

# Комплексный реагент при поляриметрическом анализе продуктов сахарного производства

**Н.А. ГУСЯТИНСКАЯ**, д-р техн. наук, +38 (063) 394-69-02, **Т.Н. ЧОРНА**, канд. техн. наук, **И.Н. КАСЯН**, аспирант

Национальный университет пищевых технологий

**В.О. ШТАНГЕЕВ**, д-р техн. наук, проф., +38 (050) 380-55-01, **Е.Н. МОЛОДНИЦКАЯ**, аспирант

Украинский НИИ сахарной промышленности, (4712) 53-31-67

Поиск нетоксичных эффективных реагентов очистки сахаросодержащих растворов для поляриметрического анализа сырья и соков является актуальным вопросом лабораторных методов контроля сахарного производства. На данном этапе для осветления растворов используют ацетат свинца [3], являющийся токсическим веществом, опасным как для жизнедеятельности человека, так и для окружающей среды. Сбрасываемые в канализационные стоки лабораториями сахарных заводов Украины отходы экологически опасны и приводят к накоплению солей свинца в почве и водных объектах. Кроме того, приготовление реагента для осветления растворов на основе ацетата свинца имеет некоторую специфику, связанную с необходимостью предотвращения токсичного действия солей алюминия на работника. Проведен ряд исследований, целью которых был поиск нетоксических реагентов для осветления поляриметрических растворов, отвечающих требованиям высокой степени очистки, достоверности результатов, простоте в приготовлении и применении. Предложен способ осветления продуктов сахарного производства для поляриметрического анализа с применением солей алюминия и оксида кальция [6]. Недостатками данного способа является, во-первых, использование концентраций сульфата или гидроксосульфата алюминия для определенных видов анализов, во-вторых, сложности во время осветления проб, полученных из свеклы ухудшенного качества.

Значительную часть несахаров свеклы, клеточного и диффузионного соков составляют высокомолекулярные соединения, а именно белки, пектиновые вещества, арабан, галактан и сапонин [5]. Сиропы и густые продукты свеклосахарного производства содержат различные несахара, в частности красящие вещества: продукты карамелизации сахарозы (карамелен, карамелан), комплексы фенольных соединений с железом, продукты щелочного распада редуцирующих сахаров и меланоидины (продукты взаимодействия аминокислот с сахарами), а также

соли кальция [4]. Следовательно, для поляриметрического определения содержания сахарозы в соответствующих продуктах необходимо максимально удалить несахаристые вещества, отличающиеся своими свойствами и имеющие в составе как катионные, так и анионные группы. Поэтому важным является подбор реагентов, которые отвечали бы условиям растворимости и устойчивости растворов, а также имели в своем составе ионы, обеспечивающие осаждение имеющегося спектра растворимых химических соединений.

Цель наших исследований состояла в усовершенствовании способа осветления проб для поляриметрического анализа за счет использования комплексного реагента. К осветлителю предъявляются следующие требования: отсутствие оптической активности; обеспечение определенных физико-химических свойств поляриметрических растворов, таких как точность определения массовой доли сахарозы; прозрачность и устойчивость фильтратов в течение времени. Кроме того, осветлитель должен отвечать требованиям безопасности использования, нетоксичности, удобства приготовления и применения.

Для исследований мы выбрали основной сульфат алюминия и полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГХ). Выбор реагентов предопределен их химическими свойствами. Так, щелочные соли алюминия (гидрооксохлорид, гидроксосульфат) имеют более высокую адсорбционную способность по сравнению с сульфатом алюминия, поскольку гидролиз щелочных солей протекает более полно. В разбавленных водных растворах образуются аквакомплексы  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  октаэдрической структуры. По мере увеличения соотношения концентраций  $OH^-$  и  $Al^{3+}$  ( $\alpha_0$ ) происходит гидролитическая полимеризация с образованием димеров  $[Al(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$ . С увеличением соотношения  $\alpha_0$  в растворе в результате последующей полимеризации образуются тетрамеры  $[Al_4(H_2O)_2(OH)_6]^{6+}$  [2].

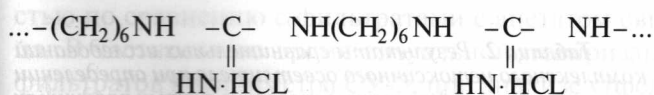
Таким образом, действие основного сульфата алюминия как коагулянта объясняется тем, что он яв-



ляется солью слабой щелочи и сильной кислоты. В водном растворе происходит гидролиз соли с образованием аквакомплексов алюминия, имеющих большую активную адсорбционную поверхность и заряд мицелл. Большинство высокомолекулярных и органических соединений, содержащихся в сырье, соках и густых продуктах, имеют отрицательный заряд ионов, поэтому они адсорбируются на поверхности частиц аквакомплексов гидроксида алюминия.

Кроме того, по сравнению с щелочными хлоридами, сульфат-ионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), присутствующие в водном растворе, в соответствии с рядом Гофмейстера, характеризуются более выраженными высаливающими свойствами. Поэтому, наряду с реакциями осаждения анионов высокомолекулярных соединений, вследствие взаимодействия с аквакомплексами алюминия, образуются нерастворимые соединения сульфат-ионов с катионами низкомолекулярных веществ [2].

Соли полигексаметиленгуанидина являются полимерными флокулянтами, механизм действия которых обусловлен структурой и химическим строением. Так, полимер полигексаметиленгуанидин гидрохлорид представляет собой последовательность повторений звеньев химического строения [1]:



Количество звеньев в одной полимерной молекуле составляет от 2–3 до 50–60 в зависимости от способа приготовления. В качестве анионной составляющей применяют хлорид-ион, фосфат-ион и анионы других кислот как неорганических, так и органических. При диссоциации макромолекул в водном растворе образуется положительно заряженный катион ПГМГ за счет присутствующих групп  $\text{C}=\text{NH}_2^+$ .

Данный реагент имеет уникальные свойства [1], хорошо растворяется в воде, не имеет запаха, не агрессивен по отношению к различным материалам, не коррозионный и, к тому же, проявляет свойства антисептика и флокулянта. Соединение принадлежит классу сильных полиоснований (в форме свободного основания неустойчив). Макромолекулы ПГМГХ содержат ионогенные группы  $\text{C}=\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-$ , обладающие способностью ионного обмена [1].

Особенность этого полиэлектролита состоит в том, что в составе мономерного звена имеются еще две группы  $-\text{NH}-$ , обладающие способностью протонирования в воде, которые обуславливают щелочность и могут ассоциировать с положительно заряженными катионами. Наличие таких групп

расширяет возможности данного полиэлектролита по связыванию высокомолекулярных соединений в водных растворах путем образования полимер-полимерных связей.

Мы разработали [7] оптимальный состав осветлителя и определили соотношение массовых долей компонентов. В ходе экспериментальных исследований установлено, что оптимальным соотношением массовых долей реагентов (ОСА к ПГМГ) является 4:6:1. При этом состав комплексного реагента следующий: массовая доля в растворе основного сульфата алюминия – 7,5–10,0%; полигексаметиленгуанидина гидрохлорида – 1,5–2,0%.

Также разработаны и апробированы методики определения массовой доли сахарозы в сырье, соках, густых продуктах сахарного производства. В основу положены методики [3].

В ходе исследований использовали свеклу технологического качества: кондиционную, пораженную кагатной гнилью и слизистым бактериозом, диффузионные и клеточные соки, а также густые продукты – сироп, оттеки, утфель, мелассу.

**Определение массовой доли сахарозы в свекле** проводили методами холодного и горячего водного дигерирования. Поскольку, согласно методике определения, предусматривается использование разбавленного раствора реагента в количестве 178,2 см<sup>3</sup>, его предварительно готовили путем разведения исходного комплексного реагента в соответствии с концентрацией в 1 л: ПГМГ – 0,1 г, ОСА – 5 г (т.е. для приготовления используется 50 см<sup>3</sup> исходного комплексного реагента на 1 л раствора). Порядок анализа соответствует типовой методике. Исследование проводили с помощью автоматического поляриметра Pzopol фирмы Pzopol (Германия).

**Определение массовой доли сахарозы в клеточном соке.** Для определения содержания сахарозы 26 г клеточного сока помещали в колбу емкостью 100 см<sup>3</sup>, добавляли 2–3 см<sup>3</sup> комплексного реагента, доводили до метки дистиллированной водой при температуре 20°C, перемешивали и фильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат заливали в поляриметрическую кювету длиной 200 мм и определяли поляризацию с помощью поляриметра. Массовая доля сахарозы в продукте соответствовала показаниям прибора.

**Определение массовой доли сахарозы в диффузионном соке.** 52 г охлажденного до 20°C сока взвешивали в нейзильберовой чашке, помещали в колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляли 2–3 см<sup>3</sup> комплексного реагента, доводили до метки дистиллированной водой при температуре 20°C, перемешивали и фильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат заливали в поля-



риметрическую кювету длиной 200 мм и определяли поляризацию раствора. Массовая доля сахарозы в продукте соответствовала показаниям прибора, деленным на 2.

**Определение массовой доли сахарозы в жоме.** Пробу жома тщательно перемешивали, измельчали и отжимали под прессом. 50 см<sup>3</sup> отжатого сока наливали до первой метки в колбу с двумя метками 50–55 см<sup>3</sup>. Добавляли 1,5 см<sup>3</sup> комплексного реагента, доводили до метки дистиллированной водой при температуре 20°C, тщательно перемешивали, фильтровали через бумажный фильтр, поляризовали в кювете длиной 200 мм. Массовую долю сахарозы рассчитывали по формуле:  $S_x = 0,286 \text{ П\%}$ , где П – показания поляриметра.

**Определение массовой доли сахарозы в сиропе и клеровках свеклосахарного производства.** Для определения массовой доли сахарозы весовым методом нормальную навеску (26 г) раствора помещали в колбу емкостью 100 мл, добавляли 1–3 мл комплексного реагента, доводили водой до метки при температуре 20°C, тщательно перемешивали, фильтровали через бумажный фильтр, фильтрат заливали в поляриметрическую кювету длиной 200 мм и определяли поляризацию раствора с помощью поляриметра. Мас-

совая доля сахарозы в продукте соответствовала показаниям прибора.

**Определение массовой доли сахарозы в межкристалльных растворах и утфеле II кристаллизации свеклосахарного производства.** Массовую долю сахарозы определяли весовым методом, для чего нормальную навеску (26 г) или 0,5 навески (13 г) разбавленного 1:1 межкристалльного раствора помещали в колбу емкостью 100 мл, добавляли 1–3 мл комплексного реагента, доводили водой до метки при температуре 20°C, тщательно перемешивали, фильтровали через бумажный фильтр, фильтрат заливали в поляриметрическую кювету длиной 200 мм и определяли поляризацию раствора с помощью поляриметра. При этом удвоенные показания прибора равнялись массовой доле сахарозы.

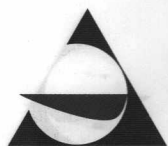
**Определение массовой доли сахарозы в утфеле II и III кристаллизации и мелассе свеклосахарного производства.** Массовую долю сахарозы определяли весовым методом, для чего нормальную навеску (26 г) или 0,5 навески (13 г) разбавленного 1:1 межкристалльного раствора переводили в колбу емкостью 100 мл, добавляли 2–3 мл комплексного реагента, доводили водой до метки при температуре 20°C, тщательно перемешивали, фильтровали через бумажный фильтр, филь-

**Таблица 1.** Результаты сравнительных исследований комплексного нетоксичного осветлителя при определении содержания сахарозы в свекле, жоме, соках

| Продукт                                      | Ацетат свинца (контроль)  |  | Комплексный реагент       |  | Абсолютная погрешность содержания сахарозы, % к массе свеклы |
|--|---------------------------|--|---------------------------|--|--|
|  | Массовая доля сахарозы, % | Оптическая плотность раствора D; $\lambda=560$ | Массовая доля сахарозы, % | Оптическая плотность раствора D; $\lambda=560$ |  |
| Кондиционная свекла                          | 17,00                     | 0,063  | 16,99                     | 0,072  | -0,01  |
| Свекла, пораженная слизистым бактериозом     | Мутный                    | 0,540  | 8,80                      | 0,256  | -  |
| Свекла ухудшенного качества (кагатная гниль) | 13,12                     | 0,162  | 13,10                     | 0,155  | -0,02  |
| Клеточный сок                                | 17,60                     | 0,203  | 17,58                     | 0,208  | -0,02  |
| Диффузионный сок                             | 12,80                     | 0,102  | 12,80                     | 0,110  | 0,00   |
| Жом  | 0,450                     | 0,090  | 0,453                     | 0,094  | +0,03  |

**Таблица 2.** Результаты сравнительных исследований комплексного нетоксичного осветлителя при определении содержания сахарозы в густых продуктах свеклосахарного производства

| Продукт                   | Ацетат свинца (контроль)  |  | Комплексный реагент       |  | Абсолютная погрешность содержания сахарозы, % к массе свеклы |
|---------------------------|---------------------------|--|---------------------------|--|--|
|                           | Массовая доля сахарозы, % | Оптическая плотность раствора D; $\lambda=560$ | Массовая доля сахарозы, % | Оптическая плотность раствора D; $\lambda=560$ |  |
| Сироп                     | 38,00                     | 0,043  | 38,05                     | 0,091  | 0,05   |
| Клеровка                  | 62,20                     | 0,567  | 62,25                     | 0,295  | 0,05   |
| Белая патока              | 68,00                     | 0,523  | 68,02                     | 0,307  | 0,02   |
| Зеленая патока            | 60,04                     | 0,888  | 60,00                     | 0,444  | -0,04  |
| Утфель – I кристаллизации | 81,96                     | 0,586  | 81,98                     | 0,281  | 0,02   |
| – II кристаллизации       | 76,40                     | 1,156  | 76,44                     | 0,499  | -0,04  |
| – III кристаллизации      | 72,00                     | 1,999  | 72,00                     | 1,144  | 0,00   |
| Меласса                   | 48,10                     | 1,070  | 48,00                     | 0,694  | -0,10  |



трат заливали в поляриметрическую кювету длиной 100 мм и определяли поляризацию раствора с помощью поляриметра. Массовую долю сахарозы при этом получали путем умножения показаний прибора на 4.

Усредненные результаты исследований, приведенные в табл. 1 и 2, свидетельствуют о высокой эффективности метода осветления продуктов свеклосахарного производства для поляриметрического определения массовой доли сахарозы с применением комплексного реагента.

Следует отметить, что при определении массовой доли сахарозы в свекле, фильтраты, полученные с применением комплексного реагента, отличались более высокой прозрачностью, сравнительно с фильтратами с ацетатом свинца. Кроме того, растворы для поляризации не изменяли своих свойств в течение длительного времени, в отличие от аналогичных растворов с ацетатом свинца, склонных к потемнению и появлению мути во время холодной водной дигестии.

Высокая эффективность осветления достигалась также при определении массовой доли сахарозы в густых продуктах свеклосахарного производства. Фильтраты, полученные с применением комплексного реагента, отличались более высокой прозрачностью по сравнению с фильтратами с ацетатом свинца. В частности во время визуальной поляризации фильтратов поляриметра СУ-5, при анализе utfелей и оттоков, определение границы перехода значительно проще по сравнению с растворами с ацетатом свинца. Кроме того, поляриметрические растворы не теряют своих свойств на протяжении длительного времени, в отличие от аналогичных растворов с применением ацетата свинца. При этом, осадок фильтратов, полученных с применением комплексного реагента, не осаждался на стенках стеклянной лабораторной посуды, что характерно для анализа сырья и продуктов с применением ацетата свинца. Таким образом, применение нового реагента [7] с целью осветления поляриметрических растворов является перспективным в практике проведения лабораторных анализов. Разработанный комплексный реагент безопасен и не имеет негативного влияния на окружающую среду.

Разработанные методики определения массовой доли сахарозы с использованием комплексного реагента обеспечивают высокую степень осветления растворов, их устойчивость в течение длительного периода времени, а также отличаются простотой приготовления комплексного реагента и удобством его использования при проведении лабораторных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Гембицкий П.А. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин / 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. Соломенцев Л.М. Сурова // Химия и технология воды. — 1991. Т. 13, №8. — С. 755–758.
3. Инструкция по химико-техническому контролю и учету сахарного производства. — Киев : ВНИИСИ 1983. — 476 с. — (Инструкция по химико-техническому контролю и учету сахарного производства).
4. Сапронов А.Р. Красящие вещества и их влияние на качество сахара / А.Р. Сапронов, Р.А. Колчева // М. Пищевая промышленность. — 1975. — 347 с.
5. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства. — М. : Колос. — 1998. — 495 с.
6. Хомуецкая Н.И. Разработка состава и способ применения нетоксического осветлителя для поляриметрического определения массовой доли сахарозы в продуктах сахарного производства: дисс. канд. техн. наук. — Киев : ВНИИСП, 1994. — 175 с.
7. Комплексный реагент для очищения цукровмісни продуктів : патент на корисну модель / Н.А. Гусятинська, А.А. Ліпец, В.О. Штангеев, Т.М. Чорна, І.О. Касян, О.М. Молодницька. — № 55205; від 10.12.2010, Бюл. № 23. — Киев : НУХТ. — 2010.

**Аннотация.** В статье рассмотрено применение нового нетоксического реагента для осветления растворов при поляриметрическом определении массовой доли сахарозы, который является безопасным и не вызывает негативного влияния на окружающую среду. Приведены разработанные методики определения массовой доли сахарозы с применением комплексного реагента, обеспечивающие высокое качество осветления растворов, их устойчивость на протяжении длительного периода, которые отличаются простотой выполнения и удобством в использовании.  
**Ключевые слова:** растворы, очищение, реагент, свекла, сок, сироп, осадок, свеклосахарное производство, сахароза, массовая доля сахарозы.

**Summary.** In the article use of new untoxic reagent for clarification of solutions at determination of mass part of saccharose, which is safe and does not causes negative influence on an environment is considered. There are given the developed methods of determination of mass part of saccharose with application of complex reagent, which provides high quality of clarification of solutions, their resistabilities during the prolonged period, which are marked the simplicity of implementation and by a comfort in the utilizing.

**Keywords:** solutions, clarification, reagent, beet, juice, syrup, sediment, sugar-beet production, saccharose, mass part of saccharose.

