

# Методы оценки технологических качеств сахарной свёклы с использованием показателей содержания калия, натрия и $\alpha$ -аминного азота, определённых в свёкле и продуктах её переработки

**В.Н. КУХАР, А.П. ЧЕРНЯВСКИЙ**

ООО «ФИРМА «ТМА»

**Л.И. ЧЕРНЯВСКАЯ** (li\_ch@ukr.net), **Ю.А. МОКАНЮК**

Институт продовольственных ресурсов НААН Украины

## Введение

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

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

Качество сахарной свёклы определяют систематически: на пробных участках в период вегетации, во время хранения в кагатах, при приёмке на завод, при поступлении на переработку, в случае изменения качества сырья, получения свёклы от других поставщиков, а также при проведении специальных исследований по изучению влияния различных факторов на формирование и изменение качества корнеплодов. Для этого необходимо располагать соответствующей лабораторной базой, применять наиболее рациональные методы исследований. Чем совершеннее будет техническая база, тем точнее будут методы оценки, быстрее – получение результатов и тем больше анализов свёклы можно будет производить, что облегчит решение задач по улучшению качества сырья и эффективного его использования в производстве [12].

При проведении исследований качества свёклы большое значение имеет правильный отбор проб, в противном случае самый точный анализ будет совершенно бесполезен. Правильно взятая проба долж-

на отражать средний состав, количество корнеплодов различной категории должно быть в том же соотношении, как и во всей массе свёклы, из которой отбирают пробы.

В зависимости от конкретных задач выбирают схему и методы исследования. Схема может включать в себя 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 упрощённый метод, предусматривающий получение свекловичного сока, его очистку и анализы очищенного сока, а также экспресс-методы, основанные на определении ряда важнейших компонентов химического состава свёклы и расчётами 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 свёклы оснащены в настоящее время лишь некоторые лаборатории. Для широкого внедрения углублённых исследований качества корнеплодов необходимо интенсифицировать и автоматизировать процессы анализов и обеспечить серийный выпуск линий, установок и приборов.

На сахарных заводах для отбора проб и определения качества свёклы применяют механизированные и автоматизированные линии для определения загрязнённости и сахаристости. И далеко не все перерабатывающие предприятия имеют автоматические аналитические комплексы для определения содер-

жания главных мелассообразовательных элементов — 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 свёклы (выхода сахара, содержания сахара в мелассе и др.), которые основаны на данных лабораторных исследований свёклы, нормального и очищенного сока, диффузионного сока, сиропа и мелассы, предложенные отечественными и зарубежными учёными, а также методики определения основных мелассообразователей, разработанные ВНИИСП и УкрНИИСП 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.

### МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА САХАРНОЙ СВЁКЛЫ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ САХАРА

#### Методы, основанные на лабораторной переработке свёклы

Метод П.М. Силина [8]

Классическим методом оценки качества свёклы является метод П.М. Силина. В его основу [1] положено определение сахаристости свёклы и получение очищенного свекловичного сока, в котором определяют калийно-натриевую или щелочную золу, по содержанию последней вычисляют мелассотворный коэффициент, а затем содержание сахарозы в мелассе и ожидаемый выход сахара из этой свёклы.

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

$$a = \frac{(K_2CO_3 + N_2CO_3)}{N_{сх}} \times 100 \% \quad (1)$$

По величине  $a$ , используя номограмму Силина, определяют мелассотворный коэффициент  $m$  (рис. 1). Методами математической статистики мы обработали данные учёного и получили уравнение регрессии

$$U = 0,0365X + 0,5361,$$

где  $U$  — 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 расчёта мелассообразующего коэффициента  $m$  по

данным содержания щелочной золы  $a$  без использования номограммы.

Ожидаемый выход сахарозы, % к массе свёклы, вычисляют по формуле

$$B = (C_x - 0,9) \times \left( 1 - \frac{100 - Ч}{Ч} \times m \right), \quad (2)$$

где  $B$  — выход сахарозы, %;  $C_x$  — содержание сахарозы в свёкле, %;  $0,9$  — потери сахарозы до мелассы, % к массе свёклы;  $Ч$  — чистота очищенного сока, %;  $m$  — мелассотворный коэффициент.

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

Охлаждённый 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 её 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 нём содержание сухих веществ, сахарозы, чистоту, содержание калия и натрия.

Приведём примеры расчёта содержания сахара в мелассе и выхода сахара по методу Силина исходя из анализа свёклы, очищенного в лабораторных условиях свекловичного сока и сиропа (примеры 1 и 2).

**Пример 1.** Расчёт основных технологических показателей свёклы по методу П.М. Силина (по очищенному соку)

Сахаристость свёклы	16,5 % к массе свёклы
Анализ очищенного сока:	
содержание сухих веществ (СВ)	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 СВ очищенного сока:

$$K = \frac{K' \times 100}{14,5} = \frac{0,108}{14,5} \times 100 = 0,745,$$

$$Na = \frac{Na' \times 100}{14,5} = \frac{0,030}{14,5} \times 100 = 0,207.$$

Определяют массу углекислой калиево-натриевой золы:

$$A = 0,745 \times 1,769 + 0,207 \times 2,304 = 1,8 \%$$

и её долю в общем несахаре очищенного сока:

$$a = \frac{1,8}{9,7} \times 100 = 18,6 \%$$

Исходя из величины  $a$  по номограмме П.М. Силина (см. рис. 1) находят величину мелассообразующего коэффициента  $m = 1,25$ .

Выход сахара рассчитывают по формуле

$$V_c = (Cx_o - 0,9) \times \left( 1 - \frac{100 - \text{Ч}_c}{\text{Ч}_c} \times m \right) =$$

$$= (16,5 - 0,9) \times \left( 1 - \frac{100 - 90,3}{90,3} \times 1,25 \right) = 13,50 \%$$
 к м. св.

Содержание сахарозы в мелассе определяют по формуле

$$Cx_m = (Cx_o - 0,9) \left( \frac{100 - \text{Ч}_c}{\text{Ч}_c} \times m \right) =$$

$$= (16,5 - 0,9) \times \left( \frac{100 - 90,3}{90,3} \times 1,25 \right) = 2,09 \%$$
 к м. св.

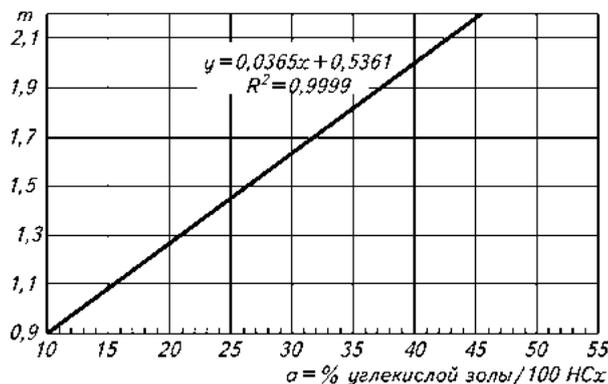


Рис. 1. Номограмма П.М. Силина зависимости мелассообразующего коэффициента  $m$  от содержания карбонатной калиево-натриевой золы  $a$  в общих несахарах

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

Сахаристость свёклы	16,55 % к массе свёклы
Анализ сиропа:	
содержание СВ	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 пересчёт 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:

$$\frac{1,951}{9,1} \times 100 = 21,4 \%$$

С помощью номограммы по содержанию калиево-натриевых солей в общем количестве несахаров определяют мелассообразовательный коэффициент  $m$ . Для 21,4 % он будет 1,31 %.

С учётом полученных данных рассчитаем:

– содержание сахарозы в мелассе по формуле

$$Cx_m = (Cx_o - 0,9) \times \left( \frac{100 - \text{Ч}_{\text{сир.}}}{\text{Ч}_{\text{сир.}}} \times m \right) =$$

$$= (16,55 - 0,9) \times \left( \frac{100 - 90,9}{90,9} \times 1,31 \right) = 2,05 \%$$
 к м. св. ;

– выход сахара

$$V_c = (Cx_o - 0,9) \times \left( 1 - \frac{100 - \text{Ч}_{\text{сир.}}}{\text{Ч}_{\text{сир.}}} \times m \right) =$$

$$= (16,55 - 0,9) \times \left( 1 - \frac{100 - 90,9}{90,9} \times 1,31 \right) = 13,60 \%$$
 к м. св

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

На основании исследований технологических качеств свёклы 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 свёклы. Поэтому при проведении исследований целесообразно уточнять эту зависимость для каждой группы заводов и расчёт содержания сахарозы в мелассе производить по зональным номограммам.

В практике исследовательских лабораторий НИИ широко используют метод расчёта содержания сахарозы в мелассе, разработанный Н.П. Силиной и И.П. Славгородской для условий Украины, России, а также Казахстана [2], являющийся усовершенствованным методом П.М. Силина. Особенность его

в том, что в расчётные формулы, кроме калия и натрия, входит и количество неудаляемых несахаров сиропа, отнесённое к несахарам свёклы:

$C_{X_m} = 0,6300 + 0,8060 \times Hc + 0,8645 (K + Na)$  — для Украины и чернозёмных районов России;

$C_{X_v} = 0,3067 + 1,0472 \times Hc + 0,8645 (K + Na)$  — для Казахстана и нечернозёмных районов России.

Ниже представлены примеры расчётов сахара в мелассе и выхода сахара по данным очищенного свекловичного сока и сиропа (примеры 3 и 4).

**Пример 3. Расчёт основных технологических показателей свёклы по методу Н.П. Силиной и И.П. Славгородской (по очищенному соку)**

Сахаристость свёклы	16,5 % к массе свёклы
Соковый коэффициент	91 %
Анализ очищенного в лабораторных условиях сока:	
содержание СВ	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 % к массе свёклы:

$$Hc = \frac{Hc' \times 100}{C_k} = \frac{1,41 \times 100}{91} = 1,55\%$$

$$K = \frac{K' \times 100}{C_k} = \frac{0,178 \times 100}{91} = 0,196;$$

$$Na = \frac{Na' \times 100}{C_k} = \frac{0,054 \times 100}{91} = 0,059\%.$$

Рассчитывают содержание сахарозы в мелассе:

$$C_{X_m} = 0,6300 + 0,8060 Hc + 0,8645 (K + Na) = 0,6300 + 0,8060 \times 1,55 + 0,8645 \times (0,196 + 0,059) = 2,1 \%$$
 к массе свёклы

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

Сахаристость свёклы	17,6 % к массе свёклы
Анализ сиропа:	
содержание СВ	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 % к массе свёклы:

$$V_{сир.} = \frac{65 \times 28}{C_{B_{сир.}}} = \frac{65 \times 28}{63,6} = 28,6\%.$$

Определяют содержание несахаров сиропа в % к массе свёклы:

$$Hc_{сир.}^{св.} = \frac{Hc_{сир.}^{сир.} \times V_{сир.}}{100} = \frac{5,3 \times 28,6}{100} = 1,52.$$

Рассчитывают содержания калия и натрия в % к массе свёклы:

$$K^{св.} = \frac{K^{сир.} \times V_{сир.}}{100} = \frac{0,350 \times 28,6}{100} = 0,100\%,$$

$$Na^{св.} = \frac{Na^{сир.} \times V_{сир.}}{100} = \frac{0,058 \times 28,6}{100} = 0,0166.$$

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

Рассчитывают:

– содержание сахарозы в мелассе:

$$C_{X_m} = 0,6300 + 0,8060 Hc_{сир.}^{св.} + 0,8645 (K + Na) = 0,6300 + 0,8060 \times 1,52 + 0,8645 \times 0,1166 = 1,95 \%$$
 к массе свёклы;

– выход сахарозы:

$$V_{сах.} = C_{X_0} - 0,9 - C_{X_m} = 17,6 - 0,9 - 1,956 = 14,74 \%$$
 к массе свёклы.

**Метод МТИПП [10]**

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

$$C_{X_m} = C_{X_0} \times \frac{(1 - \Phi_0) \times K_m}{K_{д.с.}} \quad (3)$$

где  $C_{X_m}$  — содержание сахарозы в мелассе, % к массе свёклы;  $C_{X_0}$  — содержание сахарозы в стружке, %;  $\Phi_0$  — эффект очистки диффузионного сока на дефеко saturации, рассчитанный по чистоте диффузионного и очищенного сока (сиропа) в долях единицы;  $K_{д.с.}$  — мелассообразующий коэффициент диффузионного сока, который определяется из соотношения

$$K = \frac{C_{X_{д.с.}}}{Hc_{X_{д.с.}}}$$

по данным диффузионного сока или по формуле

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

где  $C_{X_{д.с.}}$ ,  $Hc_{X_{д.с.}}$  — соответственно содержание сахарозы, несахаров в диффузионном соке;  $Ч_{д.с.}$  — чистота диффузионного сока;  $K_m$  — мелассообразующий коэффициент мелассы, который определяется по чистоте заводской мелассы.

Авторы рекомендуют принимать средний эффект очистки диффузионного сока на дефекосатурации 35 %, т. е.  $\Delta\Phi_0 = 0,35$ .

**Пример 5. Расчёт прогнозируемых результатов переработки свёклы с использованием формулы МТИПП**

Исходные данные:

сахаристость стружки 16,34 % к массе свёклы  
 потери сахарозы в производстве 0,9 % к массе свёклы  
 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 %.

Рассчитываем содержание сахарозы в мелассе:

$$СХ_{м.} = 16,34 \times \frac{(1 - 0,378) \times 1,4752}{7,0645} = 2,12 \text{ \% к массе свёклы.}$$

Выход сахарозы составит

$$16,34 - 0,9 - 2,12 = 13,32 \text{ \% к массе свёклы.}$$

**Метод УкрНИИСП [12]**

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), преобразовав её следующим образом:

$$СХ_{м.} = СХ_0 \times \frac{(1 - \Delta\Phi_0) \times K_{м.}}{K_{с.с.}}, \quad (4)$$

где  $\Delta\Phi_0$  — 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, определяемый по формуле

$$K = \frac{СХ_{д.с.}}{НСХ_{д.с.}}$$

или по табл. 29 Инструкции по химико-технологическому контролю и учёту сахарного производства (Киев, 1983 г.);  $СХ_0$  — сахаристость свекловичной стружки, %.

При расчётах используют данные, полученные в заводской или сырьевой лабораториях и результаты анализов заводской мелассы, выкачиваемой в мелассный резервуар.

**Пример 6. Прогнозирование результатов переработки свёклы с использованием показателя чистоты свекловичного сока по методу УкрНИИСП**

Исходные данные:

сахаристость свёклы 17,34 % к массе свёклы  
 чистота свекловичного сока 87,9 %  
 чистота заводской мелассы 60,2 %  
 потери сахара в производстве 0,9 % к массе свёклы  
 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:

$$K_{м.} = \frac{60,2}{100 - 60,2} = 1,5125.$$

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

$$СХ_{м.} = \frac{17,34 \times (1 - 0,42) \times 1,5125}{7,2644} = 2,09 \text{ \% к массе свёклы;}$$

$$ВСХ = 17,34 - 0,9 - 2,09 = 14,35 \text{ \% к массе свёклы.}$$

**По сиропу [12]**

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

$$СХ_{м.} = \frac{1,07 \times (СХ_0 - П) \times K_{м.}}{K_{с.}}, \quad (5)$$

где  $СХ_0$  — сахаристость свекловичной стружки, % к массе свёклы;  $K_{м.}$  — мелассообразующий коэффициент мелассы, определяют по формуле

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

или по табл. 29 вышеуказанной инструкции с учётом чистоты мелассы,

$P$  – общие потери сахарозы при переработке свёклы, % к её массе;  $K_c$  – мелассообразующий коэффициент сиропа, определяют по формуле

$$K_c = \frac{Ч_{\text{сир.}}}{100 - Ч_{\text{сир.}}};$$

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 свёклы,
чистота сиропа	91,6 %
чистота мелассы	57,6 %
потери сахарозы в производстве	0,9 % к массе свёклы.

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 учётом исходных данных и результатов расчётов определяем прогнозируемое содержание сахарозы в мелассе и выход сахара:

$$C_{X_m} = \frac{1,07 \times (16,9 - 0,9) \times 1,358}{10,90} = 2,13 \text{ \% к массе свёклы,}$$

$$V_{C_X} = 16,9 - 0,9 - 2,13 = 13,87 \text{ \% к массе свёклы.}$$

По диффузионному соку [12]

По диффузионному соку с учётом эффектов очистки на дефекосатурации и эффектов кристаллизации в продуктовом отделении содержание  $C_{X_m}$  определяют по следующей формуле:

$$C_{X_m} = (C_{X_0} - P) \times \left[ 1 - \frac{100 \times E_k \times K_2}{Ч_{\text{д.с.}} \times \left( 100 + E_k - \frac{Ч_{\text{д.с.}}}{K_2} \right)} \right], \quad (6)$$

где  $K_2 = 1,384 - 0,0001 \times Ч_{\text{д.с.}} \times (123,4 - 0,85 Ч_{\text{д.с.}})$ ;

$E_k$  – эффект кристаллизации в продуктовом отделении, %;  $C_{X_0}$  – содержание сахарозы в свекловичной стружке, % к массе переработанной свёклы;  $P$  – общие потери сахарозы при переработке свёклы, % к массе;  $Ч_{\text{д.с.}}$  – чистота диффузионного сока, %.

В целях упрощения расчётов по формуле (6) составлена таблица, где для различных эффектов кристал-

лизации  $E_k$  и чистоты диффузионного сока  $Ч_{\text{д.с.}}$  приведены значения части формулы, находящейся в квадратных скобках (В). Тогда уравнение (6) примет вид

$$C_{X_m} = (C_{X_0} - P) \times В. \quad (6')$$

*Экспресс-методы оценки свёклы для промышленной переработки и алгоритмы расчёта её основных технологических показателей [11, 12]*

Анализ корреляционных зависимостей между несахарами свёклы и продуктами её переработки показал, что наиболее тесная связь наблюдается между технологическими показателями, зольными и азотистыми веществами. На снижение выхода сахарозы в основном влияют зольность свёклы и в несколько меньшей степени – содержание растворимых азотистых веществ. Поэтому в основу экспресс-методов определения содержания сахарозы в мелассе положено содержание в свёкле щелочных элементов и азотистых веществ.

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

Для свежесобранной, здоровой, достигшей спелости свёклы, которая представляет собой сформировавшийся биологический объект с определёнными 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 свёклы, т. е. ведущим показателям химического состава. К таким методам относятся определение технологических показателей по сахаристости, содержанию калия, натрия и альфа-аминного азота в свёкле.

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



личина потерь сахарозы при хранении, транспортировке и переработке;

б) при оценке свёклы, сдаваемой в переработку после краткосрочного хранения:

$$V_1 = Cx_1 - 1,45 - Cx_{m1}, \quad (8)$$

где  $V_1$  – расчётный выход сахарозы, % к массе свёклы, сдаваемой в переработку;  $Cx_1$  – сахаристость свёклы при сдаче в переработку, %;  $Cx_{m1}$  – содержание сахарозы в мелассе, рассчитанное по компонентам несхаристого комплекса, определённым при сдаче свёклы в переработку, % к массе свёклы; 1,45 – потери сахарозы при внутризаводской транспортировке и переработке свёклы;

в) при оценке свёклы, поступающей в переработку:

$$V_2 = Cx_2 - 1,1 - Cx_{m2}, \quad (9)$$

где  $V_2$  – расчётный выход сахара, % к массе переработанной свёклы;  $Cx_2$  – сахаристость стружки, %;  $Cx_{m2}$  – содержание сахарозы в мелассе, рассчитанное по компонентам несхаристого комплекса, которые определены в свёкле, поступающей в переработку, % к массе переработанной свёклы; 1,1 – потери сахарозы при переработке.

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

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

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

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

**Пример 8.** Расчёт прогнозируемых основных технологических показателей свёклы экспресс-методами

### I. АНАЛИЗ СВЁКЛЫ ПРИ ПРИЁМКЕ

Исходные данные:

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

Схема расчёта

Определяют содержание сахара в мелассе по формулам (8), (9) или (10). В данном случае воспользуемся формулой (8):

$$Cx_m = 0,1541 \times (K + Na) + 0,2159 \times \alpha-N + 0,9989 \times I + 0,1967 = 0,1541 \times 6,99 + 0,2159 \times 3,05 + 0,9989 \times 0,080 + 0,1967 = 2,01 \%$$

Определяют расчётный выход сахара по формуле (5):

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

Определяют коэффициент производства по формуле (11):

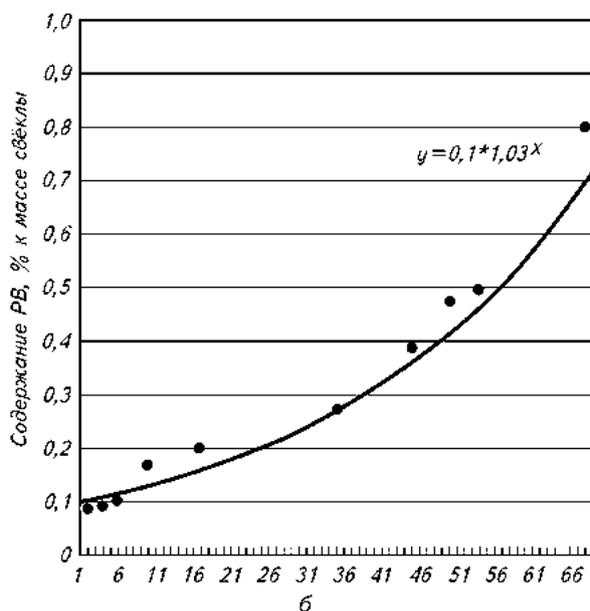
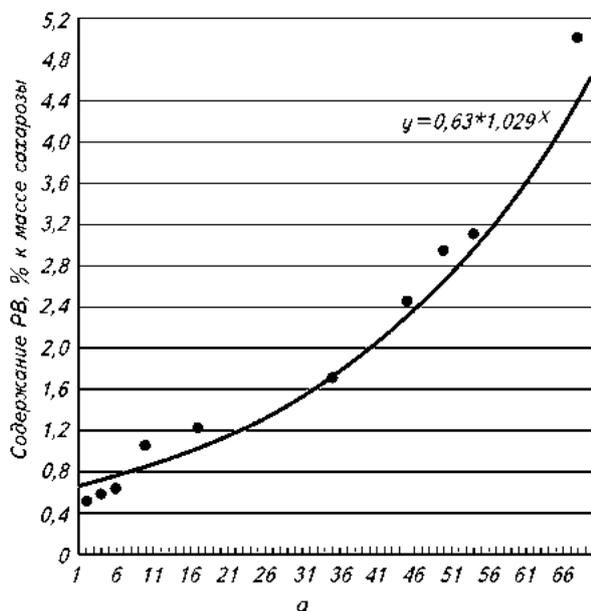


Рис.2. Зависимость содержания редуцирующих веществ в свёкле от длительности хранения, суток: а) в % к массе сахарозы свёклы; б) в % к массе свёклы

$$\frac{12,56 \times 100}{16,67} = 75,34 \%$$

Определяют чистоту свежловичного (нормального) сока по формуле (15) [12]:

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

Выразим несахара в ммоль на 100 г сахара свёклы:

$$\text{калий: } \frac{5,03}{16,67} \times 100 = 30,17;$$

$$\alpha-N: \frac{3,05}{16,67} \times 100 = 18,30;$$

$$\text{натрий: } \frac{1,96}{16,67} \times 100 = 11,76.$$

Редуцирующие вещества:  $\frac{0,080}{16,67} \times 100 = 0,480 \%$  к массе сахара свёклы.

$$\begin{aligned} Дб_{с.с.} &= 91,93 - 0,1308 \times K - 0,0699 \times Na - \\ &- 0,1114 \times \alpha-N = 91,93 - 0,1308 \times 30,17 - \\ &- 0,0699 \times 11,76 - 0,1114 \times 18,30 = 85,12 \%. \end{aligned}$$

Определяют чистоту сиропа по формуле

$$\begin{aligned} Дб_{сир.} &= 98,45 - 0,0676 \times (K + Na) - 0,1697 \times \alpha-N - \\ &- 1,1546 \times I = 98,45 - 0,0676 \times (30,17 + 11,76) - \\ &- 0,1697 \times 18,30 - 1,1546 \times 0,480 = 91,96 \%. \end{aligned}$$

*Определение чистоты нормальной мелассы.*

**И способ**

Определяют количество несахаров сиропа, % к массе сиропа:

$$100 - Дб_{сир.} = 100 - 91,96 = 8,04.$$

Определяют количество несахаров сиропа, % к массе сахара сиропа:

$$\frac{100 - Дб_{сир.}}{Дб_{сир.}} \times 100 = \frac{8,04}{91,96} \times 100 = 8,74.$$

Определяют количество несахаров сиропа, % к массе свёклы

$$\frac{100 - Дб_{сир.}}{Дб_{сир.}} \times 100 \times \frac{C_x}{100} = \frac{8,74 \times 16,67}{100} = 1,46.$$

Чистота нормальной мелассы, %:

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

Чистота прогнозируемой заводской мелассы, %:

$$57,92 + 1,1 = 59,02.$$

**II способ**

Определяют количество несахаров очищенного сока, % к массе свёклы:

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

Чистота нормальной мелассы, %:

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

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 СВЁКЛЫ ПРИ СДАЧЕ В ПЕРЕРАБОТКУ

Исходные данные:

сахаристость по приёмке, % к массе свёклы	16,92
сахаристость при сдаче в переработку, % к массе свёклы	16,64
K, ммоль на 100 г свёклы	4,87
Na, ммоль на 100 г свёклы	1,92
$\alpha-N$ , ммоль на 100 г свёклы	3,11
редуцирующие вещества, % к массе свёклы	0,28

Схема расчёта

1. Определяют содержание сахара в мелассе по формулам (10), (11). Так как эта свёкла хранившаяся, целесообразно использовать формулу (10):

$$\begin{aligned} C_{X_M} &= 0,1541 \times (K + Na) + 0,2159 \times \alpha-N + \\ &+ 0,9989 \times I + 0,1967 = 0,1541 \times (4,87 + 1,92) + \\ &+ 0,2159 \times 3,11 + 0,9989 \times 0,28 + 0,1967 = 2,19 \%. \end{aligned}$$

2. Определяют расчётный выход сахара по формуле (8):

$$V_1 = C_{X_1} - 1,45 - C_{X_{M1}} = 16,64 - 1,45 - 2,19 = 13 \%$$

Определяют расчётный выход сахара к массе заготовленного сахара (коэффициент производства) по формуле

$$\frac{13,00 \times 100}{16,92} = 76,82 \%$$

Для расчёта доброкачественности продуктов несахара необходимо выразить в ммоль на 100 г сахара свёклы:

$$\text{калий: } \frac{4,87}{16,64} \times 100 = 29,27;$$

$$\alpha-N: \frac{3,11}{16,64} \times 100 = 18,99;$$

$$\text{натрий: } \frac{1,92}{16,64} \times 100 = 11,54.$$

Редуцирующие вещества:  $\frac{0,280}{16,64} \times 100 = 1,68 \%$  к массе сахара свёклы.

Определяют чистоту свекловичного (нормального) сока по формуле:

$$\begin{aligned} \text{Дб}_{\text{с.с.}} &= 91,93 - 0,1308 \times K - 0,0699 \times \text{Na} - \\ &- 0,1114 \times \alpha - N = 91,93 - 0,1308 \times 29,27 - \\ &- 0,0699 \times 11,54 - 0,1114 \times 18,99 = 85,17 \%. \end{aligned}$$

Определяют чистоту сиропа по формуле (17) [12] (с учётом содержания редуцирующих веществ):

$$\begin{aligned} \text{Дб}_{\text{сир.}} &= 98,45 - 0,0676 \times (K + \text{Na}) - 0,1697 \times \alpha - N - \\ &- 1,1546 \times I = 98,45 - 0,0676 \times (29,27 + 11,54) - \\ &- 0,1697 \times 18,99 - 1,1546 \times 1,68 = 90,53 \%. \end{aligned}$$

Чистоту нормальной мелассы определяют следующим образом.

#### I способ

Определяют количество несахаров сиропа в % к массе СВ сиропа:

$$100 - \text{Дб}_{\text{сир.}} = 100 - 90,53 = 9,47,$$

а затем выражают в % к массе сахара сиропа по формуле

$$\frac{100 - \text{Дб}_{\text{сир.}}}{\text{Дб}_{\text{сир.}}} \times 100 = \frac{9,47}{90,53} \times 100 = 10,46 \% \text{ к массе сахара}$$

сиропа.

Определяют количество несахаров сиропа в % к массе свёклы:

$$\frac{100 - \text{Дб}_{\text{сир.}}}{\text{Дб}_{\text{сир.}}} \times 100 \times \frac{C_x}{100} = \frac{10,46 \times 16,64}{100} = 1,74 \%,$$

где  $C_x$  – сахаристость свёклы при сдаче в переработку, %.

С учётом разложения сахарозы в продуктовом отделении суммарное количество несахаров будет

$$1,74 \times 1,07 = 1,86 \% \text{ к массе свёклы.}$$

Чистота нормальной мелассы составит

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

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

#### II способ

Определяют количество несахаров сиропа в % к массе свёклы:

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

С учётом разложения сахарозы в продуктовом отделении суммарное количество несахаров будет

$$1,74 \times 1,07 = 1,86 \% \text{ к массе свёклы.}$$

Чистота нормальной мелассы будет

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

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

### III. АНАЛИЗ СВЁКЛЫ ПРИ ПОСТУПЛЕНИИ ЕЁ НА ПЕРЕРАБОТКУ В ЗАВОД

Исходные данные:

сахаристость по приемке, % к массе свёклы	16,92
сахаристость при сдаче в переработку, % к массе свёклы	16,64
сахаристость при переработке (по прямой поляризации), % к массе свёклы	15,95
K, ммоль на 100 г свёклы	4,72
Na, ммоль на 100 г свёклы	1,87
$\alpha$ -N, ммоль на 100 г свёклы	3,15
редуцирующие вещества, % к массе свёклы	0,31

#### Схема расчёта

1. Определяют содержание сахара в мелассе по формулам (10), (11). Для свёклы средних и длительных сроков хранения предпочтительнее формула (10), включающая и редуцирующие вещества:

$$\begin{aligned} C_{x_m} &= 0,1541 \times (K + \text{Na}) + 0,2159 \times \alpha - N + \\ &+ 0,9989 \times I + 0,1967 = 0,1541 \times (4,72 + 1,87) + \\ &+ 0,2159 \times 3,15 + 0,9989 \times 0,31 + 0,1967 = 2,21 \%. \end{aligned}$$

2. Определяют расчётный выход сахара, % к массе свёклы, по формуле

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

Определяют расчётный выход сахара в % к массе заготовленного сахара (коэффициент производства) следующим образом:

$$\frac{12,64 \times 100}{16,92} = 74,70 \%.$$

Расчётный выход сахара в % к массе введённого в завод сахара (коэффициент завода) определяют следующим образом:

$$\frac{12,64 \times 100}{15,95} = 79,24 \%.$$

Для расчёта доброкачественности продуктов несахара необходимо отнести к массе сахара свёклы:

$$\text{калий: } \frac{4,72}{15,95} \times 100 = 29,59 \text{ ммоль на 100 г сахара свёклы:}$$

$$\alpha\text{-N: } \frac{3,15}{15,95} \times 100 = 19,75 \text{ ммоль на 100 г сахара свёклы:}$$

$$\text{натрий: } \frac{1,87}{15,95} \times 100 = 11,72 \text{ ммоль на 100 г сахара свёклы:}$$

редуцирующие вещества:  $\frac{0,31}{15,95} \times 100 = 1,94 \% \text{ к массе сахара свёклы.}$

Определяют чистоту свекловичного (нормального) сока по формуле:

$$\begin{aligned} \text{Дб}_{\text{с.с.}} &= 91,93 - 0,1308 \times \text{K} - 0,0699 \times \text{Na} - \\ &- 0,1114 \times \alpha\text{-N} = 91,93 - 0,1308 \times 29,59 - \\ &- 0,0699 \times 11,72 - 0,1114 \times 19,75 = 85,04 \%. \end{aligned}$$

Чистоту сиропа определяют по формуле [17] с учётом содержания редуцирующих веществ:

$$\begin{aligned} \text{Дб}_{\text{сир.}} &= 98,45 - 0,0676 \times (\text{K} + \text{Na}) - 0,1697 \times \alpha\text{-N} - \\ &- 1,1546 \times I = 98,45 - 0,0676 \times (29,59 + 11,72) - \\ &- 0,1697 \times 19,75 - 1,1546 \times 1,94 = 90,07 \%. \end{aligned}$$

Чистоту нормальной мелассы определяют следующим образом.

#### I способ

Определяют количество несахаров сиропа в % к массе СВ сиропа:

$$100 - \text{Дб}_{\text{сир.}} = 100 - 90,07 = 9,93,$$

а затем выражают в % к массе сахара сиропа по формуле

$$\frac{100 - \text{Дб}_{\text{сир.}}}{\text{Дб}_{\text{сир.}}} \times 100 = \frac{9,93}{90,07} \times 100 = 11,02.$$

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

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

где  $C_x$  — сахаристость свекловичной стружки по прямой поляризации, %.

С учётом разложения сахарозы в продуктивном отделении суммарное количество несахаров мелассы будет

$$1,76 \times 1,07 = 1,88 \% \text{ к массе свёклы.}$$

Чистота нормальной мелассы будет

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

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

#### II способ

Определяют несахара сиропа, % к массе свёклы:

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

С учётом разложения сахарозы в продуктивном отделении суммарное количество несахаров мелассы составит

$$1,76 \times 1,07 = 1,88 \% \text{ к массе свёклы.}$$

Чистота нормальной мелассы будет

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

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

## Методики определения содержания калия, натрия и $\alpha$ -аминного азота в свёкле и продуктах её переработки [12]

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

В лаборатории приёмки и хранения свёклы, учёта и контроля производства ВНИИСП и УкрНИИСП были разработаны и апробированы методы определения содержания калия и натрия в свёкле, соках, сиропе и мелассе с точки зрения оценки технологических качеств корнеплодов. Были выбраны оптимальные навески продуктов и степень их разбавления, а также разработаны алгоритмы расчёта основных технологических показателей — содержания сахара в мелассе, выхода сахара, коэффициента завода и производства, чистоты очищенного сока, получаемой мелассы и проч.

#### Определение содержания калия и натрия

Основным методом определения содержания калия и натрия в свёкле и продуктах её 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 кашки (26 г кашки в 200 см<sup>3</sup> объёма смеси) проводят методом пламенной фотометрии по стандартным растворам хлористого калия и хлористого натрия [8].

*Приготовление стандартных растворов для определения калия.* Для получения исходного (маточного) раствора KCl, который содержит 1000 мг калия в 1 дм<sup>3</sup>, взвешивают 1,9067 г х.ч. калия хлористого (предварительно высушенного до постоянной массы), переводят дистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доводят раствор до метки и старательно перемешивают. Из маточного раствора готовят серию стандартных растворов различной концентрации с помощью откалиброванной мерной колбы вместимостью 500 см<sup>3</sup> с притёртой пробкой. Соответствующие количества маточного раствора KCl, приведённые в табл. 1, переводят в эту колбу, доводят дистиллированной водой ( $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )

до метки. Растворы тщательно перемешивают и переливают в чистые сухие стеклянные или полиэтиленовые ёмкости (бутыли, банки и др.), которые целесообразно предварительно сполоснуть переливаемыми растворами.

*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 см<sup>3</sup>, доводят раствор до метки при 20 °С. От этого раствора путём разбавления получают стандартные рабочие растворы, которые хранят в стеклянных или полиэтиленовых ёмкостях. В табл. 2 указаны количества исходного раствора, которые необходимо взять для разбавления дистиллированной водой в колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup> и получения соответствующих концентраций рабочих растворов.

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

Если для расчёта технологических показателей необходимо получить величины калия и натрия в ммоль на 100 г свёклы, то маточный раствор удобнее готовить следующим образом: 2,907 г KCl и 1,14 г NaCl растворяют в 3 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды. Для приготовления исходного (маточного) раствора химически чистые реактивы KCl и NaCl должны быть высушены до постоянной массы при температуре 100 °С. Концентрации K и Na в 1 дм<sup>3</sup> приготовленного рас-

твора будут составлять соответственно 13 и 6,5 ммоль. При фотометрическом определении K и Na в дигератах свекловичной каши (26 г в 200 см<sup>3</sup> раствора) в расчёте на 100 г свёклы эти концентрации будут соответствовать 10 ммоль калия и 5 ммоль натрия.

Для построения калибровочной кривой готовят путём разбавления маточного (исходного) раствора стандартные рабочие растворы. В табл. 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 ёмкостях.

По калибровочному графику находят содержание калия и натрия, ммоль на 100 г свёклы.

*Методы расчётов содержания K и Na в исследуемых растворах.* Определение концентрации K и Na в исследуемых растворах можно проводить при помощи калибровочных кривых или методом интерполяции.

Для построения калибровочных кривых и нахождения по ним концентраций K и Na в исследуемых растворах фотометрируют всю серию стандартных растворов, затем – 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.

**Таблица 1. Получение стандартных растворов KCl**

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

**Таблица 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 <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	100	200	400	600	800	1000
Концентрация калия: ммоль/100 г свёклы	1	2	4	6	8	10
Концентрация натрия: ммоль/100 г свёклы	0,5	1	2	3	4	5

**Таблица 2. Получение стандартных растворов NaCl**

Номер рабочего раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Количество маточного раствора, см <sup>3</sup> , в колбе вместимостью 500 см <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0

Расчёт концентрации в исследуемом растворе производят по формуле

$$X = C_1 + \frac{(C_2 - C_1) \times (N_x - N_{C1})}{N_{C2} - N_{C1}},$$

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 является метод с использованием ионоселективных электродов. Применение его стало возможным благодаря созданию электродов с высокой избирательной способностью по отношению к отдельным ионам [1–3, 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 расчёте содержания калия и натрия в свёкле с помощью формулы или нахождения количества по таблице.

Лабораторные приборы и оборудование: размельчитель тканей свёклы Ш1-ПРС или РТС-2М; иономер или рН-метр (марки рН-121, ЭВ-74) с погрешностью измерения не более  $\pm 5$  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-1МЗ по ГОСТ 17792; пипетка для отмеривания жидкости при определении содержания сахарозы; пипетки вместимостью 5 см<sup>3</sup> и 10 см<sup>3</sup> (класс А); листочки беззольной кальки размером 13×13 см или беззольные фильтры для взвешивания навески свекловичной каши; стакан для фильтрования вместимостью 200–250 см<sup>3</sup>; воронка для фильтрования дигерата; стаканчик вместимостью 100–150 см<sup>3</sup> – три шт.

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

Методы определения ионов селективными электродами позволяют ускорить время проведения анализов. Для измерений используют специальные селективные электроды на K и Na, желательно твердоконтактные и стеклянные. Для определения содержа-

ния калия можно использовать такие измерительные электроды: электрод мембранный ЭМ-К-01; электрод стеклянный марки ЭСЛ-91-07. Для определения содержания натрия используют такие измерительные электроды: электрод мембранный ЭМ-Na-01; электрод стеклянный марки ЭСЛ-51-07. Подготовка электродов к измерениям приведена в техническом описании к электродам.

Целью наших исследований [3] было разработать применительно к свёкле 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 перед уборкой свёклы, 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 12 000 об/мин) в течение 4 мин, её фильтровали через фильтровальную ткань. Кроме холодного дигерирования работали и методом горячего водного дигерирования, когда процесс дигерирования проводили при 80 °С в течение 30 минут. В качестве тканевых фильтровальных элементов использовали кусочки фильтровальной ткани размером 15 × 15 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, даёт такие же показания, как раствор чистых электролитов, т. е. активная концентрация измеряемых ионов равняется общей, коэффициент активности в этом случае является 1.

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

Номер опыта	Определяемые ионы					
	Содержание калия, мг на 100 г свёклы			Содержание натрия, мг на 100 г свёклы		
	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 приведённых 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 расчётным путём [1, 2, 4, 5], то учесть влияние неэлектролитов на эти величины для зольных элементов в растворах свёклы 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 свёклы по П.М. Силину [9] с учётом следующих наиболее важных компонентов:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg_2^+$ ,  $Ca_2^+$ ,  $Fe_3^+$ ,  $Al_3^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $(COO)^{2-}$  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 путём 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. 5.

**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
в 4 раза	0,97	0,86	0,97	0,97
в 8 раз	1	1	1	1

Поэтому при определении концентрации калия и натрия в сахарных растворах при помощи ионо-

селективных 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 милливольтх (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 милливольтх.

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, причём измерения можно проводить, добавляя к исследуемому раствору стандартный или наоборот.

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

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

где  $C_x$  – неизвестная концентрация иона, который необходимо определить;  $C_s$  – концентрация стандартного раствора, который добавляют к исследуемому раствору;  $V_s$  – объём стандартного раствора, который добавляют к исследуемому раствору, см<sup>3</sup>;  $V_p$  – объём раствора, который анализируют, см<sup>3</sup>;

$$\Delta E = E_2 - E_1,$$

где  $E_2$  – э.д.с. системы после добавки стандартного раствора, мВ;  $E_1$  – электродвижущая сила исследуемого раствора, мВ;  $S$  – крутизна электродной функции, уточняется при настройке прибора, в наших расчётах 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 рас-

творы КСl 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 КСl и 58,4430 г NaCl. Обе соли количественно переводят при помощи бидистиллята в колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют и доливают бидистиллированной водой до метки. Из этого раствора постепенным разведением получают  $1 \times 10^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  М растворы, для чего с 1 М раствора пипеткой отбирают 100 см<sup>3</sup>, переводят в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup> и доливают бидистиллированной водой до метки. Полученный раствор будет иметь концентрацию  $1 \times 10^{-1}$  М. Из раствора  $1 \times 10^{-1}$  М таким же образом готовят раствор  $10^{-2}$  М и т. д.

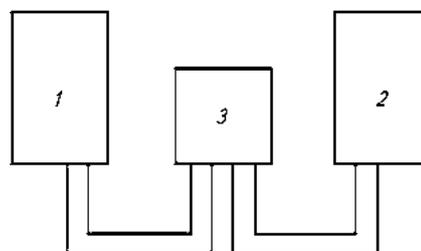
Полученные растворы  $1 \times 10^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  и  $1 \times 10^{-4}$  М являются стандартными и служат для калибровки приборов при прямом потенциометрировании и используются как добавка по методу добавок.

В каждый стаканчик вместимостью 50 см<sup>3</sup> наливают около 30 см<sup>3</sup> стандартных растворов  $1 \times 10^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  и  $1 \times 10^{-4}$  М и для создания буферной системы прибавляют на кончике шпателя (по 0,5 г) следующие химически чистые соли: CaCO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> и иономером измеряют электродвижущую силу стандартных растворов в мВ. По полученными данным строят калибровочную кривую э.д.с. =  $f(\text{конц.})$ . Калибровочные кривые на калий и натрий нужно строить отдельно. Схема установки приведена на рис. 3.

*Пример калибровки прибора.* При работе со стандартными растворами были получены данные, представленные в табл. 6.

**Таблица 6.** Калибровка прибора на калий

Стандартные растворы	рК	Э.д.с. системы
$1 \times 10^{-1}$	1,10	98
$1 \times 10^{-2}$	2,05	42
$1 \times 10^{-3}$	3,02	-16
$1 \times 10^{-4}$	4,00	-65



*Рис. 3.* 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), соединёнными с соответствующими приборами и погруженными в исследуемый раствор

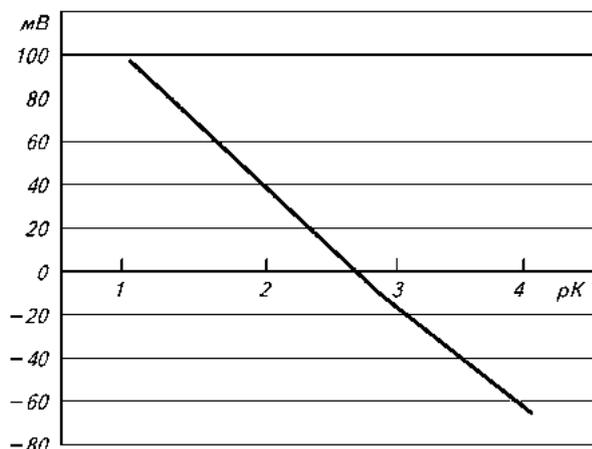


Рис. 4. Калибровочная кривая для определения содержания калия

По результатам измерений э.д.с. строим калибровочный график (рис. 4).

**Ход анализа.** Определение содержания калия и натрия в свёкле при помощи ионоселективных электродов проводят в водных экстрактах свекловичной каши, приготовленных следующим образом. На электронных или технических весах типа ВЛР взвешивают 26 г свекловичной каши, помещают её в стакан размельчителя, добавляют при помощи автоматической пипетки два раза по 178,2 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Гомогенизируют раствор размельчителем ткани свёклы и фильтруют через диалонелевую 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 дм<sup>3</sup> для густых продуктов, 200 г сока в 1 дм<sup>3</sup> для жидких продуктов. В качестве стандартных используют 1×10<sup>-1</sup> М раствор КСl и NaCl.

Навеска сока II сатурации или очищенного по методу 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 свеклосахарного производства при содержании СВ = 80–85 % 1,5–2,0 г, рафинадных патоков при содержании СВ = 70–75 % 2–2,5 г в 1 дм<sup>3</sup> раствора.

#### Прямое потенциометрирование

В стаканчик вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 30 см<sup>3</sup> водного экстракта свекловичной каши или разбавленных продуктов, приготовленных по описанной выше методике. 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 учётом методики приготовления анализируемого раствора.

**Пример расчёта 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 каши было добавлено с помощью автоматической пипетки 178,2 мл дистиллированной воды. После гомогенизации смеси с помощью размельчителя (с количеством оборотов не менее 12 000 об/мин) в течение 4 минут её фильтровали через фильтровальную ткань. В качестве тканевых фильтровальных элементов использовали кусочки фильтровальной ткани размером 15 × 15 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 °С в течение 30 мин.

По результатам измерения э.д.с. системы были сняты показания на приборе, оснащённом калиевым селективным электродом, в милливольтках, 20 мВ. По калибровочному графику определили рК, которое равняется 2,38. Пользуясь инженерным калькулятором, имеющимся 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<sup>x</sup>. На табло высвечивается число 0,004169. Оставляем 6 цифр после запятой, получаем 0,004169 г-моль/дм<sup>3</sup>. Если полученную величину умножить на 39, получим активную концентрацию 0,004169 × 39 = 0,16259 г/дм<sup>3</sup> или 0,16259 × 1000 = 162,59 мг/дм<sup>3</sup>.

**Пример расчётов 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<sup>x</sup>. На табло высвечивается число 0,001585... Оставляем 6 цифр после запятой, получаем 0,001585 г-моль/дм<sup>3</sup>. Если полученную величину умножить на 23, получим активную концентрацию 0,001585 × 23 = 0,036455 г/дм<sup>3</sup>, или 0,036455 × 1000 = 36,455 мг/дм<sup>3</sup>.

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

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

Таблица 7. Примеры расчётов концентраций калия и натрия в свёкле в разных единицах измерения

Единица, в которой представлен измеренный результат	Формулы пересчёта результатов измеряемых элементов	
	Активная концентрация калия	Активная концентрация натрия
Ммоль на 100 г свёклы	$162,59 \times 100 / (39 \times 65) = 6,41$ ммоль на 100 г свёклы, где 100 – пересчёт на 100 г свёклы; 65 – навеска свекловичной каши для получения 1 дм <sup>3</sup> дигерата; 39 – г-эквивалент калия	$36,455 \times 100 / (23 \times 65) = 2,44$ ммоль на 100 г свёклы, где 100 – пересчёт на 100 г свёклы; 65 – навеска свекловичной каши для получения 1 дм <sup>3</sup> дигерата; 23 – г-эквивалент натрия
Ммоль на 100 г сахара свёклы:	$6,41 \times 100 / 15,4 = 41,62$ ммоль на 100 г сахара свёклы, где 15,4 – сахаристость свёклы	$2,44 \times 100 / 15,4 = 15,84$ ммоль на 100 г сахара свёклы, где 15,4 – сахаристость свёклы
Мг на 100 г свёклы:	$162,59 \times 100 / 65 = 250,14$ мг на 100 г свёклы	$36,455 \times 100 / 65 = 56,08$ мг на 100 г свёклы
Мг на 100 г сахара свёклы	$250,14 \times 100 / 15,4 = 1624,29$ мг на 100 г сахара свёклы	$56,08 \times 100 / 15,4 = 364,15$ мг на 100 г сахара свёклы
Процентов к массе свёклы	$250,14 / 1000 = 0,250$ % к массе свёклы (г на 100 г свёклы)	$56,08 / 1000 = 0,0561$ % к массе свёклы (г на 100 г свёклы)

Определив активные концентрации калия и натрия в дигератах свёклы, можно рассчитать общие концентрации этих элементов, используя коэффициенты активности из табл. 5. Для нашего примера, когда была взята навеска 26 г свекловичной каши и прибавлено 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 расчёта концентрации калия в очищенном соке.* 20 г очищенного сока переводят в колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают, от этого количества пипеткой отбирают 50 см<sup>3</sup>, переводят в химический стаканчик и определяют э.д.с. раствора. Предварительно была выполнена калибровка прибора 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»:

$$\begin{aligned} \text{pK} &= -\lg aK^+ = -1,86, \\ -\lg aK^+ &= -1,86 = -2 + 14 \end{aligned}$$

(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, соответственно число станет 001380. Нуль, который стоит слева, отделяют от остальных чисел запятой, таким образом  $aK^+ = 0,01380$ .

Согласно калибровке по стандартным растворам, концентрацию ионов выражают в г-ион/дм<sup>3</sup>, т. е. в исследуемом растворе находится 0,01380 г-ион/дм<sup>3</sup>, или 0,01380 г-моль/дм<sup>3</sup> или  $0,01380 \times 39 = 0,538$  г/дм<sup>3</sup>, где 39 – атомная масса калия.

В процентах к массе разбавленного сока эта величина будет:

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

где  $C$  – концентрация калия в растворе, г/дм<sup>3</sup>;  $d$  – удельная масса разбавленного сока, которая равна 1,0 г/см<sup>3</sup>.

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

Учитывая разбавление (20 г в 100 см<sup>3</sup>), активное содержание калия в исходном продукте ( $A_{\text{исх.}}$ ) будет равняться  $A_{\text{исх.}} = \frac{100 \times 0,0538}{20} = 0,269$  % 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 10<sup>x</sup>. На табло получают число, которое отвечает концентрации калия в исследуемом продукте – 0,01380 г-моль/дм<sup>3</sup>. Если полученную величину умножить на 39, получим  $0,01380 \times 39 = 0,538$  г/дм<sup>3</sup>.

**Таблица 8. Расчётная таблица определения концентрации калия и натрия в свёкле и продуктах сахарного производства с помощью ионоселективных электродов по методу добавок**

Разница э.д.с. системы после и до прибавления стандартного раствора, E, мВ	M	Разница э.д.с. системы после и до прибавления стандартного раствора, E, мВ	M	Разница э.д.с. системы после и до прибавления стандартного раствора, E, мВ	M	Разница э.д.с. системы после и до прибавления стандартного раствора, E, мВ	M
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

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

$$A = \frac{0,538}{10 \times 1} = 0,0538 \% \text{ к массе разбавленного сока,}$$

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

Учитывая наличие в каждой лаборатории компьютера, удобно находить концентрацию искомым элементов посредством инженерного или исследовательского 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<sup>x</sup>. На табло высвечивает-

ся число 0,01380384... Оставляем 5 цифр после запятой, получаем 0,01380 г-моль/ дм<sup>3</sup>. Если полученную величину умножить на 39, получим 0,01380 × 39 = 0,538 г/ дм<sup>3</sup>.

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

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

По найденным концентрациям калия и натрия рассчитывают карбонатную золу путём умножения на коэффициенты эквивалентности (для калия K<sub>K</sub> = 1,767; для натрия K<sub>Na</sub> = 2,305). Найденные содержания K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> суммируют, относят к общему содержанию сахара в очищенном соке (%) и получают величину *a*. По номограмме (рис. 1) определяют

мелассообразующий коэффициент  $m$ . Полученные данные используют для расчёта содержания сахара в мелассе и выхода сахара из свёклы.

#### Метод добавок

В стакан вместимостью 70–100 см<sup>3</sup> отмеривают пипеткой 50 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> смешанного стандартного раствора (KCl + NaCl) 0,1 М. Образующуюся смесь старательно перемешивают с помощью магнитной мешалки и опять измеряют э.д.с. полученной системы. Концентрацию иона, который определяют, рассчитывают по формуле (1).

С целью упрощения расчётов для определения калия и натрия по методу добавок составлена табл. 8, рассчитанная для постоянных условий проведения измерений: 50 см<sup>3</sup> исследуемого раствора ( $V_p$ ), 5 см<sup>3</sup> стандартного раствора ( $V_s$ ), крутизна электродной функции ( $S$ ) 59 мВ. В уравнении 1 выражение в фигурных скобках обозначим через  $M$ , тогда оно будет иметь вид

$$C_x = C_s \times M.$$

Подставляя из табл. 8 значение  $M$ , которое отвечает определённой разнице э.д.с. системы после и до внесения стандартного раствора в систему, а также известную концентрацию используемого 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<sup>-4</sup> М раствор.

Добавка до 50 см<sup>3</sup> этого раствора 5 см<sup>3</sup> разбавленного исследуемого раствора вызывает изменение э.д.с. системы на 18–29 мВ по натрию и 20–36 мВ по калию. Расчёт концентрации исследуемых ионов производят по тому же уравнению Нернста [2].

Разработанные варианты методики определения концентрации калия и натрия с помощью ионоселективных электродов могут быть использованы при оценке качества свёклы, а также для расчётов содержания сахарозы в мелассе по номограмме Силина и основных технологических показателей при переработке свёклы.

#### Список литературы

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 свёклы / В.А. Князев [и др.] // Сахарная промышленность. – 1983. – № 10. – С. 50–53.

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 расчётные методы его определения / Н.П. Силина, И.П. Славгородская // Сахарная промышленность. – 1973. – № 8. – С. 46–50.

8. *Силин, П.М.* Технологическая оценка сахарной свёклы // 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 расчёта основных технологических показателей свёклы при оценке её с помощью аналитических автоматизированных комплексов / Л.И. Чернявская [и др.]. – УкрНИИСП, 1993. – 77 с.

13. *Хелемский, М.З.* Технологические качества сахарной свёклы. – М.: Пищевая промышленность, 1964. – 356 с.

14. *Wieninger, L.* Beziehungen zwischen Rubenanalysen und technischen Bewertung von Zuckerruben / L. Wieninger, W. Kubadinow // Zucker. – 1971. – S. 599–603.

**Аннотация.** Приведена оценка технологических качеств сахарной свёклы с учётом её химического состава.

Представлены примеры расчётов основных прогнозируемых показателей её переработки.

**Ключевые слова:** качество свёклы, прогнозируемые величины, методы определения и расчёта.

**Summary.** The assessment of the technological qualities of sugar beet, given its chemical composition. Presents examples of calculations of the main projected indicators of its processing.

**Keywords:** beet quality, predicted values, methods for determining and calculating