuretés qui réagissent avec l'anhydride maléique et qu'elle ne convient pas à la détermination des indices de diène et de pandiène.

Note 2: Les indices de diène et de pandiène doivent être déterminés simultanément, chaque fois qu'il est possible, de façon à obtenir des résultats identiques avec les essais à blanc; de cette façon, les deux valeurs peuvent être directement comparées et utilisées pour l'estimation des structures *cis* et *trans* dans l'échantillon, tout en réduisant les erreurs possibles au minimum.

5. DIENE VALUE AND PANDIENE VALUE

5.4.2. Pandiene value

Weigh to the nearest 0.1 mg into an ampoule (*Figure 1a*), 0.09–0.12 g of the sample using an eyedropper which has been drawn out (*Figure 1c*) so that it can be introduced through the neck of the ampoule.

Allow 1 ml of acetone to run down the inside of the ampoule in order to wash down any portion of the sample which may have adhered to the neck.

Add 1 ml of iodine solution through a pipette and swirl gently. Keep the ampoule out of direct sunlight.

Add exactly 10 ml of maleic anhydride solution into the ampoule by means of a burette or another instrument of equal precision.

Similarly, fill two empty ampoules with iodine solution and maleic anhydride solution as blanks. Again, allow 1 ml of acetone to run down inside each of the ampoules and allow the necks to dry before sealing.

Proceed further exactly as described under 5.4.1. for the determination of the diene value.

5.5. Calculation

Calculate the diene value and the pandiene value as follows:

$$\text{Diene or pandiene value} = 12.69 (b - a) N/p$$

a = ml of potassium hydroxide solution required for the titration of the sample,

b = ml of potassium hydroxide solution required for the titration of the blank,

N = normality of the potassium hydroxide solution,

p = weight of the sample in g.

Note 1: When the reagents are pure, a blank which has been heated for 20 hours at 100°C must use no less potassium hydroxide solution for neutralization, than 10 ml of maleic anhydride solution before heating.

If the difference is more than 0.1 ml before and after heating (in the absence of the substance to be analysed), the acetone contains impurities reacting with maleic anhydride and is unsuited for diene and pandiene determination.

Note 2: Diene and pandiene values should be determined together whenever possible so as to obtain identical blank values.

In this way, the two values can be directly compared and used for the estimation of *cis*- and *trans*-structure in the sample while keeping the possible error to a minimum.

6. CONJUGAISON DIÉNIQUE ET TRIÉNIQUE — DÉTERMINATION SPECTROPHOTOMÉTRIQUE ULTRAVIOLETTE

6.1. Généralités

Les doubles liaisons conjuguées présentes dans les huiles siccatives naturelles et modifiées peuvent être déterminées par spectrophotométrie ultraviolette. On peut ainsi déterminer les systèmes conjugués diénique et triénique.

La méthode spectrophotométrique détermine essentiellement la conjugaison totale diénique et triénique, sans déterminer séparément les isomères géométriques à l'inverse de la méthode chimique qui distingue les isomères géométriques mais non la conjugaison diénique et triénique. La méthode est fondée sur la mesure de la densité optique d'une solution d'huile à la longueur d'onde déterminée et le calcul de la teneur en diène et triène d'après les valeurs obtenues pour des acides gras ou des esters purs.

L'application et la précision de la méthode dépendent de la connaissance de la densité optique des acides conjugués présents dans l'huile mise en jeu. Les isomères géométriques des divers acides montrent certaines différences dans la densité optique (aussi bien en intensité qu'en position du maximum) et la précision de la méthode est limitée sauf si la densité optique des acides réellement présents dans l'huile est connue.

La méthode de détermination de conjugaison triénique dans l'huile de tung, qui sous sa forme naturelle provient principalement de l'isomère alpha est décrite dans le paragraphe 6.2. L'importance de l'erreur en présence d'isomère bêta est indiquée. Le mode opératoire est applicable à l'huile, à ses acides gras et à ses esters méthyliques et éthyliques, aux mélanges avec des huiles non conjuguées et leurs dérivés.

L'application de la méthode aux autres huiles contenant des acides gras conjugués est discutée dans le paragraphe 6.3. Dans de nombreux cas des valeurs comparatives utiles peuvent être obtenues mais la précision absolue ne saurait être aussi bonne.

6.2. Application à l'huile de tung

6.2.1. Appareillage

Spectrophotomètre photoélectrique opérant dans l'ultraviolet et couvrant la gamme des longueurs d'onde de 200 à 350 m μ , avec une échelle de longueur d'onde lisible à au moins 0,1 m μ près.

Cellules d'absorption en quartz d'une épaisseur de $1,000 \pm 0,005$ cm. Des paires appareillées ou des séries de cellules appareillées sont d'un emploi recommandé.

Fioles jaugées à bouchon émeri de 10, 25, 50, et 100 ml.

Pipettes graduées de 10, 15, 20 et 25 ml.

Les tolérances souhaitables pour ces instruments sont :

6. DIENE AND TRIENE CONJUGATION—ULTRAVIOLET SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION

6.1. General

The conjugated double bonds present in natural and modified drying oils may be determined by ultraviolet spectrophotometry. Both diene conjugation and triene conjugation may be measured.

The spectrophotometric method determines essentially the total diene and triene conjugation without determining separately the geometrical isomers, in contrast to the chemical method which distinguishes between geometrical isomers, but not between diene and triene conjugation. The method is based on the measurement of the absorbance of a solution of the oil at the appropriate wavelength and calculation of the diene and triene contents with reference to recorded values for pure fatty acids or esters.

The applicability and accuracy of the method depend on the knowledge of the absorbance of the conjugated acids present in the particular oil. The geometrical isomers of the various acids show some differences in absorbance (both in intensity and position of the maximum) and the accuracy of the method is limited unless the absorbance of the acids actually present in the oil is known.

The procedure for determining triene conjugation in tung oil, which in its natural form consists mainly of the alpha-isomer is described in section 6.2. The magnitude of the error when some beta-isomer is present is indicated. The procedure is applicable to the oil, its fatty acids and methyl and ethyl esters, and mixtures with non-conjugated oils and their derivatives.

The application of the method to other oils containing conjugated fatty acids is discussed in section 6.3. In many cases useful comparative values can be obtained but the absolute accuracy may not be so high.

6.2. Application to tung oil

6.2.1. Apparatus

Ultraviolet photoelectric spectrophotometer covering the range of 200–350 m μ , with a wavelength scale readable to at least 0.1 m μ .

Absorption cells, quartz, of length 1.000 ± 0.005 cm. Matched pairs or matched series are recommended.

Volumetric flasks, glass-stoppered, 10 ml, 25 ml, 50 ml and 100 ml.

Volumetric pipettes, 10 ml, 15 ml, 20 ml, and 25 ml.

The desirable tolerances for these instruments are:

6. CONJUGAISON DIÉNIQUE ET TRIÉNIQUE

	10 ml	15 ml	20 ml	25 ml	50 ml	100 ml
Fioles $\pm$ (ml)	0,008	—	—	0,015	0,03	0,05
Pipettes $\pm$ (ml)	0,015	0,02	0,02	0,025	—	—

Note 1: L'échelle des longueurs d'onde du spectrophotomètre doit être étalonnée au moyen des rayons émis par une lampe appropriée, par exemple une lampe à mercure.

Note 2: Les cellules qui ont été retenues pour contenir la solution doivent être étalonnées comparativement avec la cellule choisie pour contenir le solvant. L'étalonnage doit être effectué à la longueur d'onde utilisée, les deux cellules contenant le solvant et les corrections nécessaires seront appliquées au moment des calculs.

6.2.2. Réactifs nécessaires

Cyclohexane pur de qualité spectroscopique.

6.2.3. Mode opératoire

Peser à 0,1 mg près dans une fiole jaugée de 100 ml 0,9 à 0,12 g de l'échantillon. Ajouter environ 70 ml de cyclohexane.

Dissoudre l'échantillon si nécessaire en chauffant légèrement. Laisser refroidir à la température ambiante et laisser reposer pendant au moins 15 minutes pour atteindre l'équilibre de température. Diluer au trait de jauge, mélanger soigneusement et procéder aux dilutions nécessaires par utilisation des pipettes graduées et des fioles jaugées, pour obtenir une concentration finale d'environ 0,004 g/l. Faire ces opérations à l'abri de la lumière solaire directe. Placer dans une cellule le solvant pur et dans l'autre cellule la solution.

Mesurer la densité optique dans la région de 260 à 280 m/ μ et noter la valeur à 271,5 m μ .

La mesure de la densité optique doit être faite au voisinage de la sensibilité maximale de l'instrument.

Les lectures de la densité optique doivent être comprises entre 0,2 et 0,8. Si non, le poids de la dilution est modifié pour obtenir une lecture comprise entre ces limites.

6.2.4. Calcul

Calculer la conjugaison triénique, exprimée en pour cent d'acide éléostérique d'après la formule suivante:

$$\text{Acide éléostérique (pour cent)} = \frac{A_t}{bc} \times \frac{100}{176,6}$$

A_t = densité optique observée à 271,5 m μ ,

b = épaisseur de la cellule en cm,

c = concentration de l'échantillon en g/l.

Note: Le facteur 176,6 représente la densité optique spécifique de l'acide éléostérique sous forme alpha. L'absorption de l'isomère bêta à cette

6. DIENE AND TRIENE CONJUGATION

	10 ml	15 ml	20 ml	25 ml	50 ml	100 ml
Flasks $\pm$ (ml)	0.008	—	—	0.015	0.03	0.05
Pipettes $\pm$ (ml)	0.015	0.02	0.02	0.025	—	—

Note 1: The wavelength scale of the spectrophotometer must be calibrated with the aid of the emitted rays of a suitable lamp (*e.g.* mercury lamp).

Note 2: The cells which are chosen to contain the solution must be calibrated against the cell which is chosen to contain the solvent. The calibration should be carried out at the specified wavelength; both cells containing the solvent and the necessary correction should be applied in the calculation.

6.2.2. Reagents required

Pure cyclohexane of spectroscopic grade.

6.2.3. Procedure

Weigh to the nearest 0.1 mg into a 100 ml volumetric flask, 0.09–0.12 g of the sample. Add about 70 ml of cyclohexane.

Dissolve the sample, if necessary, with gentle warming. Cool to room temperature, and allow to stand for at least 15 minutes to attain temperature equilibrium. Dilute to volume, mix thoroughly and make the necessary dilutions, using the volumetric pipettes and flasks, to give a final concentration of about 0.004 g/l. Perform these operations out of direct sunlight. Place in one cell the pure solvent and in the other cell the solution.

Measure the absorbance over the region 260–280 $m\mu$ and obtain the value at 271.5 $m\mu$.

The absorbancy measurement should be made near the maximum sensitivity of the instrument.

The observed absorbancy reading should lie between 0.2 and 0.8; otherwise change the weight of the sample or the dilution to give the required reading.

6.2.4. Calculation

Calculate the triene conjugation, expressed as a percentage of elaeostearic acid as follows:

$$\text{Elaeostearic acid (per cent)} = \frac{A_t}{bc} \times \frac{100}{176.6}$$

A_t = observed absorbance at 271.5 $m\mu$,

b = cell length in cm,

c = concentration of sample in g/l.

Note: The figure 176.6 represents the absorptivity of pure elaeostearic acid in the alpha-form. The absorption of the beta-isomer at the measuring

6. CONJUGAISON DIÉNIQUE ET TRIÉNIQUE

longueur d'onde est légèrement plus faible. (Il faut noter que la longueur d'onde choisie ne coïncide pas avec le maximum d'absorption de l'isomère bêta qui est à 268 $m\mu$).

Quand l'échantillon sera entièrement constitué d'isomères bêta il en résultera une erreur d'environ 5 pour cent et cette erreur sera proportionnelle à la quantité d'isomères bêta présents. Elle sera faible pour les échantillons contenant surtout l'isomère alpha.

Les corrections d'absorption de fond à 271,5 $m\mu$ sont négligeables en présence de quantités importantes de triènes conjugués ce qui est le cas avec l'huile de tung.

En conséquence ces corrections ne sont pas données dans le calcul.

6.3. Application aux autres huiles

La méthode décrite ci-dessus dépend de la connaissance de la densité optique de base de l'acide alpha éléostéarique à la longueur d'onde déterminée et donnera des résultats précis lorsqu'il s'agira uniquement de cet acide gras conjugué dans l'huile, ce qui est généralement le cas avec l'huile de tung, issue d'*Aleurites fordii* et d'*Aleurites montana*, l'acide étant sous la forme naturelle.

Quand on cherche à déterminer d'autres acides gras conjugués tel que l'acide licanique dans l'huile d'oiticica, les acides octa-déca-diénoïque, dans l'huile de ricin déshydratée ou les acides conjugués diénoïque, triénoïque et tétraénoïque dans l'huile de lin isomérisée, la méthode à employer consiste à déterminer la densité optique maxima pour les diènes entre 228 et 240 $m\mu$, pour les triènes entre 260 et 280 $m\mu$ et pour le tétraène entre 295 et 315 $m\mu$, et à calculer les proportions d'acides gras conjugués diénoïque, triénoïque et tétraénoïque en comparant les valeurs observées avec les maxima connus des acides purs correspondant et supposés présents. L'équation suivante est utilisée:

Acides diénoïques, triénoïques ou tétraénoïques conjugués (pour cent) =

$$\frac{A_{\max}}{bc} \times \frac{100}{A_{\text{de base}}}$$

$A_{\max}$ = maximum de densité optique dans la zone diénoïque, triénoïque ou tétraénoïque,

$A_{\text{de base}}$ = densité optique pour les acides gras purs diénoïques triénoïques ou tétraénoïques,

b = épaisseur de la cellule en cm,

c = concentration de l'échantillon en g/l.

Cette méthode est limitée par le fait qu'il peut y avoir dans l'huile plus d'un isomère géométrique d'un acide particulier dont on ne peut pas connaître pour chacun les proportions relatives et l'absorption spécifique précise. Ceci s'applique particulièrement à l'huile de ricin déshydratée dans laquelle l'acide diénique conjugué est principalement de forme *cis-trans*. Mais d'autres isomères sont aussi présents en proportion variable, suivant les différentes huiles.

Une plus grande attention est nécessaire lorsqu'il existe plus d'un type de conjugaison par exemple diénique, triénique ou tétraénique. La densité

6. DIENE AND TRIENE CONJUGATION

point is slightly lower. (It should, however, be noted that the chosen wavelength does not coincide with the maximum absorption of the beta-isomer, which is at 268 m μ).

Where the sample consists wholly of beta-isomer an error of about 5 per cent will be introduced, and this error will be in proportion according to the amount of beta-isomer present. This will obviously be small for samples containing mainly the alpha-isomer.

Corrections for background absorption at 271.5 m μ are negligible if substantial amounts of conjugated triene are present, as is the case with tung oil. Therefore, these corrections are not given in the calculation.

6.3. Application to other oils

The method described above depends on the known standard absorbance of alpha-elaeostearic acid at the specified wavelength and will yield accurate values when this is the only conjugated fatty acid present in the oil, as is generally the case with tung oil from *Aleurites fordii* and *Aleurites montana* in its natural form.

When it is desired to determine other conjugated fatty acids in an oil, such as licanic acid in oiticica oil, octadecadienoic acids in dehydrated castor oil or conjugated trienoic, dienoic and tetraenoic acids in isomerized linseed oil, the method to be followed is to determine the maximum absorbance in the diene range 228–240 m μ , in the triene range 260–280 m μ , and in the tetraene range 295–315 m μ , and calculate the proportions of conjugated dienoic, trienoic and tetraenoic fatty acids present by comparing the observed values with the known maxima of the pure dienoic, trienoic or tetraenoic fatty acids believed to be present, using the following equation:

Conjugated dienoic/trienoic/tetraenoic acids (per cent) =

$$\frac{A_{\max}}{bc} \times \frac{100}{A_{\text{standard}}}$$

$A_{\max}$ = maximum absorbance in the dienoic/trienoic/tetraenoic range,

A_{standard} = absorptivity of the pure dienoic/trienoic/tetraenoic fatty acid.

b = cell length in cm,

c = concentration of sample in g/l.

The limitations of the method are that more than one geometrical isomer of a particular acid may be present in the oil, and the relative proportions and accurate absorbances of each isomer may not be known. This applies particularly to dehydrated castor oil, where the conjugated diene acid is mainly in the *cis-trans* form, but other isomers are also present, in proportions differing in different oils.

Care is required when more than one type of conjugation, *i.e.*, diene, triene or tetraene, is present. The absorbance of one type of conjugation at

6. CONJUGAISON DIÉNIQUE ET TRIÉNIQUE

optique pour un type de conjugaison à la longueur d'onde indiquée peut ne pas être négligeable et des corrections sont souvent nécessaires dépendant des proportions de diène, triène ou tétraène. Pour servir d'une manière générale, quelques densités optiques de base de quelques acides conjugués dans un solvant hydrocarboné sont portées dans le tableau ci-dessous :

	<i>Longueur d'onde du maximum (mμ)</i>	<i>Densité optique de base</i>
Acide linoléique-9,11 <i>trans-trans</i>	232	119
Acide- α -licanique	271,5	171
Acide- β -licanique	268	192
Acide- α -parinarique	306	285
Acide- β -parinarique	301	320

6. DIENE AND TRIENE CONJUGATION

the measuring point for the other may not be negligible and corrections are often necessary, depending on the proportions of diene, triene, or tetraene present. To serve as a general guide some reported standard absorptivities for various conjugated acids in a hydrocarbon solvent are shown in the table below.

	<i>Wavelength of maximum (mμ)</i>	<i>Absorptivity</i>
9,11 - linoleic acid <i>trans-trans</i>	232	119
α - licanic acid	271.5	171
β - licanic acid	268	192
α - parinaric acid	306	285
β - parinaric acid	301	320

7. DÉTERMINATION DES ACIDES GRAS POLYMÉRISÉS DANS LES STANDOLIES—METHODE PROPOSEE

7.1. Généralités

Cette méthode pour la détermination de la teneur en acides gras polymérisés dans les standolies est basée sur le mode opératoire suivant.

La standolie est saponifiée, après quoi les acides gras sont esterifiées par l'alcool méthylique. Les esters méthyliques des acides gras monomères sont séparés par distillation des esters méthyliques des acides gras polymérisés.

Cette méthode n'est donnée ici que comme projet, car les résultats dépendent des conditions de la distillation comme la taille des ballons à distiller, la température du bain de chauffage et la durée de la distillation.

7.2. Réactifs nécessaires

Solution d'hydroxyde de potassium 1 N dans l'alcool éthylique à 95 pour cent.

Solution à 1 pour cent de méthylorange dans l'alcool éthylique à 95 pour cent.

Acide chlorhydrique 4 N.

Acide sulfurique concentré.

Ether éthylique.

Alcool méthylique.

Sulfate de sodium anhydre.

Solution saturée de chlorure de sodium.

Gaz carbonique.

7.3. Mode opératoire

7.3.1. *Isolement des acides gras*

Faire bouillir au reflux environ 20 g de l'échantillon pendant une heure avec 100 ml de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium, en agitant de temps en temps.

Transférer le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter et ajouter 200 ml d'eau de telle sorte que le rapport alcool éthylique/eau soit égal à 1/2.

Pour extraire les matières insaponifiables, extraire cette solution avec 3 fois 100 ml d'éther éthylique.

Rendre la solution acide au méthylorange par addition d'acide chlorhydrique et extraire les acides gras avec 3 fois 100 ml éther éthylique.

Sécher la solution éthérée des acides gras sur du sulfate de sodium anhydre.

7.3.2. *Préparation des esters méthyliques des acides gras*

Chasser par distillation l'éther de la solution séchée des acides gras, ajouter 200 ml d'alcool méthylique et 2 ml d'acide sulfurique et traiter à reflux pendant une heure.

7. DETERMINATION OF POLYMERIC FATTY ACIDS IN STAND OILS—SUGGESTED METHOD

7.1. General

This method for the determination of the content of polymeric fatty acids in stand oils is based upon the following procedure.

The stand oil is saponified, after which the fatty acids are esterified with methanol. The methyl esters of the monomeric fatty acids are separated by distillation from the methyl esters of the polymeric fatty acids.

This method is only included here as a suggested method as the results are dependent on the conditions during the distillation, such as the size of the distillation flask, the temperature of the heating bath and the duration of the distillation.

7.2. Reagents required

Potassium hydroxide solution (1 N) in ethanol (95 per cent).

One per cent of methyl orange in ethanol (95 per cent).

Hydrochloric acid (4 N).

Concentrated sulphuric acid.

Ethyl ether.

Methanol.

Anhydrous sodium sulphate.

Sodium chloride solution (saturated).

Carbon dioxide gas.

7.3. Procedure

7.3.1. *Isolation of the fatty acids*

Reflux about 20 g of the sample for one hour with 100 ml of ethanolic potassium hydroxide solution, shaking from time to time.

Transfer the reaction mixture to a separating funnel and add 200 ml of water, so that the ratio of ethanol:water = 1:2.

In order to remove the unsaponifiable matter, extract this solution with three 100 ml portions of ethyl ether.

Make the solution acid to methyl orange with hydrochloric acid and extract the fatty acids with three 100 ml portions of ethyl ether.

Dry the ethereal solution of the fatty acids over anhydrous sodium sulphate.

7.3.2. *Preparation of the methyl esters of the fatty acids*

Distil off the ether from the dried solution of the fatty acids, add 200 ml of methanol and 2 ml of sulphuric acid and reflux for 1 hour.

7. LES ACIDES GRAS POLYMÉRISÉS DANS LES STANDOLIES

Transférer le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter et ajouter 400 ml d'eau afin que le rapport alcool méthylique/eau soit égal à 1/2.

Extraire cette solution avec 3 fois 100 ml d'éther éthylique.

Laver la solution étherée des esters méthyliques des acides gras avec la solution saturée de chlorure de sodium jusqu'à neutralité au méthylorange et sécher sur du sulfate de sodium anhydre.

Chasser l'éther par distillation et sécher les esters méthyliques jusqu'à poids constant, dans un courant de gaz carbonique, en opérant au bain-marie.

7.3.3. *Distillation des esters méthyliques des acides gras*

Peser à 0,1 g près 15 à 20 g des esters méthyliques des acides gras que l'on introduit dans un ballon de Claisen.

Chasser par distillation les esters méthyliques des acides gras monomères en opérant sous 0,5 mm de mercure, entre 125 et 150°C.

Peser les esters méthyliques des acides gras polymérisés restant dans le ballon Claisen à 0,1 g près.

7.4. Calcul

Calculer la teneur en acides gras polymérisés comme suit:

$$\text{Teneur en acides gras polymérisés (pour cent)} = a \times 100/p$$

a = poids des esters méthyliques des acides gras polymérisés en g,

p = poids des esters méthyliques des acides gras en g.

7. DETERMINATION OF POLYMERIC FATTY ACIDS IN STAND OILS

Transfer the reaction mixture to a separating funnel and add 400 ml of water, so that the ratio of methanol : water = 1 : 2.

Extract this solution with three 100 ml portions of ethyl ether.

Wash the ethereal solution of the methyl esters of the fatty acids with saturated sodium chloride solution until neutral to methyl orange and dry over anhydrous sodium sulphate.

Distil off the ether and dry the methyl esters to constant weight in a current of carbon dioxide on a steam bath.

7.3.3. *Distillation of the methyl esters of the fatty acids*

Weigh to the nearest 0.1 g into a Claisen flask, 15–20 g of the methyl esters of the fatty acids.

Distil off the methyl esters of the monomeric fatty acids at about 0.5 mm Hg between 125–150°C.

Weigh the remaining methyl esters of the polymeric fatty acids in the Claisen flask to the nearest 0.1 g.

7.4. Calculation

Calculate the content of polymeric fatty acids as follows:

$$\text{Content of polymeric fatty acids (per cent)} = a \times 100/p$$

a = weight of the methyl esters of the polymeric fatty acids in g,

p = weight of the methyl esters of the fatty acids in g.

8. RECHERCHE DE L'HUILE DE POISSON DANS L'HUILE DE LIN ET DANS L'HUILE DE LIN CUITE

8.1. Généralités

Cette méthode, pour la recherche de l'huile de poisson dans l'huile de lin et dans l'huile de lin cuite, repose sur les points suivants.

Les bromures de l'huile de lin préparés par le mode opératoire décrit ci-dessous donnent une solution parfaitement limpide dans un mélange d'acide acétique et de chloroforme; les bromures de l'huile de poisson ne donnent pas une solution limpide dans ce mélange.

8.2. Réactifs nécessaires

Solution d'hydroxyde de potassium 1 N dans l'alcool éthylique à 95 pour cent.

Solution d'acide chlorhydrique (1 N).

Acide nitrique. Mélanger 1 partie d'acide concentré ($d = 1,40$) avec 3 parties d'eau.

Ether de pétrole (point d'ébullition 40–60°C).

Sulfate de sodium anhydre.

Ether éthylique.

Brome (exempt d'eau).

Acide acétique glacial.

Chloroforme.

Mélange de chloroforme et d'acide acétique. Mélanger des volumes égaux d'acide acétique glacial et de chloroforme.

Gaz carbonique.

8.3. Mode opératoire

8.3.1. Préparation des acides gras

Faire bouillir à reflux environ 5 g de l'huile pendant 1 heure avec 50 ml de solution alcoolique d'hydroxyde de potassium en agitant de temps en temps.

Retirer le réfrigérant du ballon et évaporer le contenu de ce dernier, en opérant sur bain-marie ou dans un bain de vapeur jusqu'à consistance de pâte sirupeuse.

Pour assurer l'élimination totale de l'alcool éthylique, ajouter 10 ml d'eau et évaporer à nouveau presque à sec.

Dissoudre le savon dans environ 100 ml d'eau chaude, et transférer la solution dans une ampoule à décanter. Ajouter un excès d'acide chlorhydrique et agiter vigoureusement pour décomposer le savon. Refroidir et ajouter environ 200 ml d'éther de pétrole, agiter convenablement et laisser reposer pendant plusieurs heures. Faire écouler la solution acide.

En présence de savons métalliques, laver la solution dans l'éther de pétrole avec 10 ml d'acide nitrique. Laisser reposer, faire écouler la solution acide et laver plusieurs fois à l'eau. Répéter le lavage acide et les lavages à l'eau ultérieurs jusqu'à disparition totale de toute trace de métaux.

8. DETECTION OF FISH OIL IN LINSEED OIL AND IN BOILED LINSEED OIL

8.1. General

This method for the detection of fish oil in linseed oil and in boiled linseed oil is based upon the following.

Linseed oil bromides, prepared by the procedure described below, give a perfectly clear solution in a mixture of acetic acid and chloroform; fish oil bromides do not give a clear solution in this mixture.

8.2. Reagents required

Potassium hydroxide solution (1 N) in ethanol (95 per cent).

Hydrochloric acid solution (1 N).

Nitric acid. Mix one part of concentrated acid (sp. gr. = 1.40) with three parts of water.

Petroleum ether (b.p. = 40–60°C).

Anhydrous sodium sulphate.

Ethyl ether.

Bromine (free from water).

Glacial acetic acid.

Chloroform.

Chloroform–acetic acid mixture. Mix equal volumes of glacial acetic acid and chloroform.

Carbon dioxide gas.

8.3. Procedure

8.3.1. *Preparation of the fatty acids*

Reflux about 5 g of the oil for one hour with 50 ml of ethanolic potassium hydroxide solution, shaking from time to time.

Remove the flask from the condenser and evaporate the contents to a syrupy paste on a water or steam bath.

To ensure removal of the ethanol, add 10 ml of water and again evaporate almost to dryness.

Dissolve the soap in about 100 ml of hot water and transfer to a separating funnel. Add excess hydrochloric acid and shake vigorously to decompose the soap. Cool and add about 200 ml of petroleum ether, shake well and allow to stand for several hours. Run off the acid layer.

When metal soaps are present, wash the petroleum ether solution with 10 ml of nitric acid. Allow to settle, run off the acid layer and wash several times with water. Repeat the acid wash and subsequent water washes until no trace of metals is present.

8. RECHERCHE DE L'HUILE DE POISSON DANS L'HUILE DE LIN

La solution dans l'éther de pétrole est filtrée sur un papier filtre rapide exempt de graisse, en présence de sulfate de sodium anhydre, en versant le liquide par l'orifice supérieur de l'ampoule à décanter.

Le filtrat ne doit pas contenir d'eau.

Chasser l'éther de pétrole par distillation et sécher les acides gras dans un courant de gaz carbonique en opérant dans un bain de vapeur.

8.3.2. Préparation des polybromures et essai de solubilité

Dissoudre 1,5 ml des acides gras dans 40 ml d'éther éthylique et 5 ml d'acide acétique glacial dans un tube à essai de $15 \times 2,5$ cm.

Refroidir la solution dans un bain d'eau glacée à 0°C.

Ajouter le brome goutte à goutte en maintenant la température à 0°C, jusqu'à ce qu'un excès de brome soit présent, ce qui est indiqué par la coloration.

Laisser reposer à 0°C, de préférence toute une nuit.

Décanner la couche surnageante de brome et d'éther éthylique et laver les polybromures précipités, sur papier filtre, avec de l'éther éthylique préalablement refroidi à 0°C.

Poursuivre le lavage des bromures jusqu'à élimination complète du brome. Laisser l'éther s'évaporer. Prélever 0,1 à 0,2 g des bromures secs ainsi préparés et ajouter le mélange d'acide acétique et de chloroforme dans la proportion de 1,5 ml pour 0,1 g de bromures.

Faire bouillir le mélange.

Les bromures d'huile de lin et d'huile de lin cuite donnent une solution parfaitement limpide.

La présence d'huile de poisson est indiquée par la formation d'un trouble dans le mélange. Habituellement un faible trouble apparaît en présence de 2 pour cent d'huile de poisson et un trouble net en présence de 4 pour cent au plus.

8. DETECTION OF FISH OIL IN LINSEED OIL

Filter the petroleum ether solution through a fast-filtering, fat-free paper provided with anhydrous sodium sulphate, pouring the liquid from the top of the separating funnel.

The filtrate shall not contain any water.

Distil the petroleum ether off and dry the fatty acids in a current of carbon dioxide on a steam bath.

8.3.2. Preparation of the polybromides and solubility test

Dissolve 1.5 ml of the fatty acids in 40 ml of ethyl ether and 5 ml of glacial acetic acid in a 15×2.5 cm test tube.

Cool the solution in an ice-water bath to 0°C .

Add bromine drop by drop, keeping the temperature at 0°C until excess is present, as indicated by the colour.

Allow to stand at 0°C , preferably overnight.

Decant the supernatant ethyl ether-bromine mixture and wash the precipitated polybromides into a filter paper with ethyl ether previously cooled to 0°C .

Continue washing the bromides until they are free from bromine. Allow the ether to evaporate from the bromides. Take 0.1–0.2 g of the dry bromides thus prepared and add acetic acid-chloroform mixture in the proportion of 1.5 ml to 0.1 g of the bromides.

Boil the mixture.

Linseed oil bromides and boiled linseed oil bromides give a perfectly clear solution.

The presence of fish oil is indicated by any cloudiness of the mixture. Usually a faint cloudiness appears in the presence of 2 per cent and a distinct cloudiness in the presence of 4 per cent or more of fish oil.

9. RECHERCHE DE L'HUILE DE LIN DANS LA STANDOLIE D'HUILE DE LIN

9.1. Généralités

Cette méthode pour la recherche de l'huile de lin dans la standolie d'huile de lin repose sur la formation d'un dépôt d'hexabromures s'il y a présence d'huile de lin.

La standolie d'huile de lin même de faible viscosité, sauf si elle a été mélangée avec de l'huile de lin non polymérisée, ne donne pas ce dépôt.

9.2. Réactifs nécessaires

Solution alcoolique d'hydroxyde de potassium 0,5 N.

Solution d'acide chlorhydrique 1 N.

Ether de pétrole, point d'ébullition 40–60°C.

Sulfate de sodium anhydre.

Ether éthylique.

Brome exempt d'eau.

Gaz carbonique.

9.3. Mode opératoire

9.3.1. Préparation des acides gras

Suivre le mode opératoire décrit pour la préparation des acides gras dans le paragraphe 8.3.1.

9.3.2. Préparation des hexabromures

Dissoudre 1 g des acides gras dans 10 ml d'éther éthylique.

Refroidir cette solution à -10°C en opérant dans une fiole conique de 150 ml avec bouchon rodé.

Ajouter goutte à goutte 0,3 ml de brome en utilisant une petite burette, tout en agitant et en maintenant la température à -10°C . Après avoir agité en tournant la fiole, placer celle-ci dans un bain de glace et la maintenir à 0°C pendant environ 5 minutes, jusqu'à ce que le précipité qui a pu se produire soit déposé.

Un des 4 phénomènes décrits plus loin peut alors se produire:

- (a) formation d'un précipité cristallin,
- (b) formation d'un précipité cristallin et d'une émulsion de coloration foncée,
- (c) formation d'une émulsion de coloration foncée,
- (d) la solution reste limpide.

Ad a.—Un précipité cristallin qui se forme immédiatement indique la présence d'huile de lin ou d'une autre huile non polymérisée capable de former des polybromures.

L'identification des bromures est décrite dans le paragraphe 9.3.3.

Ad b.—Si un précipité cristallin se forme en même temps qu'une émulsion de coloration foncée, ou qu'une couche épaisse qui se dépose au fond du flacon, ajouter 5 ml d'éther éthylique refroidi à 0°C , et faire tourner la fiole dans un bain de glace.

9. DETECTION OF LINSEED OIL IN LINSEED STAND OIL

9.1. General

This method for the detection of linseed oil in linseed stand oil is based upon the formation of a deposit of hexabromides if linseed oil is present.

Linseed stand oil even of a low viscosity will not give this deposit unless it has been blended with unpolymerized linseed oil.

9.2. Reagents required

Ethanolic potassium hydroxide solution (0.5 N).

Hydrochloric acid solution (1 N).

Petroleum ether (b.p. = 40–60°C).

Anhydrous sodium sulphate.

Ethyl ether.

Bromine (free from water).

Carbon dioxide gas.

9.3. Procedure

9.3.1. Preparation of the fatty acids

Follow the procedure for the preparation of the fatty acids as given in section 8.3.1.

9.3.2. Preparation of the hexabromides

Dissolve 1 g of the fatty acids in 10 ml of ethyl ether.

Cool this solution to -10°C in a 150 ml conical flask with a ground glass stopper.

Add drop by drop 0.3 ml of bromine out of a small burette, while stirring and keeping the temperature at -10°C . After swirling, put the flask into an ice bath and keep the flask at 0°C for about 5 minutes, until a possible precipitate has settled.

Then one of the four phenomena described below may occur:

- (a) the formation of a crystalline precipitate,
- (b) the formation of a crystalline precipitate, together with a dark-coloured emulsion,
- (c) the formation of a dark-coloured emulsion.
- (d) the solution remains clear.

Ad a.—A crystalline precipitate formed immediately indicates the presence of linseed oil or another, not polymerized oil, able to form polybromides.

The identification of the bromides is described below under 9.3.3.

Ad b.—If a crystalline precipitate is formed together with a dark-coloured emulsion or a heavy fluid layer on the bottom of the flask, add 5 ml of ethyl ether cooled at 0°C and swirl the flask in an ice bath.

9. RECHERCHE DE L'HUILE DE LIN DANS LA STANDOLIE D'HUILE DE LIN

Si l'addition de 5 ml d'éther éthylique est insuffisante pour dissoudre la couche fluide épaisse, ajouter encore 5 ml d'éther éthylique refroidi à 0°C et répéter l'opération jusqu'à dissolution de la couche épaisse. Identifier ensuite le précipité cristallin d'après le paragraphe 9.3.3.

Ad c. et d.—Si seule une émulsion s'est formée ou si une couche fluide épaisse s'est déposée au fond du flacon, ou si la solution reste limpide, maintenir le flacon et son contenu pendant 12 à 16 heures dans un bain de glace.

Si des cristaux se sont formés au bout de ce temps, dissoudre la phase liquide avec chaque fois 5 ml d'éther éthylique comme indiqué ci-dessus et examiner à nouveau le produit pour y déceler la présence d'un précipité cristallin. Si la solution reste limpide, sans formation de précipité cristallin, il n'y a pas présence d'huile de lin ou tout au moins d'une trop faible quantité d'huile pour qu'on puisse la déceler.

Si des cristaux se sont formés, opérer conformément au paragraphe 9.3.3.

Une quantité de 4 à 4,5 pour cent ou plus de l'huile de lin peut être décelée immédiatement dans la standolie de l'huile de lin suivant *ad a* ou *ad b*.

S'il y en a moins de 4 à 4,5 pour cent, mais pas moins de 2 à 3 pour cent il est possible de déceler l'huile de lin suivant *ad c* ou *ad d*. Des quantités d'huile de lin inférieures à 2 à 3 pour cent ne peuvent être décelées.

9.3.3. Identification des hexabromures précipités

Non seulement les hexabromures de l'acide linoléiques de l'huile de lin, mais également les polybromures provenant d'acides gras d'huiles de poisson non polymérisées et qui peuvent être présentes dans l'huile peuvent donner un précipité cristallin. En conséquence, le mode opératoire suivant est recommandé pour l'identification de ces hexabromures.

Filtrer le précipité sur creuset de Gooch et le laver avec de l'éther éthylique refroidi à 0°C, jusqu'à disparition de la coloration du brome.

Sécher le précipité lavé en le chauffant légèrement et déterminer son point de fusion et sa solubilité.

Les hexabromures d'acides gras d'huile de lin fondent entre 176 et 178°C sans laisser de résidu solide.

Une coloration ou la présence d'un résidu solide indique l'existence d'huile de poisson.

Les hexabromures d'acides gras d'huile de lin sont solubles en donnant une solution limpide dans 50 fois leur poids de benzène; les polybromures d'acides gras d'huiles de poisson sont insolubles dans ces conditions.

9. DETECTION OF LINSEED OIL IN LINSEED STAND OIL

If the addition of 5 ml of ethyl ether is insufficient to dissolve the heavy fluid layer, add another 5 ml of ethyl ether cooled at 0°C and repeat this till the heavy fluid layer is dissolved. Then, identify the crystalline precipitate according to 9.3.3.

Ad c and d.—If only an emulsion has been formed or a heavy fluid layer has separated out on the bottom of the flask, or if the solution remains clear, keep the flask with the contents for 12–16 hours in an ice bath.

If crystals have been formed after this time, dissolve the fluid phase each time with 5 ml of ethyl ether as described above and examine again for the presence of a crystalline precipitate. If the solution remains clear without any formation of a crystalline precipitate, no linseed oil, or an amount too small for detection, was present.

If crystals are formed, proceed according to 9.3.3.

According to the methods given under *ad a* and *ad b*, 4–4.5 per cent or more of linseed oil can be detected immediately in linseed stand oil.

If less than 4–4.5 per cent but not less than 2–3 per cent of linseed oil is present in the stand oil, it is possible to detect the linseed oil according to *ad c* or *ad d*. Amounts of linseed oil smaller than 2–3 per cent cannot be detected.

9.3.3. Identification of the precipitated hexabromides

Not only the hexabromides of the linolenic acid of linseed oil, but also polybromides of fatty acids of non-polymerized fish oils, possibly present in the oil, can give a crystalline precipitate. Therefore, the following procedure for identification is recommended.

Filter the precipitate off in a Gooch crucible and wash with ethyl ether cooled at 0°C until the colour of bromine has disappeared.

Dry the washed precipitate by warming lightly and test for the melting point and the solubility.

The hexabromide of linseed oil fatty acids melts between 176–178°C without leaving a solid residue.

A discolouration and a solid residue indicate the presence of fish oils.

The hexabromides of linseed oil fatty acids are clearly soluble in a 50-fold quantity of benzene; on the other hand, polybromides of fatty acids of fish oils are insoluble under these conditions.