

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАНТОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ МЕЛАССЫ ПРИ ЙОДОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ДИОКСИДА СЕРЫ

Широких Е.В., канд. с.-х. наук; Кретьова Я.А.

ФГБНУ «Российский научно-исследовательский институт сахарной промышленности», г. Курск

Аннотация. Приведены результаты экспериментальных исследований по устранению мешающего фона красящих веществ на основе последовательности приемов: разбавление навески мелассы, осветление разбавленного раствора и отбор соответствующей аликвоты осветленного раствора в титруемую систему. Установлен диапазон условий пробоподготовки в оптимальной зоне светопоглощения.

Свеклосахарные заводы производят как основную продукцию, к которой относится сахар, являющийся составной частью рациона питания человека, так и побочную продукцию к которой относится меласса, используемая в виде сырья в биотехнологических производствах, при кормлении животных. Главной задачей современных предприятий пищевой и перерабатывающей промышленности является обеспечение безопасности продукции. Одним из показателей безопасности признано содержание диоксида серы – пищевого аллергена, поэтому эта величина регламентируется. Так, в Приложении 8 “Гигиенические нормативы применения консервантов” ТР ТС 029/2012 приведены сернистая кислота (диоксид серы) и ее соли (Е 220 – Е 228) и указан максимальный уровень содержания диоксида серы в продуктах. Для продукции сахарной промышленности максимально допустимый уровень диоксида серы в ней составляет: в сахаре 15 мг/кг; других сахарах – 40 мг/кг; мелассе – 70 мг/кг.

Источниками появления диоксида серы в сахаре и мелассе являются процессы сульфитации полуфабрикатов технологического потока и питательной воды для экстрагирования сахарозы. Назначение используемого для этого диоксида серы заключается в предотвращении нарастания цветности сахаросодержащих продуктов, снижении вязкости концентрированных растворов за счет поддержания в них концентрации свободных сульфитов 0,001...0,003 % к массе продукта, а также нормализации рН питательной воды для диффузионной установки. В результате в сиропе, поступающем в кристаллизационное отделение, содержатся сульфиты, которые после нескольких ступеней кристаллизации мигрируют в сахар и мелассу. При этом диоксид серы может содержаться в них как в свободном, так и связанном видах: в форме ангидрида сернистой кислоты, солей в форме HSO_3 и SO_3^{2-} .

Для измерения диоксида серы в сахаре в Российской Федерации применяется методика ФР.1.31.2014.17982. Она основана на окислительно-восстановительном титровании образцов сахара раствором йода с индикатором.

тором крахмалом, который образует с молекулярным йодом йодокрахмальное соединение синего цвета, и позволяет проводить определение содержания диоксида серы в сахаре в диапазоне 1...20 мг/кг. Методика определения диоксида серы в мелассе отсутствует, применение йодометрического метода вызывает затруднение из-за высокой окрашенности мелассы, что не позволяет установить изменение окраски титруемой системы в точке эквивалентности.

В настоящее время проводятся исследования по устранению мешающего фона красящих веществ мелассы для разработки последовательности операций пробоподготовки мелассы к определению массовой доли диоксида серы. На первом этапе устанавливали требования по уровню светопоглощения титруемой системы сахаросодержащих растворов в йодометрии. Для этого получали массив экспериментальных данных визуальной и фотофиксации окраски в точке эквивалентности йодометрического титрования при различных вариациях фона красящих веществ. Это достигали образцами белого сахара с цветностью в диапазоне 40...132 ед.опт.пл. и коричневого сахара с цветностью 599...670 ед.опт.пл, что позволило реализовать светопоглощение титруемой системы в диапазоне 0,090...0,650 ед.опт.пл.

Систематизация результатов позволила выявить следующее. Визуально окраска титруемой системы в точке эквивалентности в зависимости от светопоглощения варьировала от синей до светло- и темно-бурой к черной с различными оттенками. При формировании уровня светопоглощения титруемой системы до 0,150 ед.опт.пл. визуально хорошо заметна синяя окраска в точке эквивалентности; светопоглощение титруемой системы в диапазоне 0,150...0,200 ед.опт.пл. приводит к искажению синего цвета, основными тонами становятся серо-бурые светлых оттенков, частично фиолетовые, но ноты синего не исчезают совсем, точка эквивалентности определяется с трудом; при достижении уровня светопоглощения более 0,200 ед.опт.пл. цвет титруемой системы переходит в грязно-бурый с чернотой, ноты синего оттенка отсутствуют, точку эквивалентности определить невозможно. Полученные данные позволили провести разграничение титруемой системы по степени визуализации (таблица 1).

Таблица 1

Классификационные признаки титруемой системы на основе сахаросодержащих растворов по степени визуализации

Светопоглощение титруемой системы, ед.опт.пл.	Визуальная окраска	Возможность визуализации точки эквивалентности
< 0,150	синяя	возможна
0,150...0,200	серо-бурая светлая	возможна с трудом
> 0,200	темно-бурая	невозможна

Таким образом, по результатам экспериментов установлено, что точка эквивалентности при йодометрическом титровании окрашенных сахаросо-

держащих растворов визуально определяется в случае величины светопоглощения титруемой системы на уровне не более 0,200 ед.опт.пл. Эта величина является верхней граничной для титруемой системы при йодометрическом определении диоксида серы в мелассе.

Достижение данного уровня светопоглощения титруемой системы возможно за счет таких приемов как: разбавление навески мелассы, осветление разбавленного раствора мелассы и отбор соответствующей аликвоты осветленного раствора в титруемую систему. Поэтому вторым этапом исследований предусматривалось изучение закономерностей этих приемов.

Для оценки влияния разбавления навески мелассы на изменение светопоглощения титруемой системы провели серию опытов с разведением мелассы с исходной цветностью 7000 ед.опт.пл. (таблица 2).

Таблица 2

Зависимость светопоглощения разбавленного раствора мелассы от величины разведения (при длине волны 560 нм)

Степень разведения мелассы	Светопоглощение разбавленного раствора мелассы, ед.опт.пл.
1:10	2,391
1:15	1,319
1:20	1,169
1:25	0,942
1:30	0,770
1:35	0,637
1:40	0,576
1:45	0,513
1:50	0,456

Как видно, разбавление позволяет уменьшить степень светопоглощения, но даже разбавление исходной мелассы в 50 раз не позволяет достичь уровня заданного светопоглощения, превышая его более чем в 2 раза.

В таблице 3 представлены итоговые результаты исследований по осветлению разбавленного в 50 раз раствора мелассы, которое проводили комбинированным реактивом Герлеса, состоящего из двух растворов Герлес I – $Pb(NO_3)_2$ и Герлес II – NaOH, с объемом варьирования в диапазоне 0,5...4,0 см³ на 100 см³ раствора. Как видно, даже при максимальной дозе реактива Герлеса 4,0 см³ светопоглощения титруемой системы составляет 0,244 ед.опт.пл., что в 1,2 раза превышает установленный предел и лишает возможности зафиксировать точку эквивалентности.

Таким образом, два последовательных приема – разведение навески мелассы и ее осветление, не позволяют сформировать заданный уровень светопоглощения титруемой системы. Поэтому изучали влияние третьего приема – отбор аликвоты осветленного раствора мелассы, помещаемого в титруемую систему.

Оптическая плотность осветленного раствора мелассы при различных дозах реактива Герлеса (при длине волны 420 нм)

Доза реактива Герлеса, см ³	Оптическая плотность осветленного разбавленного раствора, ед.опт.пл.	Эффект осветления, %
0	2,107	0
0,5	0,744	64,7
1,0	0,625	70,3
1,5	0,524	75,1
2,0	0,440	79,1
2,5	0,336	84,1
3,0	0,282	86,6
3,5	0,269	87,2
4,0	0,244	88,4

Эксперимент проводили при совокупном применении трех приемов, однако степень разбавления мелассы зафиксировали как 1:50. При планировании эксперимента задавали двухфакторный план эксперимента, варьируемыми факторами служили доза реактива Герлеса, вводимая для осветления навески мелассы, и величина аликвоты осветленного раствора, помещаемая в титруемую систему. Нижний уровень варьирования принят 0,5 см³ реактива Герлеса и 25 см³ аликвоты; верхний уровень – 4,0 см³ и 100 см³, соответственно. В качестве функции отклика использовали критерий светопоглощения титруемой системы мелассы. Обобщенный результат представлен на рисунке в виде плоскости.

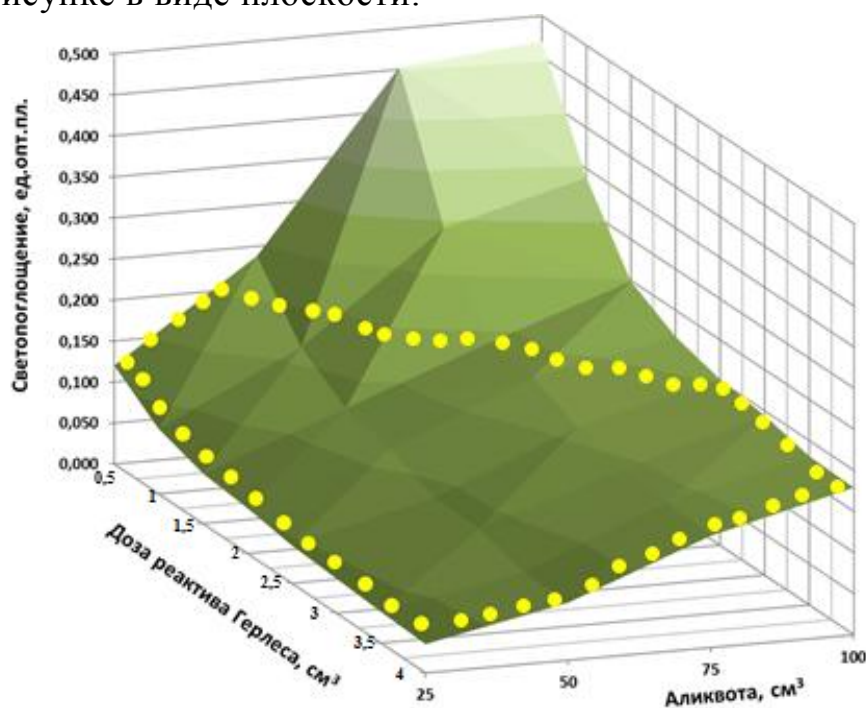


Рис. Зависимость светопоглощения титруемой системы мелассы от дозы осветлителя и аликвоты осветленного раствора

Как видно из рисунка, светопоглощение пропорционально уменьшается по мере увеличения дозы реактива Герлеса и увеличивается по мере увеличения аликвоты. В область оптимального светопоглощения попадают разнородные условия пробоподготовки: с дозами реактива Герлеса от 0,5 см³ до 4,0 см³, аликвотой в титруемой системе – от 25 до 100 см³. При этом в области минимального светопоглощения находятся все варианты с аликвотой 25 см³ и 50 см³ во всем диапазоне доз реактива Герлеса.

Таким образом, на данном этапе проведенных исследований сформирована последовательность приемов при пробоподготовке мелассы для определения массовой доли диоксида серы йодометрическим методом. Задачей дальнейших исследований будет установление параметров для каждого из приемов. Критерием оптимальности параметров будет считаться отсутствие влияния на результаты определения диоксида серы при минимизации расхода реагентов.