

Аспекты определения редуцирующих веществ в белом сахаре методом Найта и Аллена

М.И. ЕГОРОВА, канд. техн. наук, зав. лабораторией (e-mail: miiisp@gmail.com)

Л.Ю. СМИРНОВА, научн. сотрудник

ФГБГУ «Курский федеральный аграрный научный центр»

Введение

Согласно ГОСТ 33222-2015 «Сахар белый. Технические условия» содержание в сахаре редуцирующих веществ является одним из параметров его категорирования [1–3]. Описание методов определения редуцирующих веществ приведено в ГОСТ 12575-2001 «Сахар. Методы определения редуцирующих веществ». Данный стандарт был разработан УкрНИИСП более 20 лет назад, поэтому требует актуализации как в части описания методик, так и в части применяемых терминов.

В настоящее время версия документа в первой редакции, выполненной РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по продовольствию», находится на стадии публичного обсуждения. В ней приведены три метода: йодометрические с применением реактивов Мюллера и Оффнера, комплексометрический Найта и Аллена [4, 5]. Определение редуцирующих веществ с применением реактивов Мюллера и Оффнера хорошо освоено в практике работы лабораторий сахарных заводов, поскольку используется при контроле не только белого сахара, но и сахарной свёклы, полуфабрикатов технологического потока [6, 7]. Метод Найта и Аллена, хотя и присутствует в обеих версиях документа (действующего ГОСТ 12575 и проекта), не нашёл применения на практике.

Исходя из текста проекта стандарта и приведённой в нём таблицы, данный метод рекомендуется для определения редуцирующих веществ в сахаре в диапазоне 0,017–0,002 %, т. е. исходя из нормативов ГОСТ 33222 – для сахара категории «Экстра», имеющего высокое качество. Кроме того, наименование раздела 6 проекта ГОСТа отсылает его пользователя к методу ICUMSA [8], создавая впечатление тождественности их текстов. Однако методика ICUMSA GS2/3/9-5 (в новой нумерации GS2-5), хотя и аналогична описанной в ГОСТе, имеет определённые отличия, представленные в табл. 1.

В связи с этим возникла необходимость экспериментально отработать элементы данной методики, оценить возможность её использования в системе контроля свеклосахарного производства.

Материалы и методы

В работе использованы следующие реактивы: натрий углекислый безводный ч.д.а., ГОСТ 83; калий-натрий виннокислый 4-водный ч.д.а., ГОСТ 5845; натрий хлористый ч.д.а., ГОСТ 4233; медь сернокислая 5-водная ч.д.а., ГОСТ 4165; натрия гидроокись ч.д.а., ГОСТ 4328; соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) х.ч., ГОСТ 10652; сахароза х.ч., ГОСТ 5883; вода дистиллированная, ГОСТ Р 58144; кислота бензойная ч.д.а., ГОСТ 10521; кислота соляная ч.д.а., ГОСТ 3118; мурексид (индикатор) ч.д.а.; метиленовый синий ч.д.а.

Для подготовки проб к анализу использованы: весы лабораторные электронные ShinkoDenshi ViBRA NT224CE (класс точности I); вибрационный смеситель ELMi V-3; посуда мерная лабораторная сте-

Таблица 1. Отличия методик определения содержания редуцирующих веществ в сахаре с применением реактива Найта и Аллена, изложенных в разных источниках

Позиция методики	ГОСТ 12575-2001 «Сахар. Методы определения редуцирующих веществ»	Методика ICUMSA GS2/3/9-5 (2011)
Объём добавляемого медного щелочного реагента	2 см ³	5 см ³
Титрант	Трилон Б 0,0025 М	Трилон Б 0,005 М
Окраска в точке эквивалентности	Пурпурная	Фиолетовая
Диапазон расходуемого титранта (табличные данные)	От 1,7 до 11,8 см ³	От 3,2 до 19,1 см ³
Диапазон определяемого содержания редуцирующих веществ в белом сахаре	От 0,017 до 0,002 %	От 0,05 до 0,002 %
Градуировочный график	Не предусмотрен	Предусмотрен

клянная, ГОСТ 1770; посуда фарфоровая, ГОСТ 9147.

Исследования методики Найта и Аллена проводили на 9 образцах белого сахара: по 3 образца категорий «Экстра», ТС1 и ТС2 с различным содержанием редуцирующих веществ, установленных методом Мюллера, близким содержанием сухих веществ (табл. 2).

Обработку элементов осуществляли по двум вариантам: вариант 1 – методика, описанная в ГОСТ 12575; вариант 2 – методика, описанная в ICUMSA GS2/3/9-5.

В варианте 1 медный щелочной реагент Найта и Аллена готовили в мерной колбе вместимостью 1000 см³ раствором 25,00 г безводного углекислого натрия и 25,00 г тетрагидрата виннокислого калия-натрия в 600 см³ дистиллированной воды, содержащей 40 см³ 1,0 М гидроксида натрия. Отдельно растворяли 6,000 г пентагидрата сульфата меди в 100 см³ дистиллированной воды и количественно переводили в колбу с раствором тетрагидрата виннокислого калия-натрия.

Раствор трилона Б 0,0025 М готовили в день проведения анализа в мерной колбе вместимостью 1000 см³ раствором 0,9306 г соли в дистиллированной воде. Объём раствора в колбе доводили дистиллированной водой до метки, перемешивали.

Индикатор готовили растиранием в фарфоровой ступке пестиком 0,50 г мурексидом с 0,15 г метиленового синего и 40 г хлористого натрия. Полученный порошок индикатора мурексидом переносили в ёмкость с притёртой крышкой, которую хранят в эксикаторе в тёмном месте. Индикатор использовался во всех вариантах исследований.

В варианте 2 проводили два вида опытов: опыт 1 – приготовление медного щелочного реагента аналогично описанному выше;

опыт 2 – приготовление медного щелочного реагента в мерной колбе вместимостью 1000 см³ с увеличенными навесками реактивов, по аналогии с соотношением реактивов, входящих в состав реагента Мюллера – 150,00 г безводного углекислого натрия и 150,00 г тетрагидрата виннокислого калия-натрия; 36,000 г пентагидрата сульфата меди.

Раствор трилона Б 0,005 М готовили в день проведения анализа в мерной колбе вместимостью 1000 см³ раствором 1,860 г соли в дистиллированной воде. Объём раствора в колбе доводили дистиллированной водой до метки, перемешивали.

Кроме того, в варианте 2 исследования проводили в двух сериях опытов с градуировочными растворами, содержащими 0,1%-ный раствор инвертного сахара, соответствующими содержанию редуцирующих веществ: серия 1 – 0,05; 0,04; 0,03; 0,02; 0,01 %; серия 2 – 0,005; 0,004; 0,003; 0,002; 0,001 % (каждая точка в трёх повторностях).

Для этого готовили стандартный 1%-ный раствор инвертного сахара. 9,50 г сахарозы переводили без потерь при помощи 100 см³ дистиллированной воды в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляли 5 см³ концентрированной

ной соляной кислоты, осторожно перемешивая во время приливания. Горлышко колбы накрывали небольшим химическим стаканом и оставляли на трое суток при температуре 20–25 °С. После завершения инверсии сахарозы в колбу вливали дистиллированную воду до объёма примерно 800 см³, добавляли раствор бензойной кислоты, приготовленный путём растворения 2 г бензойной кислоты в 75 см³ горячей дистиллированной воды. Объём раствора в колбе доводили до 1000 см³, перемешивали. Стандартный раствор инвертного сахара хранится в бутылке из тёмного стекла с притёртой пробкой 6 месяцев.

В день проведения анализа в мерной колбе вместимостью 100 см³ готовили 0,1%-ный раствор инвертного сахара. Для этого 5 см³ 1%-ного стандартного раствора инвертного сахара переводили в колбу, объём раствора доводили дистиллированной водой до метки, перемешивали.

Измерения количества редуцирующих веществ в образцах сахара проводили следующим образом. В варианте 1 в пробирку помещали 5,000 г сахара, добавляли 5 см³ дистиллированной воды и растворяли, устанавливая пробирку на вибрационный смеситель. Далее в пробирку вносили 2 см³ медного

Таблица 2. Характеристики образцов белого сахара, участвовавших в исследованиях

Образец	Категория сахара	Содержание редуцирующих веществ по методу Мюллера, % к массе продукта	Содержание влаги, %
1	«Экстра»	0,002	0,02
2	«Экстра»	0,003	0,04
3	«Экстра»	0,005	0,05
4	ТС1	0,006	0,07
5	ТС1	0,005	0,06
6	ТС1	0,007	0,05
7	ТС2	0,016	0,06
8	ТС2	0,022	0,10
9	ТС2	0,019	0,09

реагента, помещали в кипящую водяную баню на 5 мин. После пробирку охлаждали в холодной воде, раствор из пробирки помещали в белую фарфоровую выпарную чашку и проводили титрование 0,0025 М раствором трилона Б в присутствии 0,1 г мурексида.

В варианте 2 в пробирку помещали 5,000 г сахара, добавляли 5 см³ дистиллированной воды и растворяли, устанавливая пробирку на вибрационный смеситель. Далее в пробирку вносили 5 см³ медного реагента, помещали в кипящую водяную баню на 5 мин. После пробирку охлаждали в холодной воде, раствор из пробирки помещали в белую фарфоровую выпарную чашку и проводили титрование 0,005 М раствором трилона Б в присутствии 0,1 г мурексида.

Для получения данных градуировочного графика в серии 1 в 6 подготовленных пробирок вносили по 5 г сахарозы; в 5 пробирок

добавляли от 5 до 1 см³ раствора 0,1%-ного инвертного сахара и от 0 до 4 см³ дистиллированной воды; в 6-ю пробирку – 5 см³ дистиллированной воды. Пробирки помещали на вибрационный смеситель для полного растворения сахара, далее в каждую пробирку вносили по 5 см³ реактива Найта и Аллена, помещали в кипящую водяную баню на 5 мин. После пробирки охлаждали в холодной воде, растворы из пробирок поочередно выливали в белую фарфоровую выпарную чашку и проводили титрование 0,005 М раствором трилона Б в присутствии 0,1 г мурексида. Последовательность манипуляций получения данных градуировочного графика представлена на рис. 1.

В серии 2 выполняли аналогичные процедуры, отличающиеся лишь тем, что в 5 пробирок добавляли от 0,5 до 0,1 см³ раствора 0,1%-ного инвертного сахара и от

4,5 до 4,9 см³ дистиллированной воды.

Градуировочный график строили, откладывая по оси абсцисс величины содержания редуцирующих веществ в сахаре, %, по оси ординат – соответствующие им значения объёма раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см³.

Результаты статистически обрабатывали с помощью функций и специальных опций программы MS Excel 2013.

Результаты исследований

При определении количества редуцирующих веществ в образцах белого сахара в варианте 1 и варианте 2 получены следующие результаты. В образцах категорий «Экстра» и ТС1 цвет раствора в пробирках после нагревания в кипящей водяной бане был серо- и жёлто-зелёным, т. е. соответствовал норме, но расход титранта трилона Б был гораздо выше (13,5–15,0 см³ в варианте 1 и 22,3–24,0 см³ в варианте 2), чем предусмотрено методикой (11,8 см³ в варианте 1 и 19,1 см³ в варианте 2). В образцах сахара категории ТС2 определение оказалось невозможным из-за несоответствия окраски раствора после нагревания: раствор приобрёл оранжевую окраску вместо жёлто-зелёной (рис. 2), что

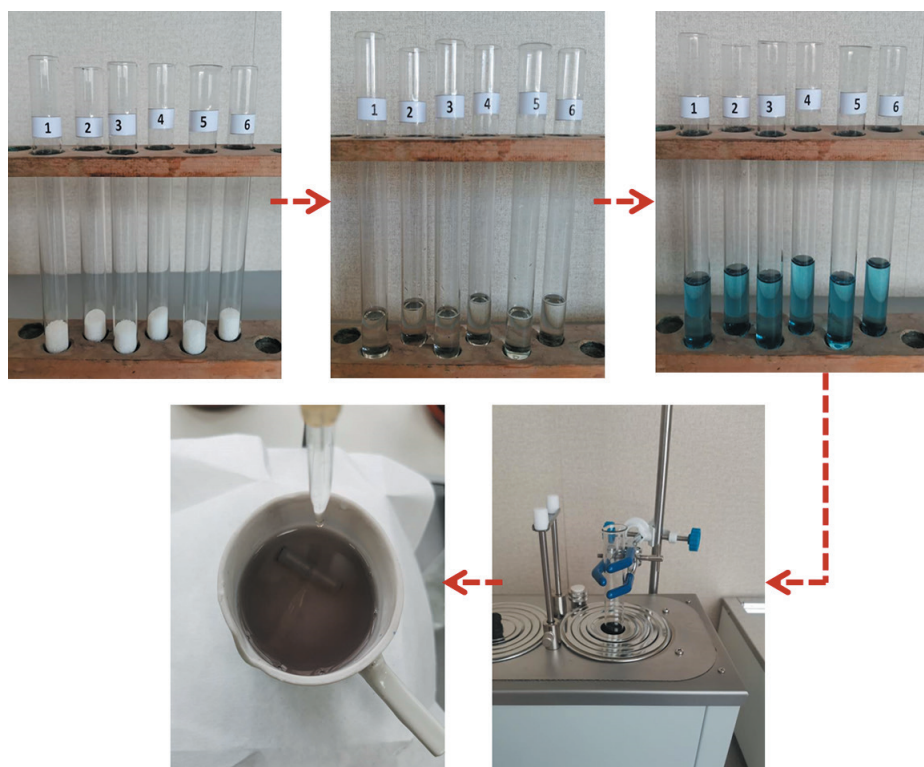


Рис. 1. Последовательность манипуляций для получения данных градуировочного графика

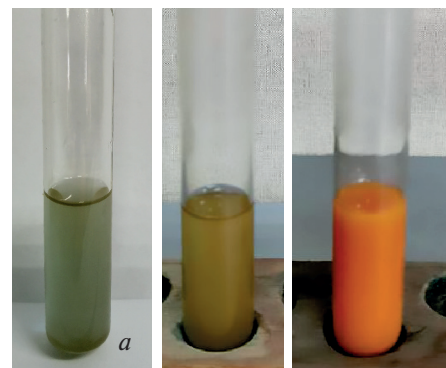


Рис. 2. Цвет растворов белого сахара после нагревания с реактивом Найта и Аллена: а – категория «Экстра»; б – категория ТС1; в – категория ТС2

свидетельствовало о высоком содержании редуцирующих веществ и недостаточном количестве щелочного реактива для протекания реакции.

Иными словами, можно сделать вывод, что предел обнаружения редуцирующих веществ по данной методике – 0,007 %, определенных по методу Мюллера.

Результаты манипуляций при построении градуировочного графика в серии 1, опыте 1 варианта 2 показали, что содержимое пробирок 1, 2, 3 и 4 после добавления реактива Найта и Аллена и нагревания имело ярко-оранжевый цвет (рис. 3). Это говорит о высоком содержании редуцирующих веществ и недостаточном количестве сернокислой меди, содержащейся в реактиве Найта и Аллена, для их окисления. Содержимое пробирки 5 имело грязно-жёлтый цвет с сине-зелёным оттенком; цвет раствора в пробирке 6 – жёлто-зелёный, т. е. только растворы пробирок 5 и 6 с концентрацией редуцирующих веществ 0,01 и 0 % соответственно могут быть

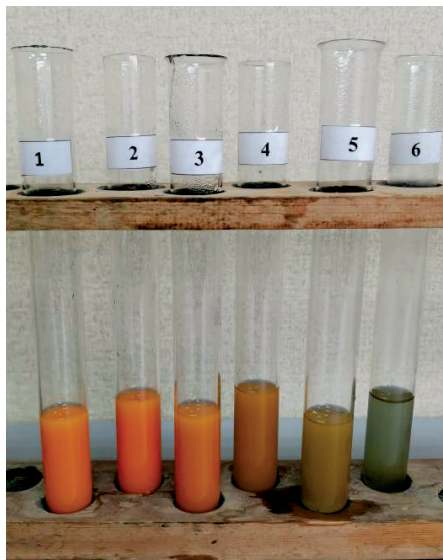


Рис. 3. Внешний вид пробирок с градуировочными растворами после нагревания (серия 1, опыт 1, вариант 2)

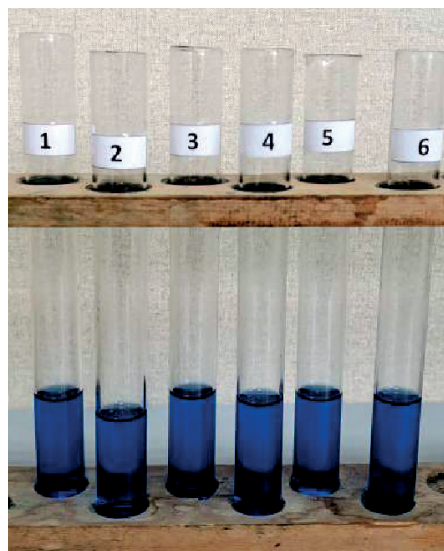


Рис. 4. Цвет градуировочных растворов до нагревания (серия 1, опыт 2, вариант 2)

использованы для получения данных градуировочного графика.

Полученные градуировочные растворы в серии 1, опыте 2 варианта 2 до нагревания были прозрачными и имели интенсивный синий цвет (рис. 4), отличающийся от цвета градуировочного раствора, приготовленного по стандартной методике (см. рис. 1).

После нагревания содержимое пробирок 1 и 2 имело тёмно-оранжевый цвет (рис. 5), что свидетельствует о высоком содержании редуцирующих веществ и недостатке щелочного реактива. Содержимое пробирок 3 и 4 имело тёмно-коричневый цвет с грязно-зелёным оттенком, а содержимое пробирок 5 и 6 – тёмно-синий цвет с серо-зелёным оттенком, что предполагает возможность наличия редуцирующих веществ. Однако интенсивный цвет растворов после нагревания не позволил выделить на своём фоне при добавлении индикатора образовавшийся растворимый комплекс зелёно-коричневого цвета, а в точке эквивалентности – сине-фиолетовую окраску свободного индикатора.

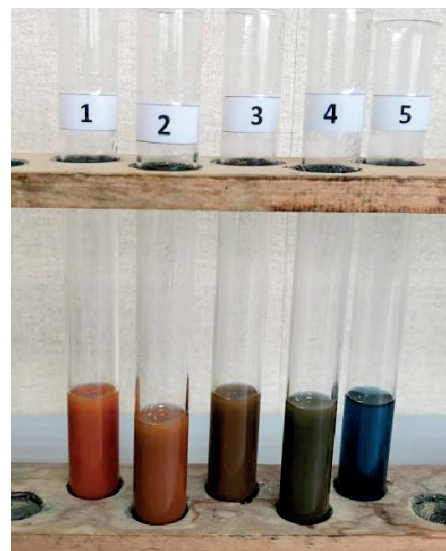


Рис. 5. Цвет градуировочных растворов после нагревания (серия 1, опыт 2, вариант 2)

Таким образом, в данной методике концентрация медного реактива ограничена возможностью фиксации перехода окраски в точке эквивалентности и не может быть увеличена по отношению к зафиксированной.

Результаты манипуляций при построении градуировочного графика в серии 2, опыте 1 варианта 2 показали, что содержимое всех пробирок после добавления реактива Найта и Аллена и нагревания имело жёлто-зелёную окраску, т. е. соответствовало норме. Следовательно, предпочтительными следует считать градуировочные растворы с уменьшенной в 10 раз концентрацией по отношению к зафиксированной в методике.

На рис. 6 представлены градуировочные графики: график 1 – построенный по полученным результатам в серии 2, опыте 1 варианта 2; график 2 – по табличным данным методики ICUMSA GS2/3/9-5.

Как видно, градуировочный график 2 охватывает диапазон содержания инвертного сахара в растворах от 0 до 0,05 %, градуировочный график 1 – от 0 до 0,005 %.

Полученные нами данные не совпадают с табличными, указанными в методике ICUMSA GS2/3/9-5, график располагается выше и имеет зону невозможности определения из-за изменения цвета системы в пробирках, что означает избыток редуцирующих веществ; градуировочные графики для трёх повторностей показывают свою нестабильность, что является существенным недостатком данной методики.

Для проверки полученных результатов провели испытания с пятью образцами белого сахара: три – категории «Экстра», два – ТС1, в которых определяли содержание редуцирующих веществ следующим образом: определение 1 – по градуировочному графику 1 с применением реактива Найта и Аллена; определение 2 – по градуировочному графику 2 с применением реактива Найта и Аллена; определение 3 – с применением реактива Мюллера. Данные опыта приведены в табл. 3, где в третьем столбце дополнительно указан расход титранта в определении 2. Как видно, расход титранта был выше, чем предусмотрено ме-

Таблица 3. Результаты определения содержания редуцирующих веществ с применением реактивов Найта и Аллена; Мюллера, %

Категория белого сахара	Определение 1	Определение 2		Определение 3
		Расход титранта, см ³	Результат	
«Экстра»	Менее 0,001	21,2	Определение невозможно	0,002
«Экстра»	Менее 0,001	21,1	– „ –	0,002
«Экстра»	0,001	20,9	– „ –	0,003
ТС1	0,003	20,1	– „ –	0,004
ТС1	0,004	19,9	– „ –	0,006

тодикой GS2/3/9-5 (максимально 19,1 см³), поэтому определить содержание редуцирующих веществ по калибровочному графику 2 было невозможно. Сходимость полученных результатов определения 1 и определения 3 невысокая.

Проверка показала, что по совокупности результатов инструментальной обработки использование методики с применением реактива Найта и Аллена для определения содержания редуцирующих веществ в сахаре нецелесообразно.

Выводы

Методики определения содержания редуцирующих веществ Найта и Аллена, изложенные в ГОСТ 12575 и методике ICUMSA

GS2/3/9-5, отличаются по ряду позиций. Выполненные исследования подтвердили, что в данной методике концентрация медного реактива ограничена возможностью фиксации перехода окраски в точке эквивалентности и не может быть увеличена по отношению к зафиксированной. При определении редуцирующих веществ в белом сахаре затрачиваемый объём титранта превышает предусмотренный методикой и приведённый в таблице, что ставит под сомнение достоверность результатов. Градуировочный график в пределах, обозначенных в методике ICUMSA GS2/3/9-5, построить невозможно из-за изменения цвета в системе, означающей избыток редуцирующих веществ. Возможность построения градуировочного графика имеется в пределах концентрации редуцирующих веществ 0–0,005 %, однако он отличается нестабильностью. Поэтому не рекомендуется использовать методику с применением реактива Найта и Аллена для определения содержания редуцирующих веществ в сахаре.

Список литературы

- Егорова, М.И. Сахар: эволюция требований потребителей / М.И. Егорова // Сахар. – 2014. – № 7. – С. 16–17.
- Михалёва, И.С. Обзор технических требований к сахару и методов их определения в странах Евразийского экономического со-

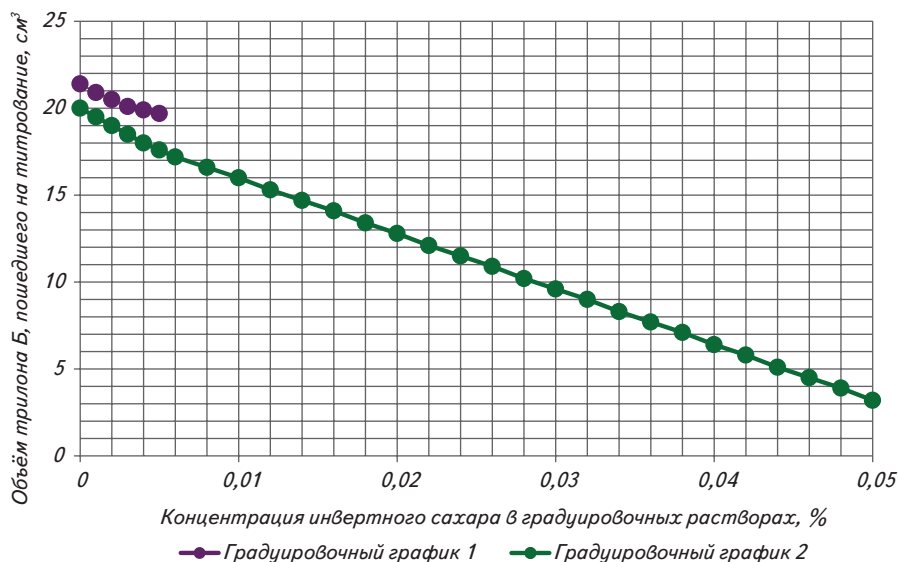


Рис. 6. Градуировочные графики для определения содержания редуцирующих веществ по методу Найта и Аллена



ГДЕ МАРЖА®

9-10 февраля
2023 года

14-я международная КОНФЕРЕНЦИЯ
сельскохозяйственных производителей
и поставщиков средств производства
и услуг для аграрного сектора

Москва
Рэдиссон Славянская

Телефон: (495) 232-90-07
Сайт: ikar.ru/gdemarzha



юза / И.С. Михалёва // Аграрная наука — сельскохозяйственному производству Сибири, Монголии, Казахстана, Беларуси и Болгарии : сб. докл. XXIII Междунар. науч. конф. Минск, 1 октября 2020 г. — Минск : Беларуская навука, 2020. — С. 405–409.

3. Тарасова, Е.А. Развитие национальной инфраструктуры качества в области сахарной промышленности / Е.А. Тарасова, К.Б. Гурьева, А.А. Славянский [и др.] // Сахар. — 2021. — № 5. — С. 20–23.

4. Добжицкий, Я. Химический анализ в сахарном производстве. — М. : Агропромиздат, 1985. — 352 с.

5. Чернявская, Л.И. Сахар. Методы определения показателей качества / Л.И. Чернявская, В.П. Адамович, Ю.А. Зотова. — Киев : Фитосоцицентр, 2007. — 268 с.

6. Инструкция по химико-техническому контролю и учёту сахарного производства. — Киев : ВНИИСП, 1983. — 476 с.

7. Чернявская, Л.И. Методики определения основных мелассообразующих элементов в свёкле и продуктах её переработки /

Л.И. Чернявская // Сахар. — 2006. — № 7. — С. 39–40.

8. ICUMSA Method GS2/3/9-5 (2011). The Determination of Reducing Sugars in Purified Sugars by the Knight and Allen EDTA Method. — ICUMSA Methods Book, 2011.

Аннотация. Показаны изложенные в текстах ГОСТ 12575 и ICUMSA GS2/3/9-5 отличия методики определения редуцирующих веществ Найта и Аллена. Продемонстрированы результаты экспериментальной отработки элементов данной методики. Установлено несоответствие практических результатов с приведёнными в документах. Применение данной методики в системе контроля производства сахара нецелесообразно.

Ключевые слова: белый сахар, редуцирующие вещества, метод Найта и Аллена, градуировочный график, расход титранта, точка эквивалентности.

Summary. Differences between Knight and Allen's method for determining reducing substances, as described in GOST 12575, and ICUMSA GS2/3/9-5, are shown. The results of experimental testing of the elements of this method are presented. A discrepancy between the practical results and those set out in the documents was established. The use of this method in the control system of sugar production is impractical.

Keywords: white sugar, reducing substances, Knight and Allen method, calibration curve, titrant consumption, equivalence point.