

P Ô V O D N É O Z N Á M E N I A

Polarografické stanovenie koloidov v repných šťavách

J. ŠTUDNICKÝ, A. DANDÁR

*Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava**Venované akademikovi Jozefovi Vašátkovi k 70. narodeninám*

Práca sa zaoberá vplyvom povrchovoaktívnych látok na potlačanie kyslíkového maxima pri stanovení koloidov difúznej a lisovanej šťavy. Navrhuje sa použiť túto metódu na kontrolu alkality koagulačného optima.

Pri meraniach s kvapkovou ortuťovou elektródou sa zistilo, že v zriedených roztokoch elektrolytov za prítomnosti kyslíka sa objaví na polarografickej vlně prúdové maximum [1]. Výška tohto maxima je veľmi citlivá na prítomnosť povrchovoaktívnych látok (koloidy, farbivá a i.) v roztoku.

Vysoká citlivosť polarografického stanovenia povrchovoaktívnych látok umožňuje použiť túto metódu v cukrovarníctve, najmä na stanovenie čistoty rafinád a iných produktov [2—10].

Na stanovenie koloidných látok difúznej šťavy použil uvedenú metódu M. L. A. Verhaart [11]. Stanovil vplyv sacharózy, kyslíčnika vápenatého, pektínu a bielkovín na výšku kyslíkového maxima. Sledoval aj účinok epurácie vápnom a kyslíčnikom uhličitým na výšku kyslíkového maxima difúznej šťavy, získanej rozličným spôsobom.

B. V. Lipis, L. I. Dugajeva a N. Ch. Grinberg [12] naproti tomu použili polarografickú metódu na stanovenie koloidov hroznovej a jablčnej šťavy. Obsah koloidov charakterizovali tzv. želatínovým číslom. Závislosť poklesu koagulačného optima od koncentrácie želatíny vyjadrili kalibračnou priamkou:

$$y = bx,$$

kde b je 382.

Experimentálna časť

Pracovali sme s polarografom systému Heyrovský typ LP 55. Citlivosť galvanometra bola $2,38 \cdot 10^{-9}$ A. Reduktor citlivosti bol v polohe 1/150, doba kvapky 2,0 s, teplota $20,0 \pm 0,05$ °C (udržiavala sa ultratermostatom typu Wobser U8), akumulátor 4 V. Použili sme temperovanú polarografickú nádobu (obr. 1) o objeme 12 ml.

Použité chemikálie

Chlorid draselný p. a. (Lachema); želatína jedlá (DGF Gelatine Qualität Weiss Gold); vaječný albumín (Spolek pro chemickou a hutní výrobu); jablčný pektín z Bulharska (stupeň esterifikácie 49,5 %, obsah anhydridu kyseliny galakturónovej 48,1 %); ob-

chodná rafináda (cukrovar Sládkovičovo); difúzna štava I ($S = 16,9^{\circ}\text{Bg}$, $Q = 88,2$); difúzna štava II ($S = 17,0^{\circ}\text{Bg}$, $Q = 84,1$); lisovaná štava ($S = 18,0^{\circ}\text{Bg}$, $Q = 82,8$).

Pracovný postup

Pripravili sme základný elektrolyt 0,001 N-KCl v redestilovanej vode. Pre kalibračné krivky sme použili roztoky želatíny, vaječného albumínu, obchodnej rafinády a invertného cukru.

Základné roztoky želatíny, vaječného albumínu a jablčného pektínu sme pripravili rozpúšťaním 0,2 g uvedených látok v redestilovanej vode pri 40°C a po úplnom rozpustení sme doplnili na objem 100 ml. Z tohto roztoku sme 5 ml doplnili redestilovanou vodou na 100 ml. Takto sme získali základný roztok, ktorý obsahoval 0,1 mg/ml povrchovoaktívnej látky. Pred polarografickým stanovením sme pridal do 15 ml roztoku 0,001 N-KCl odstupňované množstvo povrchovoaktívnej látky a po dôkladnom zamiešaní sme 10 ml naliali do polarografickej nádoby.

Z každej vzorky sme urobili štyri polarografické záznamy a na výpočet sme použili priemernú výšku kyslíkového maxima. Stredná chyba priemeru

$$\frac{\sum |A|}{n\sqrt{n}} = \pm 0,6 \%,$$

pri možnej chybe odčítania ± 1 mm. Súčasne sme stanovili aj vplyv riedenia 0,001 N-KCl skúmanou vzorkou na výšku kyslíkového maxima.

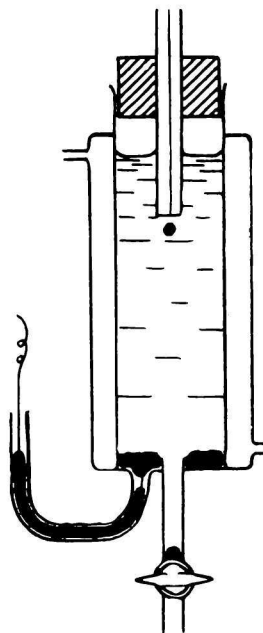
Roztok sacharózy sme získali rozpúšťaním obchodnej rafinády v 0,001 N-KCl. Zriedenejšie roztoky sme pripravili riedením 15 % roztoku sacharózy rovnako koncentrovaným roztokom KCl.

Invertný cukor sme pripravili hydrolýzou roztoku sacharózy H_2SO_4 [13] a pred polarografickým stanovením sme ho riedili 0,001 N-KCl ako v prípade koloidných látok.

Difúznu a lisovanú štavu sme zbavili hrubej suspenzie 10 minútovým odstredovaním na odstredivke Janetzki T 15 pri 3000 ot./min. 5 ml tejto štavu sme doplnili redestilovanou vodou na 100 ml a z tohto roztoku sme pridávali odstupňované množstvá do 15 ml 0,001 N-KCl a po premiešaní sme stanovili výšku kyslíkového maxima polarograficky.

Pri sledovaní alkality koagulačného optima polarograficky sme porovnávali výšky kyslíkového maxima rôzne alkalických štiav s koagulačnou krivkou, získanou podľa [14]. Filtrát po stanovení koagulačného optima sme po príslušnom zriedení a pridaní základného elektrolytu použili na stanovenie výšky kyslíkového maxima.

V cukrovarníckych štavách sme stanovili obsah koloidných látok vyvrážateľných alkoholom podľa A. V. Dumanského a S. E. Charina [15].



Obr. 1. Temperovaná polarografická nádoba.

Výsledky a diskusia

Výsledky pokusov na modelových systémoch sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Stanovenie povrchovoaktívnych látok polarograficky (modelové roztoky)

Látka	Koncentrácia mg/ml		Výška kyslíkového maxima (mm)	Zníženie kyslíkového maxima M (mm)
	nameraná	vypočítaná		
KCl	0,075	—	67	—
želatína	0,003	0,004	48	19
	0,007	0,007	33	34
	0,029	—	15	52
	0,038	—	12	55
vaječný albumín	0,009	0,009	54	13
	0,017	0,016	44	23
	0,023	0,024	33	34
	0,029	0,029	26	41
	0,033	0,032	22	45
	0,038	—	19	48
jablčný pektín	0,009	0,012	55	12
	0,017	0,019	48	19
	0,023	0,023	43	24
	0,033	0,034	34	33
	0,038	0,039	31	36
obchodná rafináda	9	—	56	11
	17	—	53	14
	23	—	50	17
	29	—	47	20
	50	—	39	28
	100	—	28	39
	150	—	23	44

Na výpočet koncentrácie povrchovoaktívnej látky sme použili vzorec, ktorý uvádza I. Vavruš [16]:

$$c' = \frac{2}{v'_a} \cdot \frac{h - h'}{h},$$

kde v'_a = zriedenie pridanej povrchovoaktívnej látky, pri ktorom je kyslíkové maximum potlačené práve na polovicu,

h = výška kyslíkového maxima čistého elektrolytu,

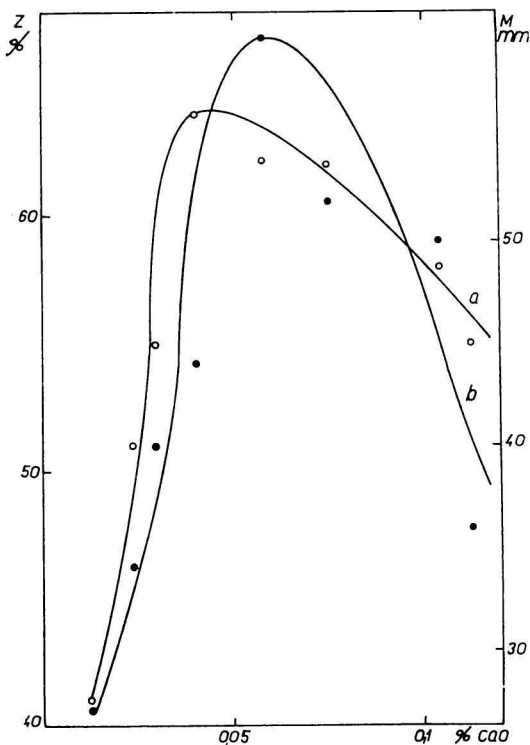
h' = výška kyslíkového maxima po potlačení.

Ako z tab. 1 vyplýva, kalibračné krivky pektínu, vaječného albumínu, ba aj želatíny vyhovujú Langmuirevej adsorpčnej izoterme. Kalibračná krivka rafinády nevyhovuje tejto izoterme, keďže zníženie kyslíkového maxima nespôsobuje sacharóza, ale povrchovoaktívne látky, ktoré zostali po výrobe na kryštálikoch rafinády. Vplyv invertného cukru na zníženie kyslíkového ma-

xima sme podrobnejšie neštudovali, pretože v prítomnosti sacharózy sa tento vplyv neprejaví [3] (str. 367).

Vychádzajúc z predpokladu, že koloidy difúznej a lisovanej šťavy budú podobne ovplyvňovať zmenu kyslíkového maxima, použili sme uvedený výpočet koncentrácie na stanovenie obsahu koloidných látok príslušných štiav. Sme si pritom vedomí, že v prípade difúznej a lisovanej šťavy ide o komplikovaný systém látok, ktorý môže rôznym spôsobom ovplyvniť výšku kyslíkového maxima 0,001 N-KCl. Ako sme už uviedli, obsah koloidných látok v šťavách sme stanovili vázkove, zrážaním 12 násobným nadbytkom 96 % etanolu, pričom sa do zrazeniny koloidov strháva aj značné množstvo popolovín, ktoré pri tejto metóde stanovujeme ako koloidy. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tab. 2, z ktorej vidieť, že stanovenie koloidov difúznej a lisovanej šťavy pomocou zníženia kyslíkového maxima 0,001 N-KCl je v zásade možné. Komplikované zloženie zrazeniny koloidov, získanej pri ich vážkovom stanovení, vyžaduje však stanovenie aspoň tých povrchovoaktívnych látok repnej šťavy, ktoré sa vo veľkom množstve dostávajú do zrazeniny účinkom nadbytku etanolu [17].

Metódu stanovenia kyslíkového maxima sme aplikovali aj na stanovenie alkality koagulačného optima. Ako príklad uvádzame obr. 2, na ktorom je znázornená závislosť výšky zrazeniny, resp. kyslíkového maxima čerenej šťa-



Obr. 2. Stanovenie alkality koagulačného optima.

Na osi úsečiek: alkalita v % CaO; na osi poradnic vľavo: výška zrazeniny Z v % celkovej výšky; na osi poradnic vpravo: výška kyslíkového maxima M v mm.

Krivka a: priebeh koagulácie podľa výšky zrazeniny; krivka b: priebeh koagulácie podľa výšky kyslíkového maxima.

vy, neutralizovanej HCl, od rôznej alkality. Obidve krivky dosahujú maximálnu hodnotu pri približne rovnakej alkalite. Krivka b, znázorňujúca výšku kyslíkového maxima 0,001 N-KCl s prídavkom filtrátov z jednotlivých skúmaviek, má väčší rozptyl než krivka znázorňujúca výšku sedimentu. Rozptyl bodov okolo klesajúcej vetvy koagulačných kriviek je pravdepodobne spôsobený koloidnými necukrami, ktoré pri nadoptimálnej alkalite koagulácie peptizujú [18]. Napriek tomu možno odporúčať aj túto metódu na stanovenie koagulačného optima pre jej rýchlosť a reprodukovateľnosť. Využitím polarografie na stanovenie koloidných látok pri epurácii repnej šťavy budeme sa naďalej zaoberať.

Tabuľka 2

Stanovenie koloidných látok v repných šťavách polarograficky

Štáva	Koncentrácia koloidov mg K/ml		Výška kyslíkového maxima (mm)	Zníženie kyslíko- vého maxima M (mm)
	stanovená	vypočítaná		
lisovaná	0,014	0,014	43	24
	0,020	0,019	33	34
	0,024	0,022	29	38
	0,045	—	20	47
	0,063	—	15	51
difúzna I	0,027	0,027	45	22
	0,051	0,050	26	41
	0,070	—	23	43
difúzna II	0,046	0,063	42	25
	0,086	0,085	33	34
	0,120	0,103	26	41

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЛОИДОВ В СВЕКЛОВИЧНЫХ СОКАХ

Ю. Штудницки, А. Дандар

Кафедра химии и технологии сахаридов и пищевых продуктов Словацкого политехнического института, Братислава

Мы применили метод определения максимума кислорода 0,001 N-раствора KCl с прибавкой поверхностно активных веществ для определения содержания коллоидов диффузионного и прессового соков. В области низких концентраций (примерно до $4 \cdot 10^{-2}$ мг/мл) коллоидов результаты подчиняются изотерме адсорбции Лэнгмюра. При весовом определении содержания коллоидов также соосаждается значительное количество золистых веществ, которые искажают результаты.

С помощью изменения высоты максимума кислорода мы определили также щелочность коагуляционного оптимума. Метод можно применить в качестве дополнения к определению коагуляционного оптимума по Вшаткы.

Preložil M. Fedoroňko

POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON KOLLOIDEN IN RÜBENSÄFTEN

J. Študnický, A. Dandár

Lehrstuhl für Chemie und Technologie von Sacchariden und Nahrungsmitteln an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

Es wurde die Methode der Bestimmung des Sauerstoffmaximums einer 0,001 N-KCl-Lösung mit einer Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen für die Bestimmung des Gehaltes an Kolloiden im Diffusions- und Preßsaft benutzt. Im Gebiet niedriger Konzentrationen der Kolloide (etwa bis $4 \cdot 10^{-2}$ mg/ml) entsprechen die Ergebnisse der Langmuirschen Adsorptionsisotherme. Bei der gravimetrischen Bestimmung des Gehaltes an Kolloiden gelangt jedoch eine erhebliche Menge von Aschebildnern in den Niederschlag, die dann die Ergebnisse verzerren.

Mit Hilfe der Änderung der Höhe des Sauerstoffmaximums wurde auch die Alkalität des Koagulationsoptimums ermittelt. Diese Methode kann man als Ergänzung zur Bestimmung des Koagulationsoptimums nach Vašátko benutzen.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Heyrovský J., Kůta J., *Základy polarografie*, 296. Nakladatelství ČSAV, Praha 1962.
2. Šandera K., Zimmermann B., *Listy cukrovar.* **47**, 377 (1928/29).
3. Zimmermann B., *Listy cukrovar.* **48**, 277, 367 (1929/30).
4. Šandera K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **2**, 363 (1930).
5. Vavruch I., *Listy cukrovar.* **60**, 119, 229, 237 (1941/42); *Chem. obzor* **18**, 189 (1943).
7. Vavruch I., *Listy cukrovar.* **63**, 12 (1946/47).
8. Szulc J., *Gazeta cukrownicza* **57**, 184 (1955).
9. Szulc J., *Gazeta cukrownicza* **58**, 295 (1956).
10. Borowik T., *Gazeta cukrownicza* **64**, 48 (1962).
11. Verhaart M. L. A., *De diffusie bij lage temperatuur met behulp van zwaveligzuur, bij de verwerking van suikerbieten*, 66. Dizertačná práca. Uitgeverij excelsior, 's-Gravenhage 1954.
12. Lipis B. V., Dugajeva L. I., Grinberg N. Ch., *Konservnaja i ovoščešušilnaja promyšlenost* **18**, 38 (1963).
13. Vašátko J., Kasjanov V., *Listy cukrovar.* **55**, 261 (1936/37).
14. *Jednotné analytické metody. Cukrovárske suroviny, výrobky a pomocné látky*, 26. Ministerstvo potravinárskeho priemyslu, Praha 1953.
15. Dumanskij A. V., Charin S. E., *Vlijanije kolloidov na processy sacharovarenija*, 7. Izdatel'stvo Akademii nauk USSR, Kijev 1950.
16. Vavruch I., *Polarografické maxima v teorii a praxi*, 41. Spolek posluchačů inženýrství chemie, Praha 1949.
17. Študnický J., *Charakterizácia koloidných látok difúznej a lisovanej šťavy*. Kandidátska dizertačná práca, Bratislava 1962.
18. Vašátko J., *Čistenie repnej šťavy*, 37. Spolek chemikov Slovákov, Bratislava 1950.

Do redakcie došlo 16. 7. 1966

Adresa autorov:

Ing. Dr. Július Študnický, CSc., Ing. Alexander Dandár, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín SVŠT, Bratislava, Jánska 1.