

Розроблення методик поляриметричного аналізу з застосуванням комплексного реагенту

Н.А. Гусятинська, доктор технічних наук, Національний університет харчових технологій

А.А. Ліпєц, доктор технічних наук, професор, Національний університет харчових технологій

Ш.М. Касян, аспірант, Національний університет харчових технологій

В.О. Штангеєв, доктор технічних наук, професор, Український науково-дослідний інститут цукрової промисловості

О.М. Молодницька, аспірант, Український науково-дослідний інститут цукрової промисловості

В статті розглянуто застосування нового нетоксичного реагенту для освітлення розчинів сахарози при поляриметричному визначенні масової частки сахарози, який є безпечним і не спричиняє негативного впливу на навколишнє середовище. Наведені розроблені методики визначення масової частки сахарози із застосуванням комплексного реагенту, які забезпечують високу якість освітлення розчинів, їх стійкість протягом тривалого періоду та відзначаються простою виконання і зручністю у користуванні.

В статье рассмотрено применение нового нетоксического реагента для осветления растворов сахарозы при поляриметрическом определении массовой части сахарозы, который является безопасным и не вызывает негативного влияния на окружающую среду. Приведены разработанные методики определения массовой части сахарозы с применением комплексного реагента, которые обеспечивают высокое качество осветления растворов, их стойкость на протяжении длительного периода, а так же отличаются простотой выполнения и удобством в использовании.

In the article the use of new un toxic reagent for clarification of solutions of saccharose for determination of mass part of saccharose, which is safe and does not have negative influence on an environment is considered. Developed methods of determination of mass part of saccharose with application of complex reagent, which provide high quality of clarification of solutions, their resistibility during the prolonged period, which are marked by the simplicity of implementation and by a comfort in utilizing.

Пошук нетоксичних ефективних реагентів для очищення цукровмісних розчинів під час поляриметричного аналізу сировини та соків є актуальним питанням для цукрової галузі. Наразі для освітлення розчинів використовують ацетат свинцю [3], який є токсичною речовиною, небезпечною як для життєдіяльності людини, так і навколишнього середовища. Скиди в каналізаційні стоки лабораторіями цукрових заводів України призводять до накопичення солей свинцю в ґрунті та водних об'єктах і є екологічно небезпечними. Крім того, процес приготування реагенту для освітлення розчинів на основі ацетату свинцю потребує спеціальних заходів з точки зору зменшення токсичності для працівника. Протягом останнього століття проведено ряд досліджень з метою пошуку нетоксичних реагентів для освітлення поляриметричних розчинів, які б забезпечували високу ефективність очищення, достовірність результатів та зручність у користуванні. Авторами [7] запропонований **спосіб освітлення продуктів цукрового виробництва для поляриметричного аналізу із застосуванням солей алюмінію**

та оксиду кальцію. Недоліком запропонованого способу є, по-перше, використання різних концентрацій сульфату або гідроксосульфату алюмінію для певних видів аналізів, по-друге, труднощі при освітленні проб, одержаних з буряків погіршеної якості.

Значну частину нецукрів буряків, клітинного та дифузійного соків складають високомолекулярні сполуки, а саме - білки, пектинові речовини, арабан, галактан та сапонін [6]. Сиропи та густі продукти цукробурякового виробництва містять різні нецукри, зокрема барвні речовини: продукти карамелізації сахарози (карамелен, карамелан), комплекси фенольних сполук з залізом, продукти лужного розкладу редукувальних цукрів та меланоїдини (продукти взаємодії аміносполук із цукрами), а також солі кальцію [5]. Отже, для проведення поляриметричного визначення вмісту масової частки сахарози у відповідних продуктах необхідно максимально видалити нецукристи речовини, які відрізняються за своїми властивостями та мають як катіонні, так і аніонні групи. Тому, важливим є підбір реагентів, які б від-

повідали умовам розчинності і стійкості розчинів, а також у своєму складі мали іони, що забезпечували б осадження наявного спектру розчинних хімічних сполук.

Метою наших досліджень було удосконалення способу освітлення проб для поляриметричних аналізів за рахунок використання реагенту комплексного складу. До освітлювача висуваються наступні вимоги: відсутність оптичної активності; забезпечення певних фізико-хімічних властивостей поляриметричних розчинів, таких як точність визначення масової частки сахарози; прозорість та стійкість фільтратів протягом деякого періоду часу. Крім того, до освітлювача висуваються вимоги щодо безпечності при використанні, токсичності складових реагенту, зручності приготування та застосування.

Для досліджень нами обрано основний сульфат алюмінію та полігексаметиленгуанідину гідрохлорид (ПГМГХ). Вибір реагентів зумовлений їх хімічними властивостями. Так, основні солі алюмінію (гідрооксохлорид, гідроксосульфат) мають кращу адсорбційну здатність, ніж сульфат алюмінію, оскільки гідроліз основних солей протікає більш повно. У розбавлених водних розчинах утворюються аквакомплексні $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ октаедричної структури. Зі збільшенням співвідношення концентрацій OH^- і Al^{3+} (α) відбувається гідролітична полімеризація з утворенням димерів $[Al(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$. При збільшенні співвідношення α в розчині в результаті подальшої полімеризації утворюються тетрамери $[Al_4(H_2O)_2(OH)_6]^{6+}$ [2].

Отже, дія основного сульфату алюмінію, як коагулянту пояснюються тим, що він є сіллю слабкої основи і сильної кислоти. У водному розчині відбувається гідроліз солі з утворенням аквакомплексів алюмінію, що мають велику активну адсорбційну поверхню та позитивний заряд міцел. Більшість високомолекулярних та органічних сполук, що містяться в сировині, соках та густих продуктах мають негативний заряд іонів, тому вони адсорбуються на поверхні частинок аквакомплексів гідроксиду алюмінію.

Крім того, порівняно з основними хлоридами, сульфат-іони (SO_4^{2-}), присутні у водному розчині, згідно ряду Гофмейстера, характеризуються більш високою висоложуючою дією. Тому, поряд з реакціями осадження аніонів високомолекулярних сполук внаслідок взаємодії з аквакомплексами алюмінію, утворюються нерозчинні сполуки сульфат-іонів з катіонами низькомолекулярних речовин [2].

Солі полігексаметиленгуанідину є полімерними флокулянтами, механізм дії яких обумовлений структурою та хімічною будовою. Так, полімер полігексаметиленгуанідину гідрохлорид являє собою послідовність повторень ланок будови [1]:



Число ланок в одній полімерній молекулі складає від 2–3 до 50–60 залежно від способу приготування. В якості аніонної складової застосовують хлорид-іон, фосфат-іон та аніони інших кислот як неорганічних, так і органічних. При дисоціації макромолекули у водному розчині утворюється позитивно заряджений катіон ПГМГ за рахунок присутніх груп $>C=NH_2^+$.

Даний реагент має унікальні властивості [1], зокрема добре розчиняється у воді, не має запаху та агресивності до різних матеріалів, не корозійний і, до того ж, виявляє властивості антисептика та флокулянта. Сполука відноситься до класу сильних поліоснов (в формі вільної основи нестійкий). Макромолекули ПГМГХ містять іоногенні групи $>C=NH_2^+Cl^-$, що здатні обмінювати аніони [1].

Особливістю цього поліелектроліту є те, що до складу мономерної ланки входять ще дві групи $-NH-$, які здатні до протонування у воді, обумовлюють лужність і спроможні асоціювати з позитивно зарядженими катіонами. Наявність таких груп розширює можливості даного поліелектроліту зв'язувати високомолекулярні сполуки у водних розчинах через утворення полімер-полімерних зв'язків.

Нами розроблено [4] оптимальний склад освітлювача та визначено співвідношення масових часток компонентів. За результатами експериментальних досліджень встановлено, що оптимальне співвідношення масових кількостей реагентів: ОСА до ПГМГ відповідає 4–6:1. При цьому склад комплексного реагенту є наступним: масова частка в розчині основного сульфату алюмінію – 7,5–10,0 %; полігексаметиленгуанідину гідрохлориду – 1,5–2,0 %.

Крім того, розроблені та апробовані методики визначення масової частки сахарози в сировині, соках, густих продуктах цукрового виробництва. За основу були прийняті типові методики [3].

Для досліджень використовували буряки різної технологічної якості: кондиційні, уражені кагатною гниллю та слизистим бактеріозом, дифузійні та клітинні соки, а також густі продукти – сироп, відтоки, утфелі, мелясу.

Визначення масової частки сахарози в буряках проводили за методами холодного та гарячого водного дигерування. Оскільки, згідно методики визначення, передбачається застосування розбавленого розчину реагенту у кількості 178,2 см³ (x2), то його попередньо готували шляхом розведення вихідного комплексного реагенту у відповідності до концентрації в 1 л: ПГМГ – 0,1 г, ОСА – 5 г (тобто для приготування використовується 50 см³ вихідного комплексного реагенту на 1 л розчину). Хід аналізу відповідає типовій методиці. Поляриметричний аналіз проводили із застосуванням автоматичного поляриметра фірми «PzoroI» (Німеччина).

Визначення масової частки сахарози у клітинному соку. Для визначення вмісту сахарози 26 г клітинного соку переводили в колбу місткістю 100 см³, додавали 2-3 см³ комплексного реагенту, доводили до мітки дистильованою водою при температурі 20 °С, перемішували і фільтрували через паперовий фільтр. Фільтрат заливали в поляриметричну кювету довжиною 200 мм і визначали поляризацію за допомогою поляриметра. Масова частка сахарози в продукті дорівнювала показам приладу.

Визначення масової частки сахарози в дифузійному соку. 52 г охолодженого до 20 °С соку зважували у нейзильберовій чашці, переводили в колбу місткістю 100 см³, додавали 2-3 см³ комплексного реагенту, доводили до мітки дистильованою водою при температурі 20 °С, перемішували і фільтрували через паперовий фільтр. Фільтрат заливали в поляриметричну кювету довжиною 200 мм і визначали поляризацію розчину. Масова частка сахарози в продукті дорівнювала показам приладу, поділенням на 2.

Визначення масової частки сахарози в жомі. Пробу жому ретельно перемішували, подрібнювали і віджимали під пресом. 50 см³ віджатого соку наливали до першої мітки в колбу з двома мітками 50-55 см³. Додавали 1,5 см³ комплексного реагенту, доливали до мітки дистильованою водою при температурі 20 °С, ретельно перемішували, фільтрували через паперовий фільтр, поляризували в кюветі довжиною 200 мм. Масову частку сахарози розраховували за формулою: $SX=0,286 P, \%$.

Визначення масової частки сахарози в сиропі та клеровках цукробурякового виробництва. Для визначення масової частки сахарози ваговим методом нормальну наважку (26 г) розчину переводили в колбу місткістю 100 мл, додавали 1-3 мл комплексного реагенту, доводили водою до мітки при температурі 20 °С, ретельно перемішували,

фільтрували через паперовий фільтр, фільтрат заливали в поляриметричну кювету довжиною 200 мл та визначали поляризацію розчину за допомогою поляриметра. Масова частка сахарози в продукті дорівнювала показам приладу.

Визначення масової частки сахарози в міжкристальних розчинах та утфелі I продукту цукробурякового виробництва. Масову частку сахарози ваговим методом визначали наступним чином: нормальну наважку (26 г) або 0,5 наважки (13 г) розбавленого 1:1 міжкристального розчину переводили в колбу місткістю 100 мл, додавали 1-3 мл комплексного реагенту, доводили водою до мітки при температурі 20 °С, ретельно перемішували, фільтрували через паперовий фільтр, фільтрат заливали у поляриметричну кювету довжиною 200 мл та визначали поляризацію розчину за допомогою поляриметра. Подвоєні покази прилада при цьому дорівнювали масовій частці сахарози.

Визначення масової частки сахарози в утфелі II та III продукту та мелясі цукробурякового виробництва. Масову частку сахарози ваговим методом визначали наступним чином: нормальну наважку (26 г) або 0,5 наважки (13 г) розбавленого 1:1 міжкристального розчину переводили в колбу місткістю 100 мл, додавали 2-3 мл комплексного реагенту, доводили водою до мітки при температурі 20 °С, ретельно перемішували, фільтрували через паперовий фільтр, фільтрат заливали у поляриметричну кювету довжиною 100 мл та визначали поляризацію розчину за допомогою поляриметра. Покази прилада множили на 4, при цьому отримували масову частку сахарози.

Результати усереднених досліджень, наведені в **таблицях 1 і 2**, свідчать про високу ефективність методу освітлення продуктів цукробурякового виробництва для поляриметричного визначення масової частки сахарози із застосуванням комплексного реагенту.

Таблиця 1

Результати порівняльних досліджень комплексного нетоксичного освітлювача при застосуванні для визначення вмісту сахарози у буряках, жомі, соках

Назва продукту	Ацетат свинцю (контроль)		Комплексний реагент		Абсолютна похибка вмісту сахарози, % до маси буряків
	Масова частка сахарози, %	Опт. густ. розчину, D; $\lambda=560$	Масова частка сахарози, %	Опт. густ. розчину, D; $\lambda=560$	
1	2	3	4	5	6
Кондиційні буряки	17,00	0,063	16,99	0,072	- 0,01
Буряки, уражені слизистим бактеріозом	мутний	0,540	8,80	0,256	—
Буряки погіршеної якості (кагатна гниль)	13,12	0,162	13,10	0,155	- 0,02
Клітинний сік	17,60	0,203	17,58	0,208	- 0,02
Дифузійний сік	12,80	0,102	12,80	0,110	0,00
Жом	0,450	0,090	0,453	0,094	+ 0,03

Результати порівняльних досліджень комплексного нетоксичного освітлювача при застосуванні для визначення вмісту сахарози у густих напівпродуктах цукробурякового виробництва

Назва продукту	Ацетат свинцю (контроль)		Комплексний реагент		Абсолютна похибка вмісту сахарози, % до маси буряків
	Масова частка сахарози, %	Опт. густ. розчину, D; $\lambda=560$	Масова частка сахарози, %	Опт. густ. розчину, D; $\lambda=560$	
1	2	3	4	5	6
Сироп	38,00	0,043	38,05	0,091	0,05
Клеровка	62,20	0,567	62,25	0,295	0,05
Біла патока	68,00	0,523	68,02	0,307	0,02
Зелена патока	60,04	0,888	60,00	0,444	-0,04
Утфель I продукту	81,96	0,586	81,98	0,281	0,02
Утфель II продукту	76,40	1,156	76,44	0,499	-0,04
Утфель III продукту	72,00	1,999	72,00	1,144	0,00
Меляса	48,10	1,070	48,00	0,694	-0,10

Необхідно зазначити, що при визначенні масової частки сахарози у буряках, фільтрати, одержані при застосуванні комплексного реагенту, відзначалися вищою прозорістю, порівняно до фільтратів з ацетатом свинцю. Крім того, розчини для поляризації не змінювали свої властивості протягом тривалого часу, на відміну від аналогічних розчинів з ацетатом свинцю, які під час холодної водної дигестії здатні до потемніння та появи мути.

Висока ефективність освітлення досягалася також і при визначенні масової частки сахарози в густих продуктах цукробурякового виробництва. Фільтрати, одержані при застосуванні комплексного реагенту, відзначалися високою прозорістю, порівняно до фільтратів з ацетатом свинцю. Зокрема при візуальній поляризації фільтратів за допомогою поляриметра СУ-5, особливо при аналізі утфелів та відтоків, визначення границі переходу спостерігається краще, порівняно до розчинів з ацетатом свинцю. Крім того, розчини при поляризації не змінювали свої властивості протягом тривалого часу, на відміну від аналогічних розчинів з ацетатом свинцю, в яких з часом з'являвся осад. Крім того, осад фільтратів, одержаних при застосуванні комплексного реагенту не осаджується на стінках скляного лабораторного посуду, що особливо спостерігається при аналізі сировини і продуктів у разі застосування ацетату свинцю.

Отже, застосування нового реагенту [4] для освітлення поляриметричних розчинів є перспективним у практиці лабораторних аналізів. Розроблений комплексний реагент є безпечним і не спричиняє негативного впливу на навколишнє середовище.

Розроблені методики визначення масової частки сахарози із застосуванням комплексного реагенту забезпечують високу якість освітлення розчинів, їх стійкість протягом тривалого періоду, а

також відзначаються нескладністю приготування комплексного реагенту та зручністю його використання в ході проведення лабораторних аналізів.

Список використаних джерел

1. Гембицкий П.А. Полимерный биоцидный препарат полигексаметилен-гуанидин. / П.А. Гембицкий, И.И. Воинцева // Запорожье : Полиграф. – 1998. – 44 с.
2. Герасименко Н.Г. Состояние алюминия в водных растворах основных хлоридов и сульфатов алюминия/ Н.Г.Герасименко, И.М.Соломенцева, Л.М. Сурова // Химия и технология воды. – 1991. – т.13, №8. – С. 755-758.
3. Инструкция по химико-техническому контролю и учету сахарного производства. – К. : ВНИИСП, 1983. – 476 с. – (Инструкция по химико-техническому контролю и учету сахарного производства).
4. Комплексний реагент для очищення цукровмісних продуктів. : Патент на корисну модель № 55205 Бюл. № 23 від 10.12.2010 / Н.А. Гусятинська, А.А. Лінець, В.О. Штангеев, Т.М. Чорна, І.О. Касян, О.М. Молодницька // К. : НУХТ.– 2010.
5. Сапронов А.Р., Красящие вещества и их влияние на качество сахара. / А.Р Сапронов, Р.А. Колчева // М.: Пищевая промышленность.– 1975. – 347 с.
6. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства./ А.Р. Сапронов– М. : Колос. – 1998. – 495 с.
7. Хомуцевкая Наталья Игоревна. Разработка состава и способа применения нетоксического осветлителя для поляриметрического определения массовой доли сахарозы в продуктах сахарного производства: дис....канд. техн. наук. / Хомуцевкая Наталья Игоревна.–Киев, 1994.–175 с.