

Методы оценки технологических качеств сахарной свеклы с использованием показателей содержания калия, натрия и α -аминного азота, определенных в свекле и продуктах ее переработки

В.Н. Кухар, генеральный директор «ФИРМА «ТМА»

А.П. Чернявский, технический директор, ООО «ФИРМА «ТМА»

Ю.А. Моканюк, научный сотрудник, УкрНИИСП

П.М. Барабанов, старший научный сотрудник, УкрНИИСП

Л.И. Чернявская, главный научный сотрудник, ИПР НААН

Приведены примеры определения основных технологических показателей свеклы с учетом ее химического состава, а также результатов ее переработки.

Качество свеклы в решающей степени определяет важнейшие технико-производственные и экономические показатели работы сахарных заводов [11].

Сахарная свекла является сложным биологическим объектом, в котором происходят важнейшие биохимические процессы, как во время роста корнеплода, так и при последующем хранении. От характера и интенсивности этих процессов зависит формирование технологического качества сахарной свеклы, т.е. комплекса ее биологических, химических и физических свойств, определяющее протекание технологических процессов и выход конечного продукта – кристаллического сахара [13].

Качество сахарной свеклы определяют систематически: на пробных участках в период вегетации, при приемке свеклы на свеклоприемных пунктах заводов, во время ее хранения в кагатах, при поступлении свеклы в завод на переработку, при изменении качества сырья, свеклы других поставщиков и др., а также при проведении специальных исследований по изучению влияния различных факторов на формирование и изменение качества свеклы.

Исследования технологических качеств сахарной свеклы на всех стадиях выращивания, приемки, хранения и переработки должны носить систематический характер. Для этого необходимо располагать соответствующей лабораторной базой, применять наиболее рациональные методы исследований.

Чем совершеннее будет техническая база для оценки технологических качеств свеклы, тем точнее и быстрее будут методы оценки и тем больше количество анализов свеклы можно будет производить, что позволит легче решать задачи улучшения качества сырья и эффективного его использования в производстве [12].

При проведении исследований качества свеклы большое значение имеет правильный отбор проб; в противном случае самый точный анализ будет совершенно бесполезен. Правильно взятая проба должна отражать средний состав; количество корнеплодов различной категории должно быть в том же соотношении, как и во всей массе свеклы, из которой отбирают пробы.

В зависимости от конкретных задач выбирают схему и методы исследования. Схема может включать определение физиологического и физического состояния корнеплодов, физико-механических свойств и химического состава, а также технологических показателей.

Для оценки технологических показателей применяют метод полной переработки проб на установке «завод на столе» до получения нормальной мелассы или очищенного сока (сиропа) или упрощенный метод, включающий получение свекловичного сока, его очистку и анализы очищенного сока, а также экспресс-методы, основанные на определении ряда важнейших компонентов химического состава

свеклы и расчетами технологических и экономических показателей на их основе [13].

Установками «завод на столе» и различными специальными приборами для определения физиологических и физико-механических свойств, а также показателей химического состава свеклы, оснащены в настоящее время лишь отдельные лаборатории. Для широкого внедрения углубленных исследований качества свеклы необходимо интенсифицировать и автоматизировать процессы анализов и обеспечить серийный выпуск линий, установок и приборов.

На сахарных заводах для отбора проб и определения качества свеклы применяют механизированные и автоматизированные линии для определения загрязненности и сахаристости. И лишь отдельные перерабатывающие предприятия имеют автоматические аналитические комплексы для определения главных мелассообразовательных элементов – содержания калия, натрия и α-аминного азота. Некоторые перерабатывающие предприятия приобретают отдельные приборы для определения этих показателей в условиях заводских лабораторий вручную.

Считаем целесообразным привести методики с примерами по определению основных показателей технологических качеств свеклы (выхода сахара, содержания сахара в мелассе и др.), которые основаны на данных лабораторных исследований свеклы, нормального и очищенного сока, диффузионного сока, сиропа и мелассы, предложенные отечественными и зарубежными учеными, а также методик определения основных мелассообразователей, разработанные ВНИИСПом и УкрНИИСПом и широко апробированные в прошлые годы в групповых лабораториях. За эти годы они прошли модернизацию, связанную с использованием более современных приборов и компьютеризацией лабораторий.

В связи со сменой поколения аналитиков заводских лабораторий полагаем, что они будут полезны начинающим специалистам.

1. Методы оценки качества сахарной свеклы как сырья для получения сахара

Методы, основанные на лабораторной переработке свеклы

1.1. Метод П.М. Силина [8].

Классическим методом оценки качества свеклы является метод П.М. Силина. В основу метода [8] положено определение сахаристости свеклы и получение очищенного свекловичного сока, в котором определяют калийно-натриевую или щелочную золу, а по содержанию последней вычисляют мелассотворный коэффициент, а затем содержание сахарозы в мелассе и ожидаемый выход сахара из данной свеклы.

Количество щелочной золы выражают в процентах к массе несахаров очищенного свекловичного сока:

$$a = \frac{(K_2CO_3 + Na_2CO_3)}{H_{сх}} \cdot 100 \tag{1}$$

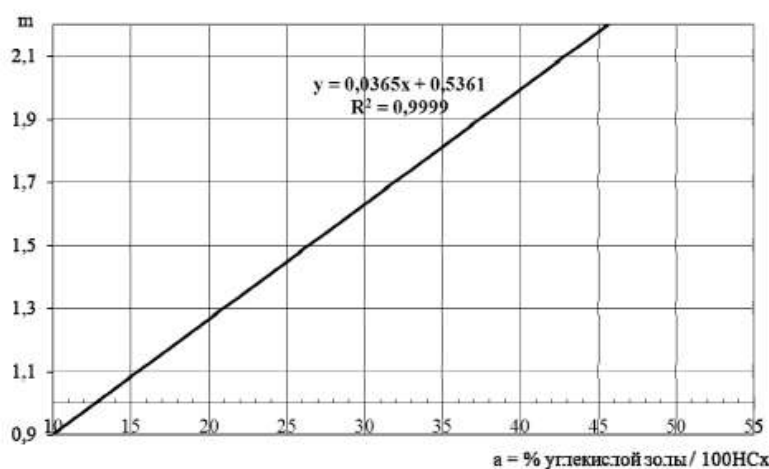


Рис. 1. Номограмма П.М. Силина зависимости мелассообразующего коэффициента m от содержания карбонатной калиево-натриевой золы a в общих несахарах

По величине **a**, используя номограмму П.М. Силина, определяют мелассотворный коэффициент **m** (рис. 1.1.). Мы обработали методами математической статистики данные П.М. Силина и получили уравнение регрессии $Y = 0,0365X + 0,5361$, где Y – мелассотворный коэффициент **m**, X – содержание щелочной золы, **a**, выраженное в процентах к массе несахаров очищенного свекловичного сока. Коэффициент корреляции между величинами $r = 0,9999$. Этим уравнением можно пользоваться для расчета мелассообразующего коэффициента **m** по данным содержания щелочной золы **a** без использования номограммы.

Ожидаемый выход сахарозы, % к массе свеклы, вычисляют по формуле:

$$B = (Cx - 0,9) \cdot \left(1 - \frac{100 - \mathcal{C}}{\mathcal{C}} \cdot m \right) \quad (2)$$

где B - выход сахарозы, %; Cx – содержание сахарозы в свекле, %; $0,9$ - потери сахарозы до мелассы, % к массе свеклы; \mathcal{C} - чистота очищенного сока, %; m - мелассотворный коэффициент.

Очищенный свекловичный сок получают, нагревая 200 см^3 отжатого из свекловичной каши сока в конической колбе до кипения и прибавляя к нему из пипетки два объема по 20 см^3 известкового молока, содержащего 5 г CaO в 100 см^3 . Первые 20 см^3 известкового молока вливают медленно, по каплям (в течение 2 мин) при энергичном перемешивании. Это соответствует процессу заводской горячей прогрессивной предварительной дефекации. Вторые 20 см^3 известкового молока вливают быстро при перемешивании. Затем сок снова нагревают до кипения и фильтруют через складчатый бумажный фильтр.

Охлажденный фильтрат насыщают углекислотой до исчезновения реакции на фенолфталеин и кипятят в течение 5 мин для разложения образовавшегося бикарбоната кальция. В конце кипячения в колбу добавляют столько воды, сколько ее испарилось в процессе кипячения (до кипячения на колбе ставится метка уровня жидкости). Содержимое колбы фильтруют через складчатый бумажный фильтр.

В очищенном таким образом от несахаров соке определяют содержание сухих веществ прецизионным рефрактометром, сахарозы (поляриметром) и рассчитывают его чистоту.

Иногда очищенный сок доводят до сиропа на установке «завод на столе», который анализируют, определяя в нем содержание сухих веществ, сахарозы, чистоту, содержание калия и натрия.

Приведем примеры расчета содержания сахара в мелассе и выхода сахара по методу П.М. Силина, исходя из анализа свеклы, очищенного в лабораторных условиях свекловичного сока и сиропа (примеры 1 и 2).

Пример 1. Расчет основных технологических показателей свеклы по методу П.М. Силина (по очищенному соку)

Сахаристость свеклы - 16,5 % к массе свеклы

Анализ очищенного сока: содержание сухих веществ - 14,5 % к массе сока; содержание сахарозы - 13,09 % к массе сока; чистота - 90,3 %; содержание несахаров - $100 - 90,3 = 9,7$ % к массе СВ сока; содержание калия - 0,180 % к массе очищенного сока; содержание натрия - 0,030 % к массе очищенного сока.

Выражают содержание калия и натрия в % к массе сухих веществ очищенного сока:

$$K = \frac{K' \cdot 100}{14,5} = \frac{0,108}{14,5} \cdot 100 = 0,745 \text{ \% к массе сухих веществ очищенного сока}$$

$$Na = \frac{Na' \cdot 100}{14,5} = \frac{0,030}{14,5} \cdot 100 = 0,207 \text{ \% к массе сухих веществ очищенного сока}$$

Определяют массу углекислой калиево-натриевой золы: $A = 0,745 \cdot 1,769 + 0,207 \cdot 2,304 = 1,8$ % и ее долю в общем несахаре очищенного сока: $a = 1,8 / 9,7 \cdot 100 = 18,6$ %

Исходя из величины a , по номограмме П.М. Силина (рис.1) находят величину мелассообразующего коэффициента $m = 1,25$. Выход сахара рассчитывают по формуле:

$$B_c = (Cx_o - 0,9) \cdot \left(1 - \frac{100 - \mathcal{C}_c}{\mathcal{C}_c} \cdot m \right) = (16,5 - 0,9) \cdot \left(1 - \frac{100 - 90,3}{90,3} \cdot 1,25 \right) = 13,50 \text{ \% к м. св.}$$

Содержание сахарозы в мелассе определяют по формуле:

$$Cx_m = (Cx_o - 0,9) \cdot \left(\frac{100 - \mathcal{C}_c}{\mathcal{C}_c} \cdot m \right) = (16,5 - 0,9) \cdot \left(\frac{100 - 90,3}{90,3} \cdot 1,25 \right) = 2,09 \text{ \% к м. св.}$$

Пример 2. Расчет содержания сахара в мелассе и выхода сахара по методу П.М. Силина (по анализу сиропа)

Сахаристость свеклы - 16,55 % к массе свеклы,

Анализ сиропа: содержание сухих веществ - 65,0 % к массе сиропа; содержание сахарозы - 59,08 % к массе сиропа; чистота - 90,9 %; содержание несахаров - $100 - 90,9 = 9,1$ % к массе СВ сиропа; содержание калия - 0,780 % к массе СВ сиропа; содержание натрия - 0,248 % к массе СВ сиропа.

Выполним пересчет содержания калия и натрия в сиропе на калиево-натриевую углекислую соль:

- содержание карбоната калия $0,780 \times 1,769 = 1,38$

- содержание карбоната натрия $0,248 \times 2,304 = 0,571$

Суммарное количество карбонатов калия и натрия составит $1,38 + 0,571 = 1,951$

Выразим содержание карбонатов калия и натрия к несахарам сиропа $1,951/9,1 \times 100 = 21,4\%$

По номограмме (**рис. 1**) по содержанию калиево-натриевых солей в общем количестве несахаров определяют мелассообразовательный коэффициент. Для 21,4% мелассообразовательный коэффициент будет 1,31%. С учетом полученных данных рассчитаем:

- содержание сахарозы в мелассе по формуле

$$C_{x_{м.}} = (C_{x_o} - 0,9) \cdot \left(\frac{100 - \mathcal{C}_{сир.}}{\mathcal{C}_{сир.}} \cdot m \right) = (16,55 - 0,9) \cdot \left(\frac{100 - 90,9}{90,9} \cdot 1,31 \right) = 2,05 \text{ \% к м. св.}$$

- выход сахара

$$B_{с.} = (C_{x_o} - 0,9) \cdot \left(1 - \frac{100 - \mathcal{C}_{сир.}}{\mathcal{C}_{сир.}} \cdot m \right) = (16,55 - 0,9) \cdot \left(1 - \frac{100 - 90,9}{90,9} \cdot 1,31 \right) = 13,60 \text{ \% к м. св.}$$

1.2. Метод Н.П. Силиной и И.П. Славгородской [7]

На основании исследований технологических качеств свеклы различных районов страны, а также меласс этих регионов установлено, что график зависимости мелассотворного коэффициента от количества щелочной золы может несколько отличаться от номограммы П.М. Силина, что обусловлено иным составом несахаров свеклы. Поэтому при проведении исследований целесообразно уточнять эту зависимость для каждой группы заводов и расчет содержания сахарозы в мелассе производить по зональным номограммам.

В практике исследовательских лабораторий, НИИ широко используют метод расчета содержания сахарозы в мелассе, разработанный Н.П. Силиной и И.П. Славгородской для условий Украины, России, а также Казахстана [7], являющийся усовершенствованным методом П.М. Силина. Особенностью его является то, что в расчетные формулы, кроме калия и натрия, входит и количество неудаляемых несахаров сиропа, отнесенное к несахарам свеклы.

$C_{x_{м.}} = 0,6300 + 0,8060 \cdot H_{с} + 0,8645 (K + Na)$ - для Украины и черноземных районов России;

$C_{x_{в.}} = 0,3067 + 1,0472 \cdot H_{с} + 0,8645 (K + Na)$ - для Казахстана и нечерноземных районов России.

Ниже представлены примеры расчетов сахара в мелассе и выхода сахара по данным очищенного свекольного сока и сиропа (пример 3 и 4).

Пример 3. Расчет основных технологических показателей свеклы по методу Н.П. Силиной и И.П. Славгородской (по очищенному соку)

Сахаристость свеклы - 16,5 % к массе свеклы,

Соковый коэффициент - 91 %

Анализ очищенного в лабораторных условиях сока: содержание сухих веществ - 14,5 % к массе сока; содержание сахарозы - 13,09 % к массе сока; содержание несахара - $14,5 - 13,09 = 1,41$ % к массе очищенного сока; содержание калия - 0,178 % к массе очищенного сока; содержание натрия - 0,054 % к массе очищенного сока.

Выражают содержание калия, натрия, несахаров очищенного сока в процентах к массе свеклы:

$$H_{с} = \frac{H_{с'} \cdot 100}{C_{к}} = \frac{1,41 \cdot 100}{91} = 1,55 \text{ \% к массе свеклы.}$$

$$K = \frac{K' \cdot 100}{C_k} = \frac{0,178 \cdot 100}{91} = 0,196 \% \text{ к массе свеклы.}$$

$$Na = \frac{Na' \cdot 100}{C_k} = \frac{0,054 \cdot 100}{91} = 0,059 \% \text{ к массе свеклы.}$$

Рассчитывают содержание сахарозы в мелассе:

$$Cx_{м.} = 0,6300 + 0,8060Hcx + 0,8645(K + Na) = 0,6300 + 0,8060 \cdot 1,55 + 0,8645 \cdot (0,196 + 0,059) = 2,1 \% \text{ к массе свеклы.}$$

Пример 4. Расчет содержания сахара в мелассе по методу Н.П. Силиной и И.П. Славгородской (по анализу сиропа)

Сахаристость свеклы - 17,6 % к массе свеклы,

Анализ сиропа: содержание сухих веществ - 63,6 % к массе сиропа; содержание сахарозы - 58,3 % к массе сиропа; содержание несахара - 63,6 - 58,3 = 5,3 % к массе сиропа; содержание калия - 0,350 % к массе сиропа; содержание натрия - 0,058 % к массе сиропа.

Определяют выход сиропа с СВ = 63,6 % в процентах к массе свеклы

$$B_{сир.} = \frac{65 \cdot 28}{CB_{сир.}} = \frac{65 \cdot 28}{63,6} = 28,6 \%$$

Определяют содержание несахаров сиропа в % к массе свеклы

$$Hcx_{сир.}^{св.} = \frac{Hcx_{сир.}^{сир.} \cdot B_{сир.}}{100} = \frac{5,3 \cdot 28,6}{100} = 1,52 \%$$

Рассчитывают содержания калия и натрия к массе свеклы

$$K^{св.} = \frac{K^{сир.} \cdot B_{сир.}}{100} = \frac{0,350 \cdot 28,6}{100} = 0,100 \% \text{ к массе свеклы,}$$

$$Na^{св.} = \frac{Na^{сир.} \cdot B_{сир.}}{100} = \frac{0,058 \cdot 28,6}{100} = 0,0166 \% \text{ к массе свеклы.}$$

Сумма содержания калия и натрия составит 0,100 + 0,0166 = 0,1166 % к массе свеклы.

Рассчитывают: - содержание сахарозы в мелассе

$$Cx_{м.} = 0,6300 + 0,8060Hcx_{сир.}^{св.} + 0,8645(K + Na) = 0,6300 + 0,8060 \cdot 1,52 + 0,8645 \cdot 0,1166 = 1,956 \% \text{ к м. св.}$$

- выход сахарозы

$$B_{сах.} = Cx_o - 0,9 - Cx_{м.} = 17,6 - 0,9 - 1,956 = 14,744 \% \text{ к массе свеклы.}$$

1.3. Метод МТИПП [10]

Иногда возникает необходимость при переработке сырья разного технологического качества оценить, какое содержание сахара в мелассе можно ожидать. Ученые МТИПП (Штерман В.С., Сапронов А.Р., Жигалов М.С.) рекомендуют сахар в мелассе определять по формуле (3):

$$Cx_{м.} = Cx_o \cdot \frac{(1 - \text{Э}\phi_0) \cdot K_{м.}}{K_{д.с.}}, \quad (3)$$

где $Cx_{м.}$ - содержание сахарозы в мелассе, % к массе свеклы; Cx_o - содержание сахарозы в стружке, %; $\text{Э}\phi_0$ - эффект очистки диффузионного сока на дефеко saturации, рассчитанный по чистоте диффузионного и чищенного сока (сиропа) в долях единицы; $K_{д.с.}$ - мелассообразующий коэффициент диффузионного сока, который определяется из соотношения $K = \frac{Cx_{д.с.}}{Hcx_{д.с.}}$ по данным диффузионного сока или по формуле: $K_{д.с.} = \frac{Ч_{д.с.}}{100 - Ч_{д.с.}}$,

где $Cx_{д.с.}$, $Hcx_{д.с.}$ - соответственно содержание сахарозы, несахаров в диффузионном соке; $Ч_{д.с.}$ - чистота диффузионного сока; $K_{м.}$ - мелассообразующий коэффициент мелассы, который определяется по чистоте заводской мелассы. Авторы рекомендуют принимать средний эффект очистки диффузионного сока на дефеко saturации 35%, т.е. $\text{Э}\phi_0 = 0,35$.

Пример 5. Расчет прогнозируемых результатов переработки свеклы с использованием формулы МТИПП

Исходные данные: сахаристость стружки - 16,34% к массе свеклы; потери сахарозы в производстве - 0,9 % к массе свеклы; чистота диффузионного сока - 87,6%; рассчитываем мелассообразующий коэффициент несахаров диффузионного сока:

$$K_{д.с.} = \frac{87,6}{100 - 87,6} = 7,0645$$

Чистота заводской мелассы, выводимой из производства, составляет 59,6%.

Рассчитываем мелассообразующий коэффициент заводской мелассы:

$$K_{м.} = \frac{Ч_{м.}}{100 - Ч_{м.}} = \frac{59,6}{100 - 59,6} = 1,4752$$

Эффект очистки диффузионного сока на заводе составляет 37,8%.

Рассчитаем содержание сахарозы в мелассе

$$Cx_{м.} = 16,34 \cdot \frac{(1 - 0,378) \cdot 1,4752}{7,0645} = 2,12\% \text{ к м. свеклы}$$

Выход сахарозы составит: 16,34 - 0,9 - 2,12 = 13,32% к массе свеклы.

1.4. Метод УкрНИИСПа [12]

1.4.1. По свекловичному соку

С точки зрения оценки работы завода представляет интерес прогнозировать содержание сахара в мелассе по чистоте свекловичного (клеточного) сока. В этом случае рекомендуется использовать формулу (3) [12], преобразовав ее следующим образом:

$$Cx_{м.} = Cx_0 \cdot \frac{(1 - \text{Э}\phi_0) \cdot K_{м.}}{K_{с.с.}} \tag{4}$$

где Эφ₀ - эффект очистки от свекловичного сока до сиропа (принимают 0,42); K_{с.с.} - мелассообразующий коэффициент свекловичного сока, который определяют по формуле:

$$K_{с.с.} = \frac{Ч_{с.с.}}{100 - Ч_{с.с.}},$$

K_{м.} - мелассообразующий коэффициент заводской мелассы, который определяют по формуле:

$$K_{м.} = \frac{Ч_{м.}}{100 - Ч_{м.}},$$

или по табл. 29. Инструкции по химико-технологическому контролю и учету сахарного производства, К.1983 г. Cx₀ - сахаристость свекловичной стружки, %. При расчетах используют данные, полученные в заводской или сырьевой лабораториях и результаты анализов заводской мелассы, выкачиваемой в мелассный резервуар.

Пример 6. Прогнозирование результатов переработки свеклы с использованием чистоты свекловичного сока, по методу УкрНИИСП

Исходные данные: сахаристость свеклы - 17,34% к массе свеклы, чистота свекловичного сока - 87,9 %; чистота заводской мелассы - 60,2%; потери сахара в производстве - 0,9% к массе свеклы; эффект очистки свекловичного сока до сиропа - 42%.

Рассчитываем мелассообразующий коэффициент свекловичного сока:

$$K_{с.с.} = \frac{87,9}{100 - 87,9} = 7,2644$$

Рассчитываем мелассообразующий коэффициент заводской мелассы:

$$K_m = \frac{60,2}{100 - 60,2} = 1,5125$$

С учетом исходных и полученных данных, рассчитываем содержание сахарозы в мелассе и выход сахарозы:

$$Cx_m = \frac{17,34 \cdot (1 - 0,42) \cdot 1,5125}{7,2644} = 2,09 \text{ \% к м. свеклы}; B_{cx} = 17,34 - 0,9 - 2,09 = 14,35\% \text{ к массе свеклы.}$$

1.1.4.1. По сиропу [12].

Имея фактические данные анализов заводского сиропа и мелассы, поступающей в меласный резервуар, можно прогнозировать содержание сахарозы в мелассе по формуле:

$$Cx_m = \frac{1,07 \cdot (Cx_0 - П) \cdot K_m}{K_c} \quad (5)$$

где Cx_0 - сахаристость свекловичной стружки, % к массе свеклы; K_m - мелассообразующий коэффициент мелассы, определяют по формуле:

$$K_m = \frac{Ч_m}{100 - Ч_m}$$

или по табл.29 Инструкции по химико-технологическому контролю и учету сахарного производства, К.1983г с учетом чистоты мелассы. П - общие потери сахарозы при переработке свеклы, % к ее массе; K_c - мелассообразующий коэффициент сиропа, определяют по формуле:

$$K_c = \frac{Ч_{\text{сиропа}}}{100 - Ч_{\text{сиропа}}}$$

1,07 - коэффициент, учитывающий разложение сахарозы в продуктовом отделении с образованием несахаров, являющихся также мелассообразователями.

Пример 7. Прогнозирование содержания сахарозы в мелассе по результатам анализа сиропа и заводской мелассы, метод УкрНИИСП

Исходные данные: сахаристость стружки - 16,9 % к массе свеклы; чистота сиропа - 91,6 %; чистота мелассы - 57,6 %; потери сахарозы в производстве - 0,9 % к массе свеклы.

Рассчитываем: мелассообразующий коэффициент несахаров сиропа:

$$K_c = \frac{91,6}{100 - 91,6} = 10,90$$

мелассообразующий коэффициент несахаров мелассы

$$K_m = \frac{57,6}{100 - 57,6} = 1,358$$

С учетом исходных данных и результатов расчетов определяем прогнозируемое содержание сахарозы в мелассе и выход сахара:

$$Cx_m = \frac{1,07 \cdot (16,9 - 0,9) \cdot 1,358}{10,90} = 2,13 \text{ \% к м. свеклы}; B_{cx} = 16,9 - 0,9 - 2,13 = 13,87\% \text{ к массе свеклы.}$$

1.1.4.2. По диффузионному соку [12].

По диффузионному соку с учетом эффектов очистки на дефекосатурации и эффектов кристаллизации в продуктовом отделении, содержание S_{xm} определяют по следующей формуле:

$$Cx_m = Cx_0 - П \cdot \left[1 - \frac{100 \cdot E_k \cdot K_2}{Ч_{д.с.} \cdot \left(100 + E_k - \frac{Ч_{д.с.}}{K_2} \right)} \right], \quad (6)$$

где $K_2 = 1,384 - 0,0001 \cdot Ч_{д.с.} \cdot (123,4 - 0,85 \cdot Ч_{д.с.})$; E_k - эффект кристаллизации в продуктовом отделении, %; Cx_0 - содержание сахарозы в свекловичной стружке, % к массе переработанной свеклы; П - общие потери сахарозы при переработке свеклы, % к ее массе; $Ч_{д.с.}$ - чистота диффузионного сока, %.

Для упрощення розрахунків по формулі (6) составлена таблица 1, где для различных эффектов кристаллизации Ек и чистоты диффузионного сока Чд.с. приведены значения части формулы, находящейся в квадратных скобках (В). Тогда уравнение (6) примет вид: $Sx_M = (Sx_0 - П) \cdot В$ (6')

Таблица 1

Эффект кристаллизации,	Чистота диффузионного сока, %																										
	25,0	25,4	25,8	26,2	26,6	27,0	27,4	27,8	28,2	28,6	29,0	29,4	29,8	30,2	30,6	31,0	31,4	31,8	32,2	32,6	33,0	33,4	33,8	34,2	34,6	35,0	
%	80,0	80,4	80,8	81,2	81,6	82,0	82,5	82,8	83,2	83,6	84,0	84,4	84,8	85,2	85,6	86,0	86,4	86,8	87,2	87,6	88,0	88,4	88,8	89,2	89,6	90,0	
0,176	0,264	0,260	0,256	0,252	0,247	0,243	0,239	0,236	0,232	0,228	0,224	0,221	0,217	0,214	0,210	0,207	0,204	0,200	0,197	0,194	0,190	0,188	0,185	0,182	0,179	0,176	0,172
0,174	0,261	0,256	0,252	0,248	0,244	0,240	0,236	0,232	0,228	0,225	0,221	0,217	0,214	0,210	0,206	0,203	0,199	0,195	0,191	0,188	0,184	0,181	0,178	0,175	0,172	0,169	0,166
0,171	0,257	0,253	0,248	0,244	0,240	0,236	0,232	0,229	0,225	0,221	0,218	0,214	0,211	0,207	0,203	0,199	0,195	0,191	0,188	0,184	0,181	0,178	0,175	0,172	0,169	0,166	0,163
0,168	0,253	0,249	0,245	0,241	0,237	0,233	0,229	0,225	0,222	0,218	0,214	0,211	0,207	0,204	0,200	0,196	0,192	0,188	0,185	0,182	0,179	0,176	0,173	0,170	0,167	0,164	0,161
0,166	0,249	0,245	0,241	0,237	0,233	0,229	0,225	0,222	0,218	0,214	0,211	0,207	0,204	0,200	0,196	0,192	0,188	0,185	0,182	0,179	0,176	0,173	0,170	0,167	0,164	0,161	0,158
0,163	0,245	0,241	0,237	0,233	0,229	0,225	0,222	0,218	0,214	0,211	0,207	0,204	0,200	0,197	0,193	0,189	0,185	0,182	0,179	0,176	0,173	0,170	0,167	0,164	0,161	0,158	0,155
0,159	0,240	0,236	0,232	0,228	0,224	0,220	0,217	0,213	0,210	0,206	0,203	0,199	0,196	0,192	0,188	0,184	0,181	0,178	0,175	0,172	0,169	0,166	0,163	0,160	0,157	0,154	0,151
0,157	0,237	0,233	0,229	0,225	0,221	0,218	0,214	0,210	0,206	0,203	0,199	0,195	0,191	0,188	0,184	0,181	0,178	0,175	0,172	0,169	0,166	0,163	0,160	0,157	0,154	0,151	0,148
0,154	0,232	0,229	0,225	0,221	0,217	0,214	0,210	0,206	0,203	0,199	0,196	0,193	0,189	0,186	0,183	0,180	0,177	0,174	0,171	0,167	0,165	0,162	0,159	0,156	0,153	0,150	0,147
0,151	0,228	0,224	0,220	0,216	0,213	0,210	0,206	0,203	0,199	0,196	0,193	0,189	0,186	0,183	0,180	0,177	0,174	0,171	0,167	0,165	0,162	0,159	0,156	0,153	0,150	0,147	0,144
0,148	0,224	0,220	0,216	0,212	0,209	0,205	0,202	0,199	0,195	0,192	0,188	0,185	0,182	0,179	0,176	0,173	0,170	0,167	0,163	0,161	0,158	0,155	0,152	0,149	0,146	0,143	0,140
0,145	0,220	0,216	0,212	0,208	0,205	0,201	0,198	0,195	0,191	0,188	0,185	0,182	0,179	0,176	0,173	0,170	0,167	0,163	0,161	0,158	0,155	0,152	0,149	0,146	0,143	0,140	0,137
0,142	0,215	0,211	0,207	0,203	0,199	0,195	0,191	0,188	0,185	0,182	0,178	0,175	0,172	0,169	0,166	0,163	0,160	0,157	0,154	0,151	0,148	0,145	0,142	0,139	0,136	0,133	0,130
0,138	0,210	0,207	0,203	0,199	0,195	0,191	0,188	0,185	0,182	0,178	0,175	0,172	0,169	0,166	0,163	0,160	0,157	0,154	0,151	0,148	0,145	0,142	0,139	0,136	0,133	0,130	0,127
0,135	0,206	0,202	0,198	0,194	0,190	0,186	0,183	0,180	0,177	0,174	0,171	0,168	0,165	0,162	0,159	0,156	0,153	0,150	0,147	0,144	0,141	0,138	0,135	0,132	0,129	0,126	0,123
0,132	0,202	0,197	0,193	0,189	0,185	0,181	0,178	0,175	0,172	0,169	0,166	0,163	0,160	0,157	0,154	0,151	0,148	0,145	0,142	0,139	0,136	0,133	0,130	0,127	0,124	0,121	0,118
0,129	0,196	0,192	0,188	0,184	0,180	0,176	0,172	0,168	0,164	0,160	0,156	0,152	0,148	0,144	0,140	0,136	0,132	0,128	0,124	0,120	0,116	0,112	0,108	0,104	0,100	0,096	0,092
0,125	0,192	0,188	0,184	0,180	0,176	0,172	0,168	0,164	0,160	0,156	0,152	0,148	0,144	0,140	0,136	0,132	0,128	0,124	0,120	0,116	0,112	0,108	0,104	0,100	0,096	0,092	0,088
0,122	0,188	0,184	0,180	0,176	0,172	0,168	0,164	0,160	0,156	0,152	0,148	0,144	0,140	0,136	0,132	0,128	0,124	0,120	0,116	0,112	0,108	0,104	0,100	0,096	0,092	0,088	0,084
0,119	0,184	0,180	0,176	0,172	0,168	0,164	0,160	0,156	0,152	0,148	0,144	0,140	0,136	0,132	0,128	0,124	0,120	0,116	0,112	0,108	0,104	0,100	0,096	0,092	0,088	0,084	0,080
0,115	0,180	0,176	0,172	0,168	0,164	0,160	0,156	0,152	0,148	0,144	0,140	0,136	0,132	0,128	0,124	0,120	0,116	0,112	0,108	0,104	0,100	0,096	0,092	0,088	0,084	0,080	0,076
0,112	0,176	0,172	0,168	0,164	0,160	0,156	0,152	0,148	0,144	0,140	0,136	0,132	0,128	0,124	0,120	0,116	0,112	0,108	0,104	0,100	0,096	0,092	0,088	0,084	0,080	0,076	0,072
0,108	0,172	0,168	0,164	0,160	0,156	0,152	0,148	0,144	0,140	0,136	0,132	0,128	0,124	0,120	0,116	0,112	0,108	0,104	0,100	0,096	0,092	0,088	0,084	0,080	0,076	0,072	0,068
0,104	0,168	0,164	0,160	0,156	0,152	0,148	0,144	0,140	0,136	0,132	0,128	0,124	0,120	0,116	0,112	0,108	0,104	0,100	0,096	0,092	0,088	0,084	0,080	0,076	0,072	0,068	0,064
0,101	0,164	0,160	0,156	0,152	0,148	0,144	0,140	0,136	0,132	0,128	0,124	0,120	0,116	0,112	0,108	0,104	0,100	0,096	0,092	0,088	0,084	0,080	0,076	0,072	0,068	0,064	0,060
0,097	0,160	0,156	0,152	0,148	0,144	0,140	0,136	0,132	0,128	0,124	0,120	0,116	0,112	0,108	0,104	0,100	0,096	0,092	0,088	0,084	0,080	0,076	0,072	0,068	0,064	0,060	0,056

1.2. Экспресс-методы оценки свеклы для промышленной переработки и алгоритмы расчета ее основных технологических показателей [11, 12]

Анализ корреляционных зависимостей между сахарами свеклы и продуктами ее переработки показал, что наиболее тесная связь наблюдается между технологическими показателями, зольными и азотистыми веществами. На снижение выхода сахарозы в основном влияют зольность свеклы и в несколько меньшей степени содержание растворимых азотистых веществ. Поэтому в основу экспресс-методов определения содержания сахарозы в мелассе положено содержание в свекле щелочных элементов и азотистых веществ [11, 12, 14].

При выборе методов оценки технологических показателей сахарной свеклы следует учитывать особенности физиологического состояния, химического состава корнеплодов: свежесобранные, поврежденные болезнями и хранившиеся.

Для свежесобранной, здоровой, достигшей спелости свеклы, которая представляет собой сформировавшийся биологический объект с определенными установившимися корреляционными зависимостями между отдельными компонентами, возможно применение экспресс-методов, основанных на вычислении технологических показателей (чистота очищенного сока, содержание сахарозы в мелассе, выход сахарозы) по аналитическим данным состава свеклы, т.е. по ведущим показателям химического состава. К таким методам относится определение технологических показателей по сахаристости, содержанию калия, натрия и альфа-аминного азота в свекле.

Как показали исследования УкрНИИСПА, полученные зависимости справедливы только для свежесобранного сырья. Для свеклы средних и длительных сроков хранения разница в определении содержания сахарозы в мелассе составляет от 0,5 до 1,5 % к массе свеклы. Это свидетельствует о том, что для прогнозирования содержания сахара в мелассе при переработке хранившегося сырья в расчетные формулы необходимо ввести дополнительные коэффициенты. Для такой свеклы характерно увеличение органических сахаров, что связано в основном с распадом сахарозы.

По нашему мнению, содержание редуцирующих веществ является дополнительным критерием при оценке такого сырья. На рис. 2 представлены результаты изменения содержания редуцирующих веществ в процессе хранения свеклы.

В последние годы в связи с созданием отечественных автоматизированных аналитических комплексов, а также закупкой установок зарубежного производства (Голландия, Германия) для использования их в условиях Украины при приемке свеклы, нами были разработаны и на сахарных заводах экспериментально апробированы методы определения основных технологических показателей - расчетного выхода сахарозы, содержания сахарозы в мелассе, чистоты свекловичного сока, сиропа, нормальной и заводской меласс по данным химического состава свеклы.

Алгоритмы расчета были получены на основании исследований свежей свеклы механизированной уборки и хранившегося сырья. Расчетные формулы включают сахаристость свеклы, калий, натрий, альфа-аминный азот, редуцирующие вещества, потери сахарозы на всех участках [12].

Расчетный **выход сахарозы** определяют по следующим формулам:

- при предуборочном обследовании свеклы и при оценке сырья, поступающего с полей от свеклодатчиков и укладываемого в кагаты среднего и длительного хранения:

$$B = Cx_1 - 2,1 - Cx_m, \quad (7)$$

где B - расчетный выход сахарозы, % к массе свеклы; Cx - содержание сахарозы в свекле, %; Cx_m - содержание сахарозы в мелассе, рассчитанное по компонентам несхаристого комплекса, определенным при предуборочном обследовании и при приемке сырья, % к массе свеклы; 2,1 - суммарная величина потерь сахарозы при хранении, транспортировке и переработке.

- при оценке свеклы, сдаваемой в переработку после краткосрочного хранения:

$$B_1 = Cx_1 - 1,45 - Cx_{m1}, \quad (8)$$

где B_1 - расчетный выход сахарозы, % к массе свеклы, сдаваемой в переработку; Cx_1 - сахаристость свеклы при сдаче в переработку, %; Cx_{m1} - содержание сахарозы в мелассе, рассчитанное по компонентам несхаристого комплекса, определенным при сдаче свеклы в переработку, % к массе свеклы. 1,45 - потери сахарозы при внутривозвратной транспортировке и переработке свеклы.

- при оценке свеклы, поступающей в переработку:

$$B_2 = Cx_2 - 1,1 - Cx_{m_2}, \quad (9)$$

где B_2 - расчетный выход сахара, % к массе переработанной свеклы; Cx_2 - сахаристость стружки, %; Cx_{m_2} - содержание сахарозы в мелассе, рассчитанное по компонентам несхаристого комплекса, которые определены в секле, поступающей в переработку, % к массе переработанной свеклы; 1,1 - потери сахарозы при переработке свеклы.

Расчет содержания сахарозы в мелассе можно производить по предлагаемым нами формулам:

$$Cx_m = 0,1541 \cdot (K + Na) + 0,2159 \cdot \alpha - N + 0,9989 \cdot i + 0,1967 \quad (10)$$

$$Cx_m = 0,0498 \cdot K + 0,878 \cdot Na + 0,2345 \cdot \alpha - N + 1,407, \quad (11)$$

где Cx_m - содержание сахарозы в мелассе, % к массе свеклы; K, Na, $\alpha - N$ - содержание калия, натрия, α -аминного азота в свекле, ммоль на 100г свеклы; i - содержание редуцирующих веществ, % к массе свеклы.

Пример 8. Расчет основных технологических показателей экспресс-методами

1. Анализ свеклы при ее приемке

Исходные данные: сахаристость, % к массе свеклы - 16,67; K, ммоль на 100 г свеклы - 5,03; Na, ммоль на 100 г свеклы - 1,96; $\alpha - N$, ммоль на 100 г свеклы - 3,05; редуцирующие вещества, % к массе свеклы - 0,080

Схема расчета:

1. Определяют содержание сахара в мелассе по формулам [8], [9] или [10]. В данном случае воспользуемся формулой [8]:

$$Cx_m = 0,1541 \cdot (K + Na) + 0,2159 \cdot \alpha - N + 0,9989 \cdot I + 0,1967 =$$

$$= 0,1541 \cdot 6,99 + 0,2159 \cdot 3,05 + 0,9989 \cdot 0,080 + 0,1967 = 2,01 \%$$

2. Определяют расчетный выход сахара по формуле (7)

$$B = Cx - 2,1 - Cx_m = 16,67 - 2,1 - 2,01 = 12,56 \%$$

3. Определяют коэффициент производства по формуле (11):

$$12,56 \times 100 / 16,67 = 75,34 \%$$

4. Определяют чистоту свекловичного (нормального) сока по формуле (15) [12]:

$$Дб_{с.с.} = 91,93 - 0,1308 \cdot K - 0,0699 \cdot Na - 0,1114 \cdot \alpha - N$$

Выразим несакара в ммоль к массе сахара свеклы:

$$\text{Калий} - 5,03 / 16,67 \times 100 = 30,17 \text{ ммоль на } 100 \text{ г сахара свеклы}$$

$$\alpha - N - 3,05 / 16,67 \times 100 = 18,30 \text{ ммоль на } 100 \text{ г сахара свеклы}$$

$$\text{Натрий} - 1,96 / 16,67 \times 100 = 11,76 \text{ ммоль на } 100 \text{ г сахара свеклы}$$

$$\text{Редуцирующие вещества} - 0,080 / 16,67 \times 100 = 0,480 \text{ \% к массе сахара свеклы}$$

$$Дб_{с.с.} = 91,93 - 0,1308 \cdot K - 0,0699 \cdot Na - 0,1114 \cdot \alpha - N =$$

$$= 91,93 - 0,1308 \cdot 30,17 - 0,0699 \cdot 11,76 - 0,1114 \cdot 18,30 = 85,12 \%$$

5. Определяют чистоту сиропа по формуле:

$$Дб_{сир.} = 98,45 - 0,0676 \cdot (K + Na) - 0,1697 \cdot \alpha - N - 1,1546 \cdot I =$$

$$= 98,45 - 0,0676 \cdot (30,17 + 11,76) - 0,1697 \cdot 18,30 - 1,1546 \cdot 0,480 = 91,96 \%$$

6. Определяют чистоту нормальной мелассы

1 СПОСОБ

Определяют количество несакаров сиропа в % к массе сиропа: $100 - Дб_{сир.} = 100 - 91,96 = 8,04 \%$ к массе сиропа.

Определяют количество несакаров сиропа в % к массе сахара сиропа

$$\frac{100 - Дб_{сир.}}{Дб_{сир.}} \cdot 100 = \frac{8,04}{91,96} \cdot 100 = 8,74\% \text{ несакара сиропа к массе сахара в нем}$$

Определяем количество несакаров сиропа в % к массе свеклы

$$\frac{100 - Дб_{сир.}}{Дб_{сир.}} \cdot 100 \cdot \frac{Cx}{100} = \frac{8,74 \cdot 16,67}{100} = 1,46 \%$$

Чистота нормальной мелассы будет:

$$\frac{2,01}{2,01 + 1,46} \cdot 100 = \frac{2,01}{3,47} \cdot 100 = 57,92 \%$$

Чистота прогнозируемой заводской мелассы: $57,92 + 1,1 = 59,02 \%$

II СПОСОБ

Определяют количество несахаров очищенного сока в % к массе свеклы:

$$\frac{16,67}{0,9196} - 16,67 = 18,13 - 16,67 = 1,46 \%$$

Чистота нормальной мелассы будет:

$$\frac{2,01}{2,01 + 1,46} \cdot 100 = \frac{2,01}{3,47} \cdot 100 = 57,92 \%$$

Чистота прогнозируемой заводской мелассы: $57,92 + 1,1 = 59,02 \%$

Примечание: В примере не учтено увеличение выхода несахаров в продуктивном отделении вследствие распада сахарозы.

II. Анализ свеклы при сдаче в переработку

Исходные данные: сахаристость по приемке, % к массе свеклы - 16,92; сахаристость при сдаче в переработку, % к массе свеклы - 16,64; K, ммоль на 100 г свеклы - 4,87; Na, ммоль на 100 г свеклы - 1,92; α-N, ммоль на 100 г свеклы - 3,11; Редуцирующие вещества, % к массе свеклы - 0,28

Схема расчета:

1. Определяют содержание сахара в мелассе по формулам [10, 11]. Так как эта свекла хранившаяся, целесообразно использовать формулу [10].

$$C_{x_m} = 0,1541 \cdot (K + Na) + 0,2159 \cdot \alpha - N + 0,9989 \cdot I + 0,1967 =$$

$$= 0,1541 \cdot (4,87 + 1,92) + 0,2159 \cdot 3,11 + 0,9989 \cdot 0,28 + 0,1967 = 2,19 \%$$

2. Определяют расчетный выход сахара по формуле [8]:

$$V_1 = C_{x1} - 1,45 - C_{x_{m1}} = 16,64 - 1,45 - 2,19 = 13,00 \%$$

3. Определяют расчетный выход сахара к массе заготовленного сахара (коэффициент производства) по формуле: $13,00 \times 100 / 16,92 = 76,82\%$

Для расчета доброкачественностей продуктов, несахара необходимо выразить в ммоль на 100 г сахара свеклы:

Калий - $4,87 / 16,64 \times 100 = 29,27$ ммоль на 100 г сахара свеклы

α-N - $3,11 / 16,64 \times 100 = 18,99$ ммоль на 100 г сахара свеклы

Натрий - $1,92 / 16,64 \times 100 = 11,54$ ммоль на 100 г сахара свеклы

Редуцирующие вещества - $0,280 / 16,64 \times 100 = 1,68 \%$ к массе сахара свеклы

4. Определяют чистоту свекловичного (нормального) сока по формуле [15]:

$$Дб_{с.с.} = 91,93 - 0,1308 \cdot K - 0,0699 \cdot Na - 0,1114 \cdot \alpha - N =$$

$$= 91,93 - 0,1308 \cdot 29,27 - 0,0699 \cdot 11,54 - 0,1114 \cdot 18,99 = 85,17 \%$$

5. Определяют чистоту сиропа по формуле [17] (с учетом содержания редуцирующих веществ):

$$Дб_{сир.} = 98,45 - 0,0676 \cdot (K + Na) - 0,1697 \cdot \alpha - N - 1,1546 \cdot I =$$

$$= 98,45 - 0,0676 \cdot (29,27 + 11,54) - 0,1697 \cdot 18,99 - 1,1546 \cdot 1,68 = 90,53 \%$$

6. Чистоту нормальной мелассы определяют следующим образом:

I СПОСОБ

Определяют количество несахаров сиропа в % к массе сухих веществ сиропа:

$100 - Дб_{сир.} = 100 - 90,53 = 9,47 \%$ к массе СВ сиропа, а затем выражают в % к массе сахара сиропа по

формуле:

$$\frac{100 - Дб_{сир.}}{Дб_{сир.}} \cdot 100 = \frac{9,47}{90,53} \cdot 100 = 10,46 \%$$
 к массе сахара сиропа

Определяют количество несахаров сиропа в % к массе свеклы

$$\frac{100 - Дб_{сир.}}{Дб_{сир.}} \cdot 100 \cdot \frac{C_x}{100} = \frac{10,46 \cdot 16,64}{100} = 1,74 \%$$

где C_x - сахаристость свеклы при сдаче в переработку, %.

С учетом разложения сахарозы в продуктовом отделении суммарное количество несахаров будет $1,74 \times 1,07 = 1,86$ % к массе свеклы.

Чистота нормальной мелассы будет:

$$\frac{2,19}{2,19 + 1,86} \cdot 100 = \frac{2,19}{4,05} \cdot 100 = 54,07 \%$$

Чистота прогнозируемой заводской мелассы составит: $54,07 + 1,1 = 55,17$ %

II СПОСОБ

Определяют количество несахаров сиропа в % к массе свеклы:

$$\frac{16,64}{0,9053} - 16,64 = 18,38 - 16,64 = 1,74 \%$$

С учетом разложения сахарозы в продуктовом отделении, суммарное количество несахаров будет $1,74 \times 1,07 = 1,86$ % к массе свеклы.

Чистота нормальной мелассы будет:

$$\frac{2,19}{2,19 + 1,86} \cdot 100 = \frac{2,19}{4,05} \cdot 100 = 54,07 \%$$

Чистота прогнозируемой заводской мелассы составит: $54,07 + 1,1 = 55,17$ %

III. Анализ свеклы при поступлении ее на переработку в завод

Исходные данные: сахаристость по приемке, % к массе свеклы - 16,92; сахаристость при сдаче в переработку, % к массе свеклы - 16,64; сахаристость при переработке (по прямой поляризации), % к массе свеклы - 15,95; К, ммоль на 100 г свеклы - 4,72; Na, ммоль на 100 г свеклы - 1,87; α -N, ммоль на 100 г свеклы - 3,15; редуцирующие вещества, % к массе свеклы - 0,31.

Схема расчета:

1. Определяют содержание сахара в мелассе по формулам [10, 11]. Для свеклы средних и длительных сроков хранения предпочтительнее формула [10], включающая и редуцирующие вещества.

$$C_{x_m} = 0,1541 \cdot (K + Na) + 0,2159 \cdot \alpha - N + 0,9989 \cdot I + 0,1967 =$$

$$= 0,1541 \cdot (4,72 + 1,87) + 0,2159 \cdot 3,15 + 0,9989 \cdot 0,31 + 0,1967 = 2,21 \%$$

2. Определяют расчетный выход сахара, % к массе свеклы, по формуле:

$$V = C_x - 1,1 - C_{x_m} = 15,95 - 1,1 - 2,21 = 12,64 \%$$

3. Определяют расчетный выход сахара в % к массе заготовленного сахара (коэффициент производства) следующим образом: $12,64 \times 100 / 16,92 = 74,70$ %.

4. Расчетный выход сахара в % к массе введенного в завод сахара (коэффициент завода) определяют следующим образом: $12,64 \times 100 / 15,95 = 79,24$ %.

Для расчета доброкачественностей продуктов несахара необходимо отнести к массе сахара свеклы:

$$\text{Калий} - 4,72 / 15,95 \times 100 = 29,59 \text{ ммоль на } 100 \text{ г сахара свеклы;}$$

$$\alpha\text{-N} - 3,15 / 15,95 \times 100 = 19,75 \text{ ммоль на } 100 \text{ г сахара свеклы;}$$

$$\text{Натрий} - 1,87 / 15,95 \times 100 = 11,72 \text{ ммоль на } 100 \text{ г сахара свеклы;}$$

$$\text{Редуцирующие вещества} - 0,31 / 15,95 \times 100 = 1,94 \text{ \% к массе сахара свеклы.}$$

5. Определяют чистоту свекловичного (нормального) сока по формуле [15]:

$$Дб_{с.с.} = 91,93 - 0,1308 \cdot K - 0,0699 \cdot Na - 0,1114 \cdot \alpha - N =$$

$$= 91,93 - 0,1308 \cdot 29,59 - 0,0699 \cdot 11,72 - 0,1114 \cdot 19,75 = 85,04 \%$$

6. Чистоту сиропа определяют по формуле [17] с учетом содержания редуцирующих веществ:

$$Дб_{сир.} = 98,45 - 0,0676 \cdot (K + Na) - 0,1697 \cdot \alpha - N - 1,1546 \cdot I =$$

$$= 98,45 - 0,0676 \cdot (29,59 + 11,72) - 0,1697 \cdot 19,75 - 1,1546 \cdot 1,94 = 90,07 \%$$

7. Чистоту нормальной мелассы определяют следующим образом:

I СПОСОБ

Определяют количество несахаров сиропа в % к массе сухих веществ сиропа:

$100 - Дб_{сир.} = 100 - 90,07 = 9,93$ % к массе СВ сиропа, а затем выражают в % к массе сахара сиропа по формуле:

$$\frac{100 - Дб_{сир.}}{Дб_{сир.}} \cdot 100 = \frac{9,93}{90,07} \cdot 100 = 11,02 \text{ \% к массе сахара сиропа}$$

Выражают несахара, полученные к массе сахара сиропа, в % к массе свеклы по формуле:

$$\frac{100 - Дб_{сир.}}{Дб_{сир.}} \cdot 100 \cdot \frac{C_x}{100} = \frac{11,02 \cdot 15,95}{100} = 1,76 \text{ \%}$$

где C_x – сахаристость свекловичной стружки по прямой поляризации, %.

С учетом разложения сахарозы в продуктовом отделении суммарное количество несахаров мелассы будет $1,76 \times 1,07 = 1,88 \text{ \%}$ к массе свеклы.

Чистота нормальной мелассы будет:

$$\frac{2,21}{2,21 + 1,88} \cdot 100 = \frac{2,21}{4,09} \cdot 100 = 54,03 \text{ \%}$$

Чистота прогнозируемой заводской мелассы составит: $54,03 + 1,1 = 55,13 \text{ \%}$

II СПОСОБ

Определяют несахара сиропа, % к массе свеклы:

$$\frac{15,95}{0,9007} - 15,95 = 17,71 - 15,95 = 1,76 \text{ \%}$$

С учетом разложения сахарозы в продуктовом отделении, суммарное количество несахаров мелассы составит: $1,76 \times 1,07 = 1,88 \text{ \%}$ к массе свеклы.

Чистота нормальной мелассы будет:

$$\frac{2,21}{2,21 + 1,88} \cdot 100 = \frac{2,21}{4,09} \cdot 100 = 54,03 \text{ \%}$$

Чистота прогнозируемой заводской мелассы составит: $54,03 + 1,1 = 55,13 \text{ \%}$.

Приложение 1.

Методики определения содержания калия, натрия и α -аминного азота в свекле и продуктах ее переработки [12]

При оценке качества свеклы важным критерием является содержание в корнеплодах компонентов зольного ее состава. Все используемые методы технологической оценки свеклы включают определение содержания основных элементов золы – калия и натрия, которые могут определяться как методом фотометрии пламени, так и с помощью ионоселективных электродов.

В лаборатории приемки и хранения свеклы, учета и контроля производства ВНИИСП и УкрНИИСП были разработаны и апробированы методы определения содержания калия и натрия в свекле, соках, сиропе и мелассе с точки зрения оценки технологических качеств корнеплодов. Были выбраны оптимальные навески продуктов и степень их разбавления. А также разработаны алгоритмы расчета основных технологических показателей - содержания сахара в мелассе, выхода сахара, коэффициента завода и производства, чистоты очищенного сока, получаемой мелассы и пр.

Определение содержания калия и натрия. Основным методом определения содержания калия и натрия в свекле и продуктах ее переработки является метод пламенной фотометрии. Метод известен давно, широко используется в научных и производственных лабораториях. Определения калия и натрия в водных и свинцовых дигератах свекловичной каши (26 г каши в 200 см³ объема смеси) проводят методом пламенной фотометрии по стандартным растворам хлористого калия и хлористого натрия [8, 12].

Приготовление стандартных растворов для определения калия. Для получения исходного (маточного) раствора KCl, который содержит 1000 мг калия в одном дм³, взвешивают 1,9067 г х.ч. калия хлористого (предварительно высушенного до постоянной массы), переводят дистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят раствор до метки и старательно перемешивают. Из маточного раствора готовят серию стандартных растворов различной концентрации с помощью откалиброванной мерной колбы вместимостью 500 см³ с притертой пробкой. Соответствующие количества маточного раствора KCl, приведенные в таблице 1, переводят в эту колбу и доводят дистиллированной водой ($t=20^\circ\text{C}$) до метки. Растворы тщательно перемешивают и переливают в чистые сухие стеклянные или полиэтиленовые емкости (бутили, банки и др.). Эти емкости целесообразно предварительно сполоснуть переливаемыми растворами.

Таблиця 1

Получение стандартных растворов KCl

Номер рабочего раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Количество маточного раствора, см ³ , в колбе вместимостью 500 см ³	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Концентрация KCl, мг/дм ³	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Приготовление стандартных растворов для определения натрия

Для получения исходного раствора 2,5421 г химически чистого предварительно высушенного до постоянной массы NaCl растворяют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1000 см³, доводят раствор до метки при 20 °С. С этого раствора путем разбавления получают стандартные рабочие растворы, которые хранят в стеклянных или полиэтиленовых емкостях. В таблице 2 указаны количества исходного раствора, которые необходимо взять для разбавления дистиллированной водой в колбе вместимостью 500 см³ и получения соответствующих концентраций рабочих растворов.

Таблиця 2

Получение стандартных растворов NaCl

Номер рабочего раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Количество маточного раствора, см ³ , в колбе вместимостью 500 см ³	1,25	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0
Концентрация NaCl, мг/дм ³	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0

Можно готовить исходные и рабочие стандартные растворы для определения калия и натрия методом пламенной фотометрии совместным растворением KCl и NaCl.

Если для расчета технологических показателей необходимо получить величины калия и натрия в ммоль на 100 г свеклы, то маточный раствор удобнее готовить следующим образом: 2,907 г KCl и 1,14 г NaCl растворяют в 3 дм³ дистиллированной воды. Для приготовления исходного (маточного) раствора химически чистые реактивы KCl и NaCl должны быть высушенные до постоянной массы при температуре 100°С. Концентрации K и Na в 1 дм³ приготовленного раствора будут составлять соответственно 13 и 6,5 ммоль. При фотометрическом определении K и Na в дигератах свекловичной каши (26 г в 200 см³ раствора) в расчете на 100 г свеклы эти концентрации будут соответствовать 10 ммоль калия и 5 ммоль натрия.

Для построения калибровочной кривой готовят путем разбавления маточного (исходного) раствора стандартные рабочие растворы. В таблице 3 указано количество исходного раствора, которое необходимо для получения различных концентраций K и Na в рабочих растворах.

Приготовленные рабочие стандартные растворы должны храниться в стеклянных или полиэтиленовых емкостях. По калибровочному графику находят содержание калия и натрия, ммоль на 100 г свеклы.

Таблиця 3

Получение стандартных растворов для определения K и Na

Номер рабочего раствора	0	1	2	3	4	5
Количество маточного раствора, которое отбирают в колбу вместимостью 1 дм ³ , см ³	100	200	400	600	800	1000
Концентрация калия: ммоль/100 г свеклы	1	2	4	6	8	10
Концентрация натрия: ммоль/100 г свеклы	0,5	1	2	3	4	5

Методы расчетов содержания К и Na в исследуемых растворах. Определение концентрации К и Na в исследуемых растворах можно проводить при помощи калибровочных кривых или методом интерполяции.

Для построения калибровочных кривых и нахождения по ним концентраций К и Na в исследуемых растворах фотометрируют всю серию стандартных растворов, потом - группы исследуемых растворов, а далее - опять стандартные растворы.

По данным, полученными при фотометрировании стандартных растворов при соответствующих светофильтрах на калий и натрий, строят графики калибровочных кривых для калия и натрия. По этим кривым и определяют концентрацию калия и натрия исследуемых растворов.

Расчет концентрации в исследуемом растворе производят по формуле

$$X = C_1 + \frac{(C_2 - C_1) \cdot (N_x - N_{c1})}{N_{c2} - N_{c1}},$$

где C_1 - концентрация 1-го стандартного раствора (которая меньше концентрации пробы);

C_2 - концентрация 2-го стандартного раствора (которая больше концентрации пробы);

N_x - показания прибора при фотометрировании исследуемого раствора;

N_{c1} - показания прибора при фотометрировании стандартного раствора с меньшей концентрацией;

N_{c2} - показания прибора при фотометрировании стандартного раствора с большей концентрацией.

Определение содержания калия и натрия ионоселективными электродами

Одним из перспективных методов определения катионов и анионов в растворах есть метод с использованием ионоселективных электродов. Применение его стало возможным благодаря созданию электродов с высокой избирательной способностью по отношению к отдельным ионам [1, 2, 3, 6].

Суть метода. Принцип метода основывается на измерении электродвижущей силы водного дигерата свекловичной каши селективным электродом на K^+ и Na^+ в рК (рNa) или мВ, нахождении по калибровочному графику и дальнейшем расчете содержания калия и натрия в свекле с помощью формулы или нахождения количества по таблице.

Лабораторные приборы и оборудование: Размельчитель тканей свеклы Ш1-ПРС или РТС-2М; иономер или рН-метр с погрешностью измерения не более ± 5 мВ; аналитические весы, которые позволяли бы взвешивать навеску с точностью до 0,1 мг, с разновесом; ионоселективные электроды на K^+ и Na^+ и хлорсеребряный вспомогательный электрод типа ЭВЛ-1М3 по ГОСТ 17792; пипетка для отмеривания жидкости при определении содержания сахарозы; пипетки вместимостью 5 см³ и 10 см³ (класс А); лисочки беззольной кальки размером 13x13 см или беззольные фильтры для взвешивания навески свекловичной каши; стакан для фильтрования вместимостью 200-250 см³; воронка для фильтрования дигерата; стаканчик вместимостью 100-150 см³ - 3 шт.

Реагенты: KCl, ч.д.а., NaCl, ч.д.а., вода дистиллированная.

Методы определения: Методы определения ионов селективными электродами позволяют ускорить время проведения анализов. Для измерений используют специальные селективные электроды на К и Na, желательно твердоконтактные и стеклянные. Подготовка электродов к измерениям приведена в техническом описании к электродам.

Целью наших исследований [3] было разработать применительно к свекле и продуктам сахарного производства простой и универсальный метод, который позволял бы быстро и достаточно точно проводить определение содержания калия и натрия в них. Продукты, которые подлежат анализу (водные экстракты свекловичной каши, соки, сиропы, меласса), представляют собой системы, которые состоят из неэлектролитов (сахарозы) и электролитов (зольных элементов). Все компоненты этой системы влияют на величину ионной силы и активность ионов.

Для анализа большого количества проб, например, при проведении массового сплошного обследования свекловичных полей зоны свеклосеяния, проводимого перед уборкой свеклы, очень удобно работать методом прямого потенциометрического измерения концентраций калия и натрия в растворах.

Нами были проведены параллельные исследования общей и активной концентраций определяемых ионов, измеренные ионоселективными электродами, по сравнению с измерениями, выполненными на пламенном фотометре. Для сравнения работали с чистыми электролитами и дигератами свекловичной каши. В качестве исходного дигерата свекловичной каши был взят водный дигерат, приготовленный

из 26 г свекловичной каши в 200 мл раствора, т.е. к 26 г свекловичной каши было добавлено с помощью автоматической пипетки 178,2 мл дистиллированной воды. После гомогенизации смеси с помощью размельчителя (с количеством оборотов не менее 12000 об/мин) в течение 4 минут, ее фильтровали через фильтровальную ткань. Кроме холодного дигерирования работали и методом горячего водного дигерирования, когда процесс дигерирования проводили при 80°C в течение 30 минут. В качестве тканевых фильтровальных элементов использовали кусочки фильтровальной ткани размером 15x15 см, промытые в дистиллированной воде.

На основании исследований было установлено, что раствор дигерата, разбавленный в 8 раз, при измерении содержания калия и натрия с помощью ионоселективных электродов, дает такие же показания, как раствор чистых электролитов, т.е. активная концентрация измеряемых ионов равняется общей, коэффициент активности в этом случае является единица.

Таблица 4
Сравнительные определения содержания ионов калия и натрия в водных свекловичных дигератах (разбавленных в 8 раз) с помощью ионоселективных электродов и пламенного фотометра

№№ опытов	Определяемые ионы					
	Содержание калия, мг на 100 г свеклы			Содержание натрия, мг на 100 г свеклы		
	Селективным электродом	Пламенным фотометром	Разница (по отношению к пламенному фотометру)	Селективным электродом	Пламенным фотометром	Разница (по отношению к пламенному фотометру)
1	208,8	212,2	-3,4	100,2	110,4	-10,2
2	234,0	249,6	-15,6	138,3	134,3	+4,0
3	217,2	231,1	-13,9	209,3	185,5	+23,8
4	234,0	231,1	+2,9	120,3	95,7	+24,6
5	229,2	224,8	+4,4	158,8	123,3	+35,5
6	206,4	221,1	-14,7	162,5	138,1	+24,4
7	256,8	249,6	+7,2	126,1	116,4	+9,7
8	223,2	231,1	-7,9	97,9	110,4	-12,7
9	218,4	231,1	-12,7	170,2	141,7	+28,5
10	239,4	249,6	-10,2	112,4	134,3	-21,9
11	199,2	174,7	+24,5	123,3	134,3	-11,0
12	218,4	231,1	-12,7	166,3	202,4	-36,1
13	244,8	252,4	-7,6	115,0	141,7	-26,7
14	201,6	220,9	-19,3	129,1	152,7	-23,6
15	236,4	242,4	-13,0	132,1	160,1	-28,0
16	229,4	234,0	-4,6	141,5	160,1	-18,6
Среднее	224,8	230,4	-2,4	137,7	139,7	-1,43

Как видно из приведенных данных, разница в определении содержания ионов селективными электродами по сравнению с контрольным, в качестве которого был выбран метод фотометрии пламени, составляет для калия 2,4%, натрия –1,4%. Следовательно, при значительном разбавлении гомогенизированного раствора свекловичной каши, когда коэффициент активности ионов приближается к 1, активная концентрация равна общей, тогда концентрацию зольных элементов можно определять непосредственно иономером с помощью ионизбирательных электродов.

Водный раствор свекловичной каши представляет собой смесь, состоящую из электролитов и неэлектролитов, которые оказывают влияние на величину ионной силы. Если ионную силу нескольких чистых электролитов и активность ионов можно определить расчетным путем [1, 2, 4, 5], то учесть влияние неэлектролитов на эти величины для зольных элементов в растворах свеклы различной концентрации можно только эмпирически.

Применяя коэффициент активности ионов K^+ и Na^+ в 8-кратно разбавленном исходном растворе свекловичной каши (26 г каши в 200 мл раствора), как это было установлено, равным 1, и на основании значений концентраций, полученных с помощью селективных электродов для исходного, 2- и 4-кратно разбавленных, вычислили соответствующие коэффициенты активности (табл. 5). Найденные коэффициенты активности сравнили с коэффициентами активности одновалентных ионов в растворах чистых электролитов с соответствующей зольному составу водных экстрактов свекловичной каши концентраций ионов. Ионную силу этих электролитов рассчитывали по среднему зольному составу свеклы по П. М. Силину [9] с учетом следующих, наиболее важных компонентов – K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $(COO)_2^{2-}$ и др.

Как видно из данных табл.5, коэффициенты активности K^+ и Na^+ в исходных водных экстрактах свекловичной каши и разбавленных в 2 раза значительно ниже, чем в растворах чистых электролитов; в 4 раза разбавленных - по калию соответствуют растворам чистых электролитов, по натрию – на 11,3% ниже. Полученными коэффициентами активности следует пользоваться при определении общей концентрации щелочных элементов, измеряемых в водных экстрактах свекловичной каши, приготовленных к проведению замеров непосредственно или путем разбавления исходного раствора.

Результаты измерений и определений коэффициентов активности неразбавленного водного дигерата (26 г свекловичной каши в 200 мл раствора) и последовательно разбавленных растворов в 2, 4 и 8 раз представлены в табл. 4.

Таблица 5

Коэффициенты активности калия и натрия в водных дигератах свекловичной каши при разбавлении

Исследуемый продукт	Коэффициент активности			
	В экстракте свекловичной каши		В растворах чистых электролитов	
	K^+	Na^+	K^+	Na^+
Исходный раствор – водный экстракт свекловичной каши (26 г каши в 200 мл раствора)	0,79	0,55	0,90	0,90
Исходный раствор, разбавленный в 2 раза	0,86	0,79	0,93	0,93
Исходный раствор, разбавленный в 4 раза	0,97	0,86	0,97	0,97
Исходный раствор, разбавленный в 8 раз	1	1	1	1

Поэтому при определении концентрации калия и натрия в сахарных растворах при помощи ионоселективных электродов необходимо значительное разведение. Влияние сахарозы и других компонентов химического состава анализируемых продуктов, необходимо учитывать при калибровании приборов по методу прямого потенциометрирования.

При работе с ионоселективными электродами возможны такие варианты работы: метод прямого потенциометрирования и метод добавок.

При прямом потенциометрировании снятие показаний осуществляют в логарифмических единицах (рК, рNa) или милливольтгах (мВ). В первом случае прибор должен быть откалиброванный по стандартным растворам концентрацией от 10^{-1} до 10^{-4} М КСl (или NaCl) в рК (рNa), во втором - в милливольтгах.

Наиболее удобным является вариант с построением калибровочного графика: э.д.с. = $f(\text{конц})$ или рК (рNa) = $f(\text{конц})$. Откалиброванный перед началом работы прибор позволяет провести серию измерений и по калибровочным графикам определить концентрацию калия или натрия в исследуемых растворах.

Метод добавок предусматривает для определения количества калия и натрия в исследуемых растворах использования стандартных растворов КСl и NaCl известной концентрации, причем измерения можно проводить, добавляя к исследуемому раствору стандартный или наборот.

Для расчетов неизвестной концентрации элементов, которые необходимо определить (калия или натрия), используют уравнение Каммана, полученное с уравнения Нернста[2]

$$C_x = C_s \cdot \left\{ \left[\frac{V_s}{V_p + V_s} \right] \cdot \left(10^{\Delta E / S} - \frac{V_p}{V_p + V_s} \right)^{-1} \right\}, \quad (1)$$

где C_x - неизвестная концентрация иона, который необходимо определить; C_s - концентрация стандартного раствора, который добавляют к исследуемому раствору; V_s - объем стандартного раствора, который добавляют к исследуемому раствору, см³; V_p - объем раствора, который анализируют, см³;

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

где E_2 - электродвижущая сила системы после добавки стандартного раствора, мВ; E_1 - электродвижущая сила исследуемого раствора, мВ; S - крутизна электродной функции, уточняется при настройке прибора, в наших расчетах мы принимаем 59 мВ.

Методы добавок, как прямой, так и обратный, требуют дополнительного использования мешалки, бюреток и пипеток для стандартных растворов. Однако они являются более точными, так как при каждом измерении идет проверка измерительной системы иономеров.

Приготовление стандартных растворов для построения калибровочных кривых

Готовят совместные растворы KCl и NaCl, где в одной колбе одновременно растворяют обе соли. Для приготовления 1 М раствора берут перекристаллизованные или ч.д.а. соли: 74,5510 г KCl и 58,4430 г NaCl. Обе соли количественно переводят при помощи бидистиллята в колбу вместимостью 1000 см³, растворяют и доливают бидистиллированной водой до метки. Из этого раствора постепенным разведением получают 1·10⁻¹, 1·10⁻², 1·10⁻³, 1·10⁻⁴ М растворы, для чего с 1 М раствора пипеткой отбирают 100 см³, переводят в мерную колбу на 1 дм³ и доливают бидистиллированной водой до метки. Полученный раствор будет иметь концентрацию 1·10⁻¹ М. Из раствора 1·10⁻¹ М таким же образом готовят раствор 10⁻² М и т.д.

Полученные растворы 1·10⁻¹, 1·10⁻², 1·10⁻³ и 1·10⁻⁴ М являются стандартными и служат для калибровки приборов при прямом потенциометрировании и используются как добавка по методу добавок.

В каждый стаканчик вместимостью 50 см³ наливают около 30 см³ стандартных растворов 1·10⁻¹, 1·10⁻², 1·10⁻³ и 1·10⁻⁴ М и для создания буферной системы прибавляют на кончике шпателя (по 0,5 г) следующие химически чистые соли: CaCO₃, MgSO₄, CaSO₄ и иономером измеряют электродвижущую силу стандартных растворов в мВ. По полученными данным строят калибровочную кривую э.д.с. = f(конц). Калибровочные кривые на калий и натрий нужно строить отдельно. Схема установки приведена на рис. 1.1.

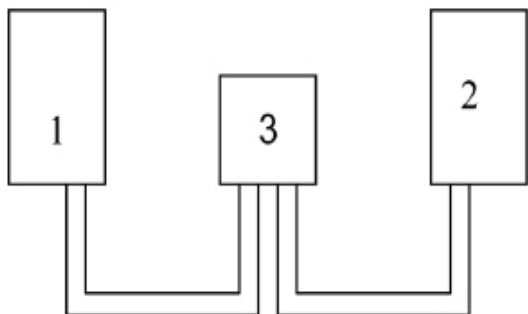


Рис. 1.1. Схема установки для определения содержания калия и натрия ионоселективными электродами.

1 - иономер, откалиброванный на калий; 2 - иономер, откалиброванный на натрий; 3 - измерительный узел с электродами (измерительными и вспомогательными), соединенными с соответствующими приборами и погруженными в исследуемый раствор.

Пример калибровки прибора

Калибровка прибора на калий

Таблица 6

При работе со стандартными растворами были получены следующие данные:

Стандартные растворы	pK	Э.д.с. системы
1·10 ⁻¹	1,10	98
1·10 ⁻²	2,05	42
1·10 ⁻³	3,02	-16
1·10 ⁻⁴	4,00	-65

По результатам измерений э.д.с. строим калибровочный график (рис.1.2)

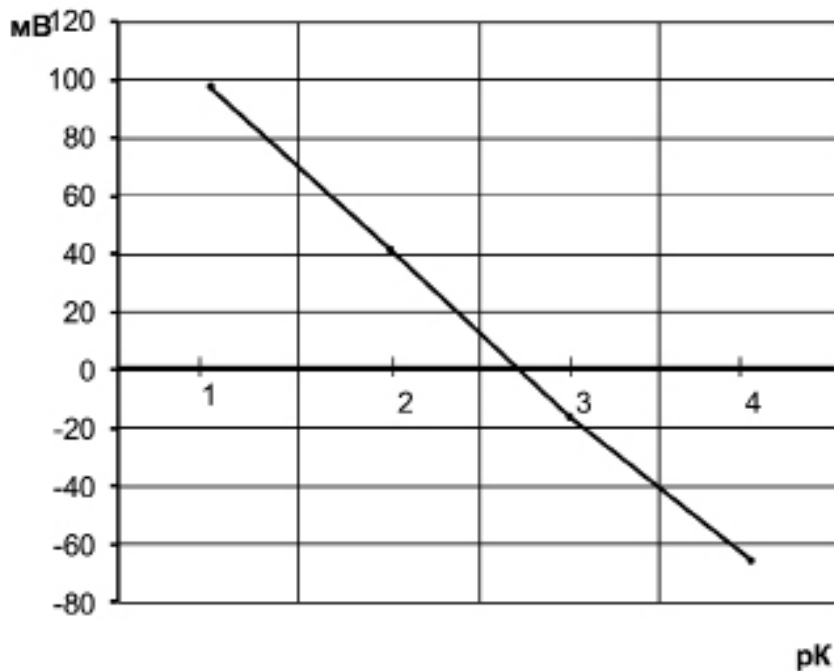


Рис.1.2. Калибровочная кривая для определения содержания калия

Ход анализа. Определение содержания калия и натрия в свекле при помощи ионоселективных электродов проводят в водных экстрактах свекловичной каши, приготовленных следующим образом. Взвешивают на электронных или технических весах типа ВЛР 26 г свекловичной каши, помещают ее в стакан размельчителя, добавляют при помощи автоматической пипетки 2 раза по 178,2 см³ дистиллированной воды. Гомогенизируют раствор размельчителем ткани свеклы и фильтруют через диагональную ткань.

При определении концентрации калия и натрия в соках, сиропах и мелассах исследуемые продукты необходимо разводить в зависимости от содержания сухих веществ от 1,5 - 10,0 г в 1 дм³ для густых продуктов, 200 г сока в 1 дм³ для жидких продуктов. В качестве стандартных используют 110⁻¹ М раствор КСl и NaCl.

Навеска сока II сатурации или очищенного по методу П.М. Силина составляет 200 г, сиропа при содержании СВ = 60-65% - 5-10 г, жидкого сахара при содержании СВ = 65% - 3,5-4,5 г, меласс свекло-сахарного производства при содержании СВ = 80-85% - 1,5-2,0 г, рафинадных патоки при содержании СВ = 70-75% - 2-2,5 г в 1 дм³ раствора.

Прямое потенциометрирование

В стаканчик вместимостью 50 см³ помещают 30 см³ водного экстракта свекловичной каши или разбавленных продуктов, приготовленных по описанной выше методикой. В этих растворах измеряют при помощи селективных электродов на иономере э.д.с. системы. Показания снимают на приборах, откалиброванных на эти элементы. Затем по калибровочному графику определяют рК или рNa и по формуле рассчитывают активные и общие концентрации определяемых элементов, с учетом методики приготовления анализируемого раствора.

Пример расчета содержания калия в водном растворе свекловичной каши.

Для измерений был взят водный дигерат, приготовленный из 26 г свекловичной каши в 200 мл раствора, т.е. к 26 г свекловичной каши было добавлено с помощью автоматической пипетки 178,2 мл дистиллированной воды. После гомогенизации смеси с помощью размельчителя (с количеством оборотов не менее 12000 об/мин) в течение 4 минут, ее фильтровали через фильтровальную ткань. В качестве тканевых фильтровальных элементов использовали кусочки фильтровальной ткани размером 15x15

см, промытые в дистиллированной воде и высушенные в сушильном шкафу.

Кроме холодного дигерирования можно работать и методом горячего водного экстрагирования, когда процесс извлечения компонентов стружки проводят при 80°C в течение 30 минут.

По результатам измерения э.д.с. системы были сняты показания на приборе, оснащенный калиевым селективным электродом, в милливольтках, 20 мВ. По калибровочному графику определили рК, которое равняется 2,38. Пользуясь инженерным калькулятором, имеющемся в программе компьютера, набираем на клавиатуре калькулятора число 2,38, затем символ «-» через значок (±) внизу. На табло высвечивается «-2,38». Затем нажимаем на знак 10^x. На табло высвечивается число 0,004169. Оставляем 6 цифр после запятой, получаем 0,004169 г-моль/дм³. Если полученную величину умножить на 39, получим активную концентрацию 0,004169*39=0,16259 г/дм³ или 0,16259*1000=162,59 мг/дм³.

Пример расчетов активной концентрации натрия, измеренной в этом же дигерате.

Сняли показания на приборе, откалиброванном на натрий, 2 милливольтка. По калибровочному графику определили рNa, которое соответствовало 2,8. С помощью инженерного калькулятора, имеющегося в программе компьютера, набираем число 2,8, затем символ «-» через значок (±) внизу. На табло высвечивается «-2,8». Затем нажимаем 10^x. На табло высвечивается число 0,001585... Оставляем 6 цифр после запятой, получаем 0,001585 г-моль/дм³. Если полученную величину умножить на 23, получим активную концентрацию 0,001585*23=0,036455 г/дм³ или 0,036455*1000=36,455 мг/дм³.

Если работаем с натриевым электродом, то используют число 23. Числа 23 и 39 – г-эквиваленты натрия и калия.

Представим полученные результаты в других, используемых в технической литературе, единицах измерения (см. табл. 7).

Таблица 7

Единица, в которой представлен измеренный результат	Формулы пересчета результатов измеряемых элементов	
	Активная концентрация калия	Активная концентрация натрия
ммоль на 100 г свеклы	$162,59 \cdot 100 / (39 \cdot 65) = 6,41$ ммоль на 100 г свеклы; где 100- пересчет на 100 г свеклы; 65 – навеска свекловичной кашки для получения 1 дм ³ дигерата; 39-г-экв. калия	$36,455 \cdot 100 / (23 \cdot 65) = 2,44$ ммоль на 100 г свеклы; где 100- пересчет на 100 г свеклы; 65 – навеска свекловичной кашки для получения 1 дм ³ дигерата; 23-г-экв. натрия
ммоль на 100 г сахара свеклы:	$6,41 \cdot 100 / 15,4 = 41,62$ ммоль на 100 г сахара свеклы где 15,4- сахаристость свеклы;	$2,44 \cdot 100 / 15,4 = 15,84$ ммоль на 100 г сахара свеклы. где 15,4- сахаристость свеклы;
мг на 100 г свеклы:	$162,59 \cdot 100 / 65 = 250,14$ мг на 100 г свеклы	$36,455 \cdot 100 / 65 = 56,08$ мг на 100 г свеклы
мг на 100 г сахара свеклы	$250,14 \cdot 100 / 15,4 = 1624,29$ мг на 100 г сахара свеклы	$56,08 \cdot 100 / 15,4 = 364,15$ мг на 100 г сахара свеклы
процентах к массе свеклы	$250,14 / 1000 = 0,250$ % к массе свеклы (г на 100 г свеклы)	$56,08 / 1000 = 0,0561$ % к массе свеклы (г на 100 г свеклы)

Определив активные концентрации калия и натрия в дигератах свеклы, можно рассчитать общие концентрации этих элементов, используя коэффициенты активности из табл. 5. Для нашего примера, когда была взята навеска 26 г свекловичной кашки и прибавлена две пипетки для отмеривания жидкости в количестве по 178,2 мл, коэффициент активности для калия составляет 0,86, для натрия – 0,79.

$$K_{\text{общ.}} = K_{\text{акт.}} / 0,86; Na_{\text{общ.}} = Na_{\text{акт.}} / 0,79.$$

Пример расчета концентрации калия в очищенном соке.

20 г очищенного сока переводят в колбу вместимостью 100 см³ и доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают, с этого количества пипеткой отбирают 50 см³, переводят в химический стаканчик и определяют э.д.с. раствора. Предварительно была выполнена калибровка прибора

Таблиця 8

Разница э.д.с. системы после и до прибавления стандартного раствора, Е, мВ	М	Разница э.д.с. системы после и до прибавления стандартного раствора, Е, мВ	М	Разница э.д.с. системы после и до прибавления стандартного раствора, Е, мВ	М	Разница э.д.с. системы после и до прибавления стандартного раствора, Е, мВ	М
1	2	3	4	5	6	7	8
0,5	0,8198	13,5	0,1161	26,5	0,0478	40,0	0,0236
1,0	0,7054	14,0	0,1113	27,0	0,0464	40,5	0,0231
1,5	0,6027	14,5	0,1063	27,5	0,0451	41,0	0,0224
2,0	0,5291	15,0	0,1026	28,0	0,0439	41,5	0,0220
2,5	0,4691	15,5	0,0987	28,5	0,0427	42,0	0,0215
3,0	0,4233	16,0	0,0950	29,0	0,0415	42,5	0,0210
3,5	0,3824	16,5	0,0914	29,5	0,0494	43,0	0,0205
4,0	0,3500	17,0	0,0882	30,0	0,0393	43,5	0,0200
4,5	0,3216	17,5	0,0850	30,5	0,0383	44,0	0,0195
5,0	0,2974	18,0	0,0821	31,0	0,0376	44,5	0,0191
5,5	0,2749	18,5	0,0791	31,5	0,0363	45,0	0,0186
6,0	0,2556	19,0	0,0765	32,0	0,0354	45,5	0,0182
6,5	0,2401	19,5	0,0739	32,5	0,0344	46,0	0,0178
7,0	0,2247	20,0	0,0714	33,0	0,0335	46,5	0,0174
7,5	0,2111	20,5	0,0696	33,5	0,0326	47,0	0,0170
8,0	0,1988	21,0	0,0669	34,0	0,0318	47,5	0,0167
8,5	0,1880	21,5	0,0648	34,5	0,0310	48,0	0,0162
9,0	0,1174	22,0	0,0627	34,0	0,0318	48,5	0,0159
9,5	0,1685	22,5	0,0608	34,5	0,0310	49,0	0,0155
10,0	0,1602	23,0	0,0589	35,0	0,0302	49,5	0,0152
10,5	0,1522	23,5	0,0571	35,5	0,0295	50,0	0,0149
11,0	0,1451	24,0	0,0554	36,0	0,0287	51,0	0,0142
11,5	0,1383	24,5	0,0538	36,5	0,0280	52,0	0,0136
12,0	0,1325	25,0	0,0522	37,0	0,0273	53,0	0,0130
12,5	0,1264	25,5	0,0507	37,5	0,0267	54,0	0,0124
13,0	0,1210	26,0	0,0492	38,0	0,0261	55,0	0,0119
				38,5	0,0254	56,0	0,0113
				39,0	0,0248	57,0	0,0108

по стандартным растворам чистых электролитов и построены калибровочные графики.

Э.д.с. по прибору равна +41 мВ. По калибровочному графику определяют рК исследуемого раствора. Найденная величина рК равняется 1,86. Величину концентрации калия в растворе находят по отрицательному логарифму величины рК, пользуясь таблицей антилогарифмов. Для этого переводят логарифмы с «естественной» формы в «искусственную»

$$pK = -\lg aK^+ = -1,86$$

$-\lg aK^+ = -1,86 = -2 + 14$ (2 - отрицательная характеристика, 14 - положительная мантисса)

По таблице антилогарифмов для мантиссы 14 находим число 1380. Учитывая отрицательную характеристику, перед числом ставят столько нулей, сколько в характеристике отрицательных единиц, т.е. число станет 001380. Нуль, который стоит слева, отделяют от остальных чисел запятой, т.е. $aK^+ = 0,01380$.

Согласно калибровке по стандартным растворам, концентрацию ионов выражают в г-ион/дм³, т.е. в исследуемом растворе находится 0,01380 г-ион/дм³, или 0,01380 г-моль/дм³ или 0,01380 x 39=0,538 г/дм³, где 39 - атомная масса калия.

В процентах к массе разбавленного сока эта величина будет:

$$A = \frac{C}{10 \cdot d},$$

где С - концентрация калия в растворе, г/дм³; d - удельная масса разбавленного сока, которая равна 1,0 г/см³.

В нашем примере $A = \frac{0,538}{10 \cdot 1} = 0,0538, \%$ к массе разбавленного сока.

Учитывая разбавление (20 г в 100 см³), активное содержание калия в исходном продукте ($A_{\text{исх}}$) будет равняться:

$$A_{\text{исх}} = \frac{100 \cdot 0,0538}{20} = 0,269\% \text{ к массе сока}$$

Можно рассчитать концентрацию искомых определяемых компонентов, пользуясь вычислительной машиной типа «Электроника МК 45». Набирают на клавиатуре число, которое отвечает рК исследуемого раствора, в данном случае 1,86. Потом нажимают клавишу /-/, высвечивается символ «-». Нажимают клавишу 10x. На табло получают число, которое отвечает концентрации калия в исследуемом продукте - 0,01380 г-моль/дм³. Если полученную величину умножить на 39, получим 0,01380*39=0,538 г/дм³.

В процентах к массе исходного сока содержание калия будет (с учетом разбавления сока):

$$A_{\text{раз.с}} = \frac{0,538}{10 \cdot 1} = 0,0538, \% \text{ к массе разбавленного сока;}$$

$$A_{\text{исх}} = \frac{100 \cdot 0,0538}{20} = 0,269\% \text{ к массе исходного сока.}$$

Учитывая наличие в каждой лаборатории компьютера, удобно находить концентрацию искомых элементов посредством инженерного калькулятора. Открываем в перечне программ компьютера программу «КАЛЬКУЛЯТОР». Набираем на клавиатуре калькулятора число 1,86, затем символ «-» через значок (±) внизу. На табло высвечивается «-1,86». Затем нажимаем 10^x. На табло высвечивается число 0,01380384... Оставляем 5 цифр после запятой, получаем 0,01380 г-моль/дм³. Если полученную величину умножить на 39, получим 0,01380*39=0,538 г/дм³.

В процентах к массе исходного сока активное содержание калия будет (с учетом разбавления сока):

$$A_{\text{исх.}} = 100 \cdot 0,538 / (20 \cdot 10) = 0,269 \% \text{ к массе исходного сока.}$$

По найденным концентрациям калия и натрия рассчитывают карбонатную золу путем умножения на коэффициенты эквивалентности (для калия $K_K = 1,767$; для натрия $K_{Na} = 2,305$). Найденные содержания K_2CO_3 и Na_2CO_3 суммируют, относят к общему содержанию несахаров в очищенном соке (%) и получают величину а. По номограмме, рис. 1, определяют мелассообразующий коэффициент m. Полученные данные используют для расчета содержания сахара в мелассе и выхода сахара из свеклы.

Метод добавок

В стакан вместимостью 70-100 см³ отмеривают пипеткой 50 см³ исследуемого водного экстракта свекловичной каши или другого продукта сахарного производства. На приборе измеряют ионоселективными электродами э.д.с. системы (в мВ). Далее добавляют пипеткой 5 см³ смешанного стандартного раствора (KCl + NaCl) 0,1 М. Образующуюся смесь тщательно перемешивают с помощью магнитной мешалки и опять измеряют э.д.с. полученной системы. Концентрацию иона, который определяют, рассчитывают по формуле 1 этого приложения.

С целью упрощения расчетов для определения калия и натрия по методу добавок составлена таблица 8, рассчитанная для постоянных условий проведения измерений: 50 см³ исследуемого раствора (V_p), 5 см³ стандартного раствора (V_s), крутизна электродной функции (S) 59 мВ. В уравнении 1 выражение в фигурных скобках обозначено через M, тогда уравнение будет иметь вид:

$$C_x = C_s \cdot M$$

Подставляя из таблицы 8 значение M, которое отвечает определенной разнице электродвижущих сил системы после и до внесения стандартного раствора в систему, а также известную концентрацию исследуемого стандартного раствора C_s , быстро находят концентрацию искомого элемента.

В случае, если исследуемый раствор имеется в ограниченном количестве, нужно использовать несколько модифицированный метод добавок: к стандартному раствору добавляют исследуемый раствор неизвестной концентрации. Оптимальный стандартный раствор для свекловичных экстрактов - 1 М раствор (KCl + NaCl), а для других продуктов - 10⁻⁴ М раствор.

Добавка до 50 см³ этого раствора 5 см³ разбавленного исследуемого раствора вызывает изменение э.д.с. системы на 18-29 мВ по натрию и 20-36 мВ по калию. Расчет концентрации исследуемых ионов производят по тому же уравнению 1 приложения 1.

Разработанные варианты методики определения концентрации калия и натрия с помощью

ионоселективных электродов могут быть использованы при оценке качества свеклы, а также для расчетов содержания сахарозы в мелассе по номограмме П.М. Силина и основных технологических показателей при переработке свеклы. ■

Список использованных источников

1. Дарст Р. Ионоселективные электроды. М. : Мир. 1972. 430 с.
2. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М. : Мир. 1980. 283 с.
3. Князев В.А. Использование ионоселективных электродов для определения зольных элементов свеклы/ В.А. Князев, С.Н. Калина, Л.И. Чернявская и др./ Сахарная промышленность. 1983. 50-5.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М. : Химия. 1974. 472 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин/ Л. : 1976. 200 с.
6. Никольский Б.П. Ионоселективные электроды /Б.П. Никольский, Е.А. Матерова // Л. : Химия, 1980. 240 с.
7. Силина Н.П. Влияние несахаров на содержание сахара в мелассе и расчетные методы его определения /Н.П. Силина, И.П. Славгородская //Сахарная промышленность. 1973. №8. С. 46-50.
8. Силин П.М. Технологическая оценка сахарной свеклы //Сахарная промышленность. 1961. №1. С. 14-17.
9. Силин П.М. Технология сахара М. : Пищевая промышленность. 1967. 467 с.
10. Штерман В.С. Прогнозирование технико-экономических показателей работы сахарных заводов /В.С. Штерман, А.Р. Сапронов, М.С. Жигалов// Сахарная промышленность. 1985. №11. С. 38-42.
11. Чернявская Л.И. Методы прогнозирования ожидаемого выхода сахара и содержания его в мелассе по химическому составу принимаемого сырья /Л.И. Чернявская, А.П. Пустоход, М.З. Хелемский // М. : АгроНИИТЭИПП. 1991. 52 с.
12. Чернявская Л.И. Методы и алгоритмы расчета основных технологических показателей свеклы при оценке ее с помощью аналитических автоматизированных комплексов /Л.И. Чернявская, А.А. Петренко, Т.Ф. Бурляй и др.// УкрНИИСП. 1993. 77 с.
13. Хелемский М.З. Технологические качества сахарной свеклы. М. : Пищевая промышленность. 1964. 356.
14. Wieninger L. Beziehungen zwischen Rubenanalysen und technischen Bewertung von Zuckerruben/L. Wieninger, W.Kubadinow// Zucker. 1971. S. 599-603.

Цікаві новини

Цукрова бібліотека Оксфордського коледжу



У 1751 році, згідно з заповітом сера Крістофера Кодрингтона, колишнього губернатора Підвітряних островів, в коледжі Оксфордського університету була побудована бібліотека.

Бібліотека коледжу Всіх Душ носить офіційну назву бібліотеки Кодрингтона, за іменем її засновника, члена коледжу.

Крістофер Кодрингтон народився на Барбадосі і заробив статок на цукрі, тому його бібліотеку іноді називають цукровою. Цукровий магнат-бібліофіл після своєї смерті у 1710 році заповів навчальному закладу книги на суму в 6 000 фунтів стерлінгів (це біля 12 000 книг) і окремо 10 000 фунтів стер-

лінгів. Бібліотека була побудована і обладнана на ці кошти. Будівництво книгосховища було завершено в 1751 році. Діє до сих пір. Сучасна бібліотека включає в себе понад 185 000 одиниць зберігання, близько третини з яких були опубліковані до 1800 року. У зібранні особливо добре представлені твори в сфері права та історії (особливо військово-історичні твори).