

Г. И. ФЕРТМАН, М. И. ШОЙХЕТ

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СПИРТОВОГО И ЛИКЕРНО-ВОДОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования РСФСР в качестве
учебного пособия для студентов высших учеб-
ных заведений

Москва
Пищевая промышленность
1975

Рецензенты: доктор техн. наук, проф. В. А. Смирнов (Ленинградский научно-исследовательский институт пищевой промышленности), канд. техн. наук, доцент Р. Т. Вильдфлуш (кафедра технологии пищевых производств Белорусского политехнического института)

© Издательство
«Пищевая промышленность», 1975 г.

Ф $\frac{31709-005}{044(01)-75}$ 5-75

Технологический контроль — один из разделов технологии — науки о методах переработки (или обработки) сырья, полуфабрикатов и изделий в предметы потребления и средства производства. Применительно к производству спирта и ликеро-водочных изделий химико-технологический контроль преследует цель осуществить контроль за технологическими процессами и способами их проведения, чтобы с наименьшими затратами сил и средств добиться получения продукции высокого качества. При этом, учитывая специфические особенности технологии, пользуются физическими, химическими и физико-химическими методами анализа, которые позволяют контролировать, насколько соответствуют регламенту протекающие технологические процессы, и в необходимых случаях исследовать их протекание с целью усовершенствования. Изучение технологических процессов немислимо без использования методов химии.

Особенности контроля спиртового производства обусловлены характером протекающих технологических процессов, преобразующих составные части сырых материалов. Получаемые промежуточные продукты отличаются по составу от исходных материалов, а готовый продукт имеет большие отличия. В технологии спирта наряду с биохимическими протекают достаточно сложные физико-химические процессы. Специфические особенности присущи также физико-химическим процессам, проходящим при приготовлении водно-спиртовых смесей в производстве водки и их дальнейшей обработке. Многообразны процессы, идущие при приготовлении полуфабрикатов, купажировании и фильтрации ликеро-наливочных изделий.

Химико-технологический контроль спиртового и ликерно-водочного производств включает методы исследования сырых и вспомогательных материалов, полупродуктов, готовой продукции и отходов. Управление технологическими процессами требует рационально построенной системы контроля как отдельных стадий, так и про-

цесса в целом. Исчерпывающая информация о состоянии наблюдаемых процессов, о свойствах и составе получаемых продуктов возможна лишь на основании данных химико-технологического контроля.

Объекты контроля спиртового и ликерно-водочного производства следующие:

1) сырые и вспомогательные материалы, где важно определить содержание ценных веществ и нежелательных примесей;

2) полупродукты, состав которых необходимо знать для контроля за ходом технологических процессов и направления их в нужную сторону;

3) готовая продукция, которая должна соответствовать государственным стандартам (ГОСТам);

4) отходы производства — с точки зрения возможности их дальнейшего использования и установления величины потерь ценных веществ.

Используемые в химико-технологическом контроле спиртового и ликерно-водочного производства химические методы основаны на химических реакциях, протекающих с образованием осадков, реакций нейтрализации, реакций окисления — восстановления и т. п.

В ряде случаев для определения состава анализируемого продукта оказывается достаточным измерить его относительную плотность, показатель преломления, угол поворота поляризованного луча, потенциал электрода, погруженного в исследуемый раствор, или другие величины. Такие методы количественного анализа, которые позволяют определить состав анализируемого продукта, не прибегая к использованию химических реакций, называют физическими.

Для количественного анализа можно использовать также химические реакции, протекание которых сопровождается изменением физических свойств анализируемого раствора, например, его цвета, интенсивности окраски, величины электропроводности и т. п. Методы анализа, основанные на наблюдении изменений физических свойств анализируемой системы, происходящих в результате определенных химических реакций, называют физико-химическими.

На спиртовых и ликерно-водочных заводах проводят также органолептический (дегустационный) и микробиологический контроль производства.

В дореволюционной России вопросам контроля производства не уделялось должного внимания. После Великой Октябрьской социалистической революции, в годы довоенных пятилеток на всех спиртовых и ликерно-водочных заводах были организованы химические лаборатории, на которые и была возложена обязанность осуществлять контроль производства. За годы Советской власти учеными и работниками промышленности разработаны новые методы химико-технологического контроля спиртового и ликерно-водочного производства. На заводах внедрены автоматический контроль и регулирование технологических процессов.

В 1925 г. была издана первая «Инструкция для химиков винокурных заводов». ВНИИПрБ* и УкрНИИСП** выпускают инструкции по теххимическому контролю спиртового и ликерно-водочного производства.

В настоящее время роль химических лабораторий на спиртовых и ликерно-водочных заводах значительно возросла. Укомплектованные опытными специалистами, оснащенные современными аналитическими приборами и вооруженные новыми методами анализа, химические лаборатории проводят огромную работу по улучшению использования сырья, снижению потерь, улучшению качества, снижению себестоимости готовой продукции и повышению рентабельности работы предприятий.

При составлении учебника авторы исходили из действующей программы курса «Технология спиртового и ликерно-водочного производства» для вузов по специальности 1004, разделом которого является химико-технологический контроль производства.

Методы контроля изложены по этапам технологического процесса, причем помимо описания метода (прописи) почти везде даны теоретические основы излагаемого метода. Наряду с общепринятыми, ставшими классическими методами контроля, описаны новые физико-химические методы анализа, относящиеся к спектрофотометрии, хроматографии и другие, которые должны найти широ-

* Всесоюзный научно-исследовательский институт продуктов брожения, ранее называвшийся Всесоюзным научно-исследовательским институтом спиртовой и ликерно-водочной промышленности (ВНИИСЛ).

** Украинский научно-исследовательский институт спиртовой и ликерно-водочной промышленности.

кое применение в усовершенствованном контроле производства.

В то же время авторы сочли излишним рассматривать методы, хорошо изученные при прохождении других курсов, например анализ ряда вспомогательных материалов — серной кислоты, сульфата аммония, фосфорной кислоты, гидрокарбоната натрия, хлорида натрия. По той же причине не приводится описание различных методов математической обработки результатов анализов, дается лишь ссылка на соответствующую рекомендуемую литературу.

В книге приняты названия неорганических химических соединений, соответствующие предложениям номенклатурной комиссии АН СССР, в связи с чем в приложении помещены сопоставительные названия некоторых химических реактивов, используемых в практике химико-технологического контроля.

В заключение авторы выражают благодарность рецензентам — профессору В. А. Смирнову и доценту Р. Т. Вильдфлуш за ценные замечания, учтённые при окончательной подготовке рукописи.

Глава I. ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НА СПИРТОВЫХ И ЛИКЕРНО-ВОДОЧНЫХ ЗАВОДАХ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

Состав сырья, полупродуктов и готовой продукции спиртового и ликерно-водочного заводов может часто изменяться. Наиболее полную информацию о нем можно получить, пользуясь непрерывным автоматическим контролем. Однако пока такой контроль еще не организован, химическая лаборатория спиртового и ликерно-водочного завода проводит отбор проб сырья, вспомогательных материалов, промежуточных продуктов, готовой продукции и анализирует их.

Результаты всех определений заносят в специальные лабораторные журналы. Эти сведения должны своевременно доводиться до руководителей и работников данного участка. На основании проведенных анализов лаборатория совместно с руководством предприятия разрабатывает и уточняет технологический режим, намечает пути устранения ненормальностей и потерь в производстве, предупреждает выпуск брака. Таким образом, успешная работа предприятия в значительной степени зависит от точности и достоверности выполненных анализов.

УСТРОЙСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Химическую лабораторию размещают в основном производственном корпусе завода на первом или втором этаже. Наилучшая сторона для размещения лаборатории — северная или северо-восточная. Площадь помещения лаборатории зависит от численности штата, что в свою очередь обусловлено производственной мощностью предприятия. Обычно помещение лаборатории состоит из 6—7 комнат следующей площади (m^2): комната для аналитических работ 20—30, весовая 6—8, поляриметри-

ческая 3, кладовая 4—6, комната для подготовки проб 4, кабинет заведующего лабораторией 5—6. В лаборатории спиртового завода должна быть комната для микробиологических работ площадью 12—18 м². Высота помещения лаборатории 3,5—4,0 м.

Весовая комната должна иметь капитальную стену, к которой не примыкают электродвигатели или другие машины, способные вызвать вибрацию. К такой капитальной стене на кронштейнах прикрепляют мраморные подставки шириной 45—50 см на высоте 80 см, каждая для одних весов.

Необходимо, чтобы окраска стен и потолков лабораторных помещений способствовала хорошему отражению света и мало изменялась от выделяющихся паров и газов. Стены лабораторных помещений должны быть окрашены в белый и светлый желто-коричневых тонов цвет и иметь панель (1,8—2 м высоты), покрытую масляной краской. Потолки, двери, окна красят в белый цвет.

Окна должны быть размещены так, чтобы все рабочие места, столы с весами были одинаково хорошо освещены. Лучше, если освещение лаборатории двухстороннее. В лабораторию не должен попадать прямой солнечный свет. Площадь окон должна составлять 15—20% площади лаборатории. Чрезмерное освещение не только излишне, но и вредно.

Лабораторные стены располагают перпендикулярно наружной стене, имеющей окна, чтобы свет падал сбоку, по возможности — с левой стороны от работающего или спереди, но не сзади. К лабораторным столам подводят воду, газ; у стола необходимо оборудовать штепсельные розетки для электронагревательных приборов, раковины (с одной или обоих концов стола).

Полы в лаборатории должны быть кислотнo- и огнеупорны. В основных лабораторных помещениях наиболее целесообразны полы из метлахских плиток, на которые настилают дорожки из линолеума (вдоль лабораторных столов). В помещениях, где не проводят химических работ, например в весовой, поляриметрической, лучше всего делать паркетные полы. Отопление в лаборатории предусматривают преимущественно водяное; температура воздуха в лабораторных помещениях 18—20° С.

В лаборатории рекомендуется иметь приточно-вытяжную вентиляцию, норма обмена воздуха — трехкратная.

Для вечернего освещения кроме потолочных ламп следует пользоваться электрическими лампами над каждым рабочим местом. Желательно иметь освещение лампами дневного света. Местное освещение должно быть над каждым весами, титровальным столом, на письменных столах и рабочих местах, по характеру работы требующих дополнительного освещения. Наименьшая освещенность рабочих мест и приборов — 100 лк, световой поток должен быть направлен спереди и слева.

Вытяжной шкаф в лаборатории устраивают шириной 1,5 и длиной 2,5 или 3 м. Шкаф имеет наклонную форму и образует с вертикальной стеной угол в 45° . Стенки шкафа и крышу изготавливают из деревянных застекленных рам. Нижние рамы передней и боковых стенок шкафа делают на петлях или подъемными. Верхние застекленные рамы передней части шкафа закрепляют неподвижно. К вытяжному шкафу подводят газ и воду, оборудуют его розетками для электронагревательных приборов. Электрические провода не должны находиться внутри шкафа во избежание короткого замыкания вследствие разъедания их парами кислот, если же провода располагают внутри шкафа, их заключают в трубки.

ШТАТ ЛАБОРАТОРИИ

Химическую лабораторию спиртового и ликерно-водочного завода возглавляет заведующий, подчиняющийся главному инженеру предприятия. Заведующий лабораторией является организатором химико-технологического контроля производства, обеспечивает контроль соответствия качества сырья, материалов, полупродуктов и готовой продукции действующим стандартам, техническим условиям и инструкциям; контролирует правильность протекания технологических процессов и санитарное состояние технологического оборудования и производственных помещений; следит за ведением лабораторных журналов и своевременным оформлением лабораторных анализов, а также обеспечивает составление и представление производственного отчета вышестоящей организации.

В штат лаборатории кроме заведующего входят следующие инженерно-технические работники: старший хи-

мик, химик по сырью, микробиолог и сменные химики. Все они подчиняются заведующему лабораторией.

Старший химик является заместителем заведующего лабораторией и руководителем контроля качества сырья.

Химик по сырью осуществляет лабораторный контроль соответствия качества сырья действующим стандартам, техническим условиям и инструкциям, а также ведет первичный учет качества сырья и учет поступающего в производство сырья по условному крахмалу.

Микробиолог завода проводит исследования по определению биологической загрязненности сырья, материалов, воды и производственных помещений; организует проведение антисептических мероприятий, направленных на предотвращение загрязненности микроорганизмами; организует своевременное обеспечение производства чистыми культурами микроорганизмов и ведет учет микробиологического контроля производства.

Сменный химик является непосредственным исполнителем химико-технологического контроля в данной смене; выполняет анализы и испытания по определению химического состава полупродуктов, готовой продукции и отходов производства; следит за соблюдением технологического режима и санитарным состоянием технологического оборудования и производственных помещений. На заводах большой производственной мощности в штат лаборатории входят также лаборанты и помощники лаборанта.

ПЛАНЫ-ГРАФИКИ РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИИ

Для регулярного контроля производства лаборатория каждого спиртового и ликерно-водочного завода составляет план-график работы. В нем предусматривается следующее:

1) объект контроля; 2) место отбора проб; 3) определения, проводимые в данном объекте контроля; 4) периодичность определений.

На стр. 12—23 приведены примерные графики работы лаборатории спиртового и ликерно-водочного завода. Применительно к каждому заводу эти планы-графики уточняются в зависимости от вида перерабатываемого сырья, производственной мощности и других местных условий.

В химических лабораториях проводятся работы, связанные с применением различных химических веществ, которые могут оказывать вредное действие на организм человека или обладают огне- и взрывоопасными свойствами. Кроме того, неосторожное обращение с различными электрическими приборами и оборудованием дает опасность поражения электрическим током. Поэтому от работников лабораторий требуется серьезное внимание к обеспечению безопасных условий труда.

К работе в лаборатории допускаются лица, прошедшие инструктаж и успешно сдавшие экзамен по технике безопасности и противопожарной технике, о чем делается соответствующая запись в книге инструктажа.

Несчастные случаи в лаборатории происходят при неумелом обращении с реактивами, стеклом, нагревательными и электрическими приборами.

Во избежание несчастных случаев при обращении с реактивами необходимо руководствоваться следующими правилами.

При разбавлении серной или азотной кислоты осторожно приливать по стенкам сосуда кислоту в воду; в противном случае, т.е. если приливать кислоту, быстро выделяется тепло, и возможны ожоги от разбрызгивания кислоты.

Для приготовления растворов щелочи необходимо предварительно раздробить ее на мелкие кусочки, чтобы не разбить посуду крупными кусками. Дробят щелочь на чистом железном листе в защитных очках, глухо застегнутом халате и в резиновых перчатках. Щелочки берут фарфоровой или металлической ложкой-шпателем, тигельными щипцами, пинцетом только в крайнем случае руками, но обязательно в новых перчатках. Следует также помнить, что растворение щелочи в воде сопровождается значительным выделением тепла, при этом раствор сильно нагревается.

Работы, связанные с сжиганием анализируемых веществ, а также с применением ядовитых, огнеопасных или дымящихся реактивов, проводят в вытяжном шкафу.

При использовании концентрированных растворов кислот, щелочей, хромовой смеси и ядовитых веществ пользуются пипеткой с предохранительным шаром.

ПРИМЕРНЫЙ ПЛАН-ГРАФИК РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИИ СПИРТОВОГО ЗАВОДА

Объект контроля	Порядок отбора пробы	Определяемые показатели	Периодичность определения
Зерно, поступающее на хранение или переработку	От каждого железнодорожного вагона или от каждой партии зерна при доставке другими видами транспорта При поступлении на переработку — от каждого отвеса по каждому виду зерна, отдельно на разваривание и на приготовление солода	1. Органолептические показатели (цвет, запах, вкус) 2. Влажность 3. Засоренность 4. Крахмалность 5. Пентозаны Дополнительно для зерна на солод: 6. Натуга 7. Энергия и способность проращивания 8. Жизнеспособность	В каждом вагоне и каждой партии при доставке другими видами транспорта При поступлении в переработку — в среднесуточных пробах Определения 5 и 8 проводятся по мере необходимости
Зерно при хранении	Из каждого склада, закрома	По мере необходимости	
Картофель, поступающий на хранение или переработку	От каждой партии При поступлении на переработку — от каждого отвеса	1. Загрязненность 2. Крахмалистость	В каждой партии при поступлении в переработку и в среднесуточной пробе
Меласса, поступающая на хранение или переработку	От каждой прибывшей на завод железнодорожной цистерны или бочки и автоцистерны При поступлении на переработку — от каждого отвеса	1. Внешние признаки (консистенция, цвет, запах, наличие посторонних примесей, растворимость в воде) 2. Реакция 3. Сухие вещества 4. Сбраживаемые сахара	В каждой железнодорожной цистерне или партии бочек или автоцистерн; при поступлении на переработку — в среднесуточной пробе

Определения 5—13
проводятся по мере необходимости

5. Цветность
6. Общий азот
7. Усвоенный азот
8. Аминный азот
9. Глютаминовая кислота
10. Летучие кислоты
11. Зола
12. Фосфор
13. Дюоксид серы

По мере необходимости

В каждой партии не более 100 т; при поступлении на переработку — в среднесуточной пробе

Из каждого замочного чана

В каждой грядке или каждом ящике перед поступлением на дробление; АС определяют несколько раз подряд для каждой новой партии зерна, идущего на солод, далее не реже чем через две грядки; ДС определяют несколько раз подряд для каждой новой партии зерна, идущего на солод, далее

Из хранилищ мелассы
От каждой прибывшей на завод партии
При поступлении на переработку — от каждого от-веса

Из замочного чана при выгрузке

От каждой грядки или от каждого ящика перед поступлением на дробление

Меласса при хранении
Сахарная свекла, поступающая на хранение или переработку

Замоченное зерно

Зеленый солод

- Влажность
1. Влажность
 2. Количество проросших и заплесневевших зерен
 3. Амилотитическая способность (АС)
 4. Декстринолитическая способность (ДС)

Объект контроля	Порядок отбора пробы	Определяемые показатели	Периодичность определения
Зеленый солод	При выходе из солододробилки	Качество дробления	периодически при резком изменении АС, изменениях в технологическом процессе, но не реже одного раза в декаду
Солодовое молоко	Из чана солодового молока после тщательного перемешивания с водой (при останавленной мешалке)	Концентрация	По мере надобности, но не реже одного раза в смену По мере надобности
Поверхностная культура плесневых грибов	От каждой партии, поступающей в производство	1. Влажность 2. Амилолитическая способность (АС) 3. Декстринолитическая способность (ДС) 4. α-Глюкозидазная способность (ГС) 5. Глюкоамлазная способность (ГЛС) 6. Протеолитическая способность (ПС)	В средней пробе от каждой партии, поступающей в производство Определения 4—6 проводятся в средней пробе от партии по мере необходимости
Глубинная культура плесневых грибов	Из каждого ферментатора при поступлении культуры для осахаривания	1. Содержание сухих веществ	В каждом ферментаторе, при поступлении

<p>культуры для осахаривания</p> <p>Определения 4—6 проведут по мере необходимости</p>	<p>2. Амиллитическая способность (АС)</p> <p>3. Декстринолитическая способность (ДС)</p> <p>4. α-Глюкозидазная способность (ГС)</p> <p>5. Глюкоамилазная способность (ГЛС)</p> <p>6. Протеолитическая способность (ПС)</p>	<p>При периодическом осахаривании в каждом заторе, при непрерывном — не менее 6 раз в смену</p> <p>Показатель 4 — по мере необходимости</p>
<p>Затор</p>	<p>1. Сухие вещества</p> <p>2. Кислотность</p> <p>3. Полнота осахаривания</p> <p>4. Амиллитическая способность</p>	<p>Из осахаривателя или через кран на трубопроводе между теплообменником и бродильным чаем</p>
<p>Мелассная рассиропка</p>	<p>1. Сухие вещества</p> <p>2. Кислотность</p>	<p>При выходе из рассиропника</p>
<p>Зрелые дрожжи</p>	<p>1. Видимый отброд</p> <p>2. Кислотность</p> <p>3. Спирт</p> <p>4. Истинный отброд</p>	<p>При переработке зернокартофельного сырья из дрожжанок (при периодическом брожении) или из взбравивателя (при циклическом и непрерывнопоточном брожении); при переработке мелассы — из дрожжегенераторов</p>
		<p>При периодическом брожении в каждой дрожжанке при сливе дрожжей в бродильный чан; при непрерывном брожении — через каждые 4 ч</p> <p>Показатели 3—4 — по мере необходимости</p>

Объект контроля	Порядок отбора пробы	Определяемые показатели	Периодичность определений:
Зрелая бражка	Из бродильного чана	1. Видный отброд 2. Кислотность 3. Спирт 4. Несброженные сахара 5. Нерастворимый крахмал	При периодическом брожении — в средней пробе из каждого бродильного чана перед поступлением на перегонку; при циклическом и непрерывнопотоочном брожении — через каждые 4 ч
Конденсат бардяных паров	Из холодильника, установленного на бардорегуляторе	Спирт	Несброженные сахара и спирт определяют в среднесменной пробе, нерастворенный крахмал — по мере надобности
Лютерная вода	Из регулятора лютерной воды	Спирт	В среднесменной пробе
Барда	Из бардяного регулятора	1. Сухие вещества 2. Кислотность 3. Редуцирующие вещества 4. Общий и формольный азот	В среднесменной пробе По мере необходимости при использовании барды для выращивания кормовых дрожжей

Из каждой отправляемой цистерны, из бочек, бутылей и бидонов

1. Органолептические показатели (цвет, прозрачность, запах и вкус)
2. Крепость
3. Кислоты
4. Сложные эфиры
5. Альдегиды
6. Сивушное масло
7. Метиловый спирт

Из спиртоприемников

Те же определения

Спирт ректификованный

Из каждой отправляемой цистерны, из бочек, бутылей и бидонов

- Те же определения, что и для спирта-сырца, а также
8. Фурфурол
 9. Проба на чистоту.
 10. Проба на окисляемость

Из спиртоприемников

Те же определения

- В необходимых случаях
11. Азотистые соединения
 12. Спектрофотометрическое исследование состава
 13. Газохроматографическое исследование примесей

Сивушное масло

От каждой отправляемой цистерны и партни бочек

1. Цвет и прозрачность
2. Пределы перегонки

В каждой отправляемой цистерне или партии, состоящей из бочек, бутылей, бидонов

По мере необходимости, но не реже одного раза в смену

В каждой отправляемой цистерне или партии, состоящей из бочек, бутылей, бидонов

По мере необходимости, но не реже одного раза в смену

Показатели 11—13 определяют по мере необходимости и при наличии специальной аппаратуры

В каждой отправляемой цистерне или партии бочек

Объект контроля	Порядок отбора пробы	Определяемые показатели	Периодичность определения
Спирт этиловый (головная фракция)	От каждой отправляемой цистерны или партии бочек	3. Относительная плотность 4. Показатель преломления 5. Проба на чистоту с серной кислотой 6. Вода	Показатель 6 — по мере необходимости
Жидкая углекислота	От каждой партии, выработанной за сутки и отправляемой потребителям	1. Этиловый спирт 2. Кислоты 3. Сложные эфиры 4. Альдегиды 5. Сивушное масло 6. Метиловый спирт 1. Запах и вкус 2. Углекислота 3. Сернистая, азотистая кислоты и органические соединения 4. Минеральные масла и глицерин 5. Вода 6. Аммиак и моноэтанол-амин 7. Сероводород 8. Соляная кислота	В каждой отправляемой цистерне или партии бочек В каждой партии, выработанной за сутки и отправляемой потребителям

№ Хлебопекарные прессованные дрожжи

От каждой партии, выработанной за сутки и отправляемой потребителям

1. Цвет, консистенция, вкус и запах
2. Влажность
3. Кислотность
4. Стойкость при хранении
5. Подъемная сила
6. α -Глюкозидная активность
7. Зимаяная активность

Дрожжи кормовые сухие

От каждой партии, выработанной за сутки и отправляемой потребителям

1. Цвет, запах и вкус
2. Влажность
3. Кислотность
4. Зола
5. Металломагнитные примеси
6. Общий белок
7. Истинный белок
8. Мышьяк

В каждой партии, выработанной за сутки и отправляемой потребителям

Показатели 6 и 7 — по мере необходимости

В каждой партии, выработанной за смену и отправляемой потребителям

Показатели 7, 8 — по мере необходимости

ПРИМЕРНЫЙ ПЛАН-ГРАФИК РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИИ ЛИКЕРНО-ВОДОЧНОГО ЗАВОДА

Спирт ректификованный

От каждой прибывшей цистерны, из мерника спиртоприемного отделения

1. Органолептические показатели (цвет, прозрачность, запах и вкус)
2. Крепость
3. Кислоты
4. Сложные эфиры
5. Альдегиды
6. Связушное масло
7. Метиловый спирт

В каждой прибывшей цистерне, из мерника спиртоприемного отделения при необходимости

Показатели 11—13 — по мере необходимости и при наличии специальной аппаратуры

Объект контроля	Порядок отбора пробы	Определяемые показатели	Периодичность определения
Фруктово-ягодное сырье	От каждой прибывшей партии	8. Фурфурол 9. Проба на чистоту 10. Проба на окисляемость В необходимых случаях 11. Азотистые соединения 12. Спектрофотометрическое исследование состава 13. Газохроматографическое исследование примесей	В каждой прибывшей партии
Эфирномасличное сырье	От каждой прибывшей партии	1. Нерастворимые вещества 2. Экстрактивные вещества 3. Общая кислотность Эфирные масла	То же
Сахар-песок и сахар-рафинад	От каждой прибывшей партии	1. Внешний вид, привкус, запах и чистота раствора 2. Влажность 3. Зола 4. Сахароза 5. Металломагнитные примеси 6. Редуцирующие вещества	» »

Лимонная кислота	От каждой прибывшей партии	1. Лимонная кислота 2. Зола	В каждой прибывшей партии
Эфирные масла	От каждой прибывшей партии	1. Органолептические показатели (внешний вид, цвет, вкус, запах) 2. Вода 3. Показатель преломления 4. Относительная плотность 5. Кислотное число 6. Эфирное число	То же
Красители	От каждой прибывшей партии	Химически чистый краситель	» »
Водно-спиртовая смесь	Из сортировочного чана	1. Крепость видимая и истинная 2. Сухой остаток 3. Взвешенные частицы	По мере необходимости
Спиртованные соки и морсы	Из каждой прибывшей бочки	1. Органолептические показатели (цвет, запах, вкус) 2. Спирт 3. Экстрактивные вещества 4. Сахар 5. Кислотность 6. Летучие кислоты	В каждой прибывшей бочке
Спиртованные настои и ароматные спирты	Из сборников спиртованных настоев и ароматных спиртов	1. Органолептические показатели (цвет, запах, вкус) 2. Спирт 3. Эфирные масла	При получении каждого вида спиртованного настоя и ароматного спирта

Объект контроля	Порядок отбора пробы	Определяемые показатели	Периодичность определения
Исходная вода	Напорный чан исходной воды	1. Физические свойства (прозрачность, цветность, запах, вкус) 2. Взвешенные вещества 3. Растворенные вещества 4. Жесткость 5. Окисляемость 6. Минеральное масло	По мере необходимости
Исправленная вода	Чан исправленной воды	1. Жесткость 2. Щелочность В необходимых случаях 3. Содержание солей	Ежечасно*
Водка, поступающая на розлив	Из доводного чана	1. Органолептические показатели (цвет, прозрачность, аромат, вкус) 2. Крепость	В каждом доводном чане перед сдачей на розлив
Купаж ликеро-водочных изделий	Из купажного и напорного чанов	1. Органолептические показатели (цвет, прозрачность, аромат, вкус) 2. Спирт 3. Экстрактивные вещества	В каждом купажном чане по окончании приготовления купажа, в напорном чане перед сдачей на розлив каждого изделия

Водка

На конвейере, перед сдачей в отпускное отделение, и от каждой партии

4. Сахар
5. Кислоты
6. Цветность

1. Внешний вид
2. Органолептические показатели
3. Полнота налива
4. Крепость
5. Щелочность
6. Сложные эфиры
7. Альдегиды
8. Сивушное масло
9. Метиловый спирт

В середине смены и от каждой партии

Ликеро-водочные изделия

На конвейере, перед сдачей в отпускное отделение, и от каждой партии

1. Внешний вид
2. Органолептические показатели
3. Полнота налива
4. Спирт
5. Экстрактивные вещества
6. Сахар
7. Кислоты
8. Цветность
9. Об-потенциал

В середине смены и от каждой партии
Показатель 9 — при выдержке ликеров

резиновой грушей во избежание попадания жидкости в полость рта.

Всю посуду после работы с минеральными кислотами, щелочами, ядовитыми веществами нужно сейчас же тщательно вымыть.

Хромовую смесь для мойки посуды, как и другие крепкие растворы, нельзя выливать в раковину. Эти растворы сливают в специальную керамическую посуду в отведенных для этого местах.

При обращении с химической стеклянной посудой и приборами необходимо соблюдать меры предосторожности. Надо всегда помнить, что химическая посуда в большинстве случаев тонкостенная и хрупкая, поэтому при небрежном обращении ее можно разбить и порезаться. Посуду и приборы следует держать осторожно, не сжимая сильно пальцами. При мойке посуды ершами или стеклянной палочкой надо быть очень осторожным, так как ими легко пробить дно или стенки. Для предотвращения этого на оголенный проволочный конец ерша надевают кусочек резиновой трубки.

Химическую посуду и приборы нельзя резко ставить на стол, особенно если он покрыт металлической обшивкой или керамическими плитками. При разрезании стеклянных трубок и палочек руки надо защищать полотенцем.

При работе с нагревательными и электрическими приборами также необходимо соблюдать определенные меры предосторожности.

Нагревание в стеклянной посуде надо проводить на асбестовой сетке; нагревание на открытом огне допускается только при пользовании специальной посудой, например колбами Кьельдаля.

Подогревая жидкость в пробирке, необходимо часто встряхивать пробирку и держать ее открытой частью от себя во избежание выброса жидкости на лицо и одежду. Огнеопасные вещества нагревают на водяных или других банях с потушенной горелкой. Электрические, газовые и другие нагревательные приборы не ставят непосредственно на доску стола, под них подкладывают листовую асбест толщиной 8—10 мм либо ставят их на подставку из шамотных кирпичей, покрытых листом асбеста. Горячую посуду нельзя брать голыми незащищенными руками.

Запас спирта и других летучих жидкостей в лаборатории должен быть небольшим, необходимым для текущей повседневной работы. Хранить его надо в изолированном отделении шкафа, удаленном от источников огня и снабженном плотно закрывающейся дверцей, покрытой войлоком или асбестом и обитой поверху кровельным железом.

При возникновении пожара огонь тушат водой, песком или огнетушителем. В случае воспламенения нефтяных продуктов хорошими средствами тушения являются песок и войлок; водой в данном случае пользоваться нельзя, так как она способствует распространению огня.

В лаборатории в легко доступном месте должны быть нейтрализующие вещества (2, 3 и 5%-ные растворы гидрокарбоната натрия и 3 и 5%-ные растворы уксусной кислоты) и аптечки с необходимыми медикаментами и перевязочными средствами. Работники лаборатории должны уметь оказывать первую помощь при порезах, ожогах и отравлениях. Лаборатория должна быть оснащена необходимыми противопожарными средствами (огнетушители, песок, войлок, листовой асбест).

СУШИЛЬНЫЙ ШКАФ

Сушильные шкафы различных систем предназначаются для определения влажности методом высушивания. Электрический шкаф марки СЭШ-1 служит для определения влажности пищевых продуктов высушиванием

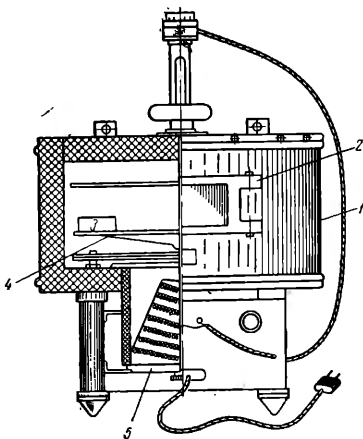


Рис. 1. Сушильный шкаф СЭШ-1.

при температурах 105, 130 и 160°С. Этот шкаф (рис. 1) состоит из корпуса 1, защищенного слоем теплоизоляции, с дверцей 2 для загрузки бюксов 3, поворотного стола 4 для их размещения и подогревателя 5. Шкаф

снабжен автоматическим регулятором, состоящим из трансформатора понижения на 127—220 В, реле с ртутным контактом и контактного термометра.

Сушильный шкаф СЭШ-3 в отличие от шкафа СЭШ-1 оборудован моторчиком, приводящим в движение вентилятор, подающий в шкаф струю воздуха, что ускоряет высушивание.

ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАЖНОСТИ КОНСТРУКЦИИ К. Н. ЧИЖОВОЙ

В приборе конструкции К. Н. Чижовой высушивание идет инфракрасными лучами, источником которых служит темное нагретое тело (плиты прибора). Прибор

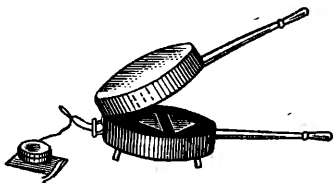


Рис. 2. Прибор для определения влажности конструкции К. Н. Чижовой.

(рис. 2) состоит из двух круглых массивных металлических плит, скрепленных шарнирами. В плитах закреплены специальные цилиндрические гнезда для термометров. Плиты нагреваются электронагревателями, заключенными в металлические кожухи с асбестовой прокладкой. Прибор питается током от сети напряжением 127 и 220 В. На нижней плите смонтированы вилки для переключения прибора на сильный и слабый нагрев. При сильном нагреве оба нагревателя включены параллельно, при слабом — последовательно. Сильным нагревом пользуются при первоначальном разогреве прибора; слабый нагрев служит для поддержания требуемой температуры в приборе во время работы. Исследуемый материал высушивают в предварительно высушенных в том же приборе пакетиках из слабопроклеенной

бумаги типа ротаторной или газетной; квадратные листы бумаги со стороной длиной 16 см сгибают в виде треугольника, загибая края примерно на 1,5 см (рис. 3).

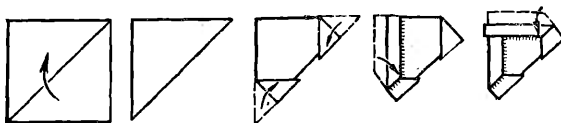


Рис. 3. Бумажные пакетики для прибора конструкции К. Н. Чижовой.

ЭЛЕКТРОВЛАГОМЕР

Применение электровлагомера для определения влажности основано на зависимости электрической проводимости исследуемого материала от его влажности (кондуктометрический метод) либо диэлектрической проницаемости от влажности (емкостный метод). Для определения влажности зерна кондуктометрическим методом применяют электровлагомер ВП-4 конструкции Г. Б. Пузурина.

УСТРОЙСТВО ЭЛЕКТРОВЛАГОМЕРА

Принцип действия прибора основан на измерении электропроводности зерна, которая будет тем больше, чем выше влажность исследуемого зерна. Измерение электропроводности проводят в цепи постоянного тока. Влагомер ВП-4 позволяет определять влажность зерна в пределах от 11 до 23%.

Основные части влагомера (рис. 4): меггер 1, пресс 2 и сухая анодная батарея (источник тока) 3. Меггер представляет собой гальванометр, заключенный в металлическую коробку. Шкала его разделена на 100 равных условных делений. На верхней крышке меггера находятся кнопки *T*, *100*, *C* и корректор. В передней части корпуса меггера имеется магнитный шунт. Кнопка *T* служит тормозом подвижных частей гальванометра. Нажатием и поворотом ее вправо гальванометр выключают из цепи. Кнопка *100* служит для проверки показаний гальванометра и электродвижущей силы батареи;

нопку С используют при определении влажности сухого зерна (влажностью от 11 до 14%). При нажатии кнопки С выключается дополнительное сопротивление

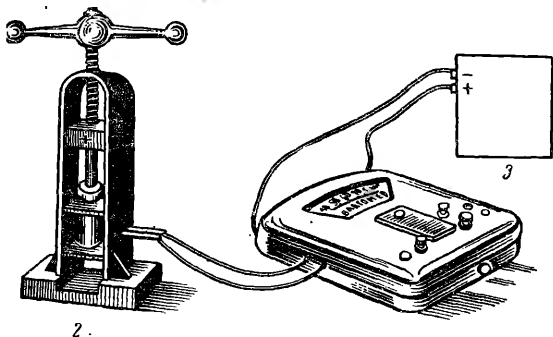


Рис. 4. Влагомер ВП-4.

в сети, что увеличивает силу тока. Это производят при исследовании сухого зерна, когда сила тока становится мала.

Пресс предназначен для сжатия зерна в плотный брикет. Помимо самого пресса его составными частями являются стальной стакан без дна, большая, малая и контрольная плашки, пуансон и трамбовка (рис. 5).

Электропроводность зерна зависит не только от его влажности, но и от того, насколько плотно уложено зерно. Для создания однообразной укладки зерно спрессовывают в стакане, дном которого служит одна из двух плашек: малая или большая.

Пуансон служит для прессования навески зерна в стакане, трамбовка — для уплотнения зерна. Сжатие образца зерна до одного и того же объема обеспечивается при помощи визирного приспособления. Правильность установки этого приспособления проверяют контрольной плашкой, представляющей собой стальной цилиндр длиной 44 мм, который помещают в стакан вместо зернового брикета.

Визирное приспособление состоит из установочного кольца, закрепляемого стопором на зажимном винте, и визирной рамки, укрепляемой двумя винтами на станине прессы. На установочном кольце имеется две черты, окрашенные белой краской, — горизонтальная и вертикальная. На визирной рамке соответственно находятся горизонтальная нить и два вертикально расположенных

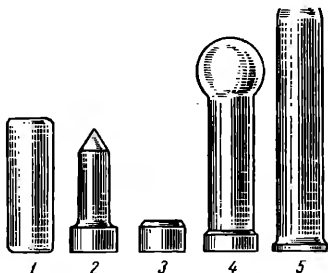


Рис. 5. Части прессы влагомера:

1 — контрольная плашка; 2 — большая плашка;
3 — малая плашка; 4 — трамбовка; 5 — пуансон.

острия, которые образуют визирный крест. Установочное кольцо можно повернуть вокруг зажимного винта, освободив предварительно стопор, и закрепить в любом положении. Визирная рамка незначительно передвигается вверх и вниз.

Визирное приспособление проверяют перед каждой сменой. Для проверки его стакан с контрольной плашкой и пуансоном вставляют в пресс и закручивают до упора зажимной винт. Затем, отвинтив его на четверть оборота, резким движением руки закручивают винт до отказа. При этом горизонтальные линии должны совпадать полностью, а вертикальные могут отклоняться в обе стороны в пределах до 1 мм. В случае несовпадения горизонтальных линий освобождают винты визирной рамки и перемещают ее вверх или вниз, пока эти линии не совпадут, после чего рамку тщательно закрепляют винтами. Если несовпадение вертикальных линий превышает 1 мм, то следует, не сдвигая зажимного винта,

отпустить отверткой стопорный винт установочного кольца, повернуть кольцо так, чтобы вертикальные линии совпали, а затем тщательно застопорить его в новом положении. После корректировки установочного кольца или визирной рамки рекомендуется провести вторичную проверку установки визирного приспособления.

В качестве источника тока применяют сухую анодную батарею напряжением 80 В. Можно также использовать переменный ток от осветительной сети, пользуясь выпрямителем-стабилизатором ВС-2, обеспечивающим получение постоянного тока напряжением 80 В. По истечении 1—2 мин после включения выпрямителя-стабилизатора в сеть к нему можно присоединять влагомер (за это время катод выпрямительной лампы успеет прогреться).

Киевский завод электроприборов усовершенствовал конструкцию влагомера ВП-4; вместо трех кнопок на верхней крышке меггера остались две: 100 и В—С; около кнопки В—С есть два значка с обозначениями В и С. При нажатии кнопки В—С и совпадении ее отметки со значком В исследуют зерно очень влажное (сырое), влажное и средней сухости. Нажимая кнопку В—С с последующим поворотом ее к знаку С измеряют влажность сухого зерна. В усовершенствованном влагомере ток при определении влажности может проходить через навеску зерна только при нажатии кнопки В—С; при свободном (ненажатом) положении кнопки прибор автоматически выключается. Вследствие этого отпадает необходимость включать и отключать пресс при каждом измерении, что удобно в работе.

Для определения влажности зерна в пределах до 25—30% применяют влагомеры ВЭ и ВЭ-2М. Принцип действия этих влагомеров также основан на зависимости электропроводности от влажности, но по устройству они несколько отличаются от влагомера ВП-4.

Влагомер устанавливают на отдельном столе размером не менее 1×0,75 м. Высота стола должна быть такой, чтобы удобно было стоя или сидя закручивать пресс и снимать отсчеты по шкале меггера. Пресс плотно привинчивают к столу четырьмя шурупами. Во время работы меггер для питания от батареи присоединяют к гнездам на футляре. Для этого используют проводники, имеющие на одном конце штепсельную вилку, а на

другом — наконечник. Вначале к зажимам меггера присоединяют наконечники, а затем вставляют вилку в гнезда источника тока. При этом зажим со знаком «+» меггера соединяют с гнездом «+» на футляре. Два других проводника имеют на обоих концах штепсельные вилки и служат для соединения меггера с прессом. В гнезда меггера оба проводника вставляют перед началом работы, к прессу же сразу присоединяют только один проводник. Во второе гнездо пресса со знаком «+» вилку вставляют только на время снятия отсчета по шкале. При использовании для питания влагомера выпрямителя-стабилизатора меггер подключают к выводным гнездам его соответственно обозначениям. Для устранения влияния магнитного поля рассеяния стабилизатора на меггер последний устанавливают от выпрямителя-стабилизатора на расстоянии не менее 0,5 м.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ЗЕРНА С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОВЛАГОМЕРА

Из части навески зерна (примерно 30 г), отобранной для определения влажности, тщательно удаляют металлические и минеральные примеси. Эти примеси хорошо проводят электрический ток и поэтому наличие их будет искажать результаты определения. Далее отвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г две навески зерна по 5 г (или по 8 г для кукурузы, фасоли и гороха). Для кукурузы, фасоли и гороха в стакан вставляют малую плашку, а для остальных культур — большую, переносят без потерь навеску, уплотняя зерно в случае необходимости трамбовкой, вставляют пуансон и, придерживая снизу пальцем, чтобы не выпала плашка, ставят стакан на нижнюю планку пресса.

Необходимо, чтобы контактная кнопка стакана соприкасалась с контактной пружиной пресса, а зажимный винт пресса был поднят достаточно высоко. Опускают зажимный винт до совпадения установочного кольца винта с крестом визирной рамки. Последние повороты винта надо делать осторожно, чтобы не допустить излишнего сжатия. Если вертикальная линия крестовины на установочном кольце перешла за линию на планке, определение считают неправильным и повторяют с другой навеской.

После сжатия зерна оттормаживают меггер, освобождая имеющуюся на приборе кнопку *T*. Проверяют, стоит ли стрелка меггера на нуле и, если отклонение ее более половины деления, корректируют положение стрелки при помощи корректора, поворачивая его отверткой. Пальцем левой руки нажимают кнопку *100*, а правой рукой посредством магнитного шунта устанавливают на сотое деление шкалы, после чего кнопку *100* отпускают. Если при вращении ручка магнитного шунта дойдет до упора, а стрелка все же не дойдет до 100-го деления шкалы, это значит, что батарея разрядилась и ее следует заменить.

Вставляют штепсельную вилку в незанятое гнездо пресса и таким образом соединяют пресс с меггером. Проводят отсчет по шкале и по найденному показанию находят влажность зерна, пользуясь таблицами для зерна средней сухости и влажного. Если показания меггера менее 8, то следует нажать кнопку *C* и провести новый отсчет; в этом случае перевод показаний влагомера на влажность проводят по таблицам для сухого зерна (при нажатой кнопке *C*). Далее отмечают температуру воздуха и вынимают штепсельную вилку из одного гнезда пресса.

Таблицы для перевода показаний влагомера в проценты влажности (издания 1965 г.) составлены для температуры помещения 20° С. При отклонении температуры в момент определения от 20° С вводится поправка из расчета 0,1% влажности на каждый градус в ту или другую сторону (при температуре выше 20° С эти поправки вычитают, а при меньших — прибавляют к величине влажности, найденной по таблицам). Подсчитывают влажность анализируемого зерна, выражая ее как среднее арифметическое из двух параллельных определений.

После определения спрессованную навеску удаляют из стакана. Для этого немного отпускают зажимной винт и вынимают нижнюю планку пресса, оставляя стакан на месте. Зажимным винтом проталкивают вниз плашку, спрессованный образец и пуансон, освобождая таким образом стакан от зерна. Зажимный винт поднимают, стакан вынимают из пресса и тщательно очищают щеточкой или ершиком, следя за тем, чтобы на внут-

ренной поверхности его не осталось частиц зерна. Нижнюю планку вставляют на место. После этого влагомер готов к следующему определению.

ПИКНОМЕТР

Пикнометр применяют для определения относительной плотности растворов.

Относительная плотность раствора прямо пропорциональна содержанию в нем сухих веществ, поэтому по ней можно найти содержание в растворе сухих веществ. Между относительной плотностью водно-спиртовых растворов и содержанием в них спирта существует обратная зависимость: чем выше содержание спирта в водно-спиртовом растворе, тем меньше его относительная плотность, и наоборот. Следовательно, по относительной плотности водно-спиртового раствора можно найти содержание в нем спирта.

УСТРОЙСТВО ПИКНОМЕТРА

Пикнометр представляет собой узкогорлый стеклянный сосуд различной формы с нанесенной на шейке меткой и притертой пробкой (рис. 6).

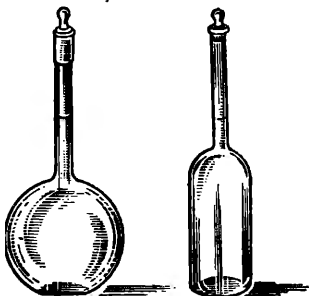


Рис. 6. Пикнометр.

Наиболее часто применяют пикнометры на 25—50 мл. Для определения относительной плотности взвешивают исследуемый раствор в объеме пикнометра и дважды перегнанную дистиллированную воду; разделив массу раствора на массу воды, получают относительную плотность раствора.

Пикнометр моют хромовой смесью и хорошо промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой, после чего ополаскивают спиртом и затем эфиром. Снаружи пикнометр об-

тирают сухим чистым полотенцем, продувают внутри теплым воздухом и высушивают в сушильном шкафу при температуре 60—80° С. Высушенный пикнометр охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Взвешивание пустого пикнометра, наполненного дистиллированной водой и исследуемым раствором, производят на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ПИКНОМЕТРОМ

Пикнометр заполняют дважды перегнанной дистиллированной водой несколько выше метки и ставят его в термостат с температурой 20° С на 15—20 мин. После этого объем воды в пикнометре доводят точно до метки, удаляя излишки жгутиком из фильтровальной бумаги, не вынимая пикнометра из термостата. Уровень жидкости доводят до метки по нижнему краю мениска и дополнительно выдерживают пикнометр в течение 5 мин в термостате, затем вынимают, тщательно обтирают внутреннюю поверхность шейки (не касаясь жидкости) жгутиком из фильтровальной бумаги, а снаружи — мягким льняным полотенцем и взвешивают. После этого воду выливают, несколько раз ополаскивают пикнометр исследуемым раствором и наполняют им пикнометр несколько выше метки. Все дальнейшие операции выполняют в такой же последовательности и с соблюдением тех же условий, что и при определении массы воды.

Для вычисления результатов определения обозначим массу пикнометра A , массу пикнометра с водой B , массу пикнометра с исследуемым раствором C и относительную плотность раствора d .

Тогда

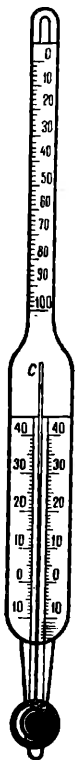
$$d = \frac{C - A}{B - A}.$$

САХАРОМЕР

Сахаромером (сахарометром) называют ареометр, градуированный по растворам чистой сахарозы. Принцип действия ареометра основан на законе Архимеда. Чем больше относительная плотность жидкости, тем меньше степень погружения в нее ареометра. Это дает

... погружая ее в жидкость судить об относительной плотности этой жидкости.

УСТРОЙСТВО САХАРОМЕРА



Ареометр представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд, переходящий в верхней части в тонкую, запаянную сверху трубку, внутри которой находится шкала с делениями; нижняя часть ареометра заканчивается шариком, заполненным дробью. В шарик ареометра в некоторых случаях впаян термометр для определения температуры исследуемой жидкости. Ареометр, имеющий шкалу с делениями, показывающими значения относительной плотности, называют денсиметром. Применять такие ареометры на спиртовых и ликерно-водочных заводах неудобно, так как для определения содержания сухих веществ необходимо пользоваться таблицами, в которых приведены концентрации раствора в зависимости от его относительной плотности. Поэтому в спиртовой, ликерно-водочной и других отраслях пищевой промышленности применяют сахаромеры (рис. 7) — так называемые сахаромеры Баллинга. В чистом водном сахарном растворе сахаромер показывает непосредственно массовый процент сахарозы (на 100 г раствора). Сахаромером исследуют также растворы, которые помимо сахарозы содержат и другие вещества; при этом условно принимают, что эти вещества имеют плотность, равную плотности сахарозы. В действительности же многие вещества, содержащиеся в продуктах спиртового и ликерно-водочного производств, имеют несколько иную плотность, поэтому в нечистых сахарных растворах показания сахаромера несколько отличаются от действительного содержания сухих веществ в данном растворе.

Рис. 7. Сахаромер.

ПОПРАВКИ НА ТЕМПЕРАТУРУ К ПОКАЗАНИЯМ САХАРОМЕРА

Температура, °С	Показания сахаромера							
	0	5	10	12	14	16	18	20

От величины показания сахаромера отнять

10	0.32	0.37	0.42	0.44	0.46	0.48	0.50	0.51
11	0.31	0.34	0.39	0.41	0.42	0.44	0.45	0.47..
12	0.28	0.31	0.35	0.37	0.38	0.40	0.41	0.42
13	0.26	0.28	0.32	0.33	0.34	0.35	0.36	0.38
14	0.23	0.25	0.28	0.29	0.30	0.31	0.32	0.33
15	0.20	0.21	0.24	0.25	0.26	0.26	0.27	0.28
16	0.16	0.18	0.19	0.20	0.21	0.22	0.22	0.23
17	0.12	0.13	0.15	0.15	0.16	0.16	0.17	0.17
18	0.08	0.09	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.12
19	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06
20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

К величине показания сахаромера прибавить

21	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
22	0.10	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12
23	0.15	0.16	0.17	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18
24	0.21	0.22	0.23	0.23	0.24	0.25	0.25	0.26
25	0.27	0.28	0.30	0.30	0.31	0.31	0.32	0.32
26	0.33	0.34	0.36	0.37	0.37	0.38	0.39	0.39
27	0.40	0.40	0.42	0.43	0.44	0.45	0.46	0.46
28	0.46	0.47	0.49	0.50	0.51	0.52	0.53	0.54
29	0.53	0.54	0.56	0.57	0.58	0.59	0.60	0.61
30	0.60	0.61	0.63	0.64	0.65	0.66	0.67	0.68

Сахаромеры градуируют при температуре 20° С. Если температура исследуемого раствора отличается от 20° С, вводят поправку на температуру (табл. 1). Однако эти поправки приблизительны, поэтому лучше определять содержание сухих веществ при температуре точно 20° С или близкой к ней.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ САХАРОМЕРОМ

В цилиндр по стенкам во избежание пенообразования наливают исследуемый раствор, дают постоять некоторое время — до полного освобождения от выделяющих-

ся пузырьков воздуха. Цилиндр с исследуемым раствором должен быть установлен вертикально. Целесообразно при ареометрировании устанавливать цилиндр на подставку с винтами и с их помощью придавать ему строго вертикальное положение.

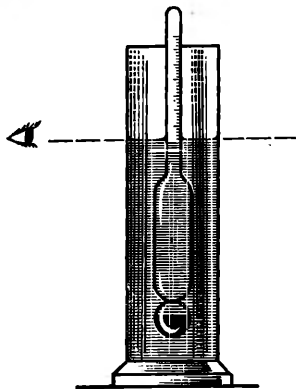


Рис. 8. Отсчет показаний по сахаромеру.

В раствор погружают чистый сухой сахаромер таким образом, чтобы он свободно плавал, не соприкасаясь со стенками цилиндра. Для этого прибор берут за верхний копец шейки, выше шкалы и осторожно погружают его в исследуемый раствор. После того как сахаромер установится на определенном делении, его следует легким толчком принудительно погрузить глубже на 2—3 мм и оставить на 2—3 мин, пока он не приобретет температуру жидкости и не придет в состояние равновесия. Когда уровень жидкости в цилиндре будет строго горизонтальным и колебания жидкости прекратятся, проводят отсчет показаний сахаромера (рис. 8). При анализе прозрачных и светлых растворов отсчет ведут по нижнему мениску, а при анализе темных растворов — по верхнему. Глаз наблюдателя должен находиться точно на уровне мениска.

Одновременно с отсчетом показаний сахаромера отмечают температуру и, если она отличается от 20°C , вводят поправку. После употребления сахаромер надо промыть водой и поместить для хранения в футляр или широкую стеклянную банку, наполненную водой и имеющую на дне слой песка, предохраняющий от ударов.

ПРОВЕРКА САХАРОМЕРОВ

Сахаромер проверяют, сравнивая его показания с показаниями заведомо правильного (контрольного) сахаромера. Для этого оба прибора погружают в раствор температурой 20°C . Если сахаромер правильный, его показание одинаково с показанием контрольного. Проверку проводят для трех точек шкалы данного сахаромера, для чего соответственно изменяют концентрацию раствора. При отсутствии контрольного сахаромера готовят растворы чистой сахарозы или сахара-рафинада определенной концентрации. Проверку проводят в трех точках шкалы при 20°C . Если обнаружено отклонение, составляют таблицу поправок для проверяемого сахаромера.

СПИРТОМЕРЫ

Содержание этилового спирта в спирте, как и в другом водно-спиртовом растворе, определяют специальными ареометрами-спиртомерами. Их показания, как уже упоминалось, основаны на зависимости между относительной плотностью водно-спиртового раствора и содержанием в нем спирта. В спиртовом и ликерно-водочном производствах содержание этилового спирта в водно-спиртовом растворе (крепость) выражают в объемных процентах (% об.), которые показывают число объемных частей безводного спирта, содержащихся в 100 объемных частях водно-спиртового раствора при температуре 20°C . Применяют металлические и стеклянные спиртомеры.

УСТРОЙСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПИРТОМЕРА

Металлический спиртомер представляет собой ареометр переменной массы, градуированный в условных единицах. Этот спиртомер (рис. 9) состоит из полого шара с двумя стержнями: верхним — со шкалой и нижним — с небольшим утолщением на конце для навешивания гирек. Спиртомер и гирьки к нему изготовлены из латуни и для предохранения от коррозии покрыты золотом. На верхнем стержне (шкале) нанесено 10 больших делений, около которых снизу вверх нанесены цифры 0,

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Внизу, под пулевой чертой, стоит число 100. Каждое большое деление шкалы в свою очередь разделено на пять малых, следовательно, каждое малое деление равно 0,2 большого деления. Отсчет производят снизу вверх.

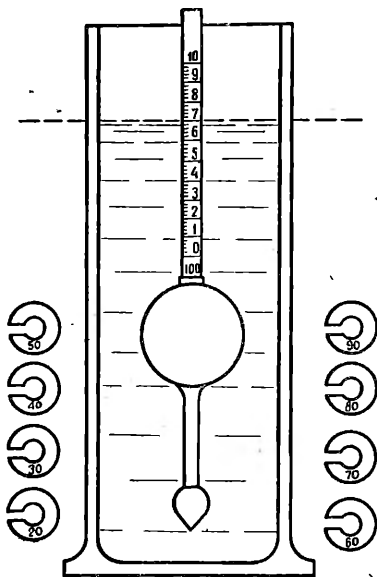


Рис. 9. Металлический спиртомер.

К спиртомеру прилагается восемь круглых (с вырезом посередине) гирек, обозначенных номерами 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90; чем выше порядковый номер гирьки, тем она легче. При определении гирьки навешивают по мере надобности вырезом на нижний стержень спиртомера, причем надетая гирька должна быть обращена выпуклой стороной вниз и плотно лежать на нижней

утолщенной части стержня. Надо надевать гирьки на верхнюю утонченную часть стержня осторожно, чтобы не поцарапать позолоту, и слегка придерживать, пока она не опустится до нижней части стержня. Каждому спиртомеру присвоен индивидуальный номер, который нанесен на всех гирьках к нему. Гирьки одного металлического спиртомера нельзя использовать для работы с другим спиртомером.

УСТРОЙСТВО СТЕКЛЯННОГО СПИРТОМЕРА

Стекло́нный спиртомер (рис. 10) является ареометром постоянной массы. Он представляет собой поплавок правильной цилиндрической формы, состоящий из двух частей: нижней большого диаметра, куда помещается груз в виде металлической дробинки, и верхней, меньшего диаметра с измерительной шкалой. Деления шкалы при температуре 20°C показывают содержание спирта в растворе в объемных процентах. В комплект стеклянных спиртомеров входит 11 спиртомеров со следующими пределами шкал (в % об.): 0—10; 10—20; 20—30; 30—40; 40—50; 50—60; 60—70; 70—80; 80—90; 90—100; 95—105. Спиртомер со шкалой 95—105 применяют для исследования растворов с высоким содержанием этилового спирта при температурах выше 20°C ; шкала в диапазоне от 100 до 105 выражена в условных единицах. Стеклянные спиртомеры выпускают типов А, Б, В, Г (без термометров) и типа Д с термометром. Они различаются ценой наименьшего деления и пределами измерений. Спиртомер типа А с ценой наименьшего деления 0,1% об. применяют при анализе спирта.



Рис. 10. Стеклянный спиртомер.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СПИРТА СПИРТОМЕРАМИ

При определении содержания спирта **металлическим спиртомером** стеклянный цилиндр емкостью 250—500 мл и диаметром не менее 60 мм без делений и термометр с ценой деления не более 0,5 град тщательно моют водой, насухо вытирают мягким полотенцем, а затем ополаскивают исследуемым водно-спиртовым раствором или спиртом. Спиртомер и гирьки обтирают, слегка касаясь позолоченной поверхности сначала мягким полотенцем или марлей, смоченными спиртом, а затем сухим мягким полотенцем. В стеклянный цилиндр наливают на $\frac{3}{4}$ его объема исследуемый спирт (перед определением спирт тщательно перемешивают) и погружают в него термометр. Удаление пузырьков воздуха, образовавшихся при наполнении цилиндра, ускоряется перемешиванием, которое можно делать термометром до погружения в раствор спиртомера. До начала определения необходимо полностью удалить пузырьки воздуха, так как они при опускании спиртомера в цилиндр будут выталкивать его кверху и тем самым могут быть причиной неверных показаний спиртомера. После удаления всех пузырьков воздуха, не вынимая термометра, в цилиндр осторожно опускают спиртомер, держа его за узкие ребра верхнего стержня большим и указательным пальцами и не касаясь руками погружаемой части.

Если спиртомер погрузится так, что уровень жидкости будет ниже шкалы, то его вынимают из цилиндра, навешивают гирьку с отметкой 90 и снова осторожно погружают. Если уровень жидкости в цилиндре опять будет ниже шкалы, то гирьку заменяют более тяжелой, с отметкой 80. Так повторяют до тех пор, пока не подберут гирьку, при которой уровень жидкости в цилиндре будет пересекать шкалу спиртомера. Если спиртомер без гирьки погружается так, что уровень жидкости оказывается выше шкалы, то измерение надо проводить при более низкой температуре спирта и окружающего воздуха.

Спиртомер, погруженный в исследуемый спирт, должен свободно плавать в вертикальном положении, не касаясь ни опущенного в спирт термометра, ни стенок цилиндра. На поверхности спиртомера или около гирь-

ки, подвешенной на нем, не должно быть пузырьков воздуха. Замеченные пузырьки удаляют осторожным встряхиванием спиртомера, не вынимая его из жидкости.

Верхний стержень спиртомера, погруженного в исследуемый спирт, не должен быть смочен более чем на два малых деления выше мениска. Если стержень смочен больше, то спиртомер приподнимают, не обнажая корпуса и вытирают стержень. После погружения спиртомера и термометра ждут 3—5 мин, чтобы спиртомер принял температуру раствора, а затем определяют, на каком делении уровень жидкости пересекает шкалу спиртомера. Показания спиртомера отсчитывают после того, как он совершенно спокойно установится в жидкости.

Выравнивать температуру жидкости при погруженном в нее спиртомере перемешиванием термометром нельзя, так как термометр может случайно разбиться и амальгировать ртутью спиртомер. Отсчет ведут по нижнему мениску. Глаза наблюдателя сначала должны быть ниже уровня жидкости, чтобы видно было основание мениска в виде эллипса. Затем, постепенно поднимая голову, наблюдатель замечает, как эллипс, суживаясь, превращается в прямую линию, которая отчетливо проектируется на шкалу спиртомера. Отмечают деление шкалы, которое пересекает эта линия. Если линия пересекает шкалу между делениями, то на глаз определяют, какую часть деления надо прибавить к целым делениям; по термометру определяют температуру исследуемого спирта.

При пользовании спиртомером без гирьки к отсчету по шкале прибавляют число 100, указанное на стержне спиртомера; при употреблении спиртомера с гирькой к отсчету по шкале прибавляют число, указанное на гирьке.

Пример 1. Уровень жидкости пересекает шкалу спиртомера без гирьки на высоте 1,75 деления. Следовательно, показание спиртомера равно 101,75.

Пример 2. Уровень жидкости пересекает шкалу спиртомера, на который навешена гирька 90, на высоте 9,30 делений. Показание спиртомера равно $90 + 9,30 = 99,30$.

После записи показаний термометр и спиртомер вынимают из жидкости, осторожно вытирают, слегка касаясь мягким полотенцем их поверхности, и помещают в специально предназначенные для хранения футляры.

Стекланным спиртомером содержание спирта определяют таким же образом, как и металлическим. Стеклянные спиртомеры показывают содержание спирта в объемных процентах при температуре исследуемого водно-спиртового раствора 20° С. Приведение температуры раствора к 20° С не всегда возможно. Поэтому для приведения показаний стеклянного спиртомера, полученных при другой температуре, к 20° С пользуются специальными таблицами, аналогичными таблицам к металлическим спиртомерам.

ПОЛЬЗОВАНИЕ ТАБЛИЦАМИ К СПИРТОМЕРАМ

Металлический спиртомер градуирован в условных единицах. Для перевода его показаний в объемные проценты служат специальные таблицы (спиртомерные таблицы 4 для металлического спиртомера). Имеются также таблицы для определения содержания спирта при 20° С по показаниям стеклянного спиртомера, полученным при другой температуре (спиртомерные таблицы 3 для стеклянного спиртомера). Эти таблицы составлены следующим образом. В первой вертикальной графе приведена температура жидкости во время измерения в пределах от -25 до +40° С (таблица 3 для стеклянного спиртомера и таблица 4 для металлического спиртомера) через каждый градус для стеклянного спиртомера и через каждые 0,5 градуса для металлического спиртомера. В верхней горизонтальной строке спиртомерной таблицы 3 помещены показания стеклянного спиртомера от 105,0 до 0,5 делений (через каждые 0,5 деления), а в этой же строке табл. 4 показания металлического спиртомера от 110 до 20,2 делений (через каждые 0,2 деления). Цифры в остальных графах обозначают содержание этилового спирта при соответствующих температурах и показаниях спиртомера в исследуемом растворе. Ниже (табл. 2) приведена выдержка из спиртомерной таблицы 4.

Для определения содержания спирта находят число на пересечении строки, соответствующей температуре жидкости во время измерения, и столбца, соответствующего показанию спиртомера.

Пример. Показания металлического спиртомера 101,8; температура жидкости 18,5° С. Содержание этилового спирта (крепость) составит 96,2% об.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА ПО ПОКАЗАНИЯМ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПИРТОМЕРА

Температура, °С	Содержание спирта при 20°С (в % об.) при показаниях металлического спиртомера					
	102,0	101,8	101,6	101,4	101,2	101,0
22	95,6	95,5	95,4	95,3	95,2	95,1
21,5	95,7	95,6	95,5	95,4	95,3	95,2
21,0	95,8	95,7	95,6	95,5	95,4	95,3
20,5	95,9	95,8	95,7	95,6	95,5	95,4
20,0	96,0	95,9	95,8	95,7	95,6	95,5
19,5	96,1	96,0	95,9	95,8	95,7	95,6
19,0	96,2	96,1	96,0	95,9	95,8	95,7
18,5	96,3	96,2	96,1	96,0	95,9	95,8
18,0	96,4	96,3	96,2	96,1	96,0	95,9

Объем водно-спиртового раствора выражается в литрах при температуре раствора 20°С. При учете спирта определяют количество литров безводного спирта, заключающееся в данном объеме водно-спиртового раствора. При температуре 20°С количество безводного спирта находят умножением объема водно-спиртового раствора на содержание в нем спирта в объемных процентах.

В большинстве случаев при учете водно-спиртовых растворов объемы их приходится измерять при температурах, отличающихся от 20°С, и, следовательно, содержание спирта в единице объема меняется: с понижением температуры возрастает, а с повышением — уменьшается. Поэтому составлена специальная таблица множителей для определения объема безводного спирта при 20°С, содержащегося в данном объеме водно-спиртового раствора, независимо от изменения объема жидкости под влиянием температурных колебаний.

Множитель находят, зная содержание спирта в объемных процентах и температуру, при которой измеряли объем водно-спиртового раствора. Умножая объем водно-спиртового раствора, определенный при данной температуре, на найденный множитель, получают объем содержащегося в жидкости безводного спирта, отнесенный к температуре 20°С. Все указанные таблицы поме-

щены в книге «Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах» (1972).

Если при измерении температуры водно-спиртового раствора показания спиртомера получены в дробных числах, которых нет в таблице, то соответствующее им содержание спирта находят линейным интерполированием. Ниже приведены примеры пользования указанными таблицами.

Пример 1. Найти содержание спирта (x) при показании стеклянного спиртомера 96,0 и температуре 21,45° С. Выписываем из спиртомерной таблицы 3 два значения содержания спирта по ближайшим к установленным температурам для показания спиртомера 96,0, располагая их в следующем порядке.

Температура, °С	Содержание спирта, % об.
21,00	95,79
21,45	x
22,00	95,57

Из уравнения

$$\frac{95,79 - x}{95,79 - 95,57} = \frac{21,00 - 21,45}{21,00 - 22,00}$$

находим содержание спирта $x = 95,69\%$ об.

Пример 2. Определить содержание спирта (x) в водно-спиртовом растворе при показании стеклянного спиртомера 52,76 и при температуре 24° С.

Выписываем из спиртомерной таблицы 3 два значения содержания спирта по показаниям, ближайшим к показаниям спиртомера 52,76 при температуре 24° С.

Показания спиртомера при 24,0 °С	Содержание спирта, % об.
52,5	51,01
52,76	x
53,0	51,52

Содержание спирта находим из уравнения

$$\frac{51,52 - x}{51,52 - 51,01} = \frac{53,0 - 52,76}{53,0 - 52,5};$$

$$x = 51,28\% \text{ об.}$$

Пример 3. Определить содержание спирта в водно-спиртовом растворе (x) при показании стеклянного спиртомера 48,64 и температуре 23,45° С.

Выписываем из спиртомерной таблицы 3 значения для содержания спирта по ближайшим к данным значениям температуры и показаниям спиртомера. Обозначим содержание спирта при температуре 23,45° С при показании спиртомера 49,0 через A ; содержание спирта

при показании спиртомера 48,5—через B ; содержание спирта при показании спиртомера 48,64—через x . Составим вспомогательную таблицу.

Температура, °С	Содержание спирта (в % об.) при показаниях спиртомера		
	49,0	48,64	48,5
23,00	47,85	—	47,35
23,45	A	x	B
24,00	47,46	—	46,96

Далее решаем три следующих уравнения:

$$\frac{47,85 - A}{47,85 - 47,46} = \frac{23,00 - 23,45}{23,00 - 24,00}; \quad A = 47,67\% \text{ об.};$$

$$\frac{47,35 - B}{47,35 - 46,96} = \frac{23,00 - 23,45}{23,00 - 24,00}; \quad B = 47,17\% \text{ об.};$$

$$\frac{A - x}{A - B} = \frac{49,0 - 48,64}{49,0 - 48,5} = \frac{47,67 - x}{47,67 - 47,17}; \quad x = 47,31\% \text{ об.}$$

Пример 4. Найти содержание спирта (x) при показании металлического спиртомера 98,24 и температуре 11,4°С.

Выписываем из спиртомерной таблицы 4 значения содержания спирта по значениям температуры и показаниям спиртомера, ближайшим к данным. Обозначим содержание спирта при температуре 11,4°С и при показании спиртомера 98,4 через A ; содержание спирта при показании спиртомера 98,2—через B ; содержание спирта при показании спиртомера 98,24—через x .

Составляем вспомогательную таблицу.

Температура, °С	Содержание спирта (в % об.) при показаниях спиртомера		
	98,4	98,24	98,2
11,5	96,2	—	96,1
11,4	A	x	B
11,0	96,3	—	96,2

Решаем три следующих уравнения:

$$\frac{A - 96,2}{96,3 - 96,2} = \frac{11,4 - 11,5}{11,0 - 11,5}; \quad A = 96,22\% \text{ об.};$$

$$\frac{B - 96,1}{96,2 - 96,1} = \frac{11,4 - 11,5}{11,0 - 11,5}; \quad B = 96,12\% \text{ об.};$$

$$\frac{A - x}{A - B} = \frac{98,4 - 98,24}{98,4 - 98,2} = \frac{96,22 - x}{96,22 - 96,12};$$

$$x = 96,14\% \text{ об.}$$

Пример 5. Объем водно-спиртового раствора при температуре 14° С 400 л. Содержание спирта 96,3% об. Требуется найти объем безводного спирта в данном объеме раствора. Таблица множителей для пересчета на безводный спирт (спиртомерная таблица 5) вычислена для содержания спирта и температур, выраженных в целых числах. Если в расчетах приходится иметь дело с дробными числами, множитель находят путем линейного интерполирования.

По табл. 5 множитель для содержания спирта 96,0% об. при температуре 14° С равен 0,9662, а для содержания спирта 97,0% при той же температуре — 0,9762. Чтобы найти множитель для содержания спирта 96,3% об. (x), решаем следующее уравнение:

$$\frac{0,9762 - x}{97,0 - 96,3} = \frac{0,9762 - 0,9662}{97,0 - 96,0};$$

$$x = 0,9692.$$

Объем безводного спирта составит

$$400 \cdot 0,9692 = 387,68 \text{ л.}$$

Пример 6. Объем водно-спиртового раствора 11600 л при температуре 17,45° С. Содержание спирта 95,58% об. Найти объем безводного спирта в данном объеме раствора. Выписываем из спиртомерной таблицы 5 значения множителей по ближайшим к заданным содержанию спирта и температуре целым значениям содержания спирта и температуры водно-спиртового раствора. Обозначим через A множитель для содержания спирта 96% об. при температуре 17,45° С, через B — множитель для содержания спирта 95% об. и через x — множитель для содержания спирта 95,58% об. Составляем вспомогательную таблицу.

Температура, °С	Множители для определения объема этилового спирта при содержании спирта при 20 °С, % об.		
	96,00	95,58	95,00
18,00	0,9620	—	0,9520
17,45	A	x	B
17,00	0,9631	—	0,9530

Решаем следующие уравнения:

$$\frac{A - 0,9620}{0,9631 - 0,9620} = \frac{17,45 - 18,00}{17,00 - 18,00}; \quad A = 0,96261;$$

$$\frac{B - 0,9520}{0,9530 - 0,9520} = \frac{17,45 - 18,00}{17,00 - 18,00}; \quad B = 0,95255;$$

$$\frac{A-x}{A-B} = \frac{96,00 - 95,58}{96,00 - 95,00} = \frac{0,96261 - x}{0,96261 - 0,95255}$$

$$x = 0,95838.$$

Объем безводного спирта составит

$$11600 \cdot 0,95838 = 11117,2 \text{ л.}$$

При измерении объема спирта в мернике, в том случае, если температура спирта отличается от нормальной (+20° С) более чем на ±10 град, вводится соответствующая поправка на объемное расширение мерника (табл. 3).

Таблица 3

ПОПРАВКА НА ОБЪЕМНОЕ РАСШИРЕНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ МЕРНИКОВ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ОБЪЕМОВ СПИРТА (В % К ОБЪЕМУ СПИРТА, ОПРЕДЕЛЕННОМУ ПО НОМИНАЛЬНОЙ ВМЕСТИМОСТИ МЕРНИКОВ)

Температура спирта в мернике, °С	Поправка на объемное расширение мерника	Температура спирта в мернике, °С	Поправка на объемное расширение мерника	Температура спирта в мернике, °С	Поправка на объемное расширение мерника
32	+0,044	-3	-0,085	-17	-0,137
31	+0,040	-4	-0,088	-18	-0,141
9	-0,040	-5	-0,092	-19	-0,144
8	-0,044	-6	-0,096	-20	-0,148
7	-0,047	-7	-0,099	-21	-0,151
6	-0,051	-8	-0,103	-22	-0,155
5	-0,055	-9	-0,107	-23	-0,159
4	-0,059	-10	-0,111	-24	-0,163
3	-0,063	-11	-0,114	-25	-0,166
2	-0,067	-12	-0,118	-26	-0,169
1	-0,071	-13	-0,122	-27	-0,173
0	-0,074	-14	-0,125	-28	-0,177
-1	-0,078	-15	-0,129	-29	-0,181
-2	-0,081	-16	-0,133	-30	-0,185

Пример. Объем спирта по номинальной вместимости мерника 1000 дал. При температуре спирта в мернике 3° С действительный объем (V) составит

$$V = 1000 - \frac{1000 \cdot 0,063}{100} = 999,37 \text{ дал.}$$

При измерении объема спирта пропуском через мерники, изготовленные из меди, размер поправок увеличится в 1,5 раза.

вается в полтора раза, так как коэффициент объемного расширения железа при нагревании на 1°C 0,0031, а меди — 0,0054.

По температуре спирта в мернике и крепости спирта находят множитель, на который умножают найденный объем и получают объем безводного спирта.

ПОЛЯРИМЕТР

Поляриметр применяют для определения содержания оптически активных веществ (сахарозы, крахмала и других) в исследуемых продуктах.

ВРАЩЕНИЕ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ И УДЕЛЬНОЕ ВРАЩЕНИЕ

Если через раствор оптически активного вещества проходит поляризованный луч, то он вращает плоскость поляризации. Плоскость поляризации вышедшего луча оказывается повернутой на некоторый угол, называемый углом вращения плоскости поляризации. Различают вещества, изменяющие вращение плоскости поляризации света по часовой стрелке — правовращающие и изменяющие ее против часовой стрелки — левовращающие. К правовращающим веществам относятся сахароза, крахмал, глюкоза, раффиноза; к левовращающим — фруктоза, инвертный сахар.

Для сравнения оптической активности различных оптически активных веществ и использования этого явления в аналитической практике введено понятие удельного вращения. Удельным вращением называют угол поворота плоскости поляризации (выраженный в дуговых градусах) под действием раствора, содержащего 100 г вещества в 100 мл, при толщине слоя этого раствора 1 дм (100 мм). Удельное вращение условились измерять при температуре 20°C в желтом свете натриевого пламени и обозначить индексом $[\alpha]_D^{20}$.

Каждое оптически активное вещество характеризуется определенной величиной удельного вращения при растворении в определенном растворителе. Для правовращающих веществ числовое выражение удельного вращения записывают со знаком плюс, а для левовращающих — со знаком минус. Удельное вращение саха-

розы $+66,5^\circ$. Свежеприготовленные растворы моносахаридов и тех дисахаридов, которые имеют свободный гликозидный остаток, не сразу проявляют свойственное им удельное вращение. Вращательная способность таких растворов изменяется на холоду медленно, а при известных условиях (нагревание, незначительное добавление щелочи) — быстро. Это явление постепенного изменения удельного вращення называется мутаротацией и объясняется наличием α - и β -форм сахаров. Например, α -D-глюкоза имеет удельное вращение $[\alpha]_D^{20} = 113^\circ$, β -D-глюкоза 19° .

Свежеприготовленный раствор одной из этих форм постепенно изменяет вращение, пока величина его не достигнет среднего значения, соответствующего удельному вращению $+52,5^\circ$, при котором обе формы глюкозы находятся в равновесии. Сахароза не имеет свободного гликозидного остатка и не дает явления мутаротации.

Удельное вращение оптически активного вещества в растворе выражается формулой

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100a}{Cl}$$

где a — наблюдаемый угол поворота плоскости поляризации, град;
 C — концентрация оптически активного вещества, г/100 мл;
 l — толщина слоя раствора, дм.

Пользуясь указанной формулой, можно по величине угла поворота плоскости поляризации a найти концентрацию оптически активного вещества C .

УСТРОЙСТВО ПОЛЯРИМЕТРА

С помощью поляриметра измеряют угол поворота плоскости поляризации оптически активным веществом. Основные части поляриметра — поляризатор и анализатор. Поляризатор служит для получения поляризованного света, анализатор — для его исследования и обнаружения.

В качестве поляризатора и анализатора пользуются призмами Николя, изготовленными из исландского шпата. Призма Николя пропускает лишь световые колебания, лежащие в одной определенной плоскости; колебания, лежащие в перпендикулярной плоскости, она совершенно не пропускает. Поэтому, если пропустить луч

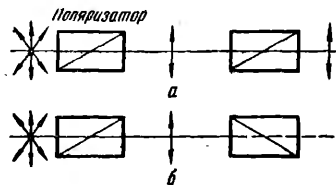


Рис. 11. Ход лучей через две призмы Николя.

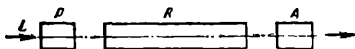


Рис. 12. Схема простейшего поляриметра.

света последовательно через две призмы Николя, расположенные одна за другой, то могут наблюдаться различные явления в зависимости от того, как повернута вторая призма.

Когда поляризатор и анализатор установлены взаимно параллельно, то лучи света проходят через обе призмы (рис. 11, а). Если же анализатор повернуть на 90° (рис. 11, б), то он не пропустит лучей, полученных в поляризаторе; в этом случае за анализатором свет не будет наблюдаться. Такое положение призм называется постановкой призм Николя «на темноту».

Оптическую активность можно наблюдать в простейшем поляриметре (рис. 12) следующим образом. Между поляризатором P и анализатором A , поставленными «на темноту», помещают оптически активное вещество R . Поляризованный луч после прохождения через это вещество повернется на некоторый угол, соответствующий оптической активности вещества, и подойдет к анализатору под углом не 90° , а под другим. За анализатором будет виден свет. Чтобы погасить его, придется повернуть анализатор на некоторый угол, равный углу поворота плоскости поляризации при прохождении его через вещество R . Таким образом, можно определить угол поворота плоскости поляризации.

Однако такой поляриметр не может быть использо-

ван для точных работ, так как человеческий глаз не способен четко отличить полную темноту от очень слабого света. Глаз легко и точно различает разницу в интенсивности освещения двух лежащих рядом слабоосвещенных плоскостей, поэтому в поляриметре должно быть так называемое «полутеневое» устройство; поляриметр с таким устройством называется полутеневым.

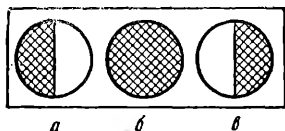


Рис. 13. Поле зрения в полутеневом поляриметре.

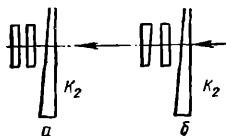


Рис. 14. Кварцевый компенсатор.

Можно получить полутеневой поляриметр, используя поляризатор, состоящий из большой и малой призм Николя (поляризатор Липпиха), расположенных так, что меньшая из них закрывает половину поля зрения и повернута на небольшой угол относительно большой призмы.

При этом, если анализатор установлен «на темноту» относительно большой призмы, то одна половина поля зрения будет затемнена, а вторая слабо освещена (рис. 13, а); если же его установить «на темноту» относительно малой призмы, то первая половина поля будет освещена, а вторая — затемнена (рис. 13, в). Между этими двумя положениями анализатора можно найти такое, при котором оба поля будут слабо и равномерно освещены (рис. 13, б).

В контроле спиртового и ликерно-водочного производств применяют поляриметры, предназначенные для определения сахарозы, — так называемые сахариметры. В поляриметрах-сахариметрах анализатор неподвижен и установлен на полутень по отношению к поляризатору. Компенсация угла вращения достигается с помощью кварцевых клиньев.

Кварц является оптически активным веществом; существуют две разновидности кварца — право- и левовращающая. Если между поляризатором и анализато-

ром поместить раствор сахарозы, вращающий вправо, то в этом случае для определения угла вращения не поворачивают анализатор, а используют пластинку левовращающего кварца, поставленную между анализатором и поляризатором; толщину пластинки подбирают так, чтобы она компенсировала правое вращение сахарозы в растворе и в анализаторе можно было снова увидеть полутень, как и вначале. Толщина кварцевой пластинки, необходимая для компенсации, пропорциональна вращательной способности раствора сахарозы.

Таким образом, вместо измерения угла поворота анализатора можно измерять толщину кварцевой пластинки, компенсирующей вращение. Чтобы менять толщину слоя кварца для компенсации угла вращения сахарозы, кварцевый компенсатор сделан в виде клиньев K_1 и K_2 (рис. 14, а, б).

Клин K_2 из левовращающего кварца — подвижный, клин K_1 из правовращающего кварца — неподвижный. Клинья направлены тонкими концами в одну сторону. Луч света проходит через толстую часть клина K_2 и через тонкую часть клина K_1 ; в этом случае клиновое устройство вращает влево и может компенсировать вращение раствора правовращающего вещества. Если же подвижный клин K_2 передвинуть так, чтобы на пути света оказалась тонкая часть его, то перевесит правое вращение клина K_1 и клиновое устройство будет вращать вправо, компенсируя вращение какого-либо раствора левовращающего вещества.

Луч света, проходя через клинья K_1 и K_2 , направленные суженными концами в одну сторону, будет преломляться и изменит свое направление, а кроме того разложится в спектр. Во избежание этого ставят дополнительную компенсирующую стеклянную призму, которая направлена тонким концом в обратную сторону по сравнению с клиньями K_1 и K_2 и поэтому восстанавливает прежнее направление луча света.

Описанная клиновое кварцевое устройство называется одинарным. Применяют также сахариметры с двойной клиновое компенсацией, состоящей из двух пар клиньев (рис. 15). Одна пара клиньев (контрольные) K изготовлена из правовращающего кварца и служит для измерения вращения левовращающих веществ; вторая пара (рабочие клинья A) изготовлена из левовра-

щающего кварца и служит для измерения вращения правовращающих веществ.

Преимущество поляриметров с кварцевым компенсатором заключается в увеличении точности отсчетов, так как толщину кварцевого клина при изменении его положения можно измерить точнее, чем угол поворота анализатора. Кроме того, наличие кварцевого компенсатора дает возможность пользоваться обычным белым, а не монохроматическим светом, потому что вращательная дисперсия света для кварца почти такая же, как и для растворов сахарозы.

Белый поляризованный свет при прохождении через раствор сахарозы разлагается на пучок лучей с различным поворотом плоскости поляризации; эти лучи, пройдя через кварцевую пластинку, снова превращаются в белый свет, образуя единый луч. Таким образом, полученные после прохождения через раствор сахарозы разноцветные лучи, поляризованные в различных плоскостях, вновь приводятся кварцем в одну первоначальную плоскость поляризации белого света.

В качестве источника света для сахариметров применяют матовые лампы накаливания; в настоящее время выпускают сахариметры, в которых лампа вставлена в прибор.

При наличии кварцевого компенсатора рекомендуют пользоваться желтым светофильтром, так как вращательные дисперсии сахарозы и кварца не совпадают полностью. При поляризации окрашенных растворов, которые сами имеют желтый цвет (например, растворов мелассы) и поглощают лучи нежелательной части спектра, пользоваться светофильтром необязательно. Поэтому при работе с окрашенными растворами для улучшения освещения поля зрения иногда без ущерба для точности определения выводят светофильтр из оптической системы сахариметра.

ШКАЛЫ ПОЛЯРИМЕТРОВ

Обычные поляриметры имеют круговую шкалу, градуированную в угловых градусах. В поляриметрах-

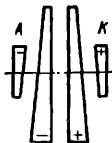


Рис. 15.
Двойная
клиновья
компен-
сация.

сахариметрах имеется линейная (эмпирическая) шкала, градуированная в процентах сахарозы. Впервые эта шкала была предложена Вентцке (1842—1843 гг.). Сотое деление в этой шкале поляриметра устанавливали по вращательной способности раствора сахарозы с относительной плотностью 1,100 при температуре 17,5° С; для приготовления такого раствора использовали ареометрический метод. Позже, с введением химических весов и моровского* миллилитра, выяснилось, что для получения раствора сахарозы плотностью 1,100 необходимо взять навеску сахарозы 26,048 г, перевести ее в мерную колбу на 100 моровских миллилитров, растворить в дистиллированной воде и довести объем до метки при температуре 17,5° С. Таким путем градуировалось сотое деление всех поляриметров, которые выпускались в период 1855—1900 гг.; шкала, разделенная на 100 частей, носила название шкалы Вентцке, а навеска 26,048 г — нормальной навески.

В 1900 г. Международная комиссия по единообразным методам исследования сахарсодержащих продуктов на парижской сессии предложила перейти на истинный миллилитр** и температуру 20° С. При этих условиях нормальная навеска оказалась равной 26,01 г, или округленно 26,00 г.

На основе последующих измерений вращательной способности кварцевых пластинок при длине волны 5892,5 нм*** и применения сахарозы высокой чистоты выяснилось, что для получения сотого деления международной шкалы на существующих сахариметрах нормальная навеска должна быть 26,026 г, что и было принято на амстердамской сессии указанной Международной комиссии в 1932 г. При изготовлении новых сахариметров рекомендовалось изменить их шкалу с таким расчетом, чтобы нормальная навеска 26,00 г точно давала отсчет 100°. На таких сахариметрах должно быть указано «Международная сахарная шкала» (°S).

* В свое время немецкий ученый Мор предложил за 1 мл принимать объем, занимаемый 1 г воды при температуре 17,5° С; эту единицу называли моровским миллилитром.

** Истинный миллилитр — это объем, занимаемый 1 г воды при температуре 3,98° С и взвешенный в пустоте.

*** Длина волны в нанометрах (1 нм = 10⁻⁹ м).

Киевский завод в последние годы выпускает сахариметры только с международной сахарной шкалой, для которых нормальная навеска составляет 26,00 г. Для ранее изготовленных сахариметров, не имеющих штампа «S», нужно применять нормальную навеску 26,026 г.

Сейчас в СССР принята нормальная навеска 26,00 г. При растворении такой навески до объема 100 мл и поляризации раствора в трубке длиной 200 мм шкала сахариметра показывает непосредственно содержание саха-

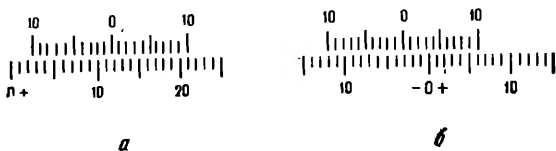


Рис. 16. Шкала поляриметра и нониус.

розы в исследуемом сахарсодержащем продукте. Линейная шкала поляриметра дает возможность вести отсчет с точностью до 0,1 деления. Для отсчета десятых долей служит нониус.

На рис. 16, *a* показано положение шкалы относительно нониуса, соответствующее отсчету $+11,8$. При этом нуль нониуса расположен после 11 полных делений шкалы и в правой части восьмое деление нониуса совпадает с одним из делений шкалы. На рис. 16, *б* показано положение нониуса, соответствующее отсчету $-3,2$. В этом случае нуль нониуса расположен левее шкалы на три полных деления, а в левой части второе деление нониуса совпадает с одним из делений шкалы.

ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЕ ТРУБКИ И ПОЛЬЗОВАНИЕ ИМИ

При поляриметрических определениях исследуемый раствор наливают в поляриметрическую трубку (рис. 17). Трубки изготовляют из металла (латунь, медь) и стекла. При исследовании растворов с кислой реакцией пользуются только стеклянными трубками. Длина трубок 100, 200 и 400 мм. Трубка длиной 200 мм считается

нормальной. Длину трубок проверяют специальными штангенциркулями, дающими показание с точностью до 0,1 мм. Трубки закрывают покровными стеклами, прижимая их гайками; для уплотнения между покровными стеклами и гайками прокладывают резиновые кольца. Перед употреблением покровные стекла следует вымыть и вытереть досуха. Трубка должна быть чистой и сухой.

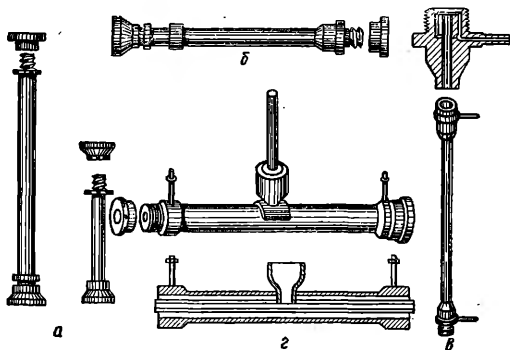


Рис. 17. Поляриметрические трубки:

а — обычная поляриметрическая трубка; *б* — поляриметрическая трубка с расширением для остающегося иногда пузырька воздуха; *в* — проточная трубка; *г* — трубка с кожухом для поддержания определенной температуры.

Высушивают трубку, проталкивая через нее деревянной палочкой тампон из фильтровальной бумаги. Если перед наполнением трубка не была высушена, то ее ополаскивают 2 раза исследуемым раствором.

Наполняют трубки следующим образом: закрывают трубку с одного конца покровным стеклом и гайкой, берут двумя пальцами, держат наклонно (чтобы в трубку не увлекались пузырьки воздуха) и наливают в нее столько раствора, чтобы он выступал над краями трубки в виде капли. Затем закрывают трубку сверху покровным стеклом, двигая его с одной стороны в горизонтальном направлении по бортику, как бы срезая выступающую каплю раствора; закрывать трубку надо быстро и

аккуратно, так, чтобы под покровным стеклом не осталось пузырька воздуха. Если это не удалось сделать сразу, то, вытерев досуха стекло и долив трубку, следует повторить эту операцию. Покровные стекла нельзя прижимать слишком сильно, так как при этом они могут стать оптически активными.

СХЕМА САХАРИМЕТРА

В настоящее время выпускают сахариметры марок СУ-2 и СУ-3. Оптическая схема сахариметра СУ-2 следующая (рис. 18). Свет от электролампы 1 проходит через матовое стекло 2 или светофильтр 3, затем через конденсаторную линзу 4 поступает в поляризатор 5.

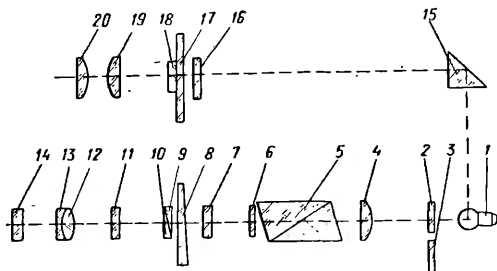


Рис. 18. Оптическая схема сахариметра СУ-2.

Поляризованный луч из поляризатора проходит два защитных стекла 6 и 7, между которыми помещается поляриметрическая трубка с исследуемым раствором. За защитным стеклом 7 установлен кварцевый компенсатор, состоящий из подвижного левовращающего кварцевого клина 8, стеклянной призмы 9 и неподвижного правовращающего кварцевого клина 10. За кварцевым компенсатором установлен анализатор 11, который обнаруживает смещение плоскости поляризации, вызванное введением исследуемого раствора в оптическую систему. Зрительная труба, состоящая из двухлинзового объектива 12, 13 и окуляра 14, располагается так, что выходя-

ная грань поляризатора 5 находится в ее фокусе. При помощи зрительной трубы можно в увеличенном виде рассмотреть линию раздела поля зрения прибора.

От электролампы 1 свет попадает также в отражательную призму 15 и, отражаясь, падает на защитное стекло 16. Это стекло рассеивает свет, который затем освещает шкалу 17 и нониус 18. Цифры и деления на шкале и нониусе рассматриваются в увеличенном виде при помощи окуляра, состоящего из двух линз 19 и 20. Шка-

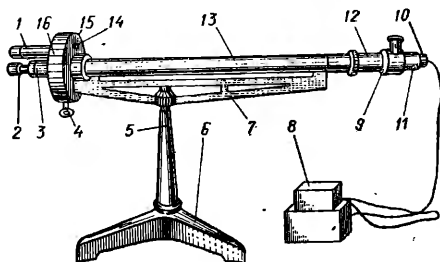


Рис. 19. Сахариметр СУ-2.

ла 17 связана с подвижным кварцевым клином 8. Таким образом, смещение подвижного кварцевого клина 8, пропорциональное углу вращения плоскости поляризации, передается на шкалу 17 и отсчитывается при помощи окуляра шкалы 19, 20.

Сахариметр СУ-2 допускает измерения в пределах от -40 до $+100^{\circ} S$. Точность отсчета с помощью нониуса $0,1^{\circ}$. Градуировка шкалы выполнена при температуре $20^{\circ} C$. Сахариметр имеет простую (одинарную) клиновую компенсацию.

С лицевой стороны измерительной головки прибора (рис. 19) имеется лупа 1 в оправе для отсчета показаний по шкале и зрительная труба поля зрения 2.

Зрительная труба имеет гильзу 3, снимающуюся при установке поля зрения на одноцветность. С тыльной стороны измерительной головки находится узел нониуса 15 и выступающий квадрат винта нониуса 14. В нижней ча-

сти измерительной головки расположена рукоятка кремальерной передачи 4 для перемещения подвижного кварцевого клина и связанной с ним шкалы. Осветительный узел имеет передвигающуюся рамку 9, в которой находится стеклянный светофильтр и матовое стекло, патрон с лампочкой 10 и тремя установочными винтами 11. Электролампа типа А-10 (15 Вт, 12 В) подключается через понижающий трансформатор 8 в сеть переменного тока 220 В или непосредственно к аккумулятору на 12 В.

Сахариметр установлен на колонке 5, укрепленной с помощью гайки на чугунном основании 6. Узел измерительной головки 16 и осветительный узел 12 соединены между собой траверсой 7, на которой укреплена камера 13 для поляриметрических трубок. Оптическая схема поляриметра СУ-3 принципиально не отличается от схемы поляриметра СУ-2. Пределы измерений от -40 до $+100^{\circ}$ S. По сравнению с СУ-2 сахариметр СУ-3 имеет более совершенную форму и внешний вид. Трансформатор вмонтирован внутри основания, что делает прибор более компактным.

УСТАНОВКА САХАРИМЕТРА

Сахариметр должен быть установлен на столе в темной комнате длиной около 2 и шириной 1,2 м, со стенами, окрашенными в черный цвет. Если такой комнаты нет, над поляриметром устанавливают колпак из фанеры или другого легкого материала. Длина колпака 1,2, ширина 0,9 и высота 0,8 м. Внутри колпак окрашивают в черный цвет. На отверстие колпака, обращенное к наблюдателю, навешивают портьеру из темной плотной материи.

Для удобства работы стол с прибором должен быть расположен так, чтобы поляризующий сидел спиной к окну. Это исключает проникновение дневного света в глаз наблюдателя и уменьшает утомляемость глаза при наблюдении. У стола, на котором установлен сахариметр, должно быть два выключателя: один к электролампе, освещающей поляриметрическую комнату, и второй к электролампе прибора. В помещении лаборатории и в поляриметрической комнате поддерживают температуру, близкую к 20° С.

Перед началом работы необходимо установить по глазу наблюдателя окуляр зрительной трубы поля зрения 2 и окуляр шкалы 1 (см. рис. 19). Для этого вращением передвигают их вдоль оси таким образом, чтобы в поле зрения вертикальная линия, разделяющая его на две половины, была видна четко и ясно. Штрихи, цифры шкалы и нониуса в окуляре шкалы также должны быть видны четко и ясно. После этого устанавливают прибор на нуль.

Камера прибора должна быть свободной от поляриметрической трубки. Медленно вращая головку кремальерной передачи, добиваются полной однородности освещения обеих половинок поля зрения. В этом положении кремальерной передачи нулевое деление шкалы и нониуса должно совпадать. Если же при однородной серовато-желтой окраске обеих половинок поля зрения нулевые деления шкалы и нониуса не совпадают, то следует установить шкалу на нуль следующим образом:

обе половинки поля настраивают на полную однородность;

прилагаемый к сахариметру ключ надевают на выступающий квадрат винта нониуса 14;

наблюдая за шкалой, вращают ключ в ту или другую сторону до полного совмещения нулевых делений шкалы и нониуса;

проверяют правильность установки.

Затем в камеру сахариметра 13 помещают поляриметрическую трубку, наполненную исследуемым раствором. Это вызывает неодинаковую интенсивность освещения половин поля зрения. Вращая головку кремальерной передачи 4, приводят поле зрения к полной однородности интенсивности освещения обеих половинок поля зрения и производят отсчет показаний. Для большей точности следует проводить поляризацию 2—3 раза подряд (не вынимая трубки) и из полученных данных выводить среднее.

При исследовании светлых растворов подвижную рамку узла осветителя ставят в среднее положение, т. е. вводят матовое стекло. При работе с темноокрашенными растворами рамку ставят в крайнее правое положение (если смотреть со стороны измерительной головки

прибора); при этом интенсивность освещения поля зрения будет максимальной. При поляризации бесцветных или слабоокрашенных сахарных растворов наблюдается некоторое различие в оттенках окраски обеих половинок поля зрения. Для устранения этого нежелательного явления необходимо устанавливать светофильтр; в этом случае рамку ставят в крайнее левое положение.

Сахариметр следует содержать в абсолютной чистоте. Поляриметрическая трубка, помещаемая в сахариметр, должна быть совершенно сухой и чистой.

Правильность показаний поляриметра проверяют при помощи контрольных трубок с кварцевой пластинкой.

РЕФРАКТОМЕТР

Рефрактометр служит для определения показателя преломления. Между показателем преломления раствора и содержанием в нем сухих веществ существует строгая зависимость. Эту зависимость используют при определении содержания сухих веществ в растворе по показаниям рефрактометра: Между показателем преломления водно-спиртового раствора и содержанием в нем спирта также существует строгая зависимость. На этом основано применение рефрактометра для определения содержания спирта в водно-спиртовом растворе.

Если луч света пересекает границу раздела двух прозрачных однородных сред 1 и 2 (рис. 20), то направление луча изменяется в соответствии с законом преломления, согласно которому отношение синуса угла падения на поверхность преломляющей среды α_1 к синусу угла преломления этого же луча в данной среде α_2 есть величина постоянная:

$$\sin \alpha_1 : \sin \alpha_2 = n_{2,1}.$$

Константа $n_{2,1}$ (читается: «эн два, один») называется относительным показателем (или коэффициентом) преломления второго вещества по отношению к первому. Показатель преломления вещества по отношению к «пустоте» называется абсолютным показателем преломления.

При измерениях показателей преломления жидких и твердых тел обычно определяют относительный показатель преломления — к воздуху лабораторного помеще-

ния. Показатель преломления по отношению к воздуху называют просто показателем преломления и обозначают буквой n .

Показатель преломления вещества определяется его природой, но зависит также от внешних условий (главным образом, от температуры) и от длины волны света. При уменьшении температуры показатель преломления

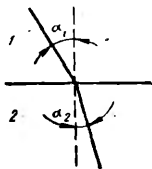


Рис. 20.
Преломле-
ние света.

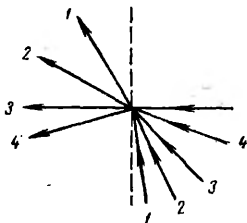


Рис. 21. Полное внутреннее
отражение.

увеличивается. Чем меньше длина волны света, тем больше отклоняется луч и тем больше показатель преломления. Длину волны указывают подстрочным индексом, а температуру — надстрочным индексом справа. Например, символ n_{480}^{25} означает показатель преломления при 25°C для голубой линии кадмия с длиной волны $\lambda = 480\text{ нм}$ (4800 \AA). Вместо длины волны часто употребляемых спектральных линий обычно указывают их буквенные обозначения. Так, например, n_D^{20} обозначает показатель преломления при 20°C для желтой линии D натрия (5893 \AA). Когда луч света падает из среды с показателем преломления n_1 в среду с показателем преломления n_2 , то синусы углов падения и преломления относятся обратно пропорционально показателям преломления этих сред:

$$\sin \alpha_1 : \sin \alpha_2 = n_2 : n_1.$$

Если луч света падает из среды, более преломляющей (по отношению к воздуху), в среду, менее преломляющую, то угол падения всегда меньше угла преломле-

ния. С увеличением угла падения увеличивается и угол преломления; при этом наступает момент, когда угол преломления становится равным 90° , т. е. луч не входит во вторую среду, а скользит по поверхности раздела (рис. 21).

Это явление называют полным внутренним отражением света, а угол падения, при котором оно наблюдается



Рис. 22. Призма Амичи.

ся, — предельным углом φ . Тогда уравнение примет такой вид:

$$n_2 \sin \varphi = n_1 \sin 90^\circ.$$

откуда

$$n_1 = n_2 \sin \varphi.$$

Измерив угол φ и зная коэффициент преломления одной из сред, можно найти коэффициент преломления другой. Если второй средой является раствор сахарозы или этилового спирта, то по найденному коэффициенту преломления можно определить концентрацию.

Применение монохроматического света в призмах рефрактометра затруднительно. Поэтому современные рефрактометры приспособлены для использования ахроматического света. При применении белого света граница светотени в зрительной трубе получается размытой и имеет радужноокрашенную кайму, так как предельные лучи различных длин волны преломляются по-разному (явление дисперсии света).

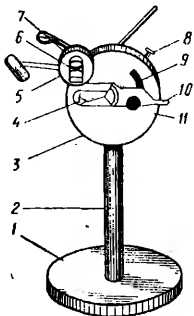
Для устранения этого явления служит компенсатор дисперсии, основной частью которого является призма Амичи (рис. 22). Эта призма склеена из трех призм: двух из слабо преломляющего свет твердого стекла — кронгласа (2) — и одной из сильно преломляющего мягкого стекла — флинтгласа (1). Призмы подобраны так, что желтые лучи линий D-спектра проходят через них, не изменяя своего направления.

Принцип действия компенсатора следующий. Белый свет, проходя через призму рефрактометра, разлагается на составляющие лучи (F , D , C). Если на пути выходящего из призмы рефрактометра пучка цветных лучей установить призму Амичи, то этот пучок лучей соберется в белый луч, направление которого совпадет с направлением желтого луча D . В этом случае линия предельного луча представится в зрительной трубе рефрактометра в виде резкой границы между светом и тенью, причем положение границы будет соответствовать предельному лучу D , хотя для освещения и применяется белый свет.

На спиртовых и ликерно-водочных заводах применяют для определения содержания сухих веществ лабораторный рефрактометр РЛ-2 и рефрактометр пищевой лабораторный РПЛ-3, а для определения содержания спирта — погружной рефрактометр ИРФ-1.

РЕФРАКТОМЕТР ЛАБОРАТОРНЫЙ РЛ-2

Рефрактометр лабораторный РЛ-2 (рис. 23) состоит из основания 1, стойки 2, корпуса 3. К корпусу прибора крепятся камеры: верхняя 7 и нижняя 5. Нижняя камера, в которую заключена измерительная призма, жестко закреплена на корпусе; верхняя камера с заключенной в ней осветительной призмой соединена шарниром 6 с нижней камерой и может поворачиваться относительно нее.



В камерах имеются каналы, соединенные со штуцерами, на которые надевают резиновые трубки; по этим трубкам во внутренние каналы подают воду для поддержания постоянной температуры 20°C . Для контроля температуры служит термометр, соединенный с нижней камерой. Обе камеры имеют окна, закрывающиеся ширмами. Для направления светового потока служит отражательное зеркало, которое можно устанавливать под любым углом к оптической оси прибора.

На переднюю крышку корпуса

Рис. 23. Лабораторный рефрактометр РЛ-2.

выведены шкала 9 и рукоятка 10, песущая окуляр 11 и соединенная с сеткой. Вращая рукоятку вокруг ее оси, совмещают границу светотени с визирной линией сетки. На одной оси с рукояткой находится дисперсионный лимб 4, соединенный с оправой призмы прямого зрения, при помощи которой устраняется спектральная окраска границы светотени. Она должна быть резкой.

Источником света служит электролампа (75—100 Вт) или естественное дневное освещение. При исследовании светлых растворов наблюдение проводят в проходящем свете, направив световой поток в окно верхней камеры. При исследовании темных растворов ведут наблюдение в отраженном свете, направив световой поток в окно нижней камеры.

Перед началом измерений проверяют нулевую точку рефрактометра по дистиллированной воде при 20° С. При правильной установке прибора на нуль граница светотени при 20° С должна совпадать с нулевым делением шкалы сухих веществ и делением коэффициента преломления 1,333. Если граница светотени не совпадает с этими точками, то установку рефрактометра на нуль проводят следующим образом.

Отвинчивают на корпусе прибора винт 8 и устанавливают прилагаемый к рефрактометру ключ на квадрат винта, находящегося внутри прибора; поворотом ключа совмещают границу светотени с нулевым делением шкалы сухих веществ. Для проверки других точек применяют стеклянные пластинки с известным коэффициентом преломления. На измерительную призму наносят 1—2 капли монобромнафталина, сверху плотно накладывают пластинку, полированной стороной на монобромнафталин. Коэффициент преломления, показанный на пластинке, должен совпадать с отсчетом по шкале; при этом считают, что нуль предварительно был установлен по дистиллированной воде. После проверки монобромнафталин смывают с призмы спиртом и эфиром, а затем ополаскивают призму водой и вытирают насухо.

При отсутствии стеклянной пластинки и монобромнафталина рефрактометр проверяют по раствору сахарозы (сахара-рафинада), определив предварительно содержание сахарозы поляризацией. Расхождения в показаниях рефрактометра и сахариметра могут быть не более 0,1% по шкале сухих веществ.

При определении содержания сухих веществ на сухую поверхность измерительной призмы наносят 1—2 капли исследуемого раствора и плавно опускают верхнюю камеру. Свет направляют зеркалом в одно из окон при закрытом другом окне. Перемещением окуляра вводят в поле зрения прибора границу светотени и устанавливают ее на резкость. Затем перемещают окуляр до совмещения визирной линии с границей светотени.



Рис. 24. Призма системы В. П. Германчука.

В окуляре видны две шкалы: с левой стороны — шкала коэффициентов преломления, с правой — процентного содержания сухих веществ. Отмечают то деление шкалы, через которое проходит граница светотени.

Рефрактометрирование проводят при температуре 20°C . В тех случаях, когда температуру 20°C почему-либо поддерживать трудно и определение проведено при другой температуре, в показание рефрактометра вносят поправку (см. табл. 4).

При рефрактометрировании темноокрашенных продуктов, особенно без разбавления, для получения более четкой линии раздела «тьень — свет» рекомендуется применять призму системы В. П. Германчука (рис. 24). Эта призма выполнена из белого стекла, все грани ее, кроме рабочих, покрыты светонепроницаемой краской. На малой рабочей грани наклеено красное тонкое покровное стекло. При работе с этой призмой отводят в сторону осветительную призму рефрактометра, а на измерительную призму помещают 1—2 капли исследуемого продукта и накрывают большой гранью так, чтобы малая рабочая грань была обращена к источнику света. Отсчет проводят по резкой линии раздела «тьень — свет».

РЕФРАКТОМЕТР ПИЩЕВОЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ РПЛ-3

Этот рефрактометр отличается от рефрактометра РЛ-2 тем, что в качестве источника света в нем установлен специальный осветитель с лампочкой 6,3 В, 0,28 А,

ПОПРАВКИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПРИ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ
СУХИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЛАБОРАТОРНОГО РЕФРАКТОМЕТРА

Темпера- тура, °С	Содержание сухих веществ в продукте, %												Темпера- тура, °С		
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55		60	65
От найденного содержания сухих веществ отнять															
10	0,50	0,54	0,58	0,61	0,64	0,66	0,68	0,70	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76	0,78	0,79
11	0,46	0,49	0,53	0,55	0,58	0,60	0,62	0,64	0,65	0,66	0,67	0,68	0,69	0,70	0,71
12	0,42	0,45	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60	0,61	0,61	0,63	0,63
13	0,37	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,54	0,55	0,55
14	0,33	0,35	0,37	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45	0,45	0,46	0,46	0,47	0,48
15	0,27	0,29	0,31	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40
16	0,22	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32	0,32
17	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24
18	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16
19	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
К найденному содержанию сухих веществ прибавить															
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
22	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
23	0,19	0,20	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
24	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32
25	0,33	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
26	0,40	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
27	0,48	0,50	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
28	0,56	0,57	0,60	0,61	0,62	0,63	0,63	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
29	0,64	0,66	0,68	0,69	0,71	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
30	0,72	0,74	0,77	0,78	0,79	0,80	0,80	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81

а понижающий трансформатор расположен в штепсельной вилке. Осветитель устанавливают таким образом, чтобы свет от него поступал в окно верхней камеры при работе в проходящем свете или в окно нижней камеры — при работе в отраженном свете. Содержание сухих веществ рефрактометром РПЛ-3 определяют таким же образом, как и РПЛ-2.

ПОГРУЖНОЙ РЕФРАКТОМЕТР ИРФ-1

Погружной рефрактометр представляет собой стеклянный цилиндр, имеющий внизу скошенную плоскую преломляющую поверхность, наклонную к оси цилиндра.

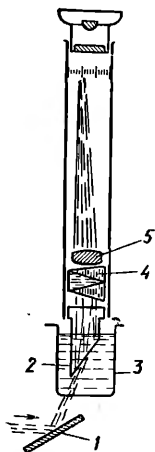


Рис. 25. Схема устройства погружного рефрактометра ИРФ-1.

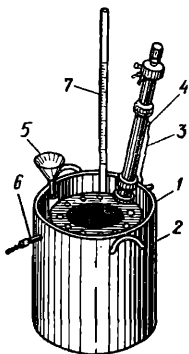


Рис. 26. Погружной рефрактометр ИРФ-1.

Схема устройства этого рефрактометра показана на рис. 25.

Лучи света поступают снизу и, отражаясь от зеркала 1, направляются на входную грань призмы 2 через

исследуемый раствор, налитый в стеклянный стаканчик 3, затем проходят компенсатор дисперсии 4, объектив 5 и попадают на шкалу прибора, связанную с микрометрическим винтом. Шкала рефрактометра разделена на 110 условных делений. Десятые доли деления отсчитывают при помощи микрометрического винта. Пересчет делений шкалы на показатель преломления или процентное содержание спирта производят по табл. 5.

Таблица 5

СОДЕРЖАНИЕ СПИРТА В ДИСТИЛЛЯТЕ БРАЖКИ ПО ПОКАЗАНИЯМ ПОГРУЖНОГО РЕФРАКТОМЕТРА

Деления шкалы погружного рефрактометра	Показатель преломления	Содержание спирта, % об.	Деления шкалы погружного рефрактометра	Показатель преломления	Содержание спирта, % об.
14,5	1,33300	0,00	24,4	1,33681	7,53
22,0	1,33589	5,85	24,5	1,33685	7,60
22,1	1,33593	5,92	24,6	1,33689	7,67
22,2	1,33597	5,99	24,7	1,33696	7,75
22,3	1,33601	6,07	24,8	1,33698	7,81
22,4	1,33605	6,14	24,9	1,33700	7,88
22,5	1,33608	6,21	25,0	1,33704	7,94
22,6	1,33612	6,28	25,1	1,33708	8,01
22,7	1,33616	6,35	25,2	1,33712	8,08
22,8	1,33620	6,42	25,3	1,33715	8,15
22,9	1,33624	6,49	25,4	1,33719	8,21
23,0	1,33628	6,56	25,5	1,33723	8,28
23,1	1,33632	6,63	25,6	1,33727	8,35
23,2	1,33636	6,70	25,7	1,33731	8,42
23,3	1,33639	6,77	25,8	1,33734	8,49
23,4	1,33643	6,84	25,9	1,33738	8,55
23,5	1,33647	6,91	26,0	1,33742	8,61
23,6	1,33651	6,99	26,1	1,33746	8,68
23,7	1,33655	7,05	26,2	1,33750	8,76
23,8	1,33658	7,13	26,3	1,33754	8,83
23,9	1,33662	7,19	26,4	1,33758	8,91
24,0	1,33666	7,26	26,5	1,33761	8,98
24,1	1,33670	7,33	26,6	1,33765	9,05
24,2	1,33674	7,39	26,7	1,33769	9,13
24,3	1,33677	7,46	26,8	1,33773	9,20

При проведении определения рефрактометр погружают в небольшие стаканчики с исследуемыми растворами, установленные во вращающейся подставке 1 (рис. 26). Эта подставка со стаканчиками находится в водян-

ном термостате 2, изготовленном из алюминия и спаружки изолированном фетром. К краю термостата крепится стойка 3 с зеркалом, которая служит держателем рефрактометра. Положение зеркала в термостате регулируется винтом 4. Через воронку 5 термостат наполняют водой, труба 6 служит для стока избытка воды, термометр 7 — для измерения температуры воды.

Определение содержания спирта погружным рефрактометром проводят следующим образом. Исследуемые растворы наливают в стаканчики и выдерживают в течение 15—20 мин в термостате, чтобы довести температуру до 20° С. Затем призму рефрактометра погружают в раствор и наблюдают через окуляр поле зрения. При помощи компенсатора дисперсии добиваются резкой линии раздела света и тени. Отмечают на шкале целое деление и затем вращают микрометрический винт шкалы до тех пор, пока граница света и тени пройдет точно через ближайшее меньшее деление шкалы. По нониусу на микрометрическом винте отсчитывают число десятых долей, которое нужно прибавить к целым единицам шкалы.

После исследования одной пробы рефрактометр вынимают, ополаскивают его дистиллированной водой, вытирают насухо марлей и помещают в другой стаканчик. По окончании работы рефрактометр насухо вытирают и хранят в специальном футляре.

ИНТЕРФЕРОМЕТР

Интерферометр применяют для очень точных измерений разностей показателя преломления (раствора и растворителя), в частности для определения содержания эфирных масел в эфирномасличном сырье, ароматных спиртах и спиртованных настоях. Преимущество интерферометра по сравнению с рефрактометром состоит в его большей точности.

Интерференцией света называется явление попеременного ослабления и усиления света в различных участках пространства, на которые падают лучи света, вышедшие из одного и того же источника, но прошедшие разные пути. Явление интерференции можно проиллюстрировать следующим образом (рис. 27).

Предположим, что из одного источника света при помощи двух щелей диафрагмы 3 образуется два пучка

света, проходящие через одинаково преломляющие среды 1 и 2. Если оба луча наблюдать одновременно в окуляре 4, то можно увидеть интерференционную картину, показанную на рис. 27, а. Если другая пара пучков света пройдет через различно преломляющие среды, то

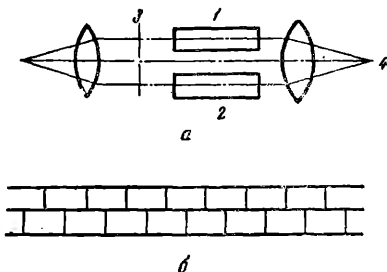


Рис. 27. Схема интерференции.

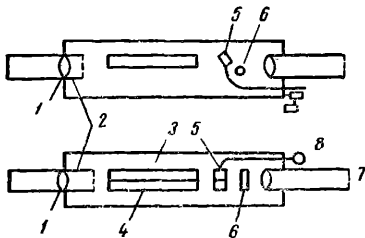


Рис. 28. Схема интерферометра.

вследствие различной скорости света в этих средах наблюдаемая картина интерференции будет иной, сдвинутой относительно наблюдавшейся ранее (рис. 27, б). Величина сдвига интерференционных полос пропорциональна разности показателей преломления сред.

Интерферометрическим методом можно точно определить не абсолютное значение показателя преломления, а только разность между показателями преломления

двух исследуемых сред. Схема интерферометра показана на рис. 28.

Поток света через объектив 1 попадает на двойную щель 2 и разделяется на четыре луча. Два луча света проходят мимо трубок 3 и 4 и через призму 6 попадают в окуляр 7, давая нижнюю интерференционную картину. Вторая пара лучей проходит через трубки 3 и 4, компенсирующее устройство 5 и, попадая в окуляр, дает верхнюю интерференционную картину (см. рис. 27). Если среды в трубках 3 и 4 одинаковы, то интерференционные полосы в верхней половине окуляра будут совпадать с полосами в нижней половине окуляра. Если среды в окулярах разные, то интерференционные полосы верхней половины будут сдвинуты относительно полос нижней половины (см. рис. 27). Величина сдвига может быть компенсирована поворотом плоскопараллельной пластинки 5; величину поворота пластинки отсчитывают по барабану 8. Этот отсчет пропорционален разности показателей преломления веществ в трубках 3 и 4.

В лабораториях ликерно-водочных заводов применяют интерферометры ИТР-2. Кюветы для сравниваемых жидкостей состоят из двух камер в общей оправе и имеют длину 80, 40, 20, 10 и 5 мм. Кювету требуемой длины выбирают в зависимости от предполагаемого процентного содержания эфирного масла в исследуемом объекте. При анализе эфирномасличного сырья пользуются кюветами длиной 40 и 20 мм.

Подобрав кюветы, проверяют совпадение нижней и верхней интерференционных полос при пустой термокамере (производят некоторый отсчет показаний по барабану, близкий к нулевому значению шкалы). Затем термокамеру заполняют водой и снова проверяют совпадение интерференционных полос.

Все измерения проводят при температуре, близкой к температуре помещения лаборатории. Далее обе камеры кюветы заполняют водно-спиртовым раствором (такой же крепости, как и при определении содержания эфирных масел), вставляют в термокамеры и определяют нуль кюветы, т. е. тот отсчет по барабану, при котором интерференционные картины совпадают.

В дальнейшем все отсчеты следует относить к нулю кюветы. Если нуль кюветы равен 30 делениям, то при отсчете 62 делений отклонение показателя преломления ис-

следуемой жидкости от стандартной равно 32 делениям (62—30). Кювету освобождают от раствора и промывают. В одну из камер кюветы наливают водно-спиртовой раствор, в другую — исследуемый раствор. Камеры кюветы заполняют не более чем на $\frac{3}{4}$ ее высоты. Обе камеры закрывают крышками; крышка прижимается к кювете специальными упругими держателями. После помещения кювет в термокамеру из-за разности температур интерференционные картины могут искажаться, поэтому для выравнивания температуры воду в термокамере перемешивают. Через 3—5 мин картина принимает четкий вид. При этом лучи, проходят через среды с различными показателями преломления, приобретают добавочную разность хода и интерференционные картины смещаются.

Вращением барабана компенсируют разность хода и, наблюдая в окуляр прибора, добиваются совмещения обеих интерференционных картин по нулевой полосе. Нулевую полосу узнают по отсутствию хроматизма (цветных каемок); соседние с нулевой полосы имеют цветные каемки, которые увеличиваются по мере возрастания номера полосы, отсчитываемой от нулевой. Совмещения проводят несколько раз до получения устойчивого отсчета в пределах 1—2 делений по барабану. Полученные показания умножают на коэффициенты для данной длины кюветы.

Длина кюветы, мм	Коэффициент
80	$2.5 \cdot 10^{-7}$
40	$5 \cdot 10^{-7}$
20	$1 \cdot 10^{-6}$
10	$2 \cdot 10^{-6}$
5	$4 \cdot 10^{-6}$

После измерения кюветы промывают и закрывают от пыли.

Пример. Измерение проводили в кювете длиной 40 мм. Показание интерферометра 460. Множитель для данной кюветы $5 \cdot 10^{-7}$. Разность показателей преломления

$$\Delta n = 460 \cdot 5 \cdot 10^{-7} = 2.3 \cdot 10^{-4}.$$

рН-МЕТР

Для определения активной кислотности применяют рН-метры различных систем, в том числе рН-метр

ЛПУ-01. Этот прибор позволяет измерять рН раствора от -2 до 14 с диапазонами — (минус) $2-2$; $2-6$; $6-10$, $10-14$. Прибор питается от сети переменного тока напряжением $127-220$ В.

Все органы управления прибором выведены на переднюю панель (рис. 29), в верхней части которой установлен показывающий прибор 1. Шкала прибора градуирована в единицах рН и милливольт. Слева нахо-

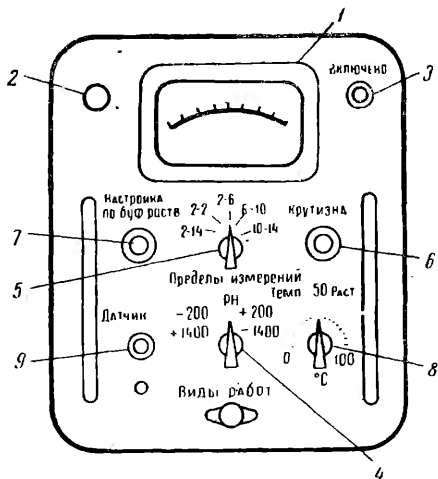


Рис. 29. Панель рН-метра ЛПУ-01.

дится светофильтр 2 контрольной лампочки, сигнализирующей о том, что рН-метр включен. Включение производят тумблером 3. Переключатель 4 предназначен для включения пределов измерения $-200 \div 1400$ мВ и $+200 \div 1400$ мВ. При измерении рН этот переключатель ставят в среднее положение. Пределы измерения рН устанавливают переключателем 5. Переменные сопротивления 6 («крутизна») и 7 («настройка по буферному

раствору») предназначены для настройки прибора по буферным растворам.

В приборе предусмотрена ручная и автоматическая температурная компенсация при изменении температуры исследуемого раствора. Ручная компенсация осущест-

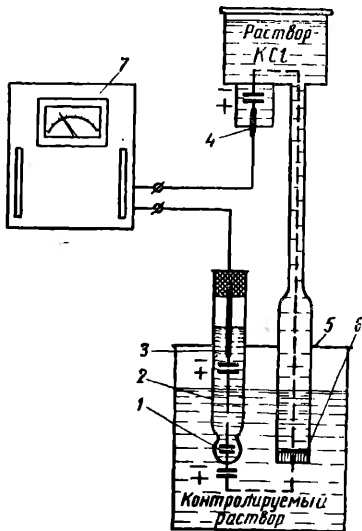


Рис. 30. Схема рН-метра ЛПУ-01.

вляется переменным сопротивлением 8. Для автоматической температурной компенсации применяется специальный термокомпенсатор, входящий в комплект лабораторного датчика ДЛ-01 9.

Для определения рН в приборе использована электродная система со стеклянным электродом, электродвижущая сила которого зависит от концентрации водородных ионов и температуры раствора (рис. 30). Электрод

2 представляет собой стеклянную трубку с напаянным на конце полым шариком 1 из литиевого электродного стекла, заполненную раствором.

Для образования электрической цепи используется внутренний контактный электрод 3 и внешний контактный электрод 4. Для защиты от влияния высоких температур контролируемых растворов вспомогательный электрод 4 помещен вне раствора. Контакт между ними осуществляется посредством электрического ключа 5, выполненного в виде трубки с пористой перегородкой 6, заполненной насыщенным раствором хлорида калия. Диффундируя в исследуемый раствор через перегородку 6, хлорид калия препятствует проникновению посторонних ионов из раствора в систему электрода.

При погружении электрода 2 в раствор между поверхностью шарика электрода и раствором происходит ионный обмен, при этом ионы лития с поверхности шарика 1 замещаются ионами водорода, в результате чего стеклянный электрод приобретает свойства водородного электрода. Возникающая при этом разность потенциалов, зависящая от концентрации водородных ионов в исследуемом растворе, регистрируется на шкале прибора 7 в единицах рН или милливольтках. В качестве измерительного электрода в рН-метре применяется стеклянный электрод типа 5579, в качестве проточного вспомогательного — хлорсеребряный электрод.

Для проведения определения тумблером 3 (см. рис. 29) прибор включают за 30 мин до начала измерений. Переключателями 4 и 5 устанавливают пределы измерений и виды работ. Настройка прибора производится по буферному раствору с известной величиной рН. Отсчет показаний проводится по шкале 1. Ополоснув электроды дистиллированной водой, их погружают в исследуемый раствор, после чего отсчитывают показания рН по шкале. При проверке прибора по стандартным буферным растворам погрешность не превышает 0,02 рН, а чувствительность — не ниже 0,01 рН.

ИОНОМЕР

Активную кислотность можно также определять некомпенсационным методом с помощью иономеров ИМ-2 и ИМ-24, разработанным УкрНИИСПом. Иономер

(рис. 31) состоит из сурьмяного электрода 1, хлорсеребряного электрода 2 и гальванометра 3, градуированного в единицах рН. Сурьмяный электрод выполнен в виде титовой чаши, заключенной в пластмассовый корпус. Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряный стержень, на который наплавлен хлорид серебра; электрод этот находится в патроне. На гальванометре имеются клеммы 4, корректор и арретир.

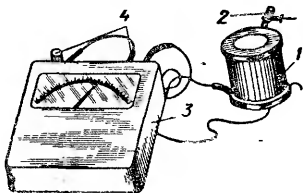


Рис. 31. Иономер.

Подготовку иономера к работе проводят следующим образом. Прежде всего проверяют гальванометр в разарретированном состоянии. При отключенных электродах стрелка прибора должна стоять на нулевом, начальном делении шкалы. Если она не останавливается на нуле, то, вращая отверткой винт корректора, приводят ее на начальное деление.

Поверхности сурьмяной чаши и патрона хлорсеребряного электрода должны быть чистыми. Сурьмяную чашу нужно периодически, а при загрязнении тотчас же, чистить тонкой наждачной бумагой.

После проверки частей иономера проверяют его в действии. В сурьмяную чашу наливают 20—25 мл буферного раствора с рН 6,85 (этот раствор получают смешиванием равных объемов двух растворов: первый раствор содержит в 1 л 9,03 г дигидроортофосфата калия KH_2PO_4 , второй — 11,867 г гидроортофосфата натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 1 л).

Хлорсеребряный электрод погружают в сурьмяную чашу, сняв с него предохранительный резиновый колпачок. Электроды присоединяют к клеммам 4 гальваномет-

ра 3: хлорсеребряный электрод к «плюсу», сурьмяный — к «минусу». Если иономер исправен и буферный раствор приготовлен правильно, то при температуре 15—25° С прибор должен давать показания, отличающиеся не более чем на 0,15 от величины рН 6,85.

Для определения рН иономером в сурьмяную чашу наливают 20—25 мл исследуемого раствора, погружают хлорсеребряный электрод, подключают электроды к гальванометру и по отклонению стрелки снимают отсчет при помешивании патроном хлорсеребряного электрода.

Точность определения иономером меньше, чем рН-метром. Погрешность составляет 0,2—0,3 рН.

ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТР

В химико-технологическом контроле спиртового и ликерно-водочного производства фотоэлектроколориметр применяют для определения содержания углеводов и цветности мелассы.

· ПРИНЦИП УСТРОЙСТВА

Если пропустить через слой раствора пучок света с интенсивностью I_0 , то по выходе его из этого слоя интенсивность света уменьшается до I . Зависимость интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через слой окрашенного раствора, от интенсивности падающего потока света, концентрации окрашенного вещества и толщины слоя раствора определяется следующим уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-KCl}$$

где K — коэффициент погашения, величина которого зависит от природы растворенного вещества, температуры растворителя и длины волны света;

C — концентрация растворенного вещества;

l — толщина поглощающего слоя раствора.

Это соотношение, известное как закон Бугера—Ламберта—Бэра, является основным законом светопоглощения (иногда его называют основным законом колориметрии) и лежит в основе большинства колориметрических методов анализа.

Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор I , к интенсивности падающего свето-

вого потока I_0 называется пропусканием и обозначается буквой T

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 10^{-KCl}.$$

Логарифм величины, обратной пропусканию, называется оптической плотностью D ; его называют также погашением, или экстинцией.

$$D = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} KCl.$$

Если концентрация C выражается в грамм-молях на литр, а l — в сантиметрах, то K становится молярным коэффициентом погашения и обозначается ϵ_λ . В этом случае

$$D = \epsilon_\lambda Cl.$$

Таким образом, при соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества, толщине слоя раствора и молярному коэффициенту погашения. Молярный коэффициент погашения представляет собой оптическую плотность раствора при концентрации поглощающего вещества 1 моль/л и толщине поглощающего слоя 1 см. Величина молярного коэффициента погашения ϵ_λ зависит от длины волны проходящего света, температуры раствора и природы растворенного вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества.

Пользуясь фотоэлектроколориметром, определяют оптическую плотность раствора, а по ней находят содержание вещества в исследуемом растворе с помощью калибровочного графика (см. с. 85). Применяют фотоэлектроколориметры различных систем: ФЭК-М, ФЭК-Н-57, ФЭК-56-2 и др.

ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРА ФЭК-М И ПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБОРОМ

Оптическая схема фотоэлектроколориметра ФЭК-М (рис. 32) следующая: световые потоки от лампы — осветителя 1 с помощью конденсорных линз 2 , 2^I направляются на зеркала $4, 4^I$, перед попаданием светового потока

на зеркало он проходит через тепловые фильтры $3,3'$, которые поглощают инфракрасные лучи и предохраняют раствор и фотозлемнты от нагревания.

Световые потоки, отраженные от зеркал $4,4'$, проходят через светофильтры $5,5'$, линзы $6,6'$ и попадают в кюветы с растворами $7,7'$. Затем с помощью линз $8,8'$ и поворотных призм $9,9'$ световые потоки направляются на

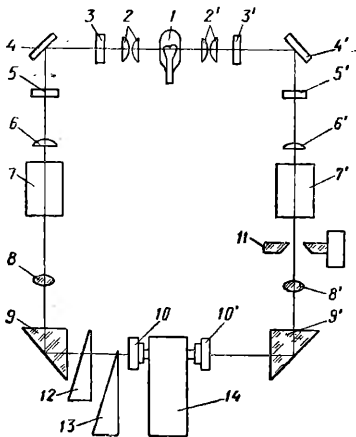


Рис. 32. Оптическая схема фотоэлектроколориметра ФЭК-М.

фотозлемнты $10,10'$. Перед фотозлемнтами на пути левого светового потока помещены фотометрические клинья $12, 13$, а на пути правого светового потока — щелевая диафрагма 11 , связанная с отсчетными барабанами. Фотозлемнты $10, 10'$ включены в цепь с гальванометром 14 по дифференциальной схеме, т. е. так, что при равенстве световых потоков, падающих на фотозлемнты, возникающие фототоки взаимно компенсируются, а стрелочный гальванометр используется в качестве нуль-гальванометра.

Прибор питается от сети 220 В через стабилизатор напряжения 8 В, который обеспечивает достаточно постоянный накал лампы этого напряжения. В прибор вмонтировано два набора из четырех светофильтров, которые передвигаются по кругу с помощью рукоятки. Номер на рукоятке соответствует номеру светофильтра: *I* — нейтральный, *II* — зеленый, *III* — синий, *IV* — красный.

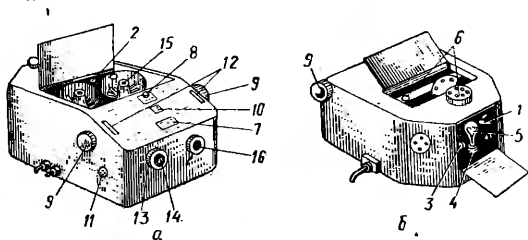


Рис. 33. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М:

a — вид спереди; *б* — вид сзади; 1 — осветитель (лампа); 2 — винт для открытия шторок фотоэлементов; 3, 4, 5 — винты для установки осветителя; 6 — светофильтры; 7 — гальванометр; 8 — механический корректор; 9 — измерительные барабаны; 10 — арретир гальванометра; 11 — переключатель чувствительности гальванометра; 12 — шкала отсчетных барабанов; 13 — фотометрический клин грубой наводки; 14 — фотометрический клин тонкой наводки; 15 — кюветодержатель; 16 — переключатель светофильтров.

Измерения оптической плотности или светопропускания растворов производят при помощи двух барабанов: правого и левого. Оба барабана закреплены на одной оси, связанной со щелевой диафрагмой. Последняя представляет собой прямоугольник, состоящий из двух отдельных пластинок с прямоугольными вырезами. Пластинки могут передвигаться навстречу одна другой; при этом площадь выреза может изменяться от максимального значения до нуля.

На обоих барабанах нанесено две шкалы: красная — шкала оптических плотностей и черная — шкала коэффициентов светопропускания. Шкала оптической плотности левого барабана проградуирована от 0 до 2 (100—0% светопропускания). Шкала оптической плотности правого барабана имеет пределы измерений 0,00—0,52. В комплект прибора входит два набора прямоугольных

кювет. В каждом наборе имеется по две кюветы с различной длиной рабочей грани: 5,0; 3,0; 1,0; 0,5; 0,3 и 0,1 см. После работы кюветы следует хранить чистыми и сухими.

Колориметрирование производят следующим образом. Включают прибор в электросеть через стабилизатор напряжения и дают ему прогреться и принять постоянную температуру в течение 10—15 мин. Перед измерением проверяют правильность установки осветителя.

Для этого поворотом винта 2 открывают шторы фотоэлементов (рис. 33) и накладывают на окошки линз папиросную бумагу. При правильной установке осветителя проекция нити лампы имеет вид, показанный на рис. 34. Если осветитель установлен неправильно, то поворотом винтов 3, 4, 5 добиваются правильной установки лампы. После этого папиросную бумагу снимают.

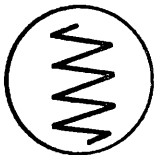


Рис. 34.
Изображе-
ние нити
лампы при
правильной
ее установ-
ке.

Измерение оптической плотности растворов проводят с помощью левого или правого барабана. Правым барабаном пользуются в тех случаях, когда оптическая плотность раствора не превышает 0,5 и требуется большая точность измерений. С помощью лево-

го барабана можно измерять и высокие и низкие оптические плотности. Точность измерений на левом барабане при оптической плотности менее 0,5 меньше точности измерений правого барабана, но она вполне достаточна для проведения рядовых анализов.

Измерение с помощью правого барабана проводят следующим образом. На пути световых потоков ставят кюветы, наполненные растворителем (дистиллированной водой), а шкалу правого барабана устанавливают на нулевом делении шкалы оптической плотности. Вместо растворителя в кюветы можно наливать так называемый нулевой раствор — раствор, содержащий все те же вещества и в таких же количествах, что и анализируемая проба, но без определяемого вещества. Включают гальванометр на первую чувствительность и с помощью клина грубой наводки 13 (см. рис. 33) выводят стрелку гальванометра на нулевое положение. После этого гальвано-

метр переключают на вторую чувствительность и с помощью клина 14 для тонкой наводки устанавливают стрелку гальванометра на нуль. Отключают гальванометр и на пути правого светового потока вместо кюветы с растворителем устанавливают кювету с исследуемым раствором. Включают гальванометр на первую чувствительность и с помощью измерительного барабана возвращают стрелку гальванометра в нулевое положение. Затем гальванометр переключают на вторую чувствительность и уточняют измерение. Отсчеты проводят по шкале правого барабана.

При измерении с помощью левого барабана поступают следующим образом. На пути правого светового потока ставят кювету с исследуемым раствором, а в левый — такую же кювету с растворителем (дистиллированной водой или нулевым раствором). Шкалу левого барабана устанавливают на нулевом делении шкалы оптической плотности (100% по шкале светопропускания). Включают гальванометр на первую чувствительность и с помощью клина грубой наводки устанавливают его на нулевое положение. После этого переключают гальванометр на вторую чувствительность и посредством клина тонкой наводки снова устанавливают на нулевое положение. Гальванометр отключают и на пути правого светового потока вместо кюветы с раствором ставят кювету с растворителем. Включают гальванометр на первую чувствительность и с помощью измерительного барабана возвращают стрелку гальванометра в нулевое положение; затем переключают гальванометр на вторую чувствительность и измерение уточняют. Оптическую плотность или процент светопропускания в этом случае отсчитывают по шкале левого барабана.

Оптические схемы других фотоэлектроколориметров и порядок пользования ими описаны в инструкциях, прилагаемых к приборам.

ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРА

Для определения концентрации вещества фотоэлектроколориметром обычно предварительно строят калибровочный график. Для этого готовят ряд растворов данного вещества с известными концентрациями,

охватывающими область возможных изменений концентрации вещества в исследуемом объекте. Последовательно наливают в кювету приготовленные растворы. Кювету перед заполнением ополаскивают 2—3 раза исследуемым раствором, затем заполняют ее с таким расчетом, чтобы жидкость не доходила до краев на 5 мм. Внешние стенки кюветы вытирают досуха фильтровальной бумагой. В две другие кюветы такого же размера наливают нулевой раствор и производят определение оптической плотности.

Полученные значения оптических плотностей откладывают на оси ординат, а количество вещества, взятое для колориметрической реакции, — на оси абсцисс. Полученные точки соединяют и получают график в виде прямой линии. Построение графика производят на миллиметровой бумаге.

При построении калибровочного графика колориметрическую реакцию с каждым раствором известной концентрации повторяют не менее трех раз. Отклонения между повторными определениями не должны превышать 0,003—0,004 ед. оптической плотности.

Определив оптическую плотность раствора неизвестной концентрации в кювете таких же размеров и на том же барабане, по калибровочному графику находят соответствующую ей концентрацию.

СПЕКТРОФОТОМЕТР

Спектрофотометр в лабораториях спиртовых и ликерно-водочных заводов применяют для определения содержания метанола и других примесей в ректифицированном спирте. Устройство спектрофотометра, как и фотоэлектроколориметра, основано на законе Бугера—Ламберта—Бэра. Отличие спектрофотометрического метода анализа от фотоколориметрического состоит в том, что в первом всегда используют монохроматический световой поток, а во втором измеряют поглощенный свет не строго монохроматического излучения.

Широкое распространение получили спектрофотометры СФ-4 и СФ-4А. Все спектрофотометры состоят из фотометра для измерения интенсивности света и монохроматора для выделения узких спектральных полос шириной от 5 до 30 нм. Спектрофотометры СФ-4 и

СФ-4А позволяют измерить оптическую плотность и коэффициент светопропускания растворов и прозрачных твердых тел в интервале длины волн от 220 до 1100 нм, т. е. в ультрафиолетовой и видимой областях, а также в ближайшей инфракрасной области спектра.

Оптическая схема спектрофотометра СФ-4А такова (рис. 35). Световой поток от осветителя 1 попадает на вогнутое зеркало 2, которое фокусирует его и направляет на плоское зеркало 3, подающее световой поток на входную щель 4. Перед входной щелью устанавливается

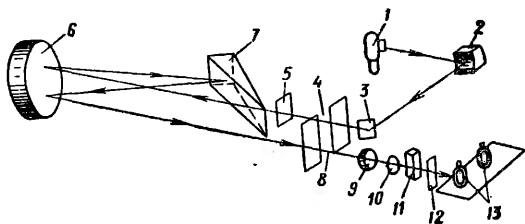


Рис. 35. Оптическая схема спектрофотометра СФ-4А.

кварцевая пластинка 5. Пройдя через щель, световой поток попадает на вогнутое зеркало 6, которое направляет параллельный поток света на диспергирующую призму 7. Пройдя через призму, разложенный поток света попадает снова на сферическое зеркало 6 и фокусируется на выходной щели 8, расположенной под входной щелью.

Поворотом призмы получают на выходе свет с различной длиной волны. Из выходной щели свет проходит через линзу 9, светофильтр 10, который поглощает рассеянный свет, кювету 11, наполненную исследуемым раствором (или исследуемую пластинку) и, пройдя защитную пластинку 12, попадает на фотоэлемент 13. Источником светового потока служит водородная лампа (220—320 нм) и лампа накаливания (320—1100 нм). К прибору прилагается и ртутная лампа, которая служит для проверки градуировки шкалы длин волн.

При работе в определенной области спектра или при настройке прибора устанавливают необходимый освети-

тель. Для поглощения рассеянного света, выходящего из монохроматора, при работе в области спектра 320—380 нм устанавливают светофильтр из стекла УФС-2, а при работе в области 590—700 нм — из стекла ОС-14; в области 380—590 нм работают без светофильтра. Приемниками светового потока служат сурьмяно-цезиевый и кислородно-цезиевый фотоэлементы.

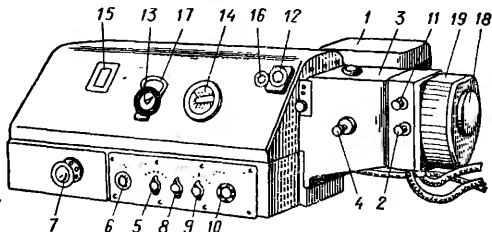


Рис. 36. Спектрофотометр СФ-4А:

1 — осветитель; 2 — рукоятка для установки фотоэлементов; 3 — отделение для кювет; 4 — рукоятка для перестановки кювет; 5 — рукоятка переключения чувствительности ступенями; 6 — рукоятка плавного переключения чувствительности; 7 — рукоятка установки длин волн; 8 — основной переключатель; 9 — рукоятка для грубой компенсации темного тока; 10 — рукоятка для тонкой компенсации темного тока; 11 — переключатель шторки фотоэлементов; 12 — рукоятка установки ширины щели; 13 — рукоятка измерительного потенциометра; 14 — миллиамперметр; 15 — шкала длин волн; 16 — шкала ширины щели; 17 — измерительная шкала оптической плотности; 18 — патрон осушки; 19 — отделение фотоэлементов.

Общий вид спектрофотометра СФ-4А показан на рис. 36. Для проведения измерений устанавливают выбранный осветитель 1 и включают его; лампы накаливания, водородная и ртутная лампы питаются от сети через стабилизатор. После этого устанавливают необходимый фотоэлемент. При работе в области длин волн 220—650 нм пользуются сурьмяно-цезиевым фотоэлементом (рукоятка 2 задвинута до отказа), а при измерении в области спектра 600—1100 нм — кислородно-цезиевым фотоэлементом (рукоятка 2 выдвинута до упора).

В кюветное отделение 3 устанавливают две или четыре кюветы. Одна из них наполнена растворителем (или нулевым раствором), а вторая — исследуемым раствором. При установке четырех кювет три кюветы запол-

няют исследуемыми растворами разной концентрации. Это удобно в тех случаях, когда нужно измерить оптическую плотность нескольких растворов одного и того же вещества, но разной концентрации, например, при построении калибровочного графика, при массовых анализах и в других случаях. Кювету с растворителем необходимо помещать всегда на определенное место. Кюветы переставляют с помощью рукоятки 4, передвигая каретку на пути выходящего из монохроматора светового потока, включают прибор и ожидают 10 мин для установления постоянной температуры ламп (монохроматор расположен в корпусе прибора). Затем устанавливают переключатель чувствительности 5 на одно из указанных на приборе положений 1—4, а потенциометр чувствительности 6 — в среднее положение.

Положение чувствительности соответствует щелям различной ширины. Положение 1 — наибольшей, а положение 4 — наименьшей. С уменьшением ширины щели уменьшается и точность отсчета оптической плотности. Поэтому до окончания измерения нужно сохранять установленную ширину щели. Затем, вращая рукоятку 7 в сторону увеличения длины волны, устанавливают шкалу на большую длину волны, чем необходимо (около 5 нм), после чего медленно вращают рукоятку в сторону меньших длин волн до установления шкалы на необходимую область пропускания. Переключатель 8 ставят в положение «Выкл.». При закрытом фотоэлементе проводят компенсацию темнового тока (т. е. тока, протекающего в тот момент, когда на фотоэлемент не падает световой поток) при помощи грубой и тонкой наводки (рукоятки 9 и 10).

Рукояткой 11 открывают фотоэлемент и, изменяя щель (рукоятка 12), устанавливают стрелку миллиамперметра 14 на нуль. Кювету с исследуемым раствором ставят на пути светового потока и рукоятку 8 устанавливают в положение 1, затем при помощи отсчетного потенциометра 17 возвращают стрелку миллиамперметра на нулевое положение и записывают показания отсчетного потенциометра (величину оптической плотности или коэффициент светопропускания).

Для проверки правильности измерения на пути выходящего пучка света устанавливают кювету с растворите-

лем (или нулевым раствором) и рукоятку 8 ставят в положение «Выкл.»; если при этом стрелка миллиамперметра заметно отклонилась, измерение повторяют. При включении стабилизатора напряжения необходимо строго придерживаться инструкции, прилагаемой к прибору, в которой указано, как устанавливать и проверять длины волн и устранять помехи.

ЦВЕТОМЕР

Цветность ликеро-водочных изделий определяют визуально цветомером, сравнивая интенсивности окраски изделия и соответствующих сухих эталонов. Последние представляют собой ацетатную пленку, окрашенную стойкими химическими красителями. Окрашенная пленка заключена между защитными стеклами, скрепленными окантовкой. Цветомер представляет собой колориметр погружения типа Дюбоска; одна из кювет его заменена рамкой, на которую помещают соответствующий сухой цветной эталон.

Для измерения цветности исследуемого изделия наливают его в кювету 1 цветомера (рис. 37), а на специальную подставку кладут соответствующий эталон 2. Лучи света, пройдя кювету с исследуемым раствором и цветной эталон, поступают через призмы 3 и 4 в камеру 5 с двумя призмами, которые направляют лучи света в зрительную трубу 6. В зрительной трубе наблюдают поле, одна половина которого освещена лучом, проходящим через исследуемое изделие. Равномер-

Рис. 37. Цветомер.

ной окраски обоих сегментов зрения достигают поднятием или опусканием кюветы 1 при помощи кремальерного винта.

После уравнивания окраски в обоих сегментах поля

зрения по шкале прибора отсчитывают высоту столба жидкости в миллиметрах и сравнивают ее с высотой столба, утвержденной для данного изделия. Так, для ликера «Новогодний» применяют эталон № 10 (высота столба по шкале цветомера должна составлять 56 мм); для ликера «Розовый» — эталон № 20 (высота столба 31 мм). Указанные данные для всех ликеро-водочных изделий приведены в книге «Рецептуры ликеров, наливков, пуншей, десертных напитков, настоек и инструкция по приготовлению полуфабрикатов к ним» (Пищепромиздат, 1962) и в инструкции по теххимическому контролю ликерно-водочного производства (Пищепромиздат, 1960).

Если полученные цифры равны или разнятся между собой на ± 5 мм, то считают, что цвет исследуемого изделия соответствует утвержденному образцу. Если полученная высота больше утвержденной, изделие недокрашено, если меньше — перекрашено.

В наборе эталонов имеются бесцветные светофильтры-компенсаторы, которые служат для уравнивания натуральной окраски некоторых изделий с яркостью окраски цветного светофильтра. Компенсатор накладывают на световое отверстие цветомера под кюветой с пробой:

ПУРКА

Пурка служит для определения природы зерна (натура — это масса 1 л зерна, выраженная в граммах). Основные части пурки (рис. 38): мерка 1 в форме цилиндра, открытого сверху, с прорезью 2 для специального ножа; наполнитель 3 в виде цилиндра, открытого с обеих сторон, с небольшим расширением в нижней части; цилиндр 4 с дном и вмонтированной в него воронкой, имеющей пружинную задвижку; падающий груз 5; нож 6; весы 7 с разновесами 8. Все части пурки укладывают в специальный ящик-футляр 9, на крышке которого имеется гнездо 10 для ввинчивания стойки весов и гнездо 11 для укрепления мерки.

Если в мерку опустить падающий груз, а в щель вставить нож, то объем внутреннего пространства между поверхностью падающего груза и нижней плоскостью ножа будет 1 л. Определение природы производят следующим образом. Вынимают части пурки из ящика

и закрывают его крышку. Ящик устанавливают на ровном столе. Затем ввинчивают стойку весов в гнездо 10, надевают подвеску и вставляют коромысло так, чтобы стрелка прошла к отверстию у ее основания, а призма легла на подушку. Коромысло должно быть обращено к работающему той стороной, на которой помещен номер пурки. Серьги надевают на призмы концов коромысла;

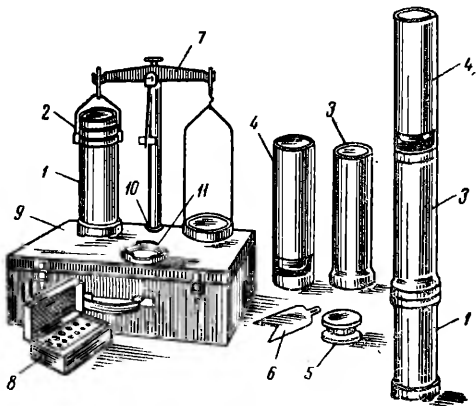


Рис. 38. Пурка.

мысла; при этом руководствуются цифровыми или буквенными обозначениями, если они нанесены на серьгах и коромысле у концевых призм.

К коромыслу весов подвешивают с правой стороны мерку с опущенным в нее падающим грузом, а с левой — чашку для гирь и проверяют, уравнивают ли друг друга мерка с грузом и чашка (при отсутствии равновесия пурка признается непригодной для работы), затем вынимают груз из мерки, вставляют ее в гнездо на крышке ящика так, чтобы крючья у дна мерки зашли за штифты гнезда. В щель мерки вставляют нож 6, на него кладут падающий груз, затем на мерку надевают наполнитель. Закрыв задвижку под воронкой ци-

линдра, насыпают в него ровной струей зерно до черты, нанесенной на внутренней стороне цилиндра (при отсутствии черты не досыпают на 1 см до края).

Наполненный цилиндр осторожно ставят на наполнитель, нажимают защелку задвижки и спускают зерно в наполнитель, после чего цилиндр снимают и осторожно, без сотрясения прибора, вынимают из щели нож. При этом груз, а за ним и зерно падают в мерку. Снова вставляют в щель мерки нож, отделяя таким образом ровно 1 л зерна. Мерку вместе с наполнителем снимают с гнезда, опрокидывают и высыпают излишек зерна, находящийся над ножом. Снимают с мерки наполнитель, сбрасывают с ножа оставшиеся отдельные зерна и вынимают нож из щели мерки.

Мерку с зерном подвешивают к коромыслу весов и уравнивают с гирями из разновесов пурки. Зерно в пурке взвешивают с точностью до 0,5 г. Освобождают мерку от зерна и готовят к следующему определению.

Для каждого образца зерна натуру определяют два раза и вычисляют ее как среднее арифметическое из двух определений. Разница в результатах двух параллельных определений не должна превышать для овса 10 г, для остальных культур 5 г. По окончании работы все части пурки протирают чистой, сухой и мягкой тряпкой и укладывают в ящик.

КАРТОФЕЛЬНЫЕ ВЕСЫ

Картофельные весы служат для определения крахмалистости и загрязненности картофеля. Принцип определения основан на прямой зависимости между удельным весом картофеля и содержанием в нем сухих веществ, в том числе крахмала.

С помощью так называемых картофельных весов (конструкции Парова) определяют удельный вес картофеля и по нему находят крахмалистость. Устройство картофельных весов основано на законе Архимеда, согласно которому тело, погруженное в жидкость, теряет в своем весе столько, сколько весит вытесненная им жидкость. Поэтому вес картофеля на воздухе всегда больше веса того же картофеля, погруженного в воду.

Удельный вес картофеля (d) можно рассчитать по формуле

$$d = \frac{A}{A - B}$$

где A — вес картофеля на воздухе;
 B — вес картофеля, погруженного в воду;
 $A - B$ — вес воды, вытесненной картофелем.

Зная удельный вес картофеля, по специальной таблице находят его крахмалистость. Обычно берут навеску картофеля 5000 г. При постоянной величине A удельный вес картофеля изменяется только в соответствии с изменением B — веса клубней картофеля, погруженных

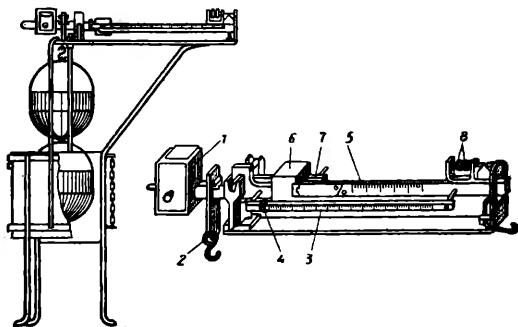


Рис. 39. Картофельные весы.

в воду. Следовательно, величине B соответствует строго определенная величина d и крахмалистости картофеля. Поэтому на шкале картофельных весов вместо веса картофеля B нанесена его крахмалистость. С помощью этих весов определяют и загрязненность картофеля.

Картофельные весы (рис. 39) представляют собой весы с неравноплечим коромыслом. На коротком плече имеется большой подвижный груз 1 для основного уравновешивания весов и серьга 2 с двумя проволочными корзинами, подвешенными одна над другой. Верхняя корзина находится на воздухе, нижняя — погружена в

бачок с водой. Длинное плечо коромысла состоит из двух параллельных линейек; на передней линейке 3 имеется малая передвижная гиря 4, а на задней линейке 5 — большая гиря 6 с вделанной в нее передвижной линейкой 7.

Задняя линейка служит для отвешивания навесок картофеля в воздухе и определения загрязненности. Она градуирована в делениях от 0 до 60, выражающих загрязненность картофеля в процентах. Передняя линейка 3 градуирована по крахмалистости в пределах 10—30% и служит для взвешивания картофеля в воде путем передвижения малой гирьки по коромыслу.

При определении загрязненности используют специальный бачок со сплошными стенками, который подвешивают на серьгу весов вместо корзины. Масса бачка подобрана так, чтобы отрегулированные с корзинами на нуль картофельные весы не выходили из равновесия при замене корзины бачком.

Перед тем как приступить к определению загрязненности и крахмалистости картофеля, необходимо уравновесить весы. Для этого на серьгу 2 подвешивают корзины; нижнюю опускают в бачок, куда наливают воду температурой 17,5° С до уровня сливного отверстия. Отодвигают гири 4, 6 и задвигают передвижную линейку 7 на большой гире влево до упора. Затем открывают весы и добиваются совпадения указательных стрелок сначала грубо, передвигая большой груз 1 на коротком плече коромысла, а затем точно — малыми грузиками 8.

Установленное таким образом равновесие весов должно сохраняться и в случае замены корзины бачком при определении загрязненности картофеля. После уравновешивания тары весов производят проверочную тарировку обеих шкал — загрязненности и крахмалистости. Для тарировки шкалы загрязненности в верхнюю корзину уравновешенных весов кладут определенный груз, который уравновешивают большой гирей 6. Груз определенной величины соответствует следующим показаниям загрязненности

Величина груза, кг . . .	5	4.75	4.25	4.00	3.75	3.50
Загрязненность, % . . .	0	10	15	20	25	30

Для тарировки шкалы крахмалистости после уравновешивания тары весов в верхнюю корзину помещают

определенный груз, не меняя положения передвижной линейки 7, большой и малой гирь (6 и 4). Затем выдвигают вправо до упора передвижную линейку на большой гире и уравнивают весы малой гирей по шкале крахмалистости. Каждому грузу соответствуют определенные показания на шкале крахмалистости (см. табл. 6).

Таблица 6

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНОЙ ГРУЗА И ПОКАЗАНИЯМИ ШКАЛЫ КРАХМАЛИСТОСТИ

Груз, г	Показания на шкале крахмалистости, %	Груз, г	Показания на шкале крахмалистости, %
290	10.0	430	17.0
310	11.0	450	18.0
335	12.2	470	19.0
355	13.2	490	20.1
375	14.2	510	21.1
390	14.9	530	22.2
410	15.9	545	23.0

При тарировке картофельных весов допускаются следующие погрешности: в шкале для определения загрязненности ± 5 г; в шкале для определения крахмалистости ± 1 г — для весов новых или отремонтированных, ± 2 г — для весов, бывших в употреблении.

Для определения загрязненности малую гирю 4 оставляют отведенной до упора влево, а передвижную линейку 7 — задвинутой внутрь до упора на большой гире 6 и фиксируют ее в таком положении винтом. Большую гирю передвигают на нулевое деление, соответствующее 5000 г, так, чтобы острие штифта указателя попало в углубление — черту названного деления. Отвешивают в бачке 5000 г картофеля и пересыпают его в ведро с водой для отмывки от грязи. Отмытый картофель высыпают на противень с сетчатым дном или в корзину на 2—3 мин, чтобы с клубней стекла вода, затем пересыпают в тот же бачок, подвешенный к весам. Бачок должен быть чистым и сухим, так как от приставшей земли и влаги изменяется его масса и результаты определения будут неправильными. Далее передвигают большую гирю 6 на коромысле до полного уравнивания весов. К показателю деления, на ко-

тором остановилось острие штифта указателя, прибавляют 1% — поправку на приставшую воду и получают процент загрязненности картофеля.

Например, если острие штифта указателя остановилось на четвертом делении, то процент загрязненности будет $4+1=5$.

После установления загрязненности бачок снимают. Для определения крахмалистости отвешивают в верхней корзине 5000 г отмытого от грязи и обсушенного картофеля или 5050 г необсушенного (после промывки) картофеля. С этой целью гирию 4 передвигают вправо на деление нуль (при взвешивании 5000 г) или на одно деление вправо от нуля (при взвешивании 5050 г). Малая гирия 4 при этом должна быть отведена до упора влево, передвижная линейка 7 вдвинута до упора на большой гире 6. Если точную массу (5000 или 5050 г) при взвешивании целых клубней получить не удастся, один из клубней разрезают.

Когда равновесие достигнуто, закрывают коромысло весов и картофель из верхней корзины пересыпают в нижнюю. Корзины в прежнем порядке подвешивают к весам. Менять корзины местами нельзя, верхняя корзина всегда должна быть сухой, а нижняя погружена в воду. Корзину погружают в воду медленно, чтобы вытесняемая из бачка вода стекала ровной струей. Когда вода стечет, передвигают большую гирию 6 до упора влево, выдвигают передвижную линейку 7 до конца вправо и закрепляют ее. Далее весы уравнивают, передвигая малую гирию 4 вправо, и по шкале, нанесенной на линейке 3, отсчитывают крахмалистость картофеля. Если температура воды в бачке ниже или выше $17,5^{\circ}\text{C}$ (температура калибровки шкалы весов), то показание крахмалистости вносят поправку, пользуясь табл. 7.

Крахмалистость картофеля определяют с точностью до 0,1%.

Арбитражные анализы при определении крахмалистости картофеля проводят в день приемки картофеля из каждой поступающей партии; выполняют три определения и за результат принимают среднее арифметическое. Предельное отклонение от результатов первого определения крахмалистости не должно превышать $\pm 0,5\%$.

ПОПРАВКИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КРАХМАЛИСТОСТИ
НА КАРТОФЕЛЬНЫХ ВЕСАХ

Температура воды при взвешивании, °С	Содержание крахмала, %	Температура воды при взвешивании, °С	Содержание крахмала, %
К показанию прибавить			
7	0,27	13	0,15
8	0,26	14	0,12
9	0,25	15	0,09
10	0,23	16	0,06
11	0,20	17	0,02
12	0,17		
От показаний отнять			
18	0,02	20	0,08
19	0,08	21	0,12

При определении крахмалистости однократно замороженного и частично подмороженного картофеля (по внешнему виду такой картофель выглядит как нормальный, здоровый) его предварительно оттаивают, выдерживая в воде при 47—52° С. Полноту оттаивания определяют, разрезав ножом несколько наиболее крупных клубней, в которых не должно быть промерзших участков. Разрезанные клубни отбрасывают. Картофель не должен находиться в воде дольше, чем необходимо для оттаивания.

Оттаявший картофель помещают на противень и обливают холодной водой, которая стекает в течение 2 мин. Затем определяют его крахмалистость, как и здорового картофеля. Вследствие изменения удельного веса картофеля при оттаивании из-за потерь клеточного сока из полученной величины крахмалистости замороженного картофеля вычитают 1%. При анализе частично подмороженного картофеля вносить эту поправку воспрещается.

Для определения крахмалистости загнившего картофеля его отмывают от грязи, гниль вырезают ножом и отбрасывают. В оставшихся здоровых частях клубней определяют крахмалистость, как и в здоровом картофеле.

ЗЕРНО

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ (СРЕДНЕГО ОБРАЗЦА)

Очень важно, чтобы химический состав отбираемой для анализа пробы соответствовал среднему химическому составу всей партии анализируемого продукта. Следовательно, прежде всего необходимо правильно отобрать большую среднюю пробу от всего количества материала, а затем разделить ее для получения проб, требуемых для проведения химического анализа. Задача состоит в том, чтобы перемешать отобранный материал, уменьшить его массу, но в то же время сохранить в окончательной пробе такое содержание компонентов, которое соответствовало бы содержанию их во всей массе начальной пробы.

Чтобы получить пробу, достаточную для полного анализа, а также необходимую на случай повторного и арбитражного, обычно отбирают от нескольких десятков до нескольких сот граммов продукта. Отбор средней пробы подлежащего анализу продукта — одна из важнейших подготовительных операций. Если проба анализируемого продукта не соответствует составу всей партии, то теряет смысл последующий даже самый тщательный анализ этой пробы.

Средний образец зерна отбирают из каждой партии. Партией зерна называется любое количество зерна, однородного по качеству (по органолептической оценке), предназначенного к одновременной приемке, сдаче, отгрузке или хранящегося в одном силосе, закроме, складе. Для составления среднего образца отбирают выемки из разных мест партии.

Выемкой называется небольшое количество зерна, отобранное из партии за один прием. Совокупность всех выемок называется исходным образцом зерна. Из ис-

ходного образца зерна составляют средний образец. Отбирают выемки при помощи щупов разных типов: конусного, цилиндрического или мешочного.

Конусный щуп (рис. 40) представляет собой металлическую трубку с неподвижно укрепленным полым металлическим конусом. Внутри трубки проходит ме-



Рис. 40. Ко-
нусный щуп.



Рис. 41. Цилиндриче-
ский щуп. ►

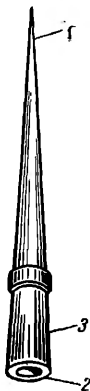


Рис. 42. Ме-
шочный
щуп.

таллический подвижный стержень (штанга), на верхней части которого имеется рукоятка, а на нижней — дискообразная крышка, плотно закрывающая конус. При взятии выемок щуп погружают в зерно с закрытой крышкой, затем крышку приподнимают вместе со стержнем, конус открывается и заполняется зерном, после чего щуп с выемкой извлекают из зерна. Конусным щупом отбирают выемки от партий зерна, хранящихся насыпью в зернохранилище, погруженных в автомашины и вагоны, а также из расшитых мешков.

Выемки зерна из автомашин и вагонов отбирают также цилиндрическим щупом. Такой щуп (рис. 41) со-

стоит из латунных трубок, вставленных одна в другую. Внутренняя трубка разделена на 10 камер и при помощи рукоятки может поворачиваться. Обе трубки на одной стороне имеют прорезы по числу камер внутренней трубки. Щуп вводят в зерно закрытым и поворачивают внутреннюю трубку. При этом ее прорезы совпадают с прорезями наружной трубки и зерно заполняет камеры одновременно из 10 слоев.

Выемки из нерасшитых мешков отбирают мешочным щупом (рис. 42). Он представляет собой металли-

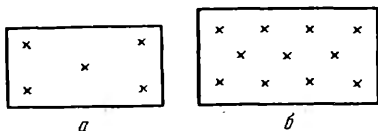


Рис. 43. Схема отбора выемок в двуххосном (а) и четыреххосном (б) вагоне.

ческий желобок, переходящий с одного конца в коническое острие 1, а с другого — в трубку 2, заканчивающуюся деревянной оправой в форме ручки 3. Щуп вводят по направлению к средней части мешка снизу вверх желобком вниз, затем поворачивают его вверх на 180° ; при этом зерно заполняет желобок щупа и через отверстие в ручке высыпается в подставленный мешочек или другую тару. Образовавшееся в мешке отверстие заделывают.

Выемки зерна из автомашин отбирают щупом в четырех точках кузова с поверхности и дна или по всей глубине насыпи на расстоянии 0,5 м от бортов. Общая масса выемок должна быть не менее 1 кг. В двуххосных вагонах выемки отбирают щупом в пяти точках поверхности насыпи зерна: в четырех углах вагона на расстоянии примерно 50—75 см от стенок и посередине вагона (рис. 43,а).

В четыреххосных вагонах выемки отбирают в одиннадцати точках поверхности насыпи зерна (рис. 43, б). В каждой из указанных точек выемки отбирают из трех слоев насыпи: из верхнего, на глубине до 10 см;

среднего, на глубине, равной половине насыпи зерна, и нижнего — у пола вагона. Общая масса выемок из двухосного вагона должна быть около 2 кг, из четырехосного — около 4,5 кг.

Перед отбором выемок зерна, хранящегося в складе насыпью, зерновую поверхность делят на секции площадью примерно по 100 м². В каждой секции выемки отбирают в пяти точках поверхности насыпи зерна: в четырех углах, на расстоянии примерно 1 м от границ секции, и посередине. В каждой из пяти точек выемки отбирают из верхнего слоя на глубине 10—15 см от поверхности насыпи, из среднего слоя и из нижнего — у самого пола. Общая масса выемок должна составлять около 2 кг на каждую секцию.

Отбор выемок из силосов элеватора и закромов проводят в процессе выпуска зерна из силоса (закрома). Выемки от падающей струи перемещаемого зерна отбирают специальным ковшом, пересекая им струи зерна через равные промежутки времени, которые устанавливают в зависимости от быстроты перемещения зерна, с таким расчетом, чтобы общее количество отобранного зерна составляло не менее 100 г на каждую тонну.

Выемки из зерна в расшитых мешках отбирают конусным щупом в трех местах: вверху, в середине и внизу. Из зашитых мешков выемки отбирают из одного угла мешочным щупом. Число мешков, из которых должны быть отобраны выемки, определяют в зависимости от величины партии.

Число мешков в партии	Порядок отбора выемок
До 10	Из каждого второго мешка
От 11 до 100	Из 5 мешков +5% от числа мешков в партии
Более 100	Из 10 мешков +5% от числа мешков в партии

Операция отбора выемок зерна вручную при помощи щупа очень трудоемка. Для облегчения отбора выемок применяют автоматические пробоотборники, например пневматический пробоотборник ПДШ-1. Этот пробоотборник предназначен для отбора образца зерна по всей высоте насыпи до пола кузова автомобиля или другого вида транспорта. Пробоотборник ПДШ-1 состо-

ит из вентилятора, соединенного с электродвигателем, цилиндрического зерносорника с конической воронкой, сопла и зернопровода. При работе вентилятора в конической воронке создается разрежение, вследствие чего зерно засасывается через сопло и по зернопроводу падает в зерносорник.

СОСТАВЛЕНИЕ ИСХОДНОГО И СРЕДНЕГО ОБРАЗЦА

Отобранные от каждой партии зерна выемки располагают на мешке или брезенте и тщательно осматривают, сличая одну выемку с другой. Если все выемки окажутся однородными, их объединяют и получают исходный образец. Если же отобранные выемки явно различаются, то каждую однородную часть считают за отдельную партию зерна и на каждую из них составляют отдельный исходный образец.

Исходный образец зерна сыпают в мешок, в который вкладывают анализную карточку или ярлык со следующими данными: наименование культуры; наименование сорта, типа, подтипа; год урожая; наименование организации, которой принадлежит зерно; номер склада, силоса, вагона или название судна; масса партии в килограммах; дата отбора исходного образца и его масса; подпись лица, отобравшего образец.

Исходный образец должен быть тщательно перемешан. Перемешивание производят с помощью делителя, который также служит для выделения среднего образца и навесок. Применяют делители различных конструкций (Гусева, БИС-1, Баша, ДБ-1 и др).

Делитель конструкции Гусева (рис. 44) состоит из приемной воронки с затвором 1, конуса 2, делительной воронки 3 и двух ковшей — верхнего 4 и нижнего 5. Основание конуса делится перегородками на 20 отделений. Делитель устанавливают на ровном полу на невысокой подставке (табурете) в устойчивом и удобном для работы положении; ножки его привинчивают к подставке. Зерно для смешивания высыпают в приемную воронку делителя при закрытом затворе, разравнивают и открывают затвор, зерно высыпается в ковши. После этого закрывают затвор и одновременно из обеих ковшей вновь сыпают зерно в воронки, ставят ковши на

место и открывают затвор. Так пропускают зерно три раза, после чего считают его смешанным.

При массе исходного образца до 2 кг он одновременно является и средним образцом. Если же масса его больше 2 кг, то средний образец выделяют на делителе

до тех пор, пока не получат пробу массой около 2 кг. После каждого пропуска через делитель зерно делят на две равные части, следовательно, при массе, например, среднего образца 8 кг в каждом ковше будет по 4 кг. Если надо выделить 2 кг зерна, содержащее одного ковша (берут нижний ковш) пропускают вторично через делитель, оставляя содержимое второго ковша нетронутым; тогда в нижнем ковше будет 2 кг, в верхнем — 6 кг.

При отсутствии делителя выемки смешивают вручную. Для этого высыпают их на стол с гладкой поверхностью, распределяют зерно в виде квадрата и смешивают его при помощи двух коротких деревянных планок со скошенным ребром так, чтобы зерно, захваченное с противоположных сторон квадрата на планки в правой и левой руке, ссыпалось на середину

одновременно, образуя после нескольких перемешиваний валик. Затем зерно захватывают с концов валика и также одновременно с обеих планок ссыпают в середину. После этого зерно снова выравнивают в виде квадрата и повторяют описанные операции с планками. Таким образом перемешивают зерно три раза.

Можно также выделять средний образец вручную.

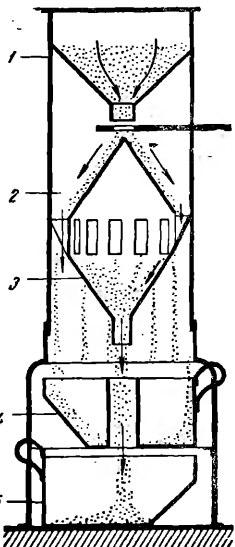


Рис. 44. Делитель конструкции Гусева.

Для этого исходный образец распределяют равным слоем в виде квадрата и при помощи планки делят по диагоналям на четыре треугольника. Два противоположных треугольника удаляют, а оставшиеся два снова собирают вместе, перемешивают указанным способом и вновь делят на четыре треугольника, из которых два идут для последующего деления до тех пор, пока в двух треугольниках не останется около 2 кг.

Средние образцы хранят в бутылках с корковыми или резиновыми пробками или в стеклянных банках с притертыми пробками.

ОТБОР СРЕДНЕСУТОЧНОЙ ПРОБЫ ЗЕРНА, ПОСТУПАЮЩЕГО В ПРОИЗВОДСТВО

Среднесуточную пробу отбирают от каждой партии всех культур, переработанных в течение суток. Выемку отбирают от каждого отвеса. Пробы хранят до конца отбора в герметически закупоренной таре при той же температуре, при которой взвешивали. Если зерно от одной и той же партии поступает одновременно на разные цели (приготовление солода, разваривание, подрабочка), то от каждого отвеса отбирают особую пробу. Приемы отбора, выделения среднего образца, смешивания и выделения навесок такие же, как при отборе среднего образца зерна, поступающего на завод.

АНАЛИЗ СРЕДНЕГО ОБРАЗЦА ЗЕРНА

При поступлении среднего образца зерна в лабораторию прежде всего отбирают совком из разных мест навеску для определения влажности — около 100 г. Сделать это нужно немедленно, так как влажность зерна быстро изменяется. Отобранную навеску помещают в банку с притертой пробкой или в бутылку с пробкой, чтобы исключить изменение влажности зерна; затем осматривают образец, органолептически определяют цвет, запах и вкус зерна. Встречающиеся в зерне крупные примеси (размером более 6 мм) могут не попасть в навеску для определения засоренности. Поэтому при обнаружении их средний образец зерна частями пропускают через сито с 6-миллиметровыми отверстиями. Выделенные примеси взвешивают и выражают в процентах к массе

среднего образца и в дальнейшем при определении общей засоренности прибавляют к найденному процентному содержанию сорных примесей.

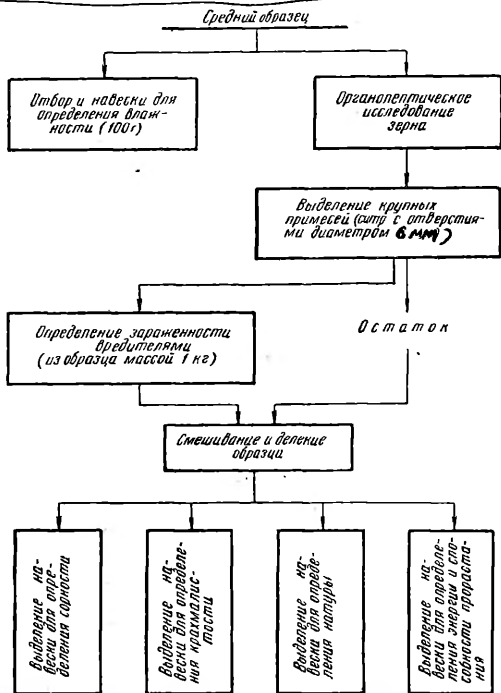


Рис. 45. Схема анализа среднего образца зерна.

После выделения крупных примесей весь средний образец зерна исследуют на зараженность вредителями. Зерно, освобожденное от вредителей и крупных примесей, смешивают и получают восстановленный средний образец. Из этого образца выделяют навески для опре-

деления засоренности и крахмалистости, а при анализе зерна, идущего на солод, — энергии и способности прорастания, натуры и других показателей. Навески 50 г и более выделяют с помощью делителя или вручную, менее 50 г — только вручную.

Изложенный порядок анализа среднего образца зерна можно проиллюстрировать схемой (рис. 45).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Цвет зерна определяют при дневном рассеянном свете. Для этого берут 100—150 г зерна и помещают его рядом с зерном установленного образца, определяя визуально разницу в оттенках цвета. При большом навеске цвет зерна определяют сразу, не сравнивая его с установленным образцом.

Запах определяют как в целом зерне, так и в размолотом; при записи результатов определения указывают, в каком зерне (в целом или размолотом) обнаружен запах. В свежеразмолотом зерне запах ощущается лучше. Для определения запаха из предварительно перемешанного среднего образца берут на ладонь около 100 г зерна (целого или размолотого), согревают его дыханием и исследуют на присутствие постороннего запаха.

Для усиления ощущения запаха зерно высыпают в стакан, заливают горячей водой (60—70° С) и, накрыв стакан стеклом, оставляют на 2—3 мин, после чего сливают воду и исследуют зерно на присутствие запаха. При определении запаха можно прогреть зерно паром, для чего зерно помещают на сетку и в течение 2—3 мин пропаривают в сосуде над кипящей водой. Пропаренное зерно высыпают на лист чистой бумаги и исследуют на присутствие запаха.

Для определения вкуса из среднего образца зерна выделяют около 100 г, освобождают его от сорных примесей и размалывают. Затем берут около 2 г размолотого зерна и разжевывают. Перед каждым определением и после него рот тщательно прополаскивают водой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Определение влажности зерна проводят методом высушивания или электрометрическим (см. с. 32).

Определение влажности методом высушивания основано на удалении влаги из навески исследуемого зерна

под действием тепла. Применяют различные варианты указанного метода: образцовый метод — двухступенчатое высушивание; высушивание до постоянной массы; основной (стандартный метод) — высушивание при температуре 130°C в течение 40 мин.

Образцовый метод определения влажности

Метод основан на высушивании навески зерна в две ступени. Вначале (I ступень) производят предварительное высушивание целого зерна при температуре 105°C , затем (II ступень) окончательное высушивание цельно-смолотого зерна при температуре 130°C под разрежением. Высушивание ведут в образцовой вакуумно-тепловой установке ОВЗ-1, состоящей из следующих основных узлов: форвакуумного насоса, вакуумного термостата с терморегулятором, бюксы с размалывающим устройством, электромеханического привода и аналитических демпферных весов АДВ-200.

Ход определения. Образец зерна (0,5—1 кг) очищают от примесей, помещают в стеклянную банку с герметичной пробкой и выдерживают в холодильнике или в помещении с температурой не выше 10°C . За сутки до начала опыта банку с образцом вносят в рабочее помещение, где находится установка ОВЗ-1, чтобы температура зерна в банке выравнивалась с температурой воздуха в помещении. Перед взятием навесок образец тщательно перемешивают встряхиванием банки 20—30 мин.

Из разных мест банки совком отбирают заготовки для навесок примерно 12—15 г и помещают в алюминиевые бюксы, закрывая их крышками. Из каждого образца зерна выделяют две-три навески.

В установке ОВЗ-1 можно высушивать сразу шесть навесок, следовательно одновременно можно определять влажность двух-трех образцов зерна. При определении влажности одного или двух образцов зерна остальные бюксы ставят в установку ОВЗ-1 пустыми. Из заготовок выделяют навески в бюксы с размалывающим устройством; величина навески $10 \pm 0,1$ г.

Все взвешивания производят на аналитических демпферных весах с точностью до 0,0002 г. Каждое взвешивание (пустые бюксы, бюксы с влажной навеской, бюксы с сухой навеской) повторяют три раза. Затем открыва-

ют заслонки верхних крышек бюксов, загружают бюксы в вакуумный термостат и сушат при 105°C в течение 30 мин. По истечении указанного времени снимают вакуум в термостате, бюксы ставят на алюминиевый лист, заслонки на крышках закрывают и оставляют для охлаждения на воздухе в течение 20 мин. После охлаждения бюксы поочередно устанавливают в электромеханическое приводное устройство и размалывают зерно; крышки бюксов (верхняя и нижняя) при этом должны быть плотно закрыты во избежание распыления размолотого продукта. После размола навесок бюксы устанавливают в вакуумный термостат при температуре $138\text{--}140^{\circ}\text{C}$. Заслонки нижних крышек бюксов при этом открыты. Высушивание цельносмолотого зерна производят при температуре 130°C в течение 1 ч при остаточном давлении 5—10 мм и непрерывной откачке выделяющихся водяных паров.

По окончании высушивания бюксы вынимают из термостата щипцами, закрывают заслонками во избежание поглощения влаги из воздуха и сразу помещают их для охлаждения в эксикатор на 1 ч 30 мин. После охлаждения каждую бюксу троекратно взвешивают.

Влажность зерна (w) рассчитывают по формуле

$$w = \frac{c - d}{c - b} 100.$$

где c — среднее арифметическое значение массы бюксы, с влажной навеской из трех взвешиваний, г;

d — то же, с сухой навеской, г;

b — то же, пустой, г.

За величину влажности образца зерна принимают среднее арифметическое значение влажности, полученное при одновременном высушивании двух навесок зерна. Правильность определения оценивается по величине расхождения между параллельными определениями влажности двух навесок; оно не должно превышать 0,10%.

Образцовый метод определения влажности зерна является наиболее точным. Его применяют при градуировании электровлагомеров; можно пользоваться им и для проверки сушильных шкафов и электровлагомеров.

Высушивание до постоянной массы

Бюксу предварительно высушивают при температуре $100\text{--}105^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы, охлаждают в эксика-

торе и взвешивают с крышкой. Все взвешивания проводят на аналитических весах. В бюксу отвешивают навеску измельченного зерна около 5 г (с точностью до 0,0002 г). Открытую бюксу с навеской ставят в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 105°C (рядом с бюксой помещают ее крышку). Загрузка шкафа сопровождается падением температуры. С момента восстановления температуры 105°C высушивание ведут в течение 4 ч, потом бюксу охлаждают в эксикаторе и взвешивают; затем повторно высушивают и через 2 ч повторяют ту же операцию охлаждения и взвешивания. Так поступают до тех пор, пока разница между взвешиваниями будет не более 0,001 г.

Полученную массу называют «постоянной» и по достижении ее определение считают законченным. Содержание влаги в зерне рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{c \cdot 100}{a},$$

где ω — содержание влаги, %;
 c — количество влаги в навеске, г;
 a — навеска зерна, г.

Пример. Масса пустой бюксы 14,8464 г, масса бюксы с навеской зерна до высушивания 19,9266 г; масса бюксы с навеской зерна после первого высушивания 19,2142 г; масса бюксы с навеской зерна после второго высушивания 19,2134 г.

Разность между взвешиваниями $19,2142 - 19,2134 = 0,0008 \text{ г} \approx 0,001 \text{ г}$, т. е. «постоянство» массы достигнуто. Навеска зерна a равна $19,9266 - 14,8464 = 5,0802 \text{ г}$; количество влаги в навеске (c) = $19,9266 - 19,2134 = 0,7132 \text{ г}$.

$$\omega = \frac{0,7132 \cdot 100}{5,0802} = 14,0\%.$$

Метод определения влажности высушиванием до постоянной массы точен, но требует много времени.

Основной (стандартный) метод определения влажности

Основным методом определения влажности зерна влажностью не более 18% является высушивание навески размолотого зерна в сушильном шкафу СЭШ-1 при температуре 130°C в течение 40 мин. Этот метод является стандартным. Можно пользоваться и другими сушильными шкафами при условии, что результаты оп-

ределения не будут превышать установленные стандартом допустимые отклонения (см. с. 112).

Из образца зерна, выделенного для определения влажности и помещенного в банку с притертой пробкой или в бутылку, отделяют около 30 г зерна и размалывают его на лабораторной мельнице, обеспечивающей следующую крупность за один пропуск.

Культуры	Проход через проволочное сито с размером ячеек в свету 0,8 мм, % не менее
Пшеница	60
Гречиха	50
Овес	30
Прочие зерновые и бобовые	50

Продолжительность размола зерна различных культур для получения заданной крупности помола при определенной влажности показана в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ РАЗМОЛА ЗЕРНА

Культура	Диапазон влажности, %	Время, необходимое для размола порции зерна (30 г), с
Пшеница	10—18	45—120
Рожь	11—18	60—120
Овес	11—17	30
Ячмень	14	105
Просо	13—18	10
Кукуруза	13—17	15

С увеличением влажности зерна продолжительность размола увеличивают. Не рекомендуется размалывать зерно (в один прием) более 2 мин. Всю взятую порцию зерна размалывают полностью. Размолотое зерно немедленно помещают в банку с притертой пробкой. Перед взятием навесок его тщательно смешивают в банке, затем отбирают совком из разных мест две порции немного более 5 г каждая в две предварительно высушенные и взвешенные алюминиевые бюксы диаметром 48 мм и высотой 20 мм.

Бюксы с пробами размолотого зерна переносят на технические весы и отвешивают две навески по 5 г; все взвешивания проводят с точностью до 0,01 г. Затем

бюксы с навесками помещают вместе со снятыми с них крышками в сушильный шкаф СЭШ-1, нагретый до 140°C . Температура в шкафу несколько падает и затем достигает 130°C , после чего ее поддерживают в течение всей сушки (допустимые колебания не более $\pm 2^{\circ}\text{C}$). Через 40 мин (от момента достижения температуры 130°C) бюксы вынимают щипцами из сушильного шкафа, закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе 15—20 мин и взвешивают. По разности между массой навески до и после высушивания определяют количество влаги, которое выражают в процентах.

Пример. Масса пустой бюксы 11,62 г; масса бюксы с навеской зерна до высушивания 16,62 г; масса бюксы с навеской зерна после высушивания 15,88 г. Влажность зерна в % составит

$$\frac{(16,62 - 15,88) \cdot 100}{16,62 - 11,62} = 14,8.$$

Из двух определений влажности выводят среднюю, которую и принимают за влажность образца. Отклонение при двух параллельных определениях допускается не более 0,25%; при нескольких (более двух) параллельных определениях допускаются отклонения отдельных показаний от среднего арифметического не более $\pm 0,25\%$; при контрольных и арбитражных определениях — не более 0,5%.

Определение влажности сырого зерна

При влажности зерна более 18% определение влажности проводят с предварительным подсушиванием. Для этого взвешивают 20,00 г неразмолотого исследуемого зерна в неглубокой фарфоровой чашке диаметром 8—10 см, подсушивают в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 30 мин, охлаждают в открытой чашке и взвешивают. Подсушенное зерно размалывают, отбирают из него в бюксы две навески по 5,00 г, высушивают основным методом (40 мин при 130°C), охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Далее вычисляют влажность следующим образом. Пусть a — навеска зерна до подсушивания, b — после подсушивания. Потеря влаги составляет $(a-b)$ г. Навеска подсушенного размолотого зерна c г; масса ее после высушивания d г. Следовательно, c г помола по-

теряли влаги $(c-d)$ г, $\sqrt{c-d}$ г, а все количество подсушенного и измельченного зерна $\frac{(c-d)b}{c}$ г. Влага.

Общее количество удаленной влаги составит

$$(a-b) + \frac{(c-d)b}{c} = \frac{ac - bc + bc - bd}{c} = \frac{ac - bd}{c}$$

Влажность зерна в процентах

$$w = \frac{(ac - bd) \cdot 100}{ac} = \left(1 - \frac{bd}{ac}\right) 100, \%$$

При навеске неразмолотого зерна точно 20,00 г и навеске размолотого зерна 5,00 г формула принимает вид

$$w = 1 - \frac{bd}{20 \cdot 5} = 100 - bd,$$

где b — масса навески неразмолотого зерна после подсушивания, г;
 d — масса навески размолотого зерна после высушивания, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАСОРЕННОСТИ

Примеси в зерне разделяют на две группы: сорные и зерновые. К сорной примеси относят весь проход, полученный при просеивании через сита с отверстиями определенных размеров, указанных в стандартах на соответствующие культуры; минеральные (земля, песок, камешки, шлак и т. п.) и органические (солома, мякина, полова и т. п.) примеси, семена сорных растений; вредные примеси (головня, спорынья, вязель, горчак и др.); зерна основной культуры с явно испорченным эндоспермом; зерна прогнившие, заплесневевшие, обуглившиеся при сушке и т. п.; зерна основной культуры, изъеденные вредителями; колосья после извлечения из них зерна.

К зерновой примеси относят: зерна основной культуры, изъеденные вредителями и битые, если осталось менее половины зерна¹, проросшие зерна основной культуры; зерна, поврежденные самосогреванием или непра-

¹ Изъеденные и битые зерна, в которых осталось больше половины, относят к основному зерну.

вильной сушкой, с измененным цветом оболочек и затронутым эндоспермом; зерна основной культуры, раздутые при сушке; щуплые, недоразвитые зерна основной культуры — обычно зерна меньшего размера, со складчатой поверхностью, с сильно развитой оболочкой и слабо развитым эндоспермом; морозобойные зерна; зеленые зерна основной культуры — с незаконченным процессом дозревания; раздавленные; зерна других культур.

Более полная классификация примесей приведена в ГОСТах на зерно отдельных культур, где учтены особенности произрастания и последующего использования зерна.

Для определения засоренности выделяют в зависимости от вида культуры следующие навески (в г): кукуруза и бобовые 100; пшеница, рожь, ячмень, овес, гречиха 50; просо 25. Взвешенную навеску зерна просеивают через набор сит, установленных в такой последовательности: поддон; сито, предусмотренное стандартом на соответствующую культуру для выделения сорной примеси; сита, рекомендуемые для облегчения разбора навески. Сита подбирают, пользуясь данными табл. 9.

Таблица 9
НАБОРЫ СИТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАСОРЕННОСТИ ЗЕРНА

Культура	Размеры отверстий, мм	
	для выделения сорной примеси	для облегчения разбора
Пшеница	Диаметр 1,0	2,5×20 2,2×20
Рожь	Диаметр 1,0	2,2×20 2,0×20
Ячмень	1,4×20	2,8×20 2,2×20
Овес	Диаметр 1,5	2,2×20
Просо	1,4×20 1,2×20	Диаметр 2,7
Кукуруза	Диаметр 2,5	—

На верхнее сито переносят навеску и закрывают его крышкой. Сита размещают в наборе так, чтобы про-

дольные отверстия располагались параллельно. Просеивание проводят продольно-возвратными движениями по направлению длины продольных отверстий без встряхивания. Размер колебаний сит около 10 см; длительность просеивания 3 мин при 110—120 движениях в минуту.

Из полученных фракций выделяют шпателем или пинцетом сорную и зерновую примеси в соответствии с требованиями стандарта на соответствующие культуры, взвешивают на технических весах и выражают засоренность в процентах от взятой навески. При наличии в зерне крупных примесей (размер частиц более 6 мм) их процентное содержание прибавляют к установленному содержанию сорной примеси (см. с. 105).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛИСТОСТИ

В спиртовом производстве крахмалистостью зерна и картофеля называют сумму содержания крахмала и сбраживаемых сахаров. Крахмал — оптически активное вещество, его содержание можно определить поляриметрическим методом; при этом нативный крахмал превращается в растворимый действием разбавленной соляной кислоты при нагревании (метод Эверса). Метод прост и дает хорошо воспроизводимые результаты.

Однако зерно ржи и пшеницы III и IV степени дефектности содержит оптически активные несбраживаемые вещества, и поэтому крахмалистость его определяют химическим методом. В этом случае крахмал гидролизуют до глюкозы, находят ее содержание и затем пересчитывают на крахмал.

Угол вращения плоскости поляризации сбраживаемых сахаров ржи отрицательный, поэтому метод Эверса дает заниженные результаты.

Составные части пшеницы — пентозаны и белки в условиях метода Эверса при нагревании с разбавленной кислотой разлагаются с образованием пентоз и аминокислот, являющихся правовращающими веществами. Следовательно, по методу Эверса для пшеницы результаты получаются завышенными.

В связи с изложенным ВНИИПрБ разработал уточненные методы определения крахмалистости пшеницы (поляриметрический хлоркальциевый) и ржи (химико-поляриметрический).

Подготовка навески зерна для определения крахмалистости. Независимо от метода определения крахмалистости подготовку навески зерна производят следующим образом. Из среднего образца с помощью делителя или вручную выделяют 30—50 г. При содержании сорной примеси 3% и менее, крахмалистость определяют в натуральном зерне, при содержании сора более 3% — в чистом зерне, освобожденном от несодержащих крахмал примесей. У кукурузы крахмалистость определяют во всех случаях в чистом зерне.

К сорной примеси при определении крахмалистости относят весь проход через установленные сита для сорной примеси в данной культуре; минеральные примеси (земля, песок и т. д.); органические примеси (полова, части листьев, стеблей и стержней колоса, щепки и т. д.); сорные примеси дикорастущих растений; вредные примеси (спорынья, головня).

Определенную в чистом зерне крахмалистость пересчитывают на натуральное зерно.

Выделенную навеску зерна размалывают на лабораторной мельнице (зерно влажностью более 16% предварительно подсушивают) так, чтобы все размолотое зерно прошло при просеивании через сито с отверстиями диаметром 1 мм (при анализе кукурузы — 0,5 мм); остаток вновь размалывают и просеивают до тех пор, пока весь помол не пройдет через сито. Просеянное зерно собирают в чистую сухую фарфоровую чашку, тщательно перемешивают шпателем и отбирают две навески: для определения крахмалистости и влажности помола. Влажность помола определяют стандартным методом (см. с. 110).

Определение крахмалистости поляриметрическим методом Эверса

Поляриметрический метод Эверса предусматривает перевод нерастворимого крахмала зерна в растворимый нагреванием с разбавленной соляной кислотой (концентрацией 1,124%). Растворы исследуемых продуктов для поляризации должны быть совершенно прозрачны и как можно слабее окрашены. Чем интенсивнее окраска поляризуемого раствора, тем труднее определять содержание крахмала или сахара, так как меньше замет-

на разнице в интенсивности освещения обеих половин поля зрения. Поэтому окрашенные продукты перед поляризацией осветляют. При осветлении удаляются также другие оптически активные вещества, например белки.

В методе Эверса в качестве осветлителя применяют молибдат аммония. При анализе крахмалсодержащих продуктов (зерна, картофеля) поляриметр не покажет непосредственно содержания крахмала. Чтобы рассчитать его, поступают следующим образом. Из формулы удельного вращения

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{100a}{Cl}$$

(см. с. 51) находим C :

$$C = \frac{100a}{[\alpha]_D^{20} l}$$

Для поляриметра с линейной шкалой (сахариметр) формула приобретает следующий вид:

$$C = \frac{P}{[\alpha]_D^{20} l} 0,3462,$$

где P — показания сахариметра;
 $0,3462$ — коэффициент перехода от линейной шкалы сахариметра к круговой.

Для определения крахмалистости зерна берут навеску 5 г (с точностью до 0,0001 г) и растворяют крахмал до объема 100 мл разбавленной соляной кислотой. Пользуясь приведенной формулой, определяют содержание крахмала в 100 мл раствора или (что то же) в 5 г навески. Процентное содержание крахмала в зерне находят умножением результатов на 20 ($100 : 5 = 20$).

Следовательно, крахмалистость зерна K можно рассчитать по формуле

$$K = 20C = \frac{20P}{[\alpha]_D^{20} l} 0,3462 = \frac{6924P}{[\alpha]_D^{20} l}$$

В указанной формуле все величины, кроме P (показания сахариметра), постоянные. Поэтому можно написать

$$K = kP,$$

где k — постоянный коэффициент.

Коэффициенты k для разных видов крахмала несколько различны, так как различны значения удельного вращения крахмала отдельных зерновых культур. Коэффициенты k были вычислены Эверсом и называются коэффициентами Эверса (табл. 10). Они определены для навески 5 г при применении мерной колбы на 100 мл и поляриметрической трубки длиной 200 мм.

Таблица 10

ЗНАЧЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ВРАЩЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТА
ЭВЕРСА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КРАХМАЛА

Крахмал	$[\alpha]_D^{20}$	Коэффициент Эверса
Кукурузы	184,6	1,849
Ячменя	181,5	1,912
Овса	181,3	1,914
Ржи	184,0	1,885

Исходя из удельного вращения кукурузного крахмала Эверс рассчитал для него коэффициент, равный 1,879. По данным ВНИИПрБа, с учетом влияния на поляризацию некрахмалистых сбраживаемых углеводов и оптически активных несбраживаемых веществ, переходящих в раствор в условиях анализа, значение k для кукурузы равно 1,849. По данным научно-исследовательского сектора по спирту Киевского технологического института пищевой промышленности k для проса равен 1,818.

Реактивы: 1,124%-ный раствор соляной кислоты — в мерную литровую колбу с притертой пробкой наливают 500—600 мл дистиллированной воды, приливают из бюретки с притертым крапом 24,9 мл соляной кислоты с относительной плотностью 1,189 или 39,7 мл с относительной плотностью 1,125. Раствор перемешивают, доводят объем до 1 л при температуре 20°С и хранят в склянке, хорошо закрыв пробкой. Правильность концентрации приготовленного раствора проверяют титрованием 0,1 н. раствором гидроксида натрия NaOH. В коническую колбу емкостью 100 мл наливают 5 мл приготовленного раствора кислоты, 10 мл дистиллированной воды, 2 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия. На титрование 1 мл точно 1,124%-

ной соляной кислоты должно пойти 3,08 мл точно 0,1 н. раствора NaOH, а на 5 мл — $3,08 \cdot 5 = 15,4$ мл;

раствор метилового оранжевого — 0,1 г индикатора растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 100 мл;

раствор молибдата аммония — $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 2,5 г молибдата аммония переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 70—80 мл теплой дистиллированной воды, охлаждают до 20°C , добавляют воды до метки и тщательно перемешивают.

Ход определения. Навеску размолотого зерна — 5,0000 г количественно переносят через воронку с отрезанным концом в сухую мерную колбу на 100 мл, приливают 25 мл 1,124%-ной соляной кислоты, ополоснув ею стаканчик, в котором проводили взвешивание. Следующими 25 мл кислоты смывают частицы зерна со стенок колбы.

Смесь перемешивают и колбу помещают на 15 мин в кипящую водяную баню, причем в течение первых 3 мин содержимое колбы размешивают плавными круговыми движениями. Необходимо следить, чтобы вода в бане покрывала всю широкую часть колбы, а кипение было энергичным и не прекращалось при погружении колбы в баню. По истечении 15 мин колбу вынимают, вливают в нее 40 мл дистиллированной воды, взбалтывают и быстро охлаждают до 20°C .

Для осветления раствора и осаждения белков прибавляют 4—6 мл раствора молибдата аммония, доливают до метки водой, взбалтывают и фильтруют через сухой фильтр в чистую сухую колбу. Во избежание испарения воронку покрывают стеклом.

Первые 20 мл фильтрата выливают, последующие немедленно поляризуют в стеклянной трубке длиной 200 мм (при анализе овса — в трубке длиной 100 мм). Показания шкалы сахариметра умножают на соответствующий коэффициент Эверса и получают крахмалистость зерна (в процентах). При поляризации в трубке длиной 100 мм полученные значения умножают на 2 и коэффициент Эверса.

Пример. При исследовании кукурузы показания сахариметра 28,2. Крахмалность кукурузы составит $28,2 \cdot 1,849 = 52,1\%$.

При поляриметрических определениях в разных пробах от одной и той же партии зерна и при контрольных

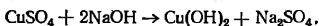
определениях величина допустимых отклонений при длине трубки 200 мм должна быть не более 0,5%, при длине 100 мм — не более 1,0%.

Химический метод определения крахмалистости

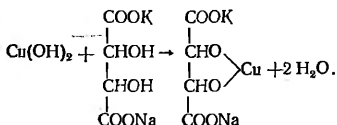
При определении химическим методом крахмал подвергают гидролизу до глюкозы. Гидролиз проводят в две фазы. В первой фазе крахмал осахаривают солодовой вытяжкой до мальтозы и декстринов. Во второй фазе гидролиз мальтозы и декстринов до глюкозы проводят под действием кислоты.

Содержание глюкозы обычно определяют методом Бертрана. Этот метод основан на окислении редуцирующих сахаров (моносахаридов и тех олигосахаридов, которые содержат свободную карбонильную группу) щелочным раствором двухвалентной меди. Для окисления применяют жидкость (реактив) Фелинга, состоящую из двух растворов: фелинг I и фелинг II. Фелинг I представляет собой раствор сульфата меди, фелинг II — смесь растворов гидроксида натрия и тартрата калия-натрия (сенъетовой соли) $\text{KООС}(\text{СНОН})_2\text{СООNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Смесь растворов I и II неустойчива при хранении, поэтому их хранят отдельно и смешивают в равных количествах по объему в момент применения. Приготовить смесь заранее и хранить ее нельзя, так как гидроксид меди — $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — в щелочной среде медленно окисляет тартрат калия-натрия с выделением гемииоксида меди.

При смешивании растворов Фелинга I и II вначале образуется осадок гидроксида меди по уравнению



который сразу же реагирует с тартратом калия-натрия (сенъетовой солью), в результате чего образуется комплексное соединение меди, растворимое в воде



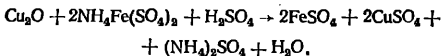
При взаимодействии комплексного соединения меди с редуцирующими сахарами при кипячении последние окисляются, а медь восстанавливается в гемиоксид Cu_2O (осадок красного цвета).

Окисление сахаров жидкостью Фелинга — сложный процесс, приводящий к получению разнообразных продуктов распада и зависящий от многих условий, в том числе и от природы анализируемого сахара; следовательно, реакция окисления сахаров жидкостью Фелинга не может быть выражена стехиометрическим уравнением.

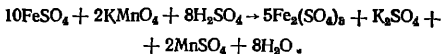
Количество выпадающего осадка гемиоксида меди зависит от следующих факторов: природы редуцирующего сахара; состава жидкости Фелинга, ее щелочности и общего объема нагреваемой жидкости; температуры и длительности нагревания; величины и формы сосуда, в котором ведется нагрев (кипячение); способа фильтрации и промывки осадка и пр.

Чтобы получить точные результаты, нужно применять растворы Фелинга определенного состава, кипятить в строго определенных условиях и выполнять другие правила проведения определения. По количеству выпавшего осадка гемиоксида меди можно найти количество редуцирующего сахара, пользуясь специальными эмпирическими таблицами.

Выпавший осадок отфильтровывают под разрежением, промывают и добавляют к нему кислый раствор сульфата аммония-железа (III) — $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, при этом осадок одновалентного гемиоксида меди растворяется и окисляется до двухвалентной меди, а железо восстанавливается до двухвалентного



Количество образовавшегося двухвалентного железа определяют окислением его перманганатом калия (KMnO_4) в кислой среде; при этом двухвалентное железо окисляется в трехвалентное по уравнению



По количеству израсходованного на титрование перманганата калия вычисляют количество гемииоксида меди, а затем по таблице находят содержание сахара в растворе.

Реактивы: солодовая вытяжка — 250 г мелкоразмолотого зеленого солода смешивают с 500 мл дистиллированной воды и, периодически перемешивая, настаивают 8—10 суток. Затем жидкость отжимают через ткань и дают отстояться. Прозрачный отстой осторожно сливают в склянку, набирая его пипеткой, а нижний слой отфильтровывают через ткань или несколько бумажных складчатых фильтров в склянку с основным объемом вытяжки;

0,5%-ный раствор йода—1 г йодида калия (КJ) растворяют в 2—3 мл дистиллированной воды, добавляют 0,5 г йода и после его растворения доводят объем раствора водой до 100 мл;

25%-ная соляная кислота — 300 мл дистиллированной воды вливают в мерную колбу на 1000 мл с притертой пробкой, добавляют точно отмеренные 628 мл HCl с относительной плотностью 1,185, перемешивают, охлаждают и доводят водой до метки;

20%-ный раствор гидроксида натрия;
растворы Фелинга:

I — 40,00 г перекристаллизованного сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 600—700 мл горячей дистиллированной воды в мерной колбе на 1000 мл, охлаждают, доводят до метки, перемешивают и фильтруют. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой; II — в фарфоровый стакан всыпают 200 г тартрата калия-натрия и 150 г гидроксида натрия, наливают 500—600 мл дистиллированной воды и помешивают стеклянной палочкой до полного растворения.

Нагревшийся при растворении гидроксида раствор охлаждают, переводят в мерную колбу на 1000 мл, доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют через стеклянную вату. Раствор хранят в склянке с плотной резиновой пробкой;

раствор сульфата аммония-железа (III) — вначале готовят насыщенный на холоду раствор: 400 г измельченного сульфата аммония-железа растворяют в 1 л дистиллированной воды в течение 8 ч при периодическом

помешивании. Для приготовления 1 л рабочего раствора в коническую колбу вливают 500 мл приготовленного насыщенного раствора и осторожно в несколько приемов приливают 100 мл х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу на 1000 мл, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют через стеклянную вату.

К фильтрату прибавляют несколько капель раствора перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, исчезающей через некоторое время. Хранят раствор в склянке с притертой пробкой;

раствор перманганата калия — 5,00 г перманганата калия растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л. Оставляют раствор на 10 суток, после чего устанавливают титр по щавелевой кислоте.

На окисление 0,4965 г х. ч. щавелевой кислоты должно пойти 50 мл раствора перманганата. Раствор хранят в темной склянке; 1 мл такого раствора соответствует 10 мг меди.

Приготовление асбестового фильтра. Асбест для тиглей Гуча помещают в фарфоровую чашку и заливают концентрированной соляной кислотой так, чтобы он был покрыт слоем жидкости. Чашку накрывают часовым стеклом, помещают в кипящую водяную баню и нагревают в течение часа, затем охлаждают; кислоту сливают и промывают асбест горячей водой до исчезновения реакции на хлорид-ион с раствором нитрата серебра.

Промытый асбест высушивают и хранят в банке с притертой пробкой.

Асбестовый фильтр готовят в специальной стеклянной трубке (рис. 46). На стеклянную пластинку с отверстиями в 1 мм, находящуюся в широкой части трубки, накладывают сплошной слой стеклянной ваты толщиной 1—2 мм. В колбу Бунзена емкостью 500 мл вставляют трубку с плотно пригнанной резиновой пробкой, вливают в нее суспензию из взмученного в воде очищенного длинноволокнистого асбеста и отсасывают воду воздушным или водоструйным насосом.

Для получения более плотного фильтра асбест во время фильтрации утрамбовывают стеклянной палочкой: толщина слоя длинноволокнистого асбеста 8—10 мм. На

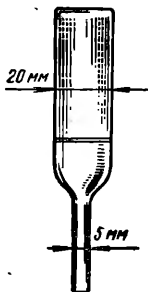


Рис. 46.
Трубка с асбестовым фильтром.

этот слой наливают суспензию из мелковолоконистого асбеста и снова утрамбовывают его, затем промывают дистиллированной водой до тех пор, пока вода после промывки не будет совершенно прозрачной; толщина слоя мелковолоконистого асбеста 3—4 мм.

Приготовленный фильтр может служить для многократных определений. Иногда от длительного употребления верхний слой асбеста на фильтре может почернеть; в таком случае его следует осторожно снять, просушить, прокалить и вновь настлать. Если фильтр начинает забиваться и фильтрация замедляется, его перезаряжают; асбест, бывший в употреблении, можно снова использовать для этой цели.

Ход определения. На аналитических весах взвешивают навеску

3,0000 г размолотого зерна и количественно переносят ее в мерную колбу на 200 мл. В колбу добавляют небольшое количество дистиллированной воды и тщательно размешивают размолотое зерно до получения равномерной смеси без комков, после чего доливают воду примерно до половины колбы.

Содержимое колбы тщательно перемешивают и погружают колбу в кипящую воду на 45 мин для клейстеризации крахмала; в первые минуты нагревания содержимое колбы энергично перемешивают, затем охлаждают до 63° С, добавляют 3,0 мл солодовой вытяжки и осаживают в термостате при температуре 56—58° С.

Полноту осаживания периодически проверяют пробой на йод. Для этого на белую фарфоровую пластинку выносят каплю пробы, содержащей жидкую и твердую фазы, охлаждают и смешивают с каплей 0,5%-ного раствора йода. Появление синей или красной окраски свидетельствует о том, что осаживание не закончено. Если несколько проверок покажет, что полнота осаживания не достигнута, то добавляют еще 0,5 мл солодовой вытяжки и осаживают до тех пор, пока при смешивании капли пробы с каплей йода не получится желтая окрас-

ка. Во избежание потерь, капли, взятые для йодной пробы, смывают обратно в колбу.

Осахаривание продолжают до исчезновения окрашивающихся йодом продуктов (крахмал, амило- и эритродекстрины). По окончании осахаривания содержимое колбы нагревают в кипящей водяной бане в течение 15 мин, охлаждают до 20° С и, удалив пену несколькими каплями эфира, доводят объем жидкости до метки. Содержимое колбы тщательно взбалтывают и фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу. Первую порцию (20—25 мл) фильтрата отбрасывают. Фильтрат, содержащий мальтозу и декстрины, подвергают гидролизу разведенной соляной или серной кислотой (эту операцию рекомендуется проводить тотчас же во избежание разложения глюкозы микроорганизмами).

Для гидролиза 50 мл фильтрата отбирают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 4,5 мл 25%-ной соляной кислоты (относительная плотность 1,125), закрывают пробкой с воздушным холодильником (стеклянной трубкой длиной 50—60 см) и помещают на 2 ч в кипящую водяную баню. Во время нагревания следят, чтобы в бане не прекращалось энергичное кипение и уровень воды в ней был примерно на 1 см выше уровня жидкости в колбе, поэтому время от времени в колбу приливают немного кипящей воды. Чтобы колба при сильном кипении не опрокинулась, горлышко ее вставляют в зажим штатива.

После двухчасового нагревания полученный раствор охлаждают, добавляют несколько капель метилового оранжевого и нейтрализуют до нейтральной или слабокислой реакции, постепенно и осторожно прибавляя 20%-ный раствор гидроксида натрия. Нейтрализовать теплый раствор и допускать избыток NaOH нельзя во избежание разложения глюкозы. После нейтрализации объем в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают содержимое. В полученном нейтрализованном растворе определяют содержание глюкозы по методу Бертрана.

Для этого в коническую колбу емкостью 150 мл наливают по 20 мл растворов Фелинга I и II, перемешивают, добавляют пипеткой 20 мл нейтрализованного раствора и снова перемешивают. Смесь нагревают до кипения в течение 3—4 мин и кипятят точно 3 мин. Началом кипения

считают появление первых пузырьков пара у стенок колбы. Во время нагревания следят, чтобы кипение происходило равномерно и жидкость не очень пенилась. По окончании кипячения колбу быстро снимают с огня, в течение 1—2 мин дают образоваться осадку и фильтруют в горячем состоянии через приготовленный асбестовый фильтр в трубке (см. рис. 46) под разрежением.

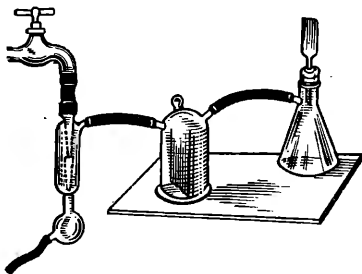


Рис. 47. Прибор для фильтрации осадка геммоксида меди.

Прибор для фильтрации (рис. 47) состоит из колбы Бунзена, в которую вставлена трубка с асбестовым фильтром или фарфоровым № 2 или № 3, предохранительной склянки и водоструйного насоса; колба и насос соединены между собой резиновой трубкой. Жидкость осторожно сливают по палочке на фильтр. Фильтрацию осадка геммоксида меди проводят при слабом разрежении. При фильтрации рекомендуется не переносить осадок Cu_2O на фильтр, так как он образует на фильтре плотный слой, с трудом поддающийся растворению.

Когда жидкость над осадком отфильтрована, к осадку прибавляют немного горячей дистиллированной воды, дают снова осесть, а жидкость сливают через фильтр. При фильтрации нужно следить, чтобы осадок геммоксида меди в фильтре и в колбе все время оставался покрытым жидкостью во избежание окисления его кислородом воздуха.

Осадок промывают горячей дистиллированной водой до исчезновения щелочной реакции промывной воды. Затем фильтр снимают с колбы Бунзена, выливают из колбы собравшуюся там жидкость, ополаскивают колбу сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой и снова вставляют фильтр в колбу Бунзена (осадок гемиоксида меди на фильтре и в колбе все это время должен быть покрыт дистиллированной водой во избежание окисления его кислородом воздуха). К осадку гемиоксида меди в конической колбе приливают для растворения 20 мл раствора сульфата аммония-железа, тщательно ополаскивают им стенки колбы и полученный раствор синевато-зеленого цвета сливают по палочке на фильтр. Для лучшего растворения осадка перешедшего на фильтр Si_2O верхний слой асбеста осторожно разрыхляют палочкой. Когда весь осадок растворится (на фильтре исчезнут черные крупинки), включают насос и раствор переводят в колбу Бунзена.

Коническую колбу, в которой проводилось кипячение, после этого тщательно промывают 5—6 раз холодной дистиллированной водой, каждый раз сливая ополоски на фильтр и отсасывая их. После этого прибор разбирают и фильтрат в колбе Бунзена титруют раствором перманганата калия до тех пор, пока зеленый цвет раствора от одной капли перманганата не перейдет в розовый. При стоянии розовая окраска раствора исчезает, так как окисляются не вполне отмытые органические вещества, но это во внимание не принимается.

Небольшое количество перманганата калия KMnO_4 расходуется на окисление реактивов. Чтобы определить эту поправку на реактивы, параллельно проводят глухой опыт, в котором в отличие от основного вместо исследуемого раствора берут в данном случае 20 мл дистиллированной воды. Поправку выражают в миллилитрах раствора перманганата калия и при вычислении результатов вычитают ее из объема перманганата калия, пошедшего на титрование исследуемого раствора.

Пример. На титрование израсходовано 16,9 мл раствора перманганата калия; поправка на реактивы 0,1 мл. Действительный расход KMnO_4 $16,9 - 0,1 = 16,8$ мл.

Гидролиз серной кислотой проводят следующим образом. 20 мл фильтрата, содержащего мальтозу и декст-

рины, помещают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 10 мл раствора серной кислоты (1 часть х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835 и 5 частей дистиллированной воды) и 10 мл дистиллированной воды. Содержимое перемешивают, ставят колбу на электроплитку или газовую горелку, закрытую асбестовой сеткой, нагревают до кипения и кипятят в течение 10 мин. Затем снимают с огня, охлаждают до 20° С и доводят объем жидкости до метки. 40 мл полученного раствора отбирают в мерную колбу на 50 мл и нейтрализуют 35%-ным раствором NaOH по метиловому оранжевому. После нейтрализации раствор снова охлаждают до 20° С, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Определение содержания глюкозы производят так же, как и при гидролизе соляной кислотой.

Пример. Гидролиз производили соляной кислотой. На титрование израсходовано 16,8 мл раствора перманганата калия (с учетом поправки на реактивы). Так как 1 мл раствора перманганата калия соответствует 10 мг меди, то содержание меди в исследуемой пробе $10 \cdot 16,8 = 168$ мг. По табл. 11 находим, что 168 мг меди соответствуют 93,81 мг глюкозы. Содержание глюкозы в пробе

$$\frac{93,81 \cdot 100 \cdot 200}{20 \cdot 50 \cdot 1000} = 1,876 \text{ г.}$$

Крахмал осахаривают солодовой вытяжкой, содержащей определенное количество глюкозы. Для определения его отмеряют пипеткой 5 мл вытяжки в мерную колбу на 100 мл, добавляют 50 мл дистиллированной воды и 4,5 мл 25%-ной соляной кислоты, закрывают пробкой с воздушным холодильником и проводят гидролиз, как указано выше, в течение 2 ч. Затем гидролизат охлаждают, добавляют несколько капель метилового оранжевого и нейтрализуют 20%-ным раствором NaOH до нейтральной или слабокислой реакции. После нейтрализации добавляют дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают раствор. Из полученного нейтрализованного раствора отмеряют пипеткой 20 мл и определяют содержание глюкозы по Бертрану.

Пример. Допустим, что на титрование израсходовано 6,2 мл раствора перманганата (с учетом поправки на реактивы). Это соот-

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ МЕДЬЮ И ГЛЮКОЗОЙ (в мг)
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПО БЕРТРАНУ

Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза
2	0.98	44	22.05	86	44.80
3	1.37	45	22.58	87	45.33
4	1.82	46	23.10	88	45.89
5	2.27	47	23.63	89	46.44
6	2.94	48	24.16	90	47.00
7	3.43	49	24.70	91	47.55
8	3.92	50	25.21	92	48.11
9	4.41	51	25.74	93	48.67
10	4.90	52	26.26	94	49.22
11	5.40	53	26.79	95	49.78
12	5.92	54	27.30	96	50.35
13	6.37	55	27.84	97	50.94
14	6.86	56	28.37	98	51.50
15	7.35	57	28.90	99	52.07
16	7.84	58	29.42	100	52.65
17	8.33	59	29.95	101	53.23
18	8.92	60	30.50	102	53.82
19	9.31	61	31.05	103	54.39
20	9.80	62	31.58	104	54.94
21	10.30	63	32.11	105	55.53
22	10.80	64	32.67	106	56.11
23	11.31	65	33.21	107	56.67
24	11.84	66	33.74	108	57.23
25	12.35	67	34.25	109	57.82
26	12.85	68	34.83	110	58.39
27	13.35	69	35.39	111	58.94
28	13.85	70	35.94	112	59.53
29	14.37	71	36.47	113	60.12
30	14.90	72	37.00	114	60.71
31	15.40	73	37.55	115	61.29
32	15.90	74	38.10	116	61.88
33	16.40	75	38.63	117	62.47
34	16.90	76	39.17	118	63.06
35	17.40	77	39.72	119	63.65
36	17.90	78	40.28	120	64.23
37	18.42	79	40.83	121	64.82
38	18.95	80	41.39	122	65.41
39	19.45	81	41.94	123	66.00
40	19.95	82	42.50	124	66.59
41	20.47	83	43.05	125	67.18
42	21.00	84	43.51	126	67.76
43	21.53	85	44.18	127	68.35

Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза
128	68.94	144	78.71	160	88.75
129	69.53	145	79.31	161	89.37
130	70.12	146	79.94	162	90.00
131	70.75	147	80.56	163	90.62
132	71.35	148	81.19	164	91.25
133	71.94	149	81.81	165	91.91
134	72.56	150	82.44	166	92.53
135	73.19	151	83.06	167	93.19
136	73.81	152	83.68	168	93.81
137	74.44	153	84.33	169	94.44
138	75.06	154	85.00	170	95.06
139	75.65	155	85.62	171	95.69
140	76.25	156	86.25	172	96.31
141	76.87	157	86.87	173	96.94
142	77.50	158	87.50	174	97.60
143	78.12	159	88.12	175	98.25

ветствует 62 мг меди, или 31,58 мг глюкозы. Во всей пробе раствора (100 мл) содержание глюкозы составит $31,58 \cdot 5 = 157,90$ мг. Указанное количество глюкозы содержится в 5 мл солодовой вытяжки, значит 1 мл ее содержит $157,9 : 5 = 31,58$ мг глюкозы. Для определения содержания крахмала взято 3 мл вытяжки, с которыми внесено

$$\frac{31,58 \cdot 3}{1000} = 0,0947 \text{ г глюкозы.}$$

Крахмалистость зерна составит

$$\frac{(1,876 - 0,0947) 0,9 \cdot 100}{3} = 53,44\%,$$

где 0,9 — коэффициент пересчета глюкозы в крахмал;
3 — взятая навеска зерна, г.

Найденное количество крахмала, по существу, представляет собой сумму содержания крахмала и пентозанов. Для точного определения крахмалистости зерна следует определить содержание пентозанов и внести соответствующую поправку.

Определение крахмалистости пшеницы хлоркальциевым методом

Для превращения нерастворимого крахмала в растворимый применяют насыщенный раствор хлорида кальция взамен соляной кислоты.

Пентозаны и белки пшеницы под действием хлорида кальция не разлагаются и, следовательно, не образуются несбраживаемые оптически активные вещества, что повышает точность определения.

Такой метод предложили в 1920 г. Миних и Ленц и впоследствии его усовершенствовали во ВНИИПрБе.

Реактивы: насыщенный раствор хлорида кальция—раствор имеет относительную плотность 1,300. Хлорид кальция может быть в трех модификациях: безводный — CaCl_2 , кристаллический двухводный $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кристаллический шестиводный $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для получения 1 л раствора требуемой концентрации следует брать навески: безводного хлорида кальция 560 г, двухводного 750 г и шестиводного 1100 г. Хлорид кальция очень гигроскопичен и жадно поглощает влагу из воздуха. Поэтому навеску его следует взвесить как можно быстрее.

Дистиллированную воду, предназначенную для растворения, нагревают до $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и приливают к хлориду кальция постепенно небольшими порциями при интенсивном размешивании. Раствор охлаждают до 20°C и проверяют его относительную плотность денсиметром (ареометр, шкала которого градуирована по относительной плотности). Если найденная величина отличается от 1,300, то необходимо добавить воды или сухого реактива;

30%-ный раствор сульфата цинка — $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;

15%-ный раствор гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли) — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

1,6%-ный раствор уксусной кислоты — 1,7 мл 96%-ной ледяной уксусной кислоты помещают в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Ледяную уксусную кислоту можно заменить более разбавленными растворами. Необходимое количество уксусной кислоты на 100 мл раствора рассчитывают по формуле

$$x = \frac{1.6 \cdot 100}{C}$$

где x — искомое количество уксусной кислоты данной концентрации, мл;

C — концентрация данного раствора уксусной кислоты, %.

Пример. $C=40\%$. Для получения 100 мл раствора необходимо взять уксусной кислоты

$$x = \frac{1.6 \cdot 100}{40} = 4 \text{ мл.}$$

Ход определения. Взвешивают на аналитических весах 2,0000 г размолотой пшеницы и переводят без потерь в сухую круглодонную колбу емкостью 100 мл с широким горлом; добавляют 5 мл дистиллированной воды и размешивают стеклянной палочкой до исчезновения комочков; затем в колбу наливают 60 мл насыщенного раствора хлорида кальция и 2 мл 1,6%-ного раствора уксусной кислоты. Уксусную кислоту добавляют для ускорения фильтрации.

Содержимое колбы тщательно перемешивают, закрепляют колбу в штативе на расстоянии 1—2 см от источника нагрева (электроплитка, газовая или спиртовая горелки, пламя которых прикрыто асбестовой сеткой) и нагревают до кипения в течение 5—6 мин. В момент кипения колбу поднимают еще на 1—2 см во избежание перегрева, вспенивания и выброса жидкости. Во время нагревания жидкость с осадком перемешивают стеклянной палочкой.

При помешивании крупинки помола не должны оседать на стенках колбы выше уровня жидкости, в противном случае крахмал растворится не полностью. Кипятят жидкость в течение 15 мин; кипение должно быть равномерным и спокойным. При бурном кипении необходимо уменьшить нагрев (отодвинуть плитку, уменьшить пламя горелки, поднять колбу и т. д.), но так, чтобы кипение не прекращалось.

После кипячения содержимое колбы в горячем состоянии переносят в мерную колбу на 100 мл и охлаждают до 20° С. Круглодонную колбу ополаскивают дистиллированной водой, добавляя в реакционную смесь. В качестве осветлителя применяют 1 мл 30%-ного раствора сульфата цинка и 1 мл 15%-ного раствора гексацианоферрата (II) калия.

Содержимое колбы при 20° С доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют в сухой химический стакан. Первые 20 мл филь-

рата выливают, остальную часть собирают и поляризуют в трубке длиной 200 мм.

Крахмалистость пшеницы K (в %) рассчитывают по формуле

$$K = \frac{P \cdot 100 \cdot 100 \cdot 0,3462}{203 \cdot a \cdot l}$$

где P — показания сахариметра;

a — навеска зерна, г;

l — длина поляриметрической трубки, дм;

0,3462 — коэффициент пересчета линейной шкалы сахариметра на круговую;

203 — величина удельного вращения пшеничного крахмала.

При навеске $a=2,0$ г и длине трубки $l=2$ дм формула примет вид

$$K = \frac{P \cdot 100 \cdot 100 \cdot 0,3462}{203 \cdot 2 \cdot 2} = 4,271P.$$

Пример. Показания сахариметра 12,2; крахмалистость исследуемой пшеницы составит

$$K = 4,271 \cdot 12,2 = 52,1\%.$$

Допустимые отклонения при определении крахмалистости пшеницы по хлоркальциевому методу в разных пробах от одной и той же партии зерна и при контрольных анализах не более 0,6%.

Определение крахмалистости ржи химико-поляриметрическим методом

Рожь кроме крахмала содержит значительные количества других сбраживаемых и несбраживаемых оптически активных веществ. Наличие их влияет на показания поляриметра. Общая поляризация раствора при анализе зерна ржи $P_{\text{общ}}$ складывается из поляризации крахмала $P_{\text{кр}}$, суммарной поляризации сахаров $P_{\text{с}}$ и поляризации несбраживаемых веществ $P_{\text{н.в.}}$.

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{кр}} + P_{\text{с}} + P_{\text{н.в.}}$$

Чтобы определить содержание крахмала по его поляризации, необходимо из общей поляризации раствора вычесть поляризацию сахаров и несбраживаемых веществ.

Химико-поляриметрический метод определения крахмалистости ржи, разработанный ВНИИПрБ, предусматривает определение общей поляризации ($P_{\text{общ}}$) по методу Эверса, извлечение спирторастворимых углеводов из зерна 82%-ным этиловым спиртом, гидролиз их и определение в гидролизате поляризации сахаров (P_c) и содержания их химическим или колориметрическим методом.

Определение поляризации несбраживаемых веществ в растворе, полученном при обработке размолотой ржи разбавленной соляной кислотой, сложно и занимает много времени. На основании исследований различных образцов ржи ВНИИПрБ рекомендует принимать эту величину равной 0,75 деления шкалы сахариметра, и нет необходимости определять ее каждый раз экспериментально.

Таким образом, проведя определения общей поляризации раствора и поляризации раствора сахаров, можно найти содержание крахмала в ржи K_p по формуле

$$K_p = (P_{\text{общ}} - P_c - 0.75) 1.885 = 1.885 (P_{\text{общ}} - P_c) - 1.4,$$

где 1,885 — коэффициент Эверса для ржаного крахмала.

Рожь, кроме крахмала, содержит сахара, которые сбраживаются и превращаются в спирт. Для учета их количества в гидролизате (в котором определялась поляризация раствора) определяют содержание сахаров химическим методом Бертрана или колориметрическим. Установлено, что сбраживают не все сахара, а только 60%. Для подсчета количества сбраживаемых сахаров общее количество их умножают на коэффициенты 0,6 и 0,9 (коэффициент пересчета гексоз в крахмал).

Крахмалистость ржи (в %) подсчитывают по формуле

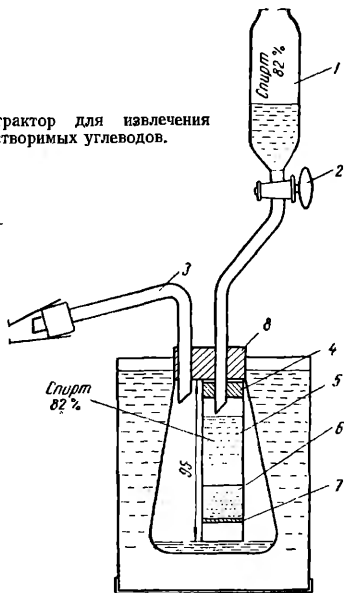
$$K_p = 1.885 (P_{\text{общ}} - P_c) - 1.4 + 0.6 \cdot 0.9C_1 = 1.885 (P_{\text{общ}} - P_c) - 1.4 + 0.54C_1,$$

где C_1 — содержание сахаров в пересчете на глюкозу в исходной ржи.

Реактивы: 82%-ный этиловый спирт;
1,124%-ный раствор соляной кислоты;
раствор молибдата аммония;
растворы Фелинга I и II;
раствор сульфата аммония-железа (III);
раствор перманганата калия.

Ход определения. На аналитических весах взвешивают две навески измельченной ржи по 5,0000 г. В одной определяют по методу Эверса общую поляризацию раствора, из второй извлекают спирторастворимые углеводы и в полученной вытяжке после отгонки спирта прово-

Рис. 48. Экстрактор для извлечения спирторастворимых углеводов.



дят гидролиз разбавленной соляной кислотой и определяют суммарную поляризацию сахаров и общее количество их.

Извлечение спирторастворимых углеводов из зерна проводят в специальном экстракторе (рис. 48), который состоит из конической колбы 5 емкостью 250 мл с широким горлом, закрытым резиновой пробкой 8 с двумя отверстиями. В одно из них вставлена изогнутая стеклянная трубка 3, соединенная с холодильником, во второе —

конец капельной воронки 1, на который при помощи резиновой пробки 4 надевают трубку 6 с пористым стеклянным (№ 2 или 3) фильтром 7.

На фильтр помещают навеску 5,0000 г измельченной ржи и опускают трубку 6 в колбу. Отмеряют мерным цилиндром 80 мл 82%-ного этилового спирта и 15 мл его приливают к помолу; затем трубку 6 и коническую колбу закрывают пробками. Отводную трубку 3 соединяют с холодильником Либиха, закрывают кран 2 делительной воронки и выливают в нее спирт, оставшийся в мерном цилиндре.

Колбу помещают в кипящую водяную баню. Спирт быстро нагревается, давление внутри трубки 6 повышается, и жидкость начинает фильтроваться через стеклянный фильтр, извлекая из муки углеводы. Фильтрат собирается на дне конической колбы. Когда первая порция спирта полностью профильтруется, открывают кран делительной воронки и приливают 10—12 мл спирта; экстрагируемый слой охлаждается и создается вакуум, в результате чего происходит встряхивание помола и перемешивание его со спиртом. Нагревание и фильтрацию повторяют до тех пор, пока не израсходуют весь отмеренный спирт.

При добавлении новых порций спирта наблюдают за тем, чтобы предыдущая порция полностью профильтровалась; при этом давление внутри фильтра уравнивается с внешним и спирт легко вытекает. Если это условие не соблюдают, в трубке создается некоторое давление и спирт из делительной воронки не вытекает. Тогда верхнее отверстие закрывают пробкой с резиновым насосом-грушей, которым создают давление в воронке, и сливают очередную порцию спирта на фильтр.

По окончании экстракции полученную спиртовую вытяжку на дне колбы нагревают до кипения и отгоняют спирт через холодильник Либиха в приемный цилиндр. Перегонку заканчивают, собрав 70—75 мл дистиллята. Экстракция длится 18—20 мин, отгонка спирта 10—12 мин. После отгонки спирта колбу отсоединяют от холодильника, вынимают прибор из водяной бани, открывают большую пробку, обмывают фильтр снаружи 5—10 мл дистиллированной воды, в которой растворяются собравшиеся на дне колбы углеводы.

В этой же колбе проводят гидролиз углеводов, добав-

ляя в нее 50 мл 1,124%-ной HCl. Раствор взбалтывают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин. После гидролиза стенки конической колбы обмывают 25—30 мл дистиллированной воды, переносят ее содержимое в мерную колбу на 100 мл, охлаждают до 20° С, добавляют для осветления 1 мл 2,5%-ного раствора молибдата аммония. Объем жидкости в колбе доводят до метки, взбалтывают и фильтруют в сухой химический стакан.

В фильтрате определяют показания сахариметра в трубке длиной 200 мм и содержание сахаров по методу Бертрапа или колориметрическим методом.

Для определения содержания сахаров по методу Бертрапа в коническую колбу на 100 мл наливают по 20 мл растворов Фелинга I и II, перемешивают, добавляют 20 мл фильтрата и ведут определение так, как описано ранее (см. с. 126).

Содержание сахаров в зерне в пересчете на глюкозу (C_1) рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{b \cdot 5 \cdot 1000} = \frac{2a}{b}$$

где a — количество глюкозы в определенном объеме фильтрата, мг;
 b — объем фильтрата, взятый для определения, мл.

Пример 1. Для определения взято 20 мл фильтрата. На титрование израсходовано 8,2 мл $KMnO_4$ (с учетом поправки на реактивы). 1 мл раствора $KMnO_4$ соответствует 10 мг меди. Следовательно, меди найдено $8,2 \cdot 10 = 82$ мг, что соответствует по табл. 11 42,50 мг глюкозы.

Содержание сахаров в пересчете на глюкозу в исходной ржи составит

$$C_1 = \frac{2 \cdot 42,5}{20} = 4,25\%$$

Пример 2. Показания сахариметра при определении общей поляризации $P_{общ} = 27,2$. Показания сахариметра при определении поляризации сахаров $P_c = -0,4$.

Содержание сахаров в пересчете на глюкозу в исходной ржи $C_1 = 4,25\%$.

Крахмалистость ржи составит

$$K_p = 1,885 [27,2 - (-0,4)] - 1,4 + 0,54 \cdot 4,25 = 52,9\%$$

Допустимые отклонения при определении крахмалистости ржи химико-поляриметрическим методом в разных пробах от одной и той же партии зерна и при контрольных анализах не более 0,6%.

Определение содержания сахаров колориметрическим методом

Колориметрический метод определения углеводов основан на том, что при действии концентрированной серной кислоты на углеводы получаются оксиметилфурфурол, фурфурол и метилфурфурол, которые образуют с антроном (9,10-дигидрокетоантрацен) окрашенные соединения сине-зеленого цвета. Последующее фотоколориметрирование полученного раствора позволяет установить содержание углеводов.

Реактив: раствор антрона — 0,9175 г х. ч. антрона помещают в мерную колбу на 250 мл, добавляют 100—150 мл серной кислоты с относительной плотностью 1,830 и перемешивают до полного растворения антрона; затем объем жидкости в колбе доводят серной кислотой (с такой же относительной плотностью) до метки. Приготовленный раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 4 ч в темноте, после чего используют для анализа. Раствор антрона хранят при температуре 4—6° С в темном месте, его можно использовать для анализа в течение 12—15 сут.

Ход определения. В мерную колбу на 100 мл переносят пипеткой 5 мл фильтрата спирторастворимых сахаров ржи, доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Для определения в пробирку емкостью 20 мл с притертой пробкой наливают 10 мл раствора антрона и осторожно добавляют 5 мл исследуемого разбавленного раствора таким образом, чтобы жидкости не смешивались и образовали два слоя. Пробирку закрывают притертой пробкой.

Параллельно готовят нулевой раствор, добавляя к 10 мл раствора антрона 5 мл дистиллированной воды. Содержимое пробирок энергично перемешивают в течение 10 с и погружают в бурнокипящую водяную баню. Кипение должно возобновиться в течение 0,5 мин с момента погружения пробирок в баню. Замечают начало кипения воды в бане и выдерживают 5,5 мин для проведения реакции.

После выдерживания пробирки охлаждают в бане с проточной водой до 20° С. Раствор после реакции приобретает сине-зеленое окрашивание. В этом растворе определяют оптическую плотность на левом барабане

фотоэлектроколориметра ФЭК-М или другого. Для определения пользуются кюветами с длиной грани 0,5 см и оранжевым светофильтром с длиной световой волны $\lambda = 610$ нм.

Содержание сахаров в растворе определяют по калибровочному графику или по формуле

$$x = 22,67D,$$

где x — содержание сахара в разбавленном растворе, мг/100 мл;
 D — оптическая плотность раствора.

Эта формула является уравнением калибровочного графика и составлена по его координатам.

Содержание сахаров в зерне (C_1) в процентах рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{x \cdot 100 \cdot 100}{5,5 \cdot 1000} = 0,4x.$$

Пример. Оптическая плотность разбавленного раствора $D = 0,42$; содержание сахара в растворе:

$$x = 22,67 \cdot 0,42 = 9,46 \text{ мг/100 мл.}$$

Содержание сахара в зерне

$$C = 0,4 \cdot 9,46 = 3,78\%.$$

Пересчет найденной величины крахмалистости на исходную влажность зерна. При выделении навески для определения крахмалистости и измельчении ее влажность изменяется. Поэтому найденную величину крахмалистости пересчитывают на исходную влажность зерна по формуле

$$K_3 = \frac{K_{\Pi} (100 - w_3)}{100 - w_{\Pi}},$$

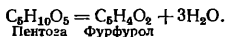
где K_3 — крахмалистость зерна, %;
 K_{Π} — крахмалистость помола, %;
 w_3 — исходная влажность зерна, %;
 w_{Π} — влажность помола, %.

Пример. Исходная влажность зерна 15,2%, влажность помола 13,8%; крахмалистость помола 50,2%. Крахмалистость исходного зерна

$$K_3 = \frac{50,2 (100 - 15,2)}{100 - 13,8} = 49,38\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕНТОЗАНОВ

Определение содержания пентозанов основано на том, что при кипячении и перегонке с 12%-ной соляной кислотой пентозаны подвергаются гидролизу и образуются пентозы, которые, теряя воду, превращаются в фурфурол:



При определении содержания пентозанов необходимо наряду с кипячением отгонять фурфурол, так как в кипящей кислоте он разлагается. Следует отметить, что и при перегонке выход фурфуrolа меньше расчетного (для арабинозы 73,4%, для ксилозы 88,3%), так как часть его все же разлагается.

В зерне помимо пентозанов содержатся и гексозаны, в частности крахмал, которые при кипячении с кислотами превращаются в гексозы, а последние— в оксиметилфурфурол, дающий те же реакции, что и фурфурол и поэтому мешающий его определению. Для устранения влияния оксиметилфурфуrolа проводят двойную перегонку. Оксиметилфурфуrol менее стоек, чем фурфурол, и при нагревании разлагается.

Количество фурфуrolа в дистилляте определяют осажждением его флороглюцином в виде фурфуrolфлороглюцида (метод Толенса) или путем присоединения к фурфуrolу брома (бромид-броматный метод Поуэли и Уиттекера в модификации И. М. Литвака).

Определение содержания пентозанов по методу Толенса

Принцип метода. Содержащийся в растворе фурфуrol осаждают флороглюцином. Образуется плохо растворимый фурфуrolфлороглюцид (осадок черного цвета):



Осадок отфильтровывают, промывают, высушивают и взвешивают. Образование фурфуrolа из пентоз и образование фурфуrolфлороглюцида не являются реакциями строго количественными, и использовать стехио-

метрические зависимости для определения невозможно. Поэтому разработана эмпирическая таблица, по которой, зная массу осадка, определяют количество пентозанов (см. табл. 12).

Реактивы: 12%-ный раствор соляной кислоты — к 286 мл х. ч. соляной кислоты с относительной плотностью 1,185 доливают дистиллированную воду до метки в мерную колбу на 1000 мл;

ацетат анилина — одну часть анилина смешивают с двумя частями ледяной уксусной кислоты;

40%-ный раствор гидроксида натрия;

флороглюцин.

Ход определения. Из среднего образца зерна выделяют навеску размолотого зерна 3,0000 г таким же образом, как и при определении крахмалистости. Определение пентозанов ведут в два этапа: на первом этапе получают фурфурол, на втором — определяют содержание фурфурола.

Получение фурфурола. Для разложения пентозанов и перегонки фурфурола собирают прибор (рис. 49), который состоит из круглодонной колбы емкостью около 300 мл, делительной воронки, холодильника и приемника дистиллята. Колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставлена делительная воронка, а в другое — изогнутая трубка, соединенная с холодильником. В качестве приемника дистиллята служит цилиндр с меткой на 30 мл. Во избежание потерь фурфурола при перегонке отводная трубка холодильника должна доходить почти до дна цилиндра, верхний конец которого закрывают ватой.

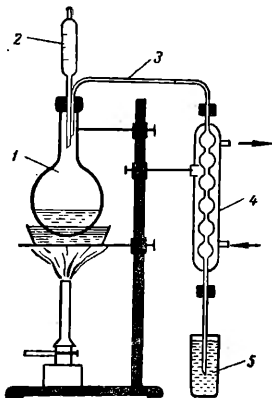


Рис. 49. Прибор для перегонки фурфурола:

1 — перегонная колба; 2 — делительная воронка; 3 — отводная трубка для паров дистиллята; 4 — холодильник; 5 — приемник дистиллята.

В круглодонную колбу собранного прибора переводят навеску измельченного зерна 3,0000 г и приливают 100 мл 12%-ного раствора HCl. Колбу закрывают пробкой и соединяют с холодильником, после чего устанавливают ее на газовой горелке или электроплитке и нагревают содержимое. Для равномерного нагрева колбу ставят в баню со сплавом Розе (1 часть свинца, 1 часть олова и 2 части висмута), песочную баню или на асбестовую сетку, покрытую листовым асбестом с вырезом по диаметру нижней части колбы.

Вначале нагревание колбы ведут осторожно, чтобы избежать переброса содержимого колбы в дистиллят, а затем усиливают. Образовавшийся в колбе фурфурол и пары кислоты поступают в холодильник, конденсируются и стекают в приемник. После отгонки 30 мл дистиллята в колбу добавляют через делительную воронку 30 мл 12%-ного раствора HCl, а дистиллят из приемника переливают в мерную колбу на 300 мл. Скорость отгонки должна быть 30 мл дистиллята за 10 мин.

Для работы необходимо иметь два приемника; когда в одном из них наберется 30 мл дистиллята, его заменяют другим. Операции добавления кислоты в колбу и слива дистиллята повторяют примерно 10 раз до тех пор, пока дистиллят не перестанет давать с ацетатом анилина реакцию на фурфурол.

Для этого на фильтровальную бумагу помещают каплю дистиллята и рядом каплю раствора ацетата анилина. Если в дистилляте еще есть фурфурол, то в месте соприкосновения капель появляется красное окрашивание. Если окрашивание не появляется, перегонку заканчивают. Объем дистиллята доводят до 300—400 мл 12%-ной соляной кислотой. Полученный дистиллят нейтрализуют 40%-ным раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого.

Фурфурол наиболее устойчив при pH 4,5, и повторную перегонку следует вести при этом значении pH; желательно проверить pH в конце нейтрализации. Вторую перегонку ведут в том же приборе, что и первую. Первые 2—3 порции дистиллята вновь возвращают в колбу для перегонки, так как за короткое время оксиметилфурфурол не успевает разложиться. Далее ведут перегонку, сливая дистиллят в мерную колбу на 300 мл. Пополнять содержимое перегонной колбы водой во вре-

мя перегонки нет необходимости, и только в конце перегонки, если в колбе начинает выпадать соль (хлорид натрия), можно добавить через делительную воронку немного дистиллированной воды. Объем жидкости в колбе доводят до метки (300 мл) дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Определение фурфурола. Навеску флороглюцина — 0,3 г — растворяют в нескольких миллилитрах нагретой 12%-ной HCl, прибавляют к дистилляту и доводят (в случае необходимости) объем жидкости в стакане до 400 мл. Содержимое стакана хорошо перемешивают и оставляют стоять 12 ч, проверяя затем отстоявшийся раствор на полноту осаждения фурфурола ацетатом анилина. В случае необходимости добавляют флороглюцин и дают постоять еще несколько часов. При полном осаждении отфильтровывают осадок флороглюцида через бумажный фильтр, высушенный при 97—98°С и взвешенный. Осадок промывают 150 мл холодной дистиллированной воды. Он все время должен быть покрыт водой, так как на воздухе может окислиться. Дают стечь воде, помещают осадок в высушенную и взвешенную бюксу и высушивают в сушильном шкафу при температуре 97—98°С в течение 4 ч (при более продолжительном высушивании осадок может окислиться).

Бюксу с высушенным осадком охлаждают в эксика-

Таблица 12

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОЛИЧЕСТВОМ ФЛОРОГЛЮЦИДА
И СОДЕРЖАНИЕМ ПЕНТОЗАНОВ (в мг)

Флороглюцид	Пентозаны	Флороглюцид	Пентозаны	Флороглюцид	Пентозаны
30	31,5	130	120,1	220	199,2
40	40,4	140	128,8	230	208,1
50	49,2	150	137,7	240	216,8
60	58,1	160	146,5	250	225,6
70	67,0	170	155,4	260	234,2
80	75,8	180	164,2	270	242,9
90	84,7	190	172,9	280	251,7
100	93,5	200	181,7	290	260,5
110	102,3	210	190,4	300	269,3
120	111,1				

торе и взвешивают. По массе осадка, пользуясь табл. 12, находят содержание пентозанов.

Пример. Масса бюксы с фильтром и осадком 32,4684 г.

Масса бюксы с фильтром 32,2042 г.

Масса осадка 0,2642 г.

По табл. 12 находим, что этой массе осадка соответствует 0,2377 г пентозанов. Навеска зерна 3,0000 г.

Содержание пентозанов в зерне

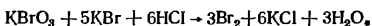
$$\frac{0.2377 \cdot 100}{3} = 7.92\%.$$

В табл. 12 максимальная масса осадка фурфуролфлороглюцида принята 300 мг; если масса полученного осадка больше указанной величины, то навеску зерна необходимо уменьшить.

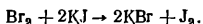
Определение содержания пентозанов бромид-броматным методом

Принцип метода. Получение фурфуrolа производят таким же образом, как и в методе Толленса. Количество фурфуrolа определяют по количеству брома, присоединившегося к нему в кислой среде по месту двойной связи.

В качестве источника брома применяют раствор калийбромидбромата KBrO_3 и KBr . Из такого раствора при подкислении выделяется бром



Избыток брома после реакции присоединения к фурфуrolу определяют йодометрически



Выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия. По количеству брома, вступившего в реакцию, рассчитывают содержание пентозанов.

Реактивы: 12%-ный раствор соляной кислоты;

ацетат анилина;

40%-ный раствор гидроксида натрия;

концентрированная HCl (относительная плотность 1,185);

0,1 н. раствор калийбромидбромата — 2,782 г KBrO_3 и 11,892 г KBr растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л;

раствор йодида калия — 10 г йодида калия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем до 100 мл;

0,1 н. раствор тиосульфата натрия — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

0,1 н. раствор йода;

1% -ный раствор растворимого крахмала.

Ход определения. В коническую колбу на 200 мл переносят 100 мл дистиллята от второй перегонки и подкисляют 25—30 мл концентрированной соляной кислоты. Параллельно в такую же колбу помещают 100 мл дистиллированной воды и также подкисляют (глухой опыт). В обе колбы прибавляют по 35 мл 0,1 н. раствора калийбромидбромата при определении пентозанов в овсе и ячмене или по 25 мл — при определении пентозанов в остальных культурах, плотно закрывают пробкой и ставят на 1 ч в темное место. Из раствора калийбромидбромата в кислой среде выделяется бром, который присоединяется к фурфуролу. Через час в колбы добавляют по 10 мл раствора йодида калия.

Избыток брома вытесняет йод, который тотчас же оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии нескольких капель раствора крахмала. Разность в количестве тиосульфата, пошедшего на глухой опыт и на титрование пробы, дает число миллилитров 0,1 н. раствора брома, которое вступило в реакцию с фурфуролом.

Процентное содержание пентозанов в исследуемом зерне при навеске 3 г вычисляют по формуле

$$C_{\text{пн}} = \frac{(A - a) \cdot 0,0041 \cdot 300 \cdot 200 \cdot 100}{100 \cdot 100 \cdot 3} = 0,82 (A - a),$$

где A — число миллилитров 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование выделившегося йода в глухом опыте;

a — то же, в исследуемом дистилляте;

0,0041 — количество пентозанов, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г.

Пример. На титрование йода, выделившегося в глухом опыте, израсходовано 22,1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; на титрование йода, выделившегося в исследуемом дистилляте, израсходовано 12,6 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия.

Содержание пентозанов составит

$$C_{\text{пн}} = 0,82 (22,1 - 12,6) = 7,79\%.$$

В условиях химического метода определения крахмала пентозаны подвергаются гидролизу с образованием пентоз — арабинозы и ксилозы. Пентозы содержат свободную альдегидную группу, окисляются жидкостью Фелинга и другими окислителями и завышают результаты определения крахмала. Поэтому важно знать, какое количество пентозанов переходит в раствор в условиях химического метода определения крахмалистости, чтобы внести поправку на пентозаны.

В этом случае определение производят бромидброматным методом. Для определения 100 мл фильтрата, полученного после осахаривания солодовой вытяжкой при химическом методе определения крахмала (см. с. 125), помещают в круглодонную перегонную колбу, добавляют 50 мл 12%-ного раствора соляной кислоты и дальнейшее определение ведут так, как указано ранее (см. с. 141). Операции добавления 12%-ного раствора соляной кислоты и перегонки производят 9 раз.

Пример. Навеска зерна для определения крахмалистости 3,0000 г. Для определения содержания пентозанов взято 100 мл фильтрата. Объем дистиллята доведен до 300 мл. Для реакции с калийбромидброматом взято 100 мл дистиллята. На титрование йода, выделившегося в глухом опыте, израсходовано 22,1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; на титрование йода, выделившегося в исследуемом дистилляте, пошло 20,2 мл 0,1 н. раствора тиосульфата.

Содержание пентозанов составит

$$C_{\text{пн}} = 0,82 (22,1 - 20,2) = 1,56\%.$$

Содержание крахмала в зерне (с поправкой на пентозаны) составит (см. пример на с. 130).

$$53,44 - 1,56 = 51,88\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТУРЫ (см. с. 94)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ И СПОСОБНОСТИ ПРОРАСТАНИЯ

Энергией прорастания называют процент зерен, проросших через трое суток; способностью прорастания — процент зерен, проросших за пять суток. Для определения энергии и способности прорастания замачивают и проращивают определенное количество зерен в стеклянной воронке при комнатной температуре. В настоящее время способность прорастания рассчитывают в процентах от всей массы зерна в партии, т. е. с учетом содержания в зерне зерновой и сорной примеси.

Из среднего образца с помощью делителя или вручную выделяют навеску зерна — 30 г для мелкосемянных культур (просо) и 50 г для крупносемянных культур (ячмень, овес, рожь, пшеница): Из выделенной навески отсчитывают две пробы по 500 целых зерен, не отнесенных к сорной и зерновой примеси. Каждую пробу зерна помещают в стеклянную воронку диаметром 8—10 см, на конце которой имеется короткая резиновая трубка с зажимом.

В отверстие воронки во избежание проскакивания зерен помещают стеклянный шарик или кусочек согнутой под углом стеклянной палочки. В воронку при закрытом зажиме наливают воду комнатной температуры так, чтобы уровень воды был на 1,5—2,0 см выше поверхности зерна. По истечении 4 ч воду из воронки сливают и оставляют зерно в воронке на 16—18 ч. Чтобы оно не высыхало, воронку закрывают стеклянной крышкой, на внутренней стороне которой помещают влажную фильтровальную бумагу. Затем зерно опять заливают водой на 4 ч, после чего открывают резиновую трубку, сливают воду и оставляют зерно до конца проращивания в воронке, закрытой крышкой с влажной фильтровальной бумагой.

Через 48 ч после окончания первой замочки зерно в воронке перемешивают и затем по мере высыхания увлажняют его, заполняя водой воронку с зерном при открытой резиновой трубке. По истечении трех суток (72 ч) после начала проведения анализа подсчитывают проросшие зерна (с вышедшими наружу корешками). Непроросшие зерна помещают опять в воронку и оставляют в ней еще на двое суток (48 ч), после чего дополнительно подсчитывают количество проросших зерен.

Процент проросших зерен в каждой пробе (x) вычисляют с точностью до 0,1% по формуле

$$x = \frac{A}{B} \cdot 100,$$

где A — число проросших зерен в пробе;
 B — общее число зерен в пробе (500).

Показатель энергии прорастания и процент проросших зерен для определения показателя способности прорастания вычисляют как среднее арифметическое результатов анализов двух проб с точностью до 0,1% с

последующим округлением до 1%. При этом расхождение процента проросших зерен по двум пробам допускается не более 5% при среднеарифметической величине 90% и выше и не более 7% при среднеарифметической величине ниже 90%.

Показатель способности прорастания зерна (z) в процентах вычисляют по формуле

$$z = \frac{(100 - C) x}{100}$$

где C — содержание в анализируемой партии зерновой и сорной примеси с учетом фракции зерновой примеси, отнесенной к основному зерну в соответствии со стандартами на поставляемое зерно;

x — процент зерен, проросших за пять суток.

Пример. Взято для определения две пробы по 500 зерен каждая. Через трое суток в первой пробе проросло 450 зерен, во второй — 454. Еще через двое суток в первой пробе проросло 30 зерен, во второй — 36.

Содержание зерновой и сорной примесей в анализируемой партии с учетом фракции зерновой примеси, отнесенной к основному зерну, 4,8%.

Энергия прорастания: для I пробы

$$\frac{450}{500} 100 = 90\%;$$

для II пробы

$$\frac{454 \cdot 100}{500} = 90,8\%; \text{ средняя энергия прорастания}$$

$$\frac{90 + 90,8}{2} = 90,4\%.$$

Количество зерен, проросших через пять суток, составит: для I пробы

$$\frac{(450 + 30)}{500} 100 = 96\%;$$

для II пробы

$$\frac{(454 + 36) 100}{500} = 98\%;$$

среднее

$$\frac{96 + 98}{2} = 97\%.$$

Способность прорастания составит

$$z = \frac{(100 - 4,8) 97}{100} = 92\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ

При поступлении на заводы зерна нового урожая энергию и способность прорастания его определяют только по истечении 45 дней после уборки, а для свежесобранного зерна устанавливают жизнеспособность. Определение жизнеспособности важно в тех случаях, когда необходимо в течение нескольких часов решить вопрос о пригодности зерна для приготовления солода.

Под жизнеспособностью зерна понимают содержание живых зерен, выраженное в процентах. Определение жизнеспособности основано на том, что живая плазма клеток непроницаема для некоторых красок (индигокармин, кислый фуксин), а мертвая плазма легко пропускает их и окрашивается.

Реактивы: 0,1%-ный раствор индигокармина — предварительно устанавливают степень растворимости индигокармина. Для этого 1 г индигокармина растворяют в 1 л воды при кипячении в течение 30 мин. Затем раствор фильтруют через предварительно взвешенный фильтр. Остаток нерастворившегося индигокармина вместе с фильтром высушивают до постоянной массы при температуре 100—105° С. По разности между массой высушенного фильтра с остатком индигокармина и массой самого фильтра рассчитывают количество растворившегося красящего вещества, после чего определяют, какое количество индигокармина необходимо взять на 1 л воды. Для приготовления 0,1%-ного раствора установленное количество индигокармина растворяют в 1 л воды, кипятят в течение 30 мин, затем охлаждают и фильтруют. Объем фильтрата доводят до 1 л, доливая кипяченую охлажденную воду;

0,1%-ный раствор кислого фуксина — 1 г кислого фуксина растворяют в 1 л свежeproкипяченной и охлажденной воды.

Ход определения. Две пробы по 100 зерен замачивают в воде при температуре 18—20° С: пшеницу в течение 5—6 ч, ячмень 4—5, рожь и овес 1—2 ч, причем зерна овса предварительно освобождают от цветочных пленок. После замачивания воду сливают и набухшие зерна раскладывают на фильтровальной бумаге. Затем острым лезвием бритвы разрезают каждое зерно по бороздке вдоль на две равные половинки. Поверхность

среза должна быть ровной, для этого срез ведут со спинной стороны, начиная с зародыша.

Для окрашивания берут одну половинку каждого зерна. Половинки зерен помещают в стаканчик с водой, промывают несколько раз для удаления остатков разрушенных тканей с поверхности разреза, заливают раствором индигокармина или кислого фуксина и выдерживают 10—15 мин, периодически осторожно встряхивая стаканчик, чтобы раствор проник к срезам.

По истечении 10—15 мин красящий раствор сливают, половинки зерен промывают несколько раз водой до исчезновения окраски в промывной воде, сливают воду, раскладывают зерна на фильтровальной бумаге, просматривают и подсчитывают жизнеспособные и нежизнеспособные зерна. К жизнеспособным относят половинки зерен с неокрасившимися зародышами или со слабоокрашенным кончиком корешка зародыша и со слабоокрашенными пятнами на корешках. К нежизнеспособным относят половинки зерен с полностью окрашенным зародышем или с интенсивно окрашенным корешком зародыша и с интенсивно окрашенными большими пятнами на зародыше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ

Для определения кислотности из размолотого зерна готовят водную взвесь (болтушку) и титруют ее 0,1 н. раствором NaOH.

Ход определения. Из среднего образца выделяют 30—50 г зерна, очищают его от сорной примеси, оставляя испорченные зерна данной культуры, и размалывают на лабораторной мельнице так, чтобы весь помол прошел при просеивании через проволочную сетку № 08 (диаметр ячеек в свету 0,8 мм). Размолотое зерно переносят на стеклянную пластинку размером 20×20 см, перемешивают, распределяют ровным слоем и придавливают сверху другим стеклом такого же размера так, чтобы толщина слоя получилась не более 3—4 мм. Затем снимают верхнее стекло, отбирают не менее чем из 10 мест 5 г размолотого зерна и взвешивают на технических весах (на часовом стекле).

Навеску переводят в сухую коническую колбу на 100—150 мл, вливают в нее 50 мл дистиллированной во-

ды. Содержимое колбы немедленно перемешивают взбалтыванием до исчезновения комочков. Приставшие к стенкам частицы смывают при помощи промывалки. В колбу добавляют 5 капель 1%-ного раствора фенолфталеина (1 г фенолфталеина в 100 мл ректификованного спирта), взбалтывают и титруют 0,1 н. раствором NaOH до получения ясно-розового окрашивания, не исчезающего при спокойном стоянии в течение 1 мин.

В тех случаях, когда сама взвесь сильно окрашена, что затрудняет определение конца титрования, рядом ставят вторую колбу с такой же взвесью из того же размолотого зерна и титрование ведут, сравнивая изменение оттенка с начальным цветом взвеси.

Кислотность зерна выражают в градусах. За градус кислотности принимают число миллилитров нормального раствора NaOH, пошедшее на нейтрализацию всех кислых веществ, содержащихся в 100 г зерна.

Кислотность (x) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{100V}{10a} = \frac{10V}{a},$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, мл;
 a — навеска зерна, г.

Кислотность определяют в двух параллельных пробах. За величину кислотности принимают среднее арифметическое двух определений. Расхождение между результатами параллельных определений кислотности не должно превышать 0,2°.

Преимуществом изложенного метода является быстрота определения. Недостаток его состоит в том, что при титровании NaOH реагирует не только с кислыми, но и с некоторыми другими веществами, входящими в состав зерна. Наличие нерастворимых в воде частиц зерна мешает точно уловить момент изменения окраски индикатора.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Качество зерна, поступающего для приготовления солода, оценивают по следующим показателям: способности прорастания, засоренности и влажности. Способность прорастания ячменя, ржи, проса должна быть не менее 92% (в случае определения прорастаемости без учета

сорности), а овса — не менее 90%; засоренность ржи, ячменя и овса не более 5%, проса — 7%; натура (г/л, не менее): ржи 685, ячменя 570, овса 420; влажность (не более) проса 15%, ячменя и ржи 15,5%, овса — 16%.

Качество зерна, поступающего на разваривание, оценивают по его влажности, засоренности, крахмалистости и кислотности. Желательно, чтобы это зерно имело влажность не более 16%, небольшую засоренность, высокую крахмалистость и кислотность не выше 3,5°.

КАРТОФЕЛЬ

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Партией картофеля считают любое количество картофеля, одновременно предъявляемое к сдаче или приемке. Выемки для составления средней пробы отбирают от партии при сдаче-приемке в процессе погрузки и выгрузки картофеля.

От картофеля, поступающего без тары (навалом) на любом виде транспорта (автомобиль, повозка, вагон, баржа), пробы отбирают от каждой транспортной единицы

От однородной по качеству партии, поступающей одновременно от одного сдатчика в транспортных средствах пескольных видов (гужевого транспорт, автомобиль, тракторная тележка), допускается отбор средней пробы не менее чем от каждой третьей транспортной единицы каждого вида.

При поступлении партии картофеля без тары отдельные выемки берут по всей высоте, ширине и длине насыпи, из разных мест и слоев (верхнего, среднего, нижнего) через равные промежутки.

Число выемок должно составлять (не менее): для во-за, автомашины или тракторной тележки и партии грузоподъемностью до 5 т — 5; для двухосного вагона и партии до 20 т — 10; для четырехосного вагона и партии от 20 до 60 т — 16; для баржи и партии от 60 до 150 т — 24; для баржи и партии свыше 150 т на каждые (полные и неполные) следующие 50 т берут дополнительно пять выемок.

Отбор средней пробы из саморазгружающихся средств (автосамосвалы, тракторные тележки) произво-

дят из разных мест насыпи сразу после выгрузки картофеля.

Выемки отбирают деревянными лопатами, не повреждая клубней. Масса каждой выемки должна быть не менее 3 кг. Отдельные выемки высыпают на гладкий помост или брезент, смешивают, разравнивают клубни и делят по диагонали на четыре части. Для анализа берут такое количество картофеля, чтобы масса (средней) пробы составляла не менее 10 кг, а для картофеля пониженного качества 15—20 кг (для параллельных определений).

Отбор проб картофеля, поступающего в переработку, проводят после взвешивания.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛИСТОСТИ И ЗАГРЯЗНЕННОСТИ

Определение крахмалистости и загрязненности здорового, однократно и частично подмороженного, а также загнившего картофеля изложено в главе II (см. с. 96).

Картофель, подвергавшийся неоднократному замораживанию и оттаиванию, по внешнему виду значительно отличается от здорового. Клубни его сморщены, с потемневшей кожницей, при погружении в воду некоторые клубни всплывают или находятся во взвешенном состоянии даже после оттаивания.

Клубни такого картофеля потеряли значительное количество содержащейся в них воды, и поэтому с помощью картофельных весов нельзя определить их крахмалистость. В картофеле, прогнившем настолько, что от него нельзя отделить гниль, также нельзя определить крахмалистость картофельными весами.

Крахмалистость неоднократно замороженного, как и насквозь прогнившего, картофеля определяют поляриметрическим методом Эверса. Клубни такого картофеля истирают на терке в кашу. Навеску кашицы 10,000 г без потерь смывают 50 мл 1,124%-ного раствора соляной кислоты (см. с. 116) в мерную колбу на 100 мл, помещают ее в кипящую водяную баню на 15 мин и далее определение крахмалистости ведут, как и при анализе зерна (см. с. 119). Поляризацию проводят в поляриметрической трубке длиной 100 мм. Показание поляриметра умножают на коэффициент Эверса для картофельного крахмала, равный 1,775, и получают крахмалистость картофеля.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Качество картофеля, поступающего для производства спирта, оценивают по его крахмалистости и загрязненности. Базисная крахмалистость картофеля должна быть не менее 14—16% (в зависимости от района произрастания). Наличие земли, прилипшей к клубням, допускается не более 1,5% к массе; посторонние примеси (солома, ботва и др.) не допускаются.

МЕЛАССА

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу отбирают непосредственно от каждой прибывшей на завод железнодорожной цистерны через краник на корыте для слива мелассы из цистерн, не требующих подогрева, или пробоотборником из трех слоев — верхнего, среднего и нижнего — при подогреве. Объем отбираемых проб должен составить не менее 1 л от каждых 10 т при приемке ее по массе и не менее 10 л — при приемке по объему.

При поступлении мелассы в бочках или автоцистернах пробы отбирают при сливе из каждой бочки (200—300 мл) или из автоцистерны (1 л). Все отобранные пробы сливают в одно ведро или бачок; алюминиевой или оцинкованной посудой пользоваться нельзя.

Пробу мелассы от каждой железнодорожной цистерны или от нескольких бочек или автоцистерн тщательно перемешивают и отбирают для анализа три средние пробы по 0,5 л. Одну из них передают для анализа в лабораторию завода-получателя, а две другие опечатывают печатью завода-получателя или пломбируют. На бутылки с пробами наклеивают этикетку с указанием продукта, наименования завода-отправителя, завода-получателя, номера цистерны, из которой отобрана средняя проба, номера железнодорожной накладной, даты отбора пробы и подписью представителя завода-получателя. При возникновении разногласий по качеству мелассы между заводом-получателем и заводом-отправителем одну из проб направляют в арбитражную лабораторию для исследования, а другую хранят в лаборатории завода-получателя в течение двух месяцев, а при разногласиях — до разрешения спора.

Пробы мелассы, поступающей в производство, отбирают при каждом заполнении весов в чистые сухие металлические ведра или бачки при помощи пробников, ковшей или пробных кранов. Отобранные пробы сливают вместе, тщательно перемешивают и получают среднесуточную пробу, которую подвергают анализу. Периодически производят анализ мелассы из хранилищ. Пробы одинакового объема отбирают из разных слоев хранящейся мелассы, сливают вместе, тщательно перемешивают и берут пробу для анализа.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕЛАССЫ ПО ВНЕШНИМ ПРИЗНАКАМ

Предварительная оценка мелассы может быть произведена по внешним показателям, определяемым органолептически (консистенция, цвет, запах, наличие посторонних примесей, растворимость в воде).

Меласса нормального качества характеризуется следующими внешними признаками: консистенция — однородная, густая, сиропообразная; цвет — темно-бурый; запах — специфический, присущий мелассе; постороннего запаха не должно быть. В мелассе не должно содержаться посторонних примесей (камней, щепок, песка и др.). При наличии посторонних примесей количество их определяют процеживанием мелассы через сито. Посторонние примеси, задержанные на сите, взвешивают и выражают их количество в процентах.

Примеси должны легко растворяться в горячей воде в любых соотношениях без образования осадка.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ ИЛИ КИСЛОТНОСТИ

Щелочность или кислотность мелассы определяют титрованием, пользуясь в качестве индикатора бромтимоловым синим.

Реактивы: раствор бромтимолового синего — 0,2 г индикатора растворяют в 50 мл 70%-ного ректифицированного спирта и 10 мл раствора разбавляют дистиллированной водой до 100 мл;

0,1 н. раствор H_2SO_4 ;

0,1 н. раствор $NaOH$;

нейтральная дистиллированная вода — при разбавлении темных продуктов, например мелассы, для титрования или испытания определенным индикатором применяют нейтральную на данный индикатор дистиллированную воду. Для приготовления такой воды на каждые 100 мл дистиллированной прокипяченной воды добавляют 2—3 капли индикатора (в данном случае — бромтимолового синего) и по каплям 0,01 н. раствор NaOH до появления слабощелочной реакции (при применении бромтимолового синего — до появления бледно-синей окраски). Нейтральная вода сохраняться не может, и ее надо готовить перед употреблением.

Ход определения. Щелочность или кислотность мелассы выражают в градусах, принимая за 1 градус 1 мл нормального раствора серной кислоты или NaOH на 100 г мелассы. 20 г мелассы смешивают с 200 мл нейтральной дистиллированной воды, 1—2 капли полученного раствора переносят на белую фарфоровую пластинку и смешивают с одной каплей раствора бромтимолового синего. Синяя окраска указывает на щелочную реакцию, желтая — на кислую.

При щелочной реакции к разбавленной мелассе приливают 20 мл 0,1 н. раствора серной кислоты, перемешивают и через 10 мин оттитровывают избыток кислоты 0,1 н. раствором NaOH, определяя конец реакции по капельной пробе с тем же индикатором. Если меласса имеет кислую реакцию, то раствор ее титруют 0,1 н. раствором NaOH. (без добавления H_2SO_4).

Пример. К навеске мелассы (20 г) прибавлено 20 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 . На титровании избытка кислоты израсходовано 17,6 мл 0,1 н. раствора NaOH. Для нейтрализации щелочных солей в 20 г мелассы израсходовано $20 - 17,6 = 2,4$ мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 ; на 100 г мелассы $\frac{2,4 \cdot 100}{20} = 12$ мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 . Щелочность мелассы 1,2 град.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Активную кислотность мелассы определяют рН-метрами различных систем, в частности рН-метром ЛПУ-01 и иономером. 10 г мелассы тщательно перемешивают

с 20 мл свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воды и определяют рН полученного раствора рН-метром или иономером.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ

Различают понятия истинных и видимых сухих веществ. Истинными называют сухие вещества, определенные высушиванием, видимыми — сухие вещества, определенные косвенным путем, на основании показателя, изменяющегося пропорционально изменению содержания сухих веществ: по показателю преломления раствора или по его относительной плотности.

Определение содержания истинных сухих веществ

Содержание истинных сухих веществ в мелассе и других вязких продуктах определяют по методу И. Б. Минца — высушиванием с бумажными роликами. Нарезают полоски фильтровальной бумаги длиной 500—600 мм и шириной 10—12 мм. Полоски свертывают в ролики не слишком туго. В бюксу диаметром 60—70 мм и высотой 20—30 мм помещают три ролика и высушивают их в сушильном шкафу при температуре 105°С в течение 2—3 ч, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают бюксу с роликами на аналитических весах, после чего пинцетом вынимают ролики, взвешивают пустую бюксу, отвешивают в ней навеску мелассы около 2—3 г и прибавляют 2—3 мл горячей дистиллированной воды. Бюксу покачивают и подогревают на водяной бане до полного растворения мелассы в воде. В бюксу опускают приготовленные и взвешенные ролики, раствор мелассы пропитывает ролики, что увеличивает поверхность испарения. Бюксу с раствором мелассы и роликами высушивают в течение 3 ч при температуре 105°С, охлаждают в эксикаторе, взвешивают, повторно высушивают 1 ч, охлаждают и взвешивают. Если разница между двумя взвешиваниями не более 0,001 г, высушивание считают законченным, если она превышает эту величину, высушивание повторяют. Содержание истинных сухих веществ в процентах (C_{CB}) рассчитывают по формуле

$$C_{CB} = \frac{(c - b) 100}{a}$$

где c — масса бюксы с роликами и навеской мелассы после высушивания, г;

b — масса бюксы с высушенными роликами, г;

a — навеска мелассы, г.

Пример. Масса бюксы с высушенными роликами 34,4030 г, масса бюксы 32,8358 г; масса бюксы с навеской мелассы (без роликов) 35,3598 г; навеска мелассы (по разности) 2,5240 г. Масса бюксы, роликов и мелассы после первого высушивания 36,4616 г; масса бюксы, роликов и навески мелассы после второго высушивания $c = 36,4610$ г. Содержание истинных сухих веществ в мелассе

$$C_{CB} = \frac{(36,4610 - 34,4030) 100}{2,5240} = 81,5\%.$$

Определение содержания видимых сухих веществ рефрактометром

При наличии в лаборатории призмы системы В. П. Германчука можно непосредственно определить содержание сухих веществ в неразбавленной мелассе. Если такой призмы нет, то мелассу для определения содержания сухих веществ разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1 : 1. Для этого применяют специальный прибор, состоящий из двух цилиндрических сосудов: наружного (высотой 75 мм, диаметром 58 мм) и внутреннего (высотой 45 мм, диаметром 40 мм). Масса обоих сосудов должна быть одинакова. В том случае, если масса внутреннего и наружного сосудов разная, пользуются специальной гирькой для их уравнивания. К сосудам прилагается специальный грузик для перемешивания содержимого. На чашки технических весов помещают оба сосуда и при различной массе уравнивают их гирькой. Во внутренний сосуд вносят произвольное количество мелассы (около 50 г), устанавливают его на чашку весов и наливают дистиллированную воду в наружный сосуд до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Затем сосуды снимают, осторожно опускают внутренний сосуд и грузик для перемешивания в наружный сосуд, герметически завинчивают крышку и в собранном виде помещают прибор в водяную баню, нагретую до 80° С. Периодически сосуды встряхивают до полного растворения мелассы и равномерного перемешивания ее с водой. Затем сосуд с мелассным раствором охлаждают в воде до 20° С и определяют рефрактометром содержание сухих веществ. Показания рефрактометра (при 20° С) умножают

СОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ САХАРНЫХ РАСТВОРОВ И СОДЕРЖАНИЕМ САХАРА

Содержание сахара		Относительная плотность	
% масс.	г/100 мл	d_4^{20}	d_{20}^{20}
4,0	4,055	1,013881	1,0157
1	158	4277	61
2	261	4673	65
3	364	5070	69
4	468	5467	73
5	571	5864	77
6	674	6261	81
7	778	6659	85
8	881	7058	89
9	985	7456	93
5,0	5,089	7854	97
1	193	8253	1,0201
2	296	8652	05
3	400	9052	09
4	505	9451	13
5	609	9851	17
6	713	1,020251	21
7	817	0651	25
8	922	1053	29
9	6,026	1454	33
6,0	131	1855	37
1	235	2257	41
2	340	2659	45
3	445	3061	49
4	550	3463	53
5	655	3867	57
6	760	4270	61
7	865	4673	65
8	970	5077	69
9	7,075	5481	73
7,0	180	5885	77
1	286	6289	81
2	392	6694	85
3	497	7099	89
4	603	7504	94
5	709	7910	98
6	815	8316	1,0302
7	921	8722	06
8	8,027	9128	10
9	133	9535	14

Содержание сахара		Относительная плотность	
% масс.	г/100 мл	d_4^{20}	d_{20}^{20}
8,0	8,239	1,029942	1,0318
1	345	1,030349	22
2	452	0757	26
3	553	1165	30
4	665	1573	34
5	771	1982	38
6	878	2391	43
7	985	2800	47
8	9,092	3209	51
9	199	3619	55
9,0	306	4029	59
1	413	4439	63
2	520	4850	67
3	627	5260	71
4	735	5671	75
5	832	6082	80
6	950	6494	84
7	10,057	6906	88
8	165	7318	92
9	273	7730	96

Примечание. Здесь приведена часть таблицы. Полностью она помещена в инструкциях по теххимическому контролю спиртового производства (М., «Пищевая промышленность», 1967) и ликерно-водочного производства (М., Пищепромиздат, 1960).

на два и получают содержание сухих веществ в мелассе.

Можно использовать для определения и другой метод — взвесить в тарированном химическом стакане 50 г мелассы, добавить 45 мл горячей дистиллированной воды, растворить мелассу и охладить содержимое стакана, затем поставить стакан на весы и осторожно (чтобы не перелить) добавить столько воды, чтобы масса раствора в стакане была равна удвоенной навеске мелассы. Далее надо тщательно перемешать раствор в стакане и провести рефрактометрирование.

Для определения содержания сухих веществ в мелассе можно также пользоваться методом разбавления нормальной навески (26,00 г). Нормальную навеску мелассы разбавляют дистиллированной водой, переводят в мерную колбу на 100 мл, доводят объем раствора водой

до метки (при 20° С) и тщательно перемешивают. В полученном растворе определяют содержание сухих веществ рефрактометром, а затем рассчитывают содержание сухих веществ в мелассе (в % масс.) по формуле

$$C_{CB} = c \frac{100d}{26}$$

где c — содержание сухих веществ в растворе;

d — относительная плотность раствора (находят по табл. 13) для данного содержания сухих веществ.

Таблица 14

СОДЕРЖАНИЕ СУХИХ ВЕЩЕСТВ В НЕРАЗБАВЛЕННОЙ МЕЛАССЕ ПО СОДЕРЖАНИЮ СУХИХ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРЕ НОРМАЛЬНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ (26 г В 100 мл РАСТВОРА)

Содержание сухих веществ		Содержание сухих веществ		Содержание сухих веществ	
в растворе	в неразбавленной мелассе	в растворе	в неразбавленной мелассе	в растворе	в неразбавленной мелассе
14,8	60,2	16,9	69,3	19,0	78,6
14,9	60,6	17,0	69,7	19,1	79,0
15,0	61,0	17,1	70,2	19,2	79,5
15,1	61,5	17,2	70,6	19,3	79,9
15,2	61,9	17,3	71,1	19,4	80,4
15,3	62,3	17,4	71,5	19,5	80,8
15,4	62,8	17,5	71,9	19,6	81,3
15,5	63,2	17,6	72,4	19,7	81,7
15,6	63,6	17,7	72,8	19,8	82,2
15,7	64,1	17,8	73,3	19,9	82,6
15,8	64,5	17,9	73,7	20,0	83,1
15,9	65,0	18,0	74,2	20,1	83,5
16,0	65,4	18,1	74,6	20,2	84,0
16,1	65,8	18,2	75,0	20,3	84,4
16,2	66,2	18,3	75,5	20,4	84,9
16,3	66,7	18,4	75,9	20,5	85,3
16,4	67,1	18,5	76,4	20,6	85,8
16,5	67,6	18,6	76,8	20,7	86,2
16,6	68,0	18,7	77,3	20,8	86,7
16,7	68,4	18,8	77,7	20,9	87,1
16,8	68,9	18,9	78,1	21,0	87,6
				21,1	88,0

Зная содержание сухих веществ в растворе (26 г в 100 мл), можно также найти содержание сухих веществ в мелассе, пользуясь табл. 14.

При определении методом разбавления 1 : 1 получают более точные результаты, чем методом разбавления нормальной навески.

Определение содержания видимых сухих веществ сахаромером и пикнометром

Мелассу разбавляют в отношении 1 : 1 по массе, в полученном растворе определяют содержание сухих веществ сахаромером, умножают на два и получают содержание сухих веществ в мелассе.

Можно также пользоваться способом разбавления нормальной навески. 65,00 г мелассы (2,5 нормальных навески) разбавляют в теплой дистиллированной воде, переводят в мерную колбу на 250 мл, охлаждают до 20° С, доводят объем водой до метки и тщательно перемешивают. В полученном растворе определяют содержание сухих веществ сахаромером и затем рассчитывают содержание сухих веществ в мелассе по формуле или находят по табл. 14.

Можно также, пользуясь пикнометром (см. с. 34), определить относительную плотность мелассного раствора (26,00 г в 100 мл) и затем по табл. 13 найти в нем содержание сухих веществ; далее рассчитывают содержание сухих веществ в мелассе по формуле или по табл. 14.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ САХАРОЗЫ

Содержание сахарозы в мелассе определяют по методу прямой и инверсионной поляризации. Для осветления раствора применяют реактив Герлеса; состоящий из двух растворов: герлес I и герлес II. Первый представляет собой раствор нитрата свинца, второй — раствор гидроксида натрия.

Реактивы: реактив Герлеса I — 340 г нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ переносят в мерную колбу на 1 л, растворяют

в дистиллированной воде, доводят до метки водой и перемешивают;

реактив Герлеса II—32 г гидроксида натрия переносят в мерную колбу на 1 л, растворяют в дистиллированной воде, охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают. Оба раствора хранят в отдельных склянках; дигидроортофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
гидросульфит натрия NaHSO_3 ;

раствор соляной кислоты — одну часть соляной кислоты с относительной плотностью 1,185 и 5 частей дистиллированной воды — по объему.

Ход определения. Нормальную навеску мелассы (26,00 г) с помощью теплой дистиллированной воды переводят в мерную колбу на 100 мл, охлаждают до 20°C , прибавляют для осветления 15 мл каждого из растворов Герлеса, добавляя их в 4—5 приемов, причем после каждого прибавления раствора I добавляют такое же количество раствора II. Смесь перемешивают легким вращением колбы в течение 1,5—2 мин, затем опять в том же порядке прибавляют осветлитель. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой (при температуре 20°C), взбалтывают и после 2—5-минутного стояния фильтруют и поляризуют в трубке длиной 200 мм.

Показание сахариметра дает непосредственно процентное содержание сахарозы в исследуемой мелассе. Этот метод принято называть методом прямой поляризации. Он дает правильные результаты в том случае, если в мелассе отсутствуют инвертный сахар и раффиноза, наличие которых вследствие оптической активности их влияет на результаты определения.

Чтобы исключить влияние этих и других оптически активных веществ, применяют метод инверсионной поляризации, основанный на реакции инверсии сахарозы, т. е. на свойстве сахарозы под действием кислоты превращаться в левовращающую смесь — инвертный сахар (смесь глюкозы и фруктозы в равных количествах, образующихся при инверсии сахарозы). Показания поляриметра после инверсии называют величиной инверсионной поляризации.

Зная прямую и инверсионную поляризацию, рассчитывают содержание сахарозы в исследуемой мелассе следующим образом. Нормальная навеска сахарозы при растворении ее в дистиллированной воде до объема 100 мл

при длине трубки 200 мм дает в сахариметре поляризацию 100,0; после инверсии тот же раствор имеет поляризацию при 20° С минус 33,0; т. е. вращение изменяется вследствие инверсии на $100 + 33,0 = 133,0$ деления сахариметра. Если другие оптически активные вещества не меняют своей вращательной способности до и после инверсии, то изменение вращения будет зависеть только от количества сахарозы, которое, таким образом, по изменению вращения точно определится.

Примем, что навеска мелассы 26,00 г, растворенная до объема 100 мл, давала до инверсии прямую поляризацию в трубке длиной 200 мм $+P$, а после инверсии — $P_{\text{инв}}$. Сумма абсолютных величин поляризации составит $P + P_{\text{инв}}$. Для 100%-ной сахарозы изменение вращения равно 133,0. Следовательно, содержание сахарозы в исследуемой мелассе при температуре поляризации 20° С составит

$$C_{\text{сх}} = \frac{(P + P_{\text{инв}}) 100}{133,0} .$$

Вращательная способность инвертного сахара значительно изменяется с изменением температуры (с повышением ее уменьшается). Для температуры t° С вращательная способность 26,00 г сахарозы, растворенных до объема 100 мл, при поляризации в трубке длиной 200 мм, после инверсии будет $43,0 - 0,5 t$ (при 20° С это и дает указанную цифру — 33,0). В этом случае приведенная выше формула примет вид

$$C_{\text{сх}} = \frac{(P + P_{\text{инв}}) 100}{143,0 - 0,5 t} .$$

Определение содержания сахарозы в мелассе по методу прямой и инверсионной поляризации проводят следующим образом. Две с половиной нормальные навески мелассы (65,00 г) переводят теплой дистиллированной водой без потерь в мерную колбу на 250 мл. Объем раствора вместе с ополосками должен быть около 150 мл. Если исследуемая меласса имеет щелочность более 10°, то ее нейтрализуют 1 н. раствором уксусной кислоты до слабокислой реакции по лакмусу. Полученный раствор охлаждают до 20° С и прибавляют для осветления растворы Герлеса в 7—8 приемов, как указано ранее. На

65,00 г мелассы расходуют по 37,5 мл каждого раствора.

Содержимое колбы доводят почти до метки дистиллированной водой, удаляют пену каплей эфира и доливают воду при 20° С точно до метки. Капельки воды, оставшиеся на шейке колбы, удаляют фильтровальной бумагой, содержимое колбы взбалтывают и после 2—5-минутного стояния фильтруют через сухой бумажный фильтр, вставленный в сухую воронку, которую покрывают сверху часовым стеклом. Фильтрат собирают в сухую коническую колбу, отбросив первые капли. Фильтрацию повторяют до получения совершенно прозрачного раствора.

Для удаления избытка свинца на каждые 100 мл полученного фильтрата прибавляют 0,9 г сухого измельченного $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Для его растворения жидкость энергично взбалтывают и прибавляют на каждые 100 мл фильтрата по 0,2 г NaHSO_3 . Раствор перемешивают и оставляют на 20 мин, затем снова взбалтывают и фильтруют, как описано ранее.

Полученный раствор является исходным для определения содержания сахарозы по прямой и инверсионной поляризации и инвертного сахара. Этим раствором наполняют поляриметрическую трубку длиной 200 мм, поляризуют при 20° С и получают прямую поляризацию P . Для определения инверсионной поляризации 50 мл раствора (13,0 г мелассы) отбирают в мерную колбу на 100 мл, приливают 30 мл раствора соляной кислоты и перемешивают, вращая колбу в ладонях, затем вставляют в колбу термометр и помещают ее в водяную баню, нагретую до 75° С. Колбу ставят на фарфоровую или металлическую подставку с круглыми вырезами, так, чтобы она не касалась дна бани.

Температура воды в бане должна быть 70—72° С. Жидкость в колбе нагревают в течение 2,5—3 мин до 67—69° С, поддерживают эту температуру ровно 5 мин и быстро (не более 2,5 мин) охлаждают колбу под краном до 20° С. Весь процесс инверсии должен длиться 10 мин. После охлаждения раствора термометр вынимают, ополаскивают его водой, доводят содержимое колбы до метки, тщательно взбалтывают и фильтруют.

При инверсии сахарозы образуются гексозы — глюкоза и фруктоза, для которых характерно явление мутаротации. В связи с этим следует выдержать раствор при определении инверсионной поляризации 15 мин после

охлаждения его до 20°C (включая и время фильтрации). Далее раствором наполняют двустенную поляриметрическую трубку длиной 200 мм при 20°C , снабженную термометром, и поляризуют (получают левое вращение). Удвоенное показание поляриметра (взято 50 мл — половина нормальной навески) дает величину инверсионной поляризации $P_{\text{инв}}$. Зная величину прямой поляризации P и инверсионной $P_{\text{инв}}$, находят содержание сахарозы по инверсионной поляризации ($C_{\text{сх}}$), пользуясь в данном случае формулой

$$C_{\text{сх}} = \frac{(P + P_{\text{инв}}) 100}{143,5 - 0,5 t}$$

В указанной формуле коэффициент 143,5 несколько отличается от обычного коэффициента (143,0), очевидно, на вращательную способность инвертного сахара влияет нитрат натрия, образовавшийся при осветлении раствора. При температуре 20°C формула принимает вид

$$C_{\text{сх}} = \frac{(P + P_{\text{инв}}) 100}{133,5}$$

При проведении определения сахарозы возможно два случая.

1. Содержание сахарозы по инверсионной поляризации больше или равно содержанию сахарозы по прямой поляризации ($C_{\text{сх}} \geq P$). Это означает, что в мелассе возможно наличие инвертного сахара, содержание которого определяют химическим методом. Сумму сбраживаемых сахаров мелассы в пересчете на сахарозу вычисляют по формуле

$$\Sigma_{\text{сбр}} = C_{\text{сх}} + 0,95 C_{\text{инв}} \quad (1)$$

где $C_{\text{инв}}$ — содержание инвертного сахара в мелассе, %;

0,95 — коэффициент для пересчета инвертного сахара в сахарозу.

При содержании инвертного сахара не более 0,5% его во внимание не принимают, тогда

$$\Sigma_{\text{сбр}} = P \quad (2)$$

2. Содержание сахарозы по инверсионной поляризации меньше содержания сахарозы по прямой поляризации ($C_{\text{сх}} < P$). Это означает, что в мелассе, возможно, присутствует раффиноза, а также инвертный сахар. Рас-

хождение между $C_{сх}$ и P до 0,5% во внимание не принимают, считая, что раффиноза в мелассе отсутствует, а сумму сбраживаемых сахаров вычисляют по формуле (1).

Если разница между $C_{св}$ и P больше 0,5% (в мелассе присутствует раффиноза), расчет содержания сахарозы проводят по другой формуле, выведенной на основании следующих рассуждений. Нормальная навеска раффинозы (26,00 г), растворенная до объема 100 мл, при длине трубки 200 мм и температуре 20° С дает в сахариметре поляризацию 185,2. Эта же навеска после инверсии (из раффинозы образуются фруктоза и мелибиоза) в тех же условиях дает поляризацию 95,2. Если в исследуемой мелассе содержится $C_{сх}$ % сахарозы и $C_{рф}$ % раффинозы, то прямая поляризация раствора нормальной навески мелассы (до объема 100 мл) будет являться суммой вращения сахарозы и раффинозы. Каждый массовый процент раффинозы поляризует в 1,852 раза больше массового процента сахарозы. Следовательно, можно написать

$$P = C_{сх} + 1.852 C_{рф}.$$

Инверсионная поляризация складывается из поляризации инвертного сахара, образовавшегося из сахарозы, величина которой — $\frac{C_{сх}}{100} \cdot 33,0$ (—33,0 — это поляризация, получаемая после инверсии раствора нормальной навески сахарозы в объеме 100 мл при длине трубки 200 мм и температуре 20° С), и из поляризации смеси фруктозы и мелибиозы, полученных при гидролизе раффинозы, величина которой + $\frac{C_{рф} \cdot 95,2}{100}$.

Следовательно, можно написать

$$P_{инв} = -0,33 C_{сх} + 0,952 C_{рф}.$$

Из последних двух уравнений легко найти $C_{сх}$ и $C_{рф}$. Исключая $C_{рф}$, найдем содержание сахарозы в присутствии раффинозы

$$C'_{сх} = \frac{0,514 P + P_{инв}}{0,844}.$$

При осветлении реактивом Герлеса формула имеет следующий вид:

$$C'_{\text{сх}} = \frac{0,5124 P + P_{\text{инв}}}{0,8474} \cdot$$

Из приведенной ранее формулы найдем содержание раффинозы

$$C_{\text{рф}} = \frac{P - C'_{\text{сх}}}{1,852} \cdot$$

Сумму сбраживаемых сахаров в пересчете на сахарозу вычисляют по формуле

$$\Sigma_{\text{сбр}} = C'_{\text{сх}} + 0,95 C_{\text{инв}} + 0,34 C_{\text{рф}}$$

где 0,34 — коэффициент сбраживания раффинозы; обычно при переработке мелассы на спирт применяют дрожжи верхового брожения расы Я, которые сбраживают раффинозу на 34%.

При содержании инвертного сахара до 0,5%

$$\Sigma_{\text{сбр}} = C'_{\text{сх}} + 0,34 C_{\text{рф}}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИНВЕРТНОГО САХАРА

Содержание инвертного сахара в мелассе определяют по методам Офнера или Мюллера.

Метод Офнера

Принцип метода Офнера состоит в окислении редуцирующих сахаров солью двухвалентной меди. В отличие от метода Бертрана данный метод предусматривает применение одного медьсодержащего раствора вместо двух растворов Фелинга. Окисление сахаров проводят реактивом Офнера, состоящим из сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, тартрата калия-натрия $\text{KOOC}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, карбоната натрия — Na_2CO_3 и гидроортофосфата $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В таком растворе концентрация гидроксильных ионов меньше, чем в жидкости Фелинга, поэтому раствор Офнера хорошо хранится и сеньетова соль незначительно восстанавливает двухвалентную медь.

Полученный при взаимодействии инвертного сахара и реактива Офнера осадок гемеоксида меди окисляют титрованным (1/30 н.) раствором йода, избыток йода оттитровывают 1/30 н. раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. По разности между количествами взятого

раствора йода и раствора тиосульфата натрия находят количество йода, вступившего в реакцию. 1 мл 1/30 н. раствора йода соответствует 1 мг инвертного сахара.

Преимуществом метода Офнера перед методом Бертраана является то, что не требуется фильтрации осадка геммоксида меди под разрежением, промывания осадка и растворения в растворе трехвалентного железа, что занимает много времени.

Реактивы: реактив Офнера — 5 г перекристаллизованного сульфата меди всыпают в мерную колбу на 1000 мл и растворяют в 50—60 мл дистиллированной воды. Одновременно в химический стакан помещают 300 г мелкокристаллического тартрата калия-натрия — $\text{KCOOC}(\text{C}\text{H}\text{O}\text{H})_2\text{COONa}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 10 г безводного карбоната натрия и 30 г гидроортофосфата натрия — $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В стакан наливают 500 мл дистиллированной воды, подогретой до 50°C , и для ускорения растворения солей содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой. Полученный раствор смешивают в колбе с раствором сульфата меди, охлаждают до 20°C , доводят содержимое колбы водой до метки, перемешивают и фильтруют через двойной фильтр. Раствор должен быть совершенно прозрачным. Хранят его в склянке с притертой пробкой.

Применяемый для приготовления реактива Офнера сульфат меди не должен быть загрязнен соединениями железа. Если содержание железа (по паспорту реактива) составляет не более 0,01% (реактив ч. д. а.), то реактив пригоден для работы без очистки. В случае содержания в нем соединений железа по паспорту более 0,01% или при отсутствии паспортных данных реактив следует перекристаллизовать;

1/30 н. раствор тиосульфата натрия — около 8,3 г тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) растворяют в мерной колбе на 1000 мл с налитой в нее свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной водой. Для лучшей устойчивости раствора добавляют к нему 1 мл н. раствора NaOH или 0,1 г карбоната натрия, доводят объем водой до метки. Приготовленный раствор хранят в темной склянке.

Нормальность приготовленного раствора устанавливают по дихромату калия — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,1 н. раствор которого готовят из фиксанала.

В случае отсутствия фиксанала х.ч. препарат дихромата калия получают перекристаллизацией его из водного раствора и высушиванием в сушильном шкафу при 130°C ; полученный препарат сохраняют в закрытой склянке.

Для приготовления 0,1 н. раствора отвешивают на аналитических весах 4,9040 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, навеску растворяют в дистиллированной воде и раствор разбавляют до 1 л. Для установления нормальности раствора тиосульфата натрия наливают в коническую колбу на 250 мл 15 мл 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, прибавляют 1 г х.ч. йодида калия и около 15 мл приблизительно 2 н. раствора соляной кислоты (82 мл х.ч. соляной кислоты с относительной плотностью 1,185 разбавляют до объема 500 мл), хорошо перемешивают содержимое колбы, закрывают ее часовым стеклом и выдерживают в темноте 3—5 мин.

Выделившийся йод титруют приготовленным раствором тиосульфата натрия, непрерывно перемешивая жидкость в колбе. При титровании темно-бурый раствор постепенно светлеет и, наконец, принимает желто-зеленую окраску. К нему приливают 2—3 мл 0,5%-ного раствора крахмала, вследствие чего раствор приобретает темно-синий, почти черный цвет, и продолжают титрование до исчезновения светло-синей окраски и перехода ее в зеленую окраску трехвалентного хрома. Переход окраски происходит достаточно резко.

Иногда через 10—15 мин оттитрованный раствор снова синее, на это можно не обращать внимания, так как посинение происходит вследствие медленного окисления кислого раствора йодида калия кислородом воздуха.

На титрование 15 мл 0,1 н. раствора дихромата калия должно пойти 45 мл 1/30 н. раствора тиосульфата натрия. Если приготовленный раствор тиосульфата натрия оказался не точно 1/30 н., то вычисляют поправочный коэффициент (K_T) по формуле

$$K_T = 45/A,$$

где A — количество раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование 15 мл 0,1 н. раствора дихромата калия, мл.

На найденный коэффициент умножают количество тиосульфата натрия, затраченное на титрование при определении редуцирующих веществ;

1/30 н. раствор йода — отвешивают 4,23 г х. ч. йода и около 7 г х. ч. йодида калия, которые растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем до 1 л. Хранят раствор в темной склянке. Нормальность раствора устанавливают по титрованному раствору тиосульфата натрия. Для этого в коническую колбу на 250 мл помещают, например, 25 мл раствора йода и титруют раствором тиосульфата натрия до изменения первоначальной темно-бурой окраски в соломенно-желтую. Затем прибавляют 2—3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до полного обесцвечивания. Поправочный коэффициент раствора йода ($K_{\text{й}}$) вычисляют по формуле (если взято 25 мл раствора йода):

$$K_{\text{й}} = \frac{AK_{\text{т}}}{25}$$

где A — количество тиосульфата натрия, пошедшее на титрование 25 мл раствора йода, мл;

$K_{\text{т}}$ — поправочный коэффициент к титру раствора тиосульфата натрия;

раствор соляной кислоты (приблизительно нормальный) — 82 мл х. ч. соляной кислоты с относительной плотностью 1,185 разбавляют дистиллированной водой до 1 л;

0,5%-ный раствор крахмала (индикатор) — отвешивают 2,5 г растворимого крахмала и 10 мг йодида ртути HgI_2 в качестве антисептика, растирают с небольшим количеством дистиллированной воды в фарфоровой ступке, а затем вливают при помешивании палочкой в кипящую дистиллированную воду (500 мл).

Ход определения. Содержание инвертного сахара по методу Офнера определяют в растворе, оставшемся после прямой поляризации. При определении по этому методу содержание инвертного сахара не должно превышать 15 мг в 50 мл раствора или 7,5 мг в 25 мл. Поэтому раствор, оставшийся после прямой поляризации, разбавляют в 5 раз. Для этого 20 мл раствора переносят пипеткой в мерную колбу на 100 мл, доливают дистиллированную воду до метки и перемешивают.

Вначале рекомендуется провести ориентировочное определение содержания инвертного сахара. Для этого в два химических стакана на 50—100 мл отмеряют пипеткой: в один 5 мл разбавленного раствора и 5 мл реакти-

ва Офнера, в другой — 2 мл разбавленного раствора, 3 мл дистиллированной воды и 5 мл реактива Офнера. Если избыток меди (на что указывает синеватый цвет раствора) ясно виден в первом стакане, то для определения содержания инвертного сахара берут 25 мл раствора. Если же избыток меди замечен только во втором стакане, то для определения берут 10 мл раствора и 15 мл воды. Если избыток меди не обнаружен в обоих стаканах, то 50 мл приготовленного раствора разбавляют до 250 мл дистиллированной водой и в этом растворе определяют содержание инвертного сахара.

В коническую колбу на 150 мл вливают пипеткой 25 мл раствора (разбавленного в 5 или 25 раз) и прибавляют 25 мл реактива Офнера. Колбу ставят на асбестовую сетку с отверстием диаметром 6,5 см и нагревают до кипения в течение 4—5 мин, затем уменьшают пламя так, чтобы оно едва касалось сетки, и поддерживают умеренное кипение в течение 7 мин. При нагреве на электрической плитке кипение регулируют периодическим выключением плитки.

После кипячения колбу охлаждают в холодной воде, не взбалтывая содержимого во избежание окисления осадка. В охлажденную колбу вливают 7,5 мл 1 н. (приблизительно) раствора соляной кислоты, тотчас же прибавляют из бюретки 20 мл 1/30 н. раствора йода (йод всегда должен быть в избытке), закрывают колбу стеклянной или корковой пробкой и, периодически перемешивая содержимое вращением, оставляют на 2 мин. Равно через 2 мин оттитровывают избыток йода в колбе 1/30 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 2,5 мл 0,5%-ного раствора крахмала. После прибавления крахмального раствора смесь окрашивается в темно-лиловый цвет, который при дальнейшем титровании постепенно переходит в синий, резко изменяющийся от одной капли в зеленый или бронзовый, что служит признаком окончания титрования.

При исследовании сахарсодержащих продуктов надо учитывать, что сахароза незначительно окисляется реактивом Офнера. На каждый грамм сахарозы, содержащийся во взятой навеске мелассы, вводится поправка в размере 0,2 мл 1/30 н. раствора йода.

В мелассе кроме редуцирующих сахаров (инвертного сахара) и сахарозы содержатся и другие вещества, окис-

ляемые йодом. Для учета этих веществ проводят глухой опыт аналогично основному определению, но без кипячения. После внесения поправок на сахарозу и на вещества, окисляемые на холоду йодом, вычисляют содержание инвертного сахара.

Пример. Для определения содержания инвертного сахара было взято 20 мл раствора (26 г в 100 мл); этот раствор разбавили в 5 раз и взяли для определения 25 мл. Следовательно, для определения было взято мелассы:

$$\frac{26 \cdot 20 \cdot 25}{100 \cdot 100} = 1,3 \text{ г (содержание сахарозы примерно } 0,65 \text{ г)}.$$

К 25 мл разбавленного раствора мелассы прибавлено 20 мл 1/30 н. раствора йода. На титрование избытка йода израсходовано 11,2 мл 1/30 н. раствора тиосульфата натрия. Для глухого опыта взято также 20 мл 1/30 н. раствора йода, на титрование избытка йода затрачено 16,8 мл 1/30 н. раствора тиосульфата натрия.

Поправка на окисляемость сахарозы составит

$$0,65 \cdot 0,2 = 0,13 \cong 0,1 \text{ мл } 1/30 \text{ н. раствора йода.}$$

С учетом поправки на окисляемость сахарозы и глухой опыт расход йода составит

$$(20 - 11,2) - (20 - 16,8) - 0,1 = 5,5 \text{ мл,}$$

что соответствует 5,5 мг инвертного сахара.

Содержание инвертного сахара в мелассе составит

$$C_{\text{инв}} = \frac{0,0055 \cdot 100}{1,3} = 0,42\%.$$

Метод Мюллера

Принцип метода Мюллера подобен методу Офнера. Реактив Мюллера состоит из сульфата меди, тартрата калия-натрия и карбоната натрия. При взаимодействии реактива Мюллера с редуцирующими сахарами выпадает осадок гемииоксида меди. Полученный осадок окисляют 1/30 н. раствором йода, избыток йода оттитровывают 1/30 н. раствором тиосульфата натрия.

Основное отличие метода Мюллера от метода Офнера состоит в том, что нагревание проводят в кипящей водяной бане (это стабилизирует условия нагревания и устраняет возможность местных перегревов). Кроме того, в методе Мюллера предусмотрено подкисление раствора перед добавлением йода уксусной или винной кислотой вместо соляной, что предотвращает посинение оттитро-

ванной жидкости и дает возможность более точно установить конец титрования.

Применительно к определению содержания инвертного сахара в мелассе метод Мюллера отличается от метода Офнера следующими особенностями.

При осветлении мелассы реактивом Герлеса (метод Офнера) часть инвертного сахара выпадает в осадок, а в процессе осаждения избытка нитрата свинца дигидроортофосфатом аммония создается кислая среда и не все количество гемиоксида меди выпадает при кипячении. Поэтому результаты определения инвертного сахара получаются заниженными. При определении по Мюллеру применяемый осветлитель — нейтральный ацетат свинца не осаждает карамели — один из основных компонентов, составляющих комплекс красящих веществ мелассы, но следует отдать предпочтение этому осветлителю. Выпадение части инвертного сахара в случае применения реактива Герлеса значительно снижает точность определения.

Реактив Мюллера отличается большим содержанием CuSO_4 и Na_2CO_3 , что позволяет исследовать мелассы с высоким содержанием SO_2 .

Метод Мюллера считают более точным, чем метод Офнера.

Реактивы: реактив Мюллера — в мерной литровой колбе растворяют 35 г х. ч. сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в 400 мл кипящей дистиллированной воды. Одновременно в другом сосуде в 500 мл кипящей дистиллированной воды растворяют 173 г тартрата калия-натрия и 68 г безводного карбоната натрия. После растворения и охлаждения второй раствор переливают в колбу с первым и доливают водой до метки. Полученную смесь тщательно взбалтывают с 3—5 г активного угля, дают отстояться в течение 2 ч и фильтруют. Полученный раствор хранят в темной склянке.

Если со временем в растворе образуется незначительный осадок меди, количество раствора, необходимое для анализа, нужно профильтровать. Применяемый для приготовления реактива Мюллера сульфат меди не должен быть загрязнен соединениями железа. В случае содержания железа в применяемом реактиве сульфата меди по паспорту более 0,01 % или отсутствия паспортных данных реактив перекристаллизовывают;

раствор нейтрального ацетата свинца — 250 г ацетата

свинца всыпают в мерную колбу на 1000 мл, растворяют в дистиллированной воде, доводят водой до метки, взбалтывают и фильтруют;

раствор карбоната натрия — 100 г карбоната натрия всыпают в мерную колбу на 1000 мл, растворяют в дистиллированной воде, доводят водой до метки и взбалтывают. Вместо раствора карбоната натрия можно применить раствор гидроортофосфата натрия;

раствор гидроортофосфата натрия — 100 г гидроортофосфата натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) всыпают в мерную колбу на 1000 мл, растворяют в дистиллированной воде, доводят водой до метки и взбалтывают;

раствор уксусной или винной кислоты (приблизительно 5 н.) — 300 г безводной (ледяной) уксусной кислоты или 375 г вишней кислоты доводят дистиллированной водой в мерной колбе на 1000 мл до метки;

0,5%-ный раствор крахмала (см. с. 171).

Ход определения. Навеску мелассы 20,0 г переводят в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 10 мл раствора нейтрального ацетата свинца, доводят дистиллированной водой до метки, взбалтывают и фильтруют. Отбирают 50 мл фильтрата в мерную колбу на 100 мл, прибавляют несколько капель фенолфталеина и раствора карбоната натрия или гидроортофосфата натрия до щелочной реакции, доливают дистиллированной водой до метки, взбалтывают и фильтруют. Пипеткой отбирают 20—50 мл фильтрата (соответствует 2—5 г мелассы) в зависимости от содержания инвертного сахара и помещают в коническую колбу на 300 мл, добавляют разбавленную уксусную кислоту до нейтральной реакции по фенолфталеину, доводят дистиллированной водой до 100 мл, добавляют 10 мл реактива Мюллера и помещают колбу на 10 мин в кипящую водяную баню.

Баня должна иметь такие размеры и вода в ней должна кипеть так, чтобы при помещении в нее колбы кипение не прерывалось. Колба должна быть погружена в кипящую воду настолько, чтобы уровень раствора был на 2—3 см ниже уровня воды в бане. Колбу помещают на фарфоровую или металлическую подставку с круглыми вырезами так, чтобы она не касалась дна бани. После десятиминутного кипячения колбу вынимают из бани и, не взбалтывая содержимого, быстро охлаждают до комнатной температуры под струей холодной воды.

Раствор должен иметь голубоватую или зеленоватую окраску. Наличие желтой окраски раствора свидетельствует о недостаточном количестве реактива Мюллера. В этом случае опыт необходимо повторить с меньшим количеством исследуемого раствора. После охлаждения добавляют 5 мл приблизительно 5 н. уксусной или винной кислоты и 20—40 мл 1/30 н. раствора йода в зависимости от количества выпавшего осадка гемиоксида меди, но так, чтобы йод всегда был в избытке. Затем колбу закрывают пробкой, перемешивают содержимое вращательным движением колбы и выдерживают 2 мин, после чего добавляют 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и оттитровывают избыток йода 1/30 н. раствором тиосульфата натрия.

Объем израсходованного тиосульфата натрия вычитают из объема прибавленного йода и таким образом находят объем йодного раствора, вступившего в реакцию. Из найденной величины вычитают поправки:

а) на редуцирующую способность 10 мл раствора Мюллера, определяемую после его приготовления; эту поправку определяют так же, как и содержание инвертного сахара, но вместо раствора мелассы берут 100 мл дистиллированной воды;

б) на глухой опыт на холоду (в мелассе содержатся вещества, которые на холоду окисляют йод); глухой опыт проводят с тем же количеством раствора мелассы, реактивов и йода, что и основной, но без предварительного кипячения;

в) на сахарозу из расчета 0,2 мл 1/30 н. раствора йода на каждый грамм сахарозы во взятой для определения навеске мелассы.

После внесения этих поправок 1 мл израсходованного 1/30 н. раствора йода соответствует 0,001 г инвертного сахара.

Пример. Для определения взято 20 мл фильтрата, соответствующих 2 г исходной мелассы. Добавлено 20 мл 1/30 н. раствора йода. На титрование избытка йода израсходовано 9,4 мл 1/30 н. раствора тиосульфата натрия. Расход йодного раствора, вступившего в реакцию, равен

$$20 - 9,4 = 10,6 \text{ мл.}$$

В 2 г мелассы содержится приблизительно 1 г сахарозы. Поправка на редуцирующую способность 10 мл раствора Мюллера равна 0,2 мл раствора йода. Поправка на глухой опыт на холоду равна 0,3 мл. Поправка на сахарозу 0,2 мл.

Сумма всех поправок составит

$$0.2 + 0.3 + 0.2 = 0.7 \text{ мл.}$$

Следовательно, на реакцию с инвертным сахаром израсходовано раствора йода

$$10.6 - 0.7 = 9.9 \text{ мл.}$$

Содержание инвертного сахара в мелассе составит

$$C_{\text{инв}} = \frac{9.9 \cdot 0.001 \cdot 100}{2} = 0.50\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАФФИНОЗЫ

Содержание раффинозы в мелассе можно рассчитать, зная содержание сахарозы в мелассе, по методу прямой и инверсионной поляризации (см. с. 168).

Непосредственное определение содержания раффинозы в мелассе производят методом бумажной распределительной хроматографии, сущность которого сводится к следующему.

На один конец полоски хроматографической бумаги наносят капиллярной пипеткой каплю исследуемого раствора, полоску бумаги высушивают и подвешивают в специальную камеру так, чтобы конец ее был погружен в налитый на дно камеры растворитель (обычно органический), а место, куда нанесена капля раствора, осталось выше слоя растворителя.

Камерой для хроматографирования может служить любой герметически закрытый сосуд достаточных размеров: цилиндр большого диаметра с плотной пробкой, стеклянная или металлическая трубка, прямоугольный сосуд. Камеру закрывают и оставляют на 4—24 ч.

Под действием капиллярных сил растворитель постепенно поднимается вверх по полоске бумаги. Когда фронт растворителя подходит к месту, где находится анализируемая смесь, начинается разделение компонентов. Те компоненты, которые лучше растворимы в данном органическом растворителе и сравнительно мало адсорбируются бумагой, поднимаются почти вместе с фронтом растворителя. Другие компоненты менее растворимы в органическом растворителе и сильнее адсорбируются бумагой или водой, поглощенной поверхностью бумаги. Для таких компонентов в каждый данный момент суще-

ствуется известное распределение между слоем органического растворителя и слоем воды, адсорбированной на поверхности бумаги; поэтому этот метод и называется распределительным.

В результате действия противоположных сил происходит разделение отдельных компонентов смеси. Одни из них движутся быстрее вслед за фронтом поднимающегося растворителя, другие отстают от него, а некоторые вообще остаются на том же месте, где была нанесена капля исследуемого раствора. Каждое вещество характеризуется определенной величиной коэффициента скорости перемещения R_f :

Коэффициентом скорости перемещения называют отношение расстояния, пройденного на хроматограмме веществом, к расстоянию, пройденному фронтом растворителя. Для вычисления R_f измеряют расстояние x от линии нанесения вещества (старт) до центра пятна и расстояние y от той же линии старта до линии фронта растворителя. Значение R_f вычисляют по формуле $R_f = x/y$.

Величина R_f зависит от многих факторов (природы растворителя, температуры, сорта хроматографической бумаги и др.), и поэтому обычно хроматографирование проводят в присутствии «свидетелей». Для этого на расстоянии 3—4 см от места нанесения капли исследуемого раствора на той же линии старта наносят каплю или несколько капель растворов чистых веществ, предположительно входящих в состав исследуемого раствора, и сравнивают расположение пятен на проявленной хроматограмме.

Разделенные при помощи бумажной хроматографии сахара могут быть определены количественно. В простейшем случае это проводят визуально по интенсивности окраски полученного пятна. Для более точного определения полученное на хроматограмме пятно тщательно вырезают, извлекают сахара из хроматограммы вымыванием водой (элюированием) и в полученном растворе определяют содержание сахара химическим или фотоколориметрическим методом.

В зависимости от направления движения растворителя различают следующие варианты бумажной хроматографии: восходящая — растворитель движется снизу вверх; нисходящая — растворитель движется сверху вниз;

радиальная — растворитель движется от центра к окружности.

Ход определения. Содержание раффинозы в мелассе хроматографическим методом определяют следующим образом. На лист хроматографической бумаги длиной 30—40 см на расстоянии 5 см от края (стартовая линия) наносят капиллярной пипеткой каплю раствора мелассы с содержанием сухих веществ 20%. Объем капли не должен превышать 0,001 мл. Рядом по той же стартовой линии наносят капли растворов раффинозы различной концентрации (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5% и т. д.). После высыхания капель бумагу помещают в сосуд, на дно которого налит растворитель (смесь *n*-пропанола, этилацетата и воды в соотношении 7 : 1 : 2), и закрепляют так, чтобы самый край листа, около которого расположена стартовая линия, был погружен в растворитель; при этом стартовая линия и пятна не должны быть погружены. Сосуд плотно закрывают и оставляют на сутки.

За это время растворитель постепенно поднимается вверх по листу бумаги почти до верхнего края, унося из нанесенного пятна раствора мелассы различные составные части ее на разную высоту. Затем лист бумаги извлекают, высушивают в сушильном шкафу при температуре 90—100° С, равномерно опрыскивают его из пульверизатора 1%-ным спиртовым раствором α -нафтола, к которому перед пульверизацией прибавляют 10% по объему ледяной фосфорной кислоты, после чего нагревают 3—4 мин в сушильном шкафу при 90° С; при этом α -нафтол окрашивает пятна углеводов в фиолетовый цвет.

Ближе к стартовой линии располагается сравнительно слабое пятно раффинозы, далее — быстрее движущаяся сахароза, которая дает более крупное и яркое пятно, так как содержание ее в мелассе значительно больше, чем раффинозы. Капли растворов чистой раффинозы дают пятна на том же расстоянии от стартовой линии, что и раффиноза мелассы. Яркость и размер этих пятен сравнения различны, так как в нанесенных каплях содержалось различное количество раффинозы. Выбирая, какое из этих пятен сравнения больше приближается к раффинозному пятну мелассы, находим приближенно содержание раффинозы в мелассе.

Более точно содержание раффинозы определяют по реакции с антроном при помощи фотоколориметра. Для

этого в сосуд с растворителем погружают лист хроматографической бумаги, на который нанесены капля раствора мелассы (исследуемый участок) и капля раствора раффинозы (контрольный участок). Контрольный участок затем проявляют α -нафтолом и устанавливают место расположения раффинозы на исследуемом участке.

Из хроматограммы вырезают полоску, содержащую пятно раффинозы (проявление α -нафтолом этого участка не производят), которую затем экстрагируют водой. Для этого отрезок бумаги, содержащий пятно раффинозы, встряхивают в определенном объеме дистиллированной воды в течение 30 мин. По истечении указанного времени содержимое стаканчика, в котором проводилась экстракция, отфильтровывают через обыкновенный бумажный фильтр без дополнительного промывания водой. Из полученного раствора 2 мл переносят в пробирку высотой 12 см и диаметром 1,5 см, добавляют 2 мл раствора антрацена и закрывают пробирку резиновой пробочкой, в отверстия которой вставлены тонкие стеклянные мешалочки. Пробирку нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин, а затем быстро охлаждают проточной водой до 20° С. Далее определяют оптическую плотность полученного раствора в кювете с длиной грани 0,5 см, пользуясь красным светофильтром с длиной волны $\lambda = 620$ нм.

Предварительно составляют калибровочный график, для чего готовят растворы раффинозы с содержанием от 6 до 80 мкг в 2 мл раствора; к полученным растворам добавляют раствор антрацена и проводят реакцию в таких же условиях, как и при основном определении. По полученным при фотоэлектроколориметрировании данным строят график, откладывая на оси абсцисс количество раффинозы, а на оси ординат — оптическую плотность. По найденной величине оптической плотности исследуемого раствора находят содержание в нем раффинозы.

Н. П. Силина разработала ускоренный хроматографический метод определения раффинозы в мелассе. На листике хроматографической бумаги проводят посередине вертикальную линию и на расстоянии 1,5—2 см от нижнего края — горизонтальную линию, на которую наносят каплю 20%-ного раствора мелассы. Рядом на той же стартовой линии по другую сторону от вертикальной линии наносят капли растворов раффинозы различной кон-

центрации (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5% и т. д.). В качестве хроматографической камеры используют химический стакан диаметром 4—5 и высотой 8—10 см, прикрытый двумя стеклами. На дно стакана наливают растворитель (*n*-пропанол — этилацетат — вода в соотношении 7 : 1 : 2). Бумагу вставляют в стакан так, чтобы нижний конец ее на 5—7 мм погрузился в растворитель, а верхний зажимают между стеклами, которыми прикрыт химический стакан. Длина бумаги должна быть такой, чтобы край ее выступал над стеклом на 3—4 см. Через 2—3 ч хроматограмму вынимают, высушивают при комнатной температуре, опрыскивают 1%-ным спиртовым раствором α -нафтола, к которому прибавлена ледяная фосфорная кислота. Затем, сравнивая яркость пятна раффинозы мелассы с пятнами сравнения, находят приблизительно количество раффинозы в мелассе. В этом методе можно также с помощью фотоколориметра количественно определить содержание раффинозы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ

Цветность мелассы определяют колориметрически — визуально — методом колориметрического титрования или на фотоэлектроколориметре.

Метод колориметрического титрования

Принцип метода. Цветность 2%-ного раствора мелассы выражают в миллилитрах 0,1 н. раствора йода, добавляемых к 100 мл дистиллированной воды для уравнивания окраски со 100 мл 2%-ного раствора мелассы.

Ход определения. Отвешивают в тарированном химическом стакане на технических весах 20,00 г мелассы и с помощью горячей дистиллированной воды переводят в мерную колбу на 100 мл. Полученный раствор охлаждают до 20° С, доводят объем дистиллированной водой до метки и взбалтывают. 10 мл этого раствора помещают в мерную колбу на 100 мл, доводят водой до метки, взбалтывают, фильтруют и получают 2%-ный раствор мелассы.

Два одинаковых химических стакана емкостью 100—150 мл ставят на лист белой бумаги или на белую фарфоровую пластинку. В один наливают 50 мл полученного фильтрата, в другой — 47 мл дистиллированной воды. В стакан с водой приливают из бюретки при помешива-

нии 0,1 н. раствор йода до тех пор, пока цвет жидкостей не станет одинаковым с цветом раствора мелассы в другом стакане при рассматривании в проходящем свете и сверху. Израсходованное число миллилитров 0,1 н. раствора йода умножают на 2, чтобы выразить цветность мелассы по отношению к 100 мл 2%-ного раствора ее.

Определение цветности фотоэлектроколориметром (метод УкрНИИСПа)

УкрНИИСП рекомендует выражать цветность мелассы в процентах светопропускания. Определение производят следующим образом. Отвешивают в химическом стакане на технических весах 10,00 г мелассы, переводят теплой дистиллированной водой в мерную колбу на 100 мл, охлаждают до 20° С, доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр. Колориметрирование проводят в кювете с рабочей длиной грани 0,5 см при длине световой волны $\lambda = 500$ нм (зеленый светофильтр).

В одну кювету наливают мелассный раствор (предварительно ее ополаскивают 2—3 раза исследуемым раствором), в другую — дистиллированную воду. Обе кюветы заполняют с таким расчетом, чтобы жидкость не доходила до краев на 5 мм. В правый световой поток помещают кювету с мелассным раствором, в левый — кювету с дистиллированной водой. Индекс левого барабана устанавливают на нулевом делении шкалы оптической плотности (100% по шкале светопропускания). Вращением фотометрических клиньев стрелку гальванометра ставят на нулевое деление шкалы; затем в правый световой поток вместо кюветы с мелассным раствором вводят такую же кювету с дистиллированной водой; при этом стрелка гальванометра отклоняется от нулевого положения. Вращением левого измерительного барабана стрелку гальванометра вновь устанавливают на нулевое деление шкалы. Величину светопропускания в момент фотометрического равновесия отсчитывают по левому барабану.

Метод КТИППа. Красящие вещества мелассы обладают индикаторными свойствами, т. е. окраска их растворов зависит от рН. На основании исследования, выполненного в КТИПП В. Н. Швец, Т. П. Слюсаренко

и А. И. Пацера, предложено при определении цветности мелассы подкислять ее до рН 4,9—5,3 (значения рН, характерные для условий спиртового и дрожжевого производства). Предложено также определять цветность 2%-ных растворов мелассы фотоколориметром и выражать ее в миллилитрах 0,1 н. раствора йода на 100 г сухих веществ.

Предварительно строят калибровочный график, для чего готовят растворы с содержанием 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 и 10,0 мл 0,1 н. раствора йода в 100 мл раствора. Затем фотоэлектроколориметром измеряют величины оптической плотности этих растворов. Для определения пользуются кюветами с рабочей длиной грани 1,0 см при длине световой волны $\lambda = 455$ нм. Определение производят, как описано ранее, снимая показания по левому барабану. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят график: на оси абсцисс откладывают число миллилитров 0,1 н. раствора йода в 100 мл исследуемого раствора, а на оси ординат — величину оптической плотности соответствующих растворов.

При проведении анализа в тарированном химическом стакане взвешивают на технических весах 20,00 г мелассы, добавляют разбавленной х. ч. серной кислоты (примерно нормальной) до рН 4,9—5,3. Из подкисленной мелассы готовят двойным разбавлением 2%-ный раствор (см. с. 181). Полученный раствор колориметрируют, пользуясь такими же кюветами и светофильтром, как и при определении оптической плотности растворов йода. По найденной величине оптической плотности с помощью калибровочного графика находят цветность мелассы в мл 0,1 н. раствора йода. Цветность мелассы (или рассиропки) z пересчитывают на 100 г сухих веществ по формуле

$$z = \frac{z_1 \cdot 100 \cdot 100}{2C_{CB}},$$

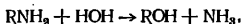
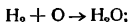
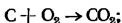
где z_1 — цветность 100 мл 2%-ного раствора мелассы, мл 0,1 н. раствора йода;

C_{CB} — содержание сухих веществ в мелассе, % масс.

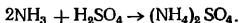
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА

Общее содержание азота определяют по методу Кьельдаля. Принцип метода состоит в окислении органических азотсодержащих соединений концентрирован-

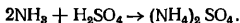
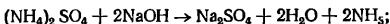
ной серной кислотой. При этом углерод и водород окисляются кислородом, выделяющимся при разложении серной кислоты (сгорают), а азот отщепляется в виде аммиака, который с серной кислотой образует сульфат аммония. Протекающие при этом реакции можно представить следующими уравнениями:



(где R — радикал органического соединения),



После сжигания сульфат аммония разлагают раствором гидроксида натрия; выделяется аммиак, который направляют в титрованный (0,1 н.) раствор серной кислоты



Избыток кислоты титруют 0,1 н. раствором NaOH и по количеству кислоты, вступившей в реакцию с аммиаком, определяют количество аммиака в пересчете на азот.

Реактивы: серная кислота х. ч. с относительной плотностью 1,835; селен металлический или сульфат калия и оксид меди — CuO ;

33%-ный раствор гидроксида натрия;

0,1 н. раствор серной или соляной кислоты;

раствор метилового красного — 0,5 г индикатора растворяют в 10 мл ректификованного спирта в мерной колбе на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

Ход определения. В химическом стаканчике с носиком взвешивают на аналитических весах около 2 г мелассы и осторожно переносят ее в длинногорлую круглодонную колбу из тугоплавкого стекла (колбу Кьельдаля) емкостью 300 мл, стараясь, чтобы капли мелассы не пристали к шейке колбы. После этого стаканчик с остатком мелассы вновь взвешивают. Навеску мелассы, взятую для определения, устанавливают по разности между массой стаканчика с мелассой до и после переноса мелассы в колбу Кьельдаля.

В колбу добавляет 20 мл х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835 и 10—15 мг металлического селена в виде тонкого порошка в качестве катализатора, ускоряющего окисление органических веществ. При отсутствии селена добавляют 2 г сульфата калия и 0,5 г оксида меди. Оксид меди CuO ускоряет реакции окисления; прибавление сульфата калия повышает температуру кипения серной кислоты, что также ускоряет сжигание.

Содержимое колбы осторожно перемешивают и в горло ее вставляют стеклянный баллончик, не плотно закрывающий колбу. Устанавливают колбу в вытяжном шкафу в наклонном положении (рис. 50) на асбестовую сетку и нагревают на слабом огне. После того как жидкость перестанет пениться и выделение белых паров диоксида серы — SO_2 — станет более равномерным, нагревание усиливают, чтобы кислота непрерывно кипела.

Длинное горло колбы служит воздушным холодильником; без него серная кислота быстро бы выпарилась. Кипение кислоты не должно быть слишком бурным, чтобы пары ее успевали конденсироваться в горле колбы. При кипячении должна улетучиваться не серная кислота, а только продукты сжигания — H_2O , CO_2 и SO_2 . Нагрев ведут до тех пор, пока жидкость в колбе не станет совершенно прозрачной, светло-зеленой окраски.

Если на стенках колбы осели обугленные частицы, то их смывают содержимым колбы, осторожно поворачивая ее; затем осветленную жидкость дополнительно нагревают 1—2 ч. После полного сжигания колбу Кьельдаля охлаждают на воздухе до комнатной температуры и добавляют в нее немного дистиллированной воды. Полученный раствор количественно переносят в перегонную колбу ем-

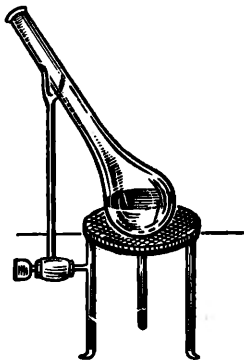


Рис. 50. Установка колбы Кьельдаля.

костью 500 мл. Колбу Кьельдаля 3—4 раза ополаскивают дистиллированной водой (около 200 мл), которую также выливают в перегонную колбу; затем собирают прибор для перегонки (рис. 51).

Перегонную колбу с помощью каплеуловителя соединяют с холодильником; к другому концу холодильника присоединяют отводную трубку, конец которой погружают в приемную колбу. В качестве приемной колбы служит коническая колба на 200 мл, в которую наливают

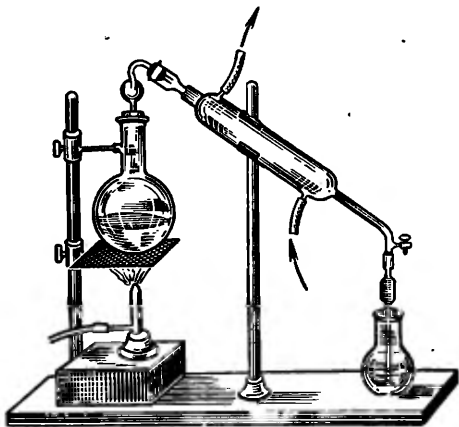


Рис. 51. Прибор для перегонки аммиака.

50 мл 0,1 н. раствора серной или соляной кислоты. Присоединяемая к холодильнику отводная трубка должна иметь расширение, чтобы предупредить переброс 0,1 н. раствора кислоты из приемной колбы в холодильник и в перегонную колбу (при случайном уменьшении нагрева перегонной колбы).

Когда прибор собран, в перегонную колбу добавляют для предотвращения толчков при кипении стеклянные капилляры или кусочки пемзы; еще лучше добавить несколько кусочков цинка. Цинк в дальнейшем взаимодействует с раствором NaOH, выделяется водород и кипение

происходит без толчков. Далее в колбу помещают кусочки красной лакмусовой бумаги и добавляют 33%-ный раствор NaOH до щелочной реакции (лакмусовая бумажка синееет). После этого перегонную колбу немедленно, во избежание потерь аммиака, присоединяют к прибору и начинают нагревание.

Пары из колбы направляют сначала в каплеуловитель, чтобы брызги щелочной жидкости, кипящей в колбе, не попадали в приемную колбу. Аммиак и конденсирующиеся в холодильнике водяные пары поступают в приемную колбу с 0,1 н. раствором серной (или соляной) кислоты, которая связывает аммиак в сульфат (или хлорид) аммония.

Перегонка обычно продолжается 45—60 мин. Конец перегонки определяют по реакции дистиллята: если капля его не вызывает посинения красной лакмусовой бумаги, перегонку прекращают. По окончании перегонки отводную трубку, не вынимая из колбы, ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды, затем вынимают из колбы, прибавляют в колбу 3—5 капель метилового красного и титруют раствором гидроксида натрия до перехода розовой окраски в желтую.

Расчет. Содержание азота в процентах (C_N) вычисляют по формуле

$$C_N = \frac{0.0014 (b - c) 100}{a}$$

где b — объем 0,1 н. раствора H_2SO_4 в приемной колбе, мл;
 c — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование избытка раствора серной кислоты, мл;
 a — навеска мелассы, г;
 0,0014 — количество азота, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 , г.

Пример. Навеска мелассы — 2,3626 г. В приемную колбу взято 50 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 , на титрование избытка серной кислоты израсходовано 25,8 мл 0,1 н. раствора NaOH.

Содержание азота в исследуемой мелассе

$$C_N = \frac{0.0014 (50 - 25.8) 100}{2.3626} = 1.43\%$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УСВОЕННОГО АЗОТА

Одним из показателей качества мелассы является содержание в ней аминокислот и амидов кислот (так называемого усвоенного азота). Количество усвоенного азота

уменьсь

можно определить биологическим методом — путем выращивания дрожжей в мелассном растворе. По разности между содержанием азота в исходной мелассе и азота, оставшегося в бражке, определяют количество усвоенного дрожжами азота.

Ход определения. Выращивание дрожжей ведут в склянке Дрекслея на 1000 мл, соблюдая следующие условия: температура 30°С, длительность 4,5 ч, слабая аэрация. На склянке предварительно наносят метку, обозначающую объем 200 мл. На технических весах отвешивают в нейзильберовой чашке или химическом стакане 8,00 г мелассы и с помощью дистиллированной воды переводят в склянку. К мелассе добавляют 50 мл суперфосфатной вытяжки (4 г суперфосфата размешивают в 100 мл водопроводной воды, отстаивают в течение 30 мин при комнатной температуре и затем фильтруют), 8 г сахарозы и 5 г прессованных дрожжей, размешанных в воде.

Общий объем жидкости в колбе доводят водой до метки 200 мл и добавляют 1—2 капли олеиновой кислоты или другого пеногасителя. Склянку помещают в термостат с температурой 30°С, присоединяют к водоструйному насосу через реометр и продувают воздух из расчета 1,25 л/ч. Аэрация длится 4,5 ч. После этого содержимое склянки переливают в мерную колбу на 500 мл и при температуре 20°С доводят водой до метки. Дрожжи отделяют от бражки фильтрованием под разрежением через бумажный фильтр в воронке Бюхнера. 100 мл фильтрата помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 30 мл х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835, выпаривают смесь на слабом огне и определяют общее содержание азота, как описано выше (см. с. 184).

Пример. Навеска мелассы — 8,00 г. Для определения взято 100 мл фильтрата из колбы на 500 мл, что соответствует 1,60 г мелассы. В приемную колбу взято 25 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 , на титрование избытка серной кислоты израсходовано 14,2 мл 0,1 н. раствора NaOH.

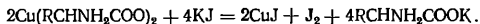
Содержание азота в бражке после выращивания дрожжей составит

$$C_N = \frac{0,0014 (25,0 - 14,2) 100}{1,6} = 0,95\%$$

В исходной мелассе общее содержание азота было 1,43% (см. пример на с. 187). Усвоено дрожжами $1,43 - 0,95 = 0,48\%$.

Медный метод
(по Попу и Стивенсу)

Принцип метода. Метод основан на способности аминокислот образовывать растворимые комплексные соединения с избытком суспензии ортофосфата меди $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в боратном буферном растворе. Избыток ортофосфата меди отфильтровывают и в прозрачном фильтрате после добавления уксусной кислоты и йодида калия определяют медь по выделившемуся йоду титрованием тиосульфатом натрия. Реакция выделения йода происходит по следующему уравнению:



1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,28 мг азота аминокислот.

Реактивы: раствор хлорида меди (II) — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 27,3 г переводят в мерную колбу на 1000 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят дистиллированной водой до метки;

раствор ортофосфата натрия — $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — 64,5 г гидроортофосфата натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — растворяют в 500 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды, свободной от CO_2 , добавляют 7,2 г NaOH , переводят в мерную колбу на 1000 мл и доводят дистиллированной водой при 20°C до метки;

боратный буферный раствор — 57,21 г буры — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — растворяют в 1500 мл дистиллированной воды, добавляют 100 мл 1 н. раствора HCl и доводят дистиллированной водой до объема 2000 мл;

суспензия ортофосфата меди — $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ — смешивают один объем раствора хлорида меди (II) с двумя объемами ортофосфата натрия и прибавляют два объема боратного буферного раствора (смесь готовят перед началом анализа);

1 н. раствор NaOH ;

80%-ная уксусная кислота — 77,44 мл ледяной уксусной кислоты доводят дистиллированной водой до объема 100 мл;

раствор тимолфталейна — 0,25 г тимолфталейна растворяют в 100 мл ректификованного спирта;

йодид калия;

0,01 н. раствор тиосульфата натрия (готовят перед употреблением из 0,1 н. раствора);

раствор крахмала — взбалтывают 1 г* растворимого крахмала в 5 мл дистиллированной воды; этот раствор небольшими порциями вливают в насыщенный раствор KCl (80 мл) и кипятят в течение 5 мин, охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу на 100 мл и доводят насыщенным раствором KCl до метки; раствор крахмала должен быть нейтральным (рН 7,0);

дистиллированная вода, освобожденная от углекислоты — в колбе на 200—250 мл кипятят дистиллированную воду в течение 20 мин., закрывают колбу пробкой, в которую вставлена трубка с натронной известью, и охлаждают до комнатной температуры.

Ход определения. Навеску мелассы — 13,00 г переводят дистиллированной водой в мерную колбу на 100 мл и доводят водой до метки. Из полученного раствора отбирают 5 мл в мерную колбу на 25 мл, добавляют 1 н. раствор NaOH до бледно-синего окрашивания по тимолфталейну и 15 мл суспензии ортофосфата меди, затем доводят содержимое колбы дистиллированной водой до метки, взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр из плотной фильтровальной бумаги или центрифугируют.

Фильтрат должен быть совершенно прозрачным; наличие в фильтрате малейших следов осадка ортофосфата меди приводит к получению завышенных результатов определения. 5 мл фильтрата отбирают в коническую колбу или фарфоровую чашку, добавляют 0,25 мл 80%-ной уксусной кислоты и 0,5 г KJ. Выделившийся йод титруют из микробюретки 0,01 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 1—2 капли раствора крахмала, титрование ведут до исчезновения синего окрашивания.

Содержание азота аминокислот в мелассе ($C_{a.a}$) рассчитывают по формуле

$$C_{a.a} = \frac{0,00028 V n 100}{a}$$

где V — объем 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, мл;
 n — коэффициент, учитывающий разбавление мелассы; при соблюдении указанных условий n равно 100;
 a — навеска мелассы, г;

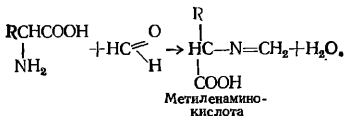
0,00028 — количество азота аминокислот, соответствующее 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, г.

Пример. На титрование израсходовано 0,82 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия. Содержание азота аминокислот в мелассе составит

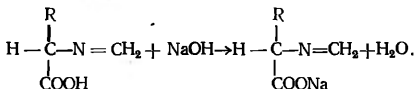
$$C_{a.n} = \frac{0,00028 \cdot 0,82 \cdot 100 \cdot 100}{13} = 0,176\%$$

Формольное титрование (метод Серенсена)*

При взаимодействии аминокислот с формальдегидом образуются метиленаминокислоты



Метиленаминокислоты более сильные, чем свободные кислоты, и могут быть оттитрованы NaOH по уравнению



По количеству гидроксида натрия, израсходованного на титрование, можно рассчитать содержание азота аминных групп.

При использовании этого метода необходимо учитывать следующее. Полная нейтрализация карбоксильных групп наблюдается лишь при pH 9,1—9,5, что соответствует ярко-красному окрашиванию при употреблении в качестве индикатора фенолфталеина. Лучше применять бромтимоловый синий, изменение окраски которого (сине-фиолетовая) наблюдается при pH 9,2. Раствор мелассы имеет окраску и поэтому при анализе ее лучше всего конец титрования устанавливать рН-метром или иономером.

Реактивы: формалин 40%-ный, х. ч.;

1%-ный раствор фенолфталеина;

формольная смесь — смешивают 50 мл формалина и

* Метод уточнен УкрНИИСПом.

1 мл раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором NaOH до появления слабо-розового окрашивания.

Ход определения. Смешивают в химическом стакане (при пользовании рН-метром) или в чаше иономера (при пользовании иономером) 20 мл дистиллированной воды и 5 мл формольной смеси. Полученную смесь титруют 0,1 н. раствором NaOH до рН 9,1 (контрольное титрование).

В химическом стакане взвешивают на технических весах 25,00 г мелассы и с помощью теплой дистиллированной воды, освобожденной от CO₂, переводят в мерную колбу на 100 мл, охлаждают до 20° С, доводят дистиллированной водой (освобожденной от CO₂) до метки и тщательно взбалтывают. Пипеткой отбирают 20 мл раствора мелассы в химический стакан или в чашу иономера и титруют 0,1 н. раствором NaOH до рН 7,0. К полученному раствору мелассы приливают 5 мл формольной смеси. Вследствие реакции между аминокислотами мелассы и формальдегидом рН смеси снижается и ее титруют 0,1 н. раствором NaOH до рН 9,1.

Содержание формольно-титруемого азота в процентах (N) рассчитывают по формуле, приведенной на с. 187, но в данном случае

b—объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование 20 мл раствора мелассы с формольной смесью, мл;

c—объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на контрольное титрование (20 мл дистиллированной воды+5 мл формольной смеси), мл;

a—навеска мелассы, содержащаяся в 20 мл раствора.

Пример. Навеска мелассы—25,00 г—растворена до объема 100 мл; для определения взято 20 мл раствора, что соответствует 5,00 г мелассы. На титрование 20 мл раствора мелассы в смеси с 5 мл формольной смеси израсходовано 10,6 мл 0,1 н. раствора NaOH, на контрольное титрование 0,2 мл этого раствора.

Содержание формольно-титруемого азота в исследуемой мелассе составит

$$C_N = \frac{0.0014 (10.6 - 0.2) 100}{5} = 0.29\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

Принцип метода. Электрохроматографией на бумаге называют метод разделения растворенных веществ на смоченной электролитом бумаге, находящейся в элект-

рическом поле*. На полосу хроматографической бумаги наносят каплю разделяемой смеси, смачивают бумагу электролитом и опускают концы ее в сосуд с электролитом; в сосуд помещены электроды, присоединенные к источнику постоянного тока.

Ионы исследуемой смеси движутся к электроду противоположного знака. Это явление используют для разделения электролитов, в частности аминокислот. В процессе электрохроматографического разделения при рН 3,8 сложная смесь аминокислот разделяется на три основные группы: кислую, нейтральную и основную. Кислые аминокислоты — глутаминовая и аспарагиновая — перемещаются к аноду, а нейтральные и щелочные — к катоду. Вследствие различной подвижности глутаминовой и аспарагиновой кислот происходит их разделение на хроматографической бумаге.

Полученную электрохроматограмму проявляют раствором нингидрина. Глутаминовая кислота окрашивается нингидрином в фиолетово-синий цвет; аспарагиновая кислота при электрохроматографировании продвигается дальше по направлению к аноду и окрашивается нингидрином в грязновато-синий цвет.

Пятно глутаминовой кислоты на электрохроматограмме вырезают, извлекают ее дистиллированной водой и колориметрируют в фотоэлектроколориметре, после чего по величине оптической плотности, пользуясь калибровочным графиком, находят содержание глутаминовой кислоты.

Реактивы: 8 н. раствор соляной кислоты; ацетатный буферный раствор (рН 3,8) — 1760 мл 0,5 н. раствора уксусной кислоты смешивают с 240 мл 0,5 н. раствора ацетата натрия; рН проверяют иономером или рН-метром;

1%-ный раствор нингидрина в 90%-ном ректификованном спирте;

глутаминовая кислота х. ч.

Ход определения. Глутаминовая кислота содержится в мелассе как в свободном состоянии, так и в виде

* Иногда этот метод называют электрофорезом на бумаге, однако он имеет сходство не только с электрофорезом, но и с бумажной хроматографией, поэтому предложено называть данный метод разделения веществ электрохроматографией на бумаге.

лактама — пирролидонкарбоновой кислоты, которая при гидролизе превращается в глютаминовую кислоту.

В колбу с обратным холодильником помещают 10 г мелассы и 30 мл 8 н. соляной кислоты нагревают на кипящей водяной бане в течение 8 ч; при нагревании пирролидонкарбоновая кислота подвергается гидролизу и превращается в глютаминовую. Полученный гидролизат фильтруют для отделения гуминовых веществ, образующихся в результате разложения сахаров.

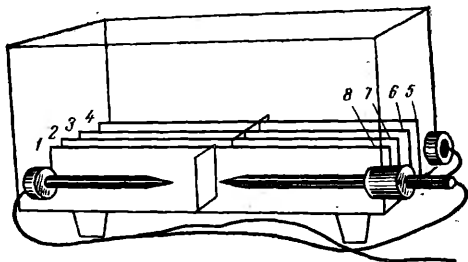


Рис. 52. Прибор для электрохроматографического разделения.

Осадок на фильтре тщательно промывают горячей дистиллированной водой; фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу на 200 мл, охлаждают до 20° С, доводят до метки и взбалтывают. Отбирают пипеткой 50 мл полученного раствора в круглодонную колбу и выпаривают под разрежением на водяной бане для удаления соляной кислоты. После выпаривания содержимое колбы смывают горячей дистиллированной водой в мерную колбу на 50 мл, охлаждают до 20° С, доводят до метки, взбалтывают и фильтруют в пробирку для отделения мути.

Полученный раствор подвергают электрохроматографическому анализу. Для этого лист хроматографической бумаги нарезают на полоски размером 28×4 см. Микропипеткой с делениями 0,001 мл наносят на бумажную полоску на расстоянии 10 см от ее конца исследуемый

раствор в виде линии или отдельных точек. Расстояние между точками должно составлять 1,5 мм; крайние точки наносят так, чтобы раствор на 3 мм не доходил до кромки бумаги с обеих сторон.

Полосы высушивают в сушильном шкафу при температуре 35—40° С в течение часа. На их левом конце представляют количество нанесенного раствора и номер пробы. Полоски хроматографической бумаги погружают в большую фарфоровую чашку с электролитом — ацетатным буферным раствором (рН 3,8), придерживая их за один конец, а второй конец погружают в чашку так, чтобы бумага возле линии нанесения раствора во избежание его размывания оставалась сухой примерно на 2 см. Избыток буферного раствора удаляют фильтровальной бумагой. Затем, придерживая полосу за влажный конец, смачивают таким же образом ее вторую часть и просушивают фильтровальной бумагой, не касаясь линии нанесения раствора.

После просушивания полоски помещают в прибор (рис. 52) для электрохроматографического разделения, который представляет собой камеру из органического стекла с четырьмя угольными электродами. Дно камеры разделено стеклянными перегородками на 8 секций; во все секции наливают электролит (ацетатный буферный раствор с рН 3,8). В камеру одновременно помещают 6 бумажных полос, которые подвешивают на стеклянной палочке так, чтобы нанесенный раствор под действием тока передвигался к аноду. Через одну полосу проходит ток силой около 1 мА. Торцовые концы полос погружают в буферный раствор на глубину 2—3 мм. Камеру закрывают стеклом, чтобы предотвратить испарение буферного раствора с поверхности бумаги.

Соединенные полосками хроматографической бумаги секции 1—2, 3—4, 5—6 и 7—8 представляют собой электрическую замкнутую цепь. Это устраняет опасность загрязнения растворов угольными электродами в секциях 2, 3, 6, 7, в которые погружаются торцовые края бумажных полос.

Прибор питается от сети переменного тока через автотрансформатор, обеспечивающий напряжение 250—270 В, и выпрямитель.

Электрохроматографирование проводят в течение 2 ч. Затем бумажные полоски вместе со стеклянной палочкой

высушивают в сушильном шкафу при температуре 35° С до полного удаления запаха уксусной кислоты.

Высушенные электрохроматограммы проявляют 1%-ным раствором нингидрина в 90%-ном ректифицированном спирте. Для этого наливают раствор нингидрина на часовое стекло или в чашку Петри и протягивают через него электрохроматограммы. Избыток раствора нингидрина с бумажных полосок удаляют фильтровальной бумагой или подвешивают их в вытяжном шкафу на 1—2 мин и затем высушивают в сушильном шкафу при температуре 90° С в атмосфере, насыщенной водяным паром, для чего в сушильный шкаф ставят чашку с водой.

Пятно глютаминовой кислоты на электрохроматограмме очерчивают простым карандашом, несколько захватив чистое поле, вырезают, помещают в бюксу или коническую колбочку, добавляют из бюретки 5 мл дистиллированной воды, предварительно проверенной на отсутствие аммиака. Затем выдерживают колбочку в течение минуты в горячей воде, легко встряхивая, после чего содержимое колбы взбалтывают и определяют оптическую плотность раствора фотоэлектроколориметром ФЭК-М в кювете с рабочей длиной грани 2,0 см при длине световой волны $\lambda = 530$ нм. Для приготовления нулевого раствора используют чистую полосу бумаги, пропитанную раствором нингидрина.

Предварительно составляют калибровочный график по растворам х. ч. глютаминовой кислоты, для чего 0,2 г х. ч. кислоты растворяют в 100 мл дистиллированной воды и покрывают раствором бумажные полоски. Определяют оптическую плотность растворов глютаминовой кислоты различной концентрации. Для построения графика на оси абсцисс откладывают количество глютаминовой кислоты в микрограммах, а по оси ординат — соответствующую оптическую плотность элюата.

Дальнейший расчет содержания глютаминовой кислоты (в % к массе мелассы) производят по формуле

$$C_{\text{гл.к}} = \frac{\gamma b d}{eac \cdot 10\,000}$$

где γ — количество глютаминовой кислоты, найденное по калибровочному графику соответственно оптической плотности элюата, мкг;
 b — объем отфильтрованного гидролизата в колбе, мл;

- d — объем раствора мелассы после выпаривания под вакуумом, мл;
 e — количество раствора, нанесенного на электрохроматограмму, мл;
 a — навеска мелассы, взятая для гидролиза, г;
 c — объем гидролизата, взятого для выпаривания под вакуумом, мл;

10000 — коэффициент для перевода мкг в г и результата — в % к массе мелассы.

Пример. Навеска мелассы 10,00 г. Объем отфильтрованного гидролизата 200 мл. Из этого количества взято гидролизата для выпаривания соляной кислоты 50 мл. После выпаривания объем доведен до 50 мл. Количество раствора, нанесенного на электрохроматограмму 0,01 мл. Количество глютаминовой кислоты, найденное по калибровочному графику, соответственно оптической плотности элюата равно 10 мкг.

$$C_{\text{гл.к}} = \frac{10 \cdot 200 \cdot 50}{0,01 \cdot 10 \cdot 50 \cdot 10\,000} = 2,0\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ КИСЛОТ

Метод определения содержания летучих кислот в мелассе* основан на разложении солей этих кислот концентрированной ортофосфорной кислотой при рН 2 с последующей отгонкой образовавшихся свободных летучих кислот водяным паром и определением их титрованием 0,1 н. раствором гидроксида.

Реактивы: ортофосфорная кислота с относительной плотностью 1,54;

олеиновая кислота х. ч.;

0,1 н. раствор гидроксида (KOH или NaOH);

1%-ный раствор фенолфталеина.

Ход определения. Для отгонки и определения летучих кислот собирают прибор (рис. 53), состоящий из широкогорлой конической колбы емкостью 500—600 мл, являющейся парообразователем и водяной баней; специального перегонного сосуда для исследуемого раствора, погружаемого в колбу-парообразователь; шарикового холодильника и приемной колбы.

Колба-парообразователь закрывается резиновой пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставлена предохранительная трубка для выпуска пара, а в другое — перегонный сосуд. Внутри сосуда впаяна трубка, через которую пар из колбы-парообразователя попа-

* Метод уточнен УкрНИИСПом.

дает в сосуд и, барботируя исследуемый раствор, увлекает в холодильник летучие кислоты.

В холодильник пускают воду и подставляют приемник — коническую колбу на 250 мл с меткой на 150 мл для сбора дистиллята. В колбу-парообразователь набирают дистиллированную воду и кипятят ее 5 мин для

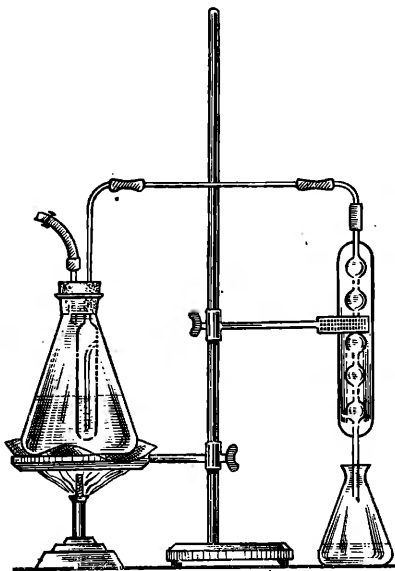


Рис. 53. Прибор для отгонки летучих кислот.

удаления углекислоты. В химическом стакане или фарфоровой чашке взвешивают на технических весах 50,00 г мелассы, переводят ее в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Из полученного раствора набирают пипеткой 10 мл и перепосыт в химический стаканчик на 50 мл, добавляют 10 мл дистиллированной воды и измеряют рН-метром ве-

личину рН. Затем, не вынимая электродов из раствора, по каплям при помешивании прибавляют градуированной пипеткой на 5 мл ортофосфорную кислоту с относительной плотностью 1,54 до рН 2 и отмечают количество израсходованной кислоты.

Другие 10 мл раствора мелассы вливают в перегонный сосуд, добавляют ранее установленное количество ортофосфорной кислоты, 2—3 капли олеиновой кислоты для предотвращения вспенивания жидкости, обмывают стенки сосуда 2—3 мл дистиллированной воды и сразу же погружают перегонный сосуд в колбу-парообразователь с кипящей водой, установленную на электрической плитке. Перегонный сосуд соединяют стеклянной трубкой с холодильником и приступают к сбору дистиллята в приемную колбу.

Во время погружения перегонного сосуда в кипящую воду предохранительная трубка для выпуска пара, выходящая из пробки, должна быть открыта, а после погружения сразу же закрыта. Уровень воды в колбе-парообразователе должен быть выше уровня раствора в перегонном сосуде и ниже входного отверстия трубки для пара.

Перегонку ведут до тех пор, пока объем дистиллята в приемной колбе не составит 150 мл. По окончании перегонки к дистилляту добавляют несколько капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором гидроксида до появления слабо-розового окрашивания.

Содержание летучих кислот в пересчете на уксусную кислоту в процентах к мелассе рассчитывают по формуле

$$C_{л.к} = \frac{V \cdot 0,006 \cdot 100}{a}$$

- где V — объем 0,1 н. раствора гидроксида калия или натрия, пошедший на титрование дистиллята, мл;
 a — навеска мелассы, содержащаяся в 10 мл исследуемого раствора, г;
0,006 — количество уксусной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ

Сухой остаток, полученный после сжигания навески исследуемого продукта, называется золой и представляет собой минеральные вещества. Органические вещества

при прокаливании сгорают и продукты сгорания улетучиваются, а минеральные вещества остаются. Остаток представляет собой сырую золу. Основная часть сырой золы — это углекислые соли, поэтому ее называют также углекислой (карбонатной) золой. Между золой и минеральными веществами имеются некоторые различия в качественном и количественном отношениях. Эти различия обусловлены двумя причинами: 1) в процессе сжигания некоторые минеральные вещества также могут улетучиться и 2) в процессе сжигания одни соединения переходят в другие.

Так, фосфор и сера органических соединений переходят в присутствии кислорода и оснований в соли ортофосфорной и серной кислот, при дальнейшем прокаливании часть фосфора образовавшихся солей восстанавливается до свободного фосфора, который переходит в гемипентоксид — P_2O_5 и улетучивается, таким же образом часть серы может улетучиваться в виде диоксида; соли карбоновых кислот при прокаливании переходят в карбонаты, некоторые из них при дальнейшем прокаливании переходят в оксиды и т. п.

Определение содержания золы в мелассе непосредственным сжиганием (карбонатной золы) требует сравнительно много времени. Поэтому при анализе мелассы применяют сульфатный метод определения золы, который состоит в сжигании навески мелассы, смоченной концентрированной серной кислотой. При сжигании серная кислота разлагается и окисляет органические вещества, что облегчает сжигание. Кроме того, серная кислота образует с оксидами металлов, и в частности калия и натрия, тугоплавкие сульфаты, что также ускоряет определение. Для пересчета сульфатной золы на карбонатную опытным путем найден коэффициент 0,9, на который надо умножить количество золы, чтобы пересчитать ее на карбонатную.

Ход определения. В предварительно прокаленную и взвешенную платиновую или фарфоровую чашку, в платиновый или фарфоровый тигель взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, навеску мелассы около 3 г. Навеску обливают 1—2 мл х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835, размешивают платиновой проволокой или оплавленной стеклянной палочкой, вытирают проволоку или палочку не-

большим кусочком беззольной фильтровальной бумаги, который также помещают в чашку, и осторожно нагревают ее на небольшом пламени горелки под тягой.

Когда меласса перестанет пениться и выделение газов прекратится, нагрев усиливают и окончательно сжигают до постоянной массы в муфельной печи или на горелке; при этом платиновую чашку или тигель доводят до слабо-красного каления. Сжигание навески считают законченным, когда зола приобретет белый или розовый цвет без черных несгоревших частиц. Затем чашку или тигель переносят в эксикатор и взвешивают.

Пример. Масса пустого прокаленного тигля 15,4864 г; масса тигля с навеской мелассы 17,5048 г; масса тигля с золой 15,6872 г; навеска мелассы $17,5048 - 15,4864 = 2,0184$ г; масса золы $15,6872 - 15,4864 = 0,2008$ г. Масса карбонатной золы $0,2008 \cdot 0,9 = 0,18072$ г.
Содержание золы в мелассе

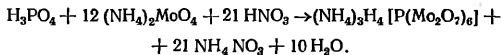
$$\frac{0,18072 \cdot 100}{2,0184} = 8,9\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА

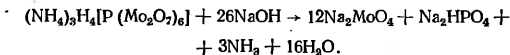
Содержание фосфора в мелассе определяют методом Неймана и методом Бриггса.

Метод Неймана

Принцип метода Неймана основан на осаждении ортофосфорной кислоты, образующейся при сжигании навески мелассы с серной кислотой (как и при определении общего содержания азота) раствором молибдата аммония по уравнению



Образовавшийся осадок фосформолибдата аммония растворяют в титрованном растворе гидроксида натрия



Избыток гидроксида натрия оттитровывают раствором серной кислоты. По количеству раствора NaOH,

израсходованного на реакцию с фосформолибдатом аммония, рассчитывают количество фосфора в пересчете на гемипентоксид фосфора P_2O_5 .

Реактивы: серная кислота х. ч., с относительной плотностью 1,835;

окись меди;

сульфат калия;

азотная кислота концентрированная, с относительной плотностью 1,52;

раствор молибдата аммония — взвешивают в химическом стакане на 300 мл 40,00 г молибдата аммония и помещают его в вытяжной шкаф. В стакан добавляют последовательно 60 мл 25%-ного раствора аммиака и 38 мл дистиллированной воды, перемешивают стеклянной палочкой, добавляют еще 52 мл 25%-ного раствора аммиака и снова перемешивают до полного растворения молибдата аммония.

В другой химический стакан на 750 мл наливают 250 мл концентрированной азотной кислоты с относительной плотностью 1,52, осторожно приливают 100 мл дистиллированной воды и перемешивают. В стакан с азотной кислотой переводят аммиачный раствор молибдата аммония и размешивают стеклянной палочкой до исчезновения мути. Раствор хранят в склянке из темного стекла и используют для анализа в течение 3 недель;

1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина;

лакмусовая бумага;

0,1 н. раствор NaOH;

0,1 н. раствор H_2SO_4 .

Ход определения. В химическом стаканчике с носиком взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г около 5 г мелассы. Из стаканчика мелассу осторожно переносят в колбу Кьельдаля на 300 мл, следя за тем, чтобы частицы мелассы не попали на стенки горлышка колбы и верхней части самой колбы. Навеска мелассы должна попасть на дно колбы. Стаканчик вновь взвешивают и по разности между массой стаканчика с мелассой до и после переноса ее в колбу Кьельдаля находят навеску мелассы, взятую для определения.

Далее в колбу добавляют 50 мл х. ч. серной кислоты и ведут сжигание таким же образом, как и при определении общего содержания азота. После сжигания

содержимое колбы Кьельдаля охлаждают, количественно переводят дистиллированной водой в мерную колбу на 100 мл, доводят водой до метки при 20° С, закрывают резиновой пробкой и тщательно перемешивают.

Для определения содержания фосфора отмеривают пипеткой 50 мл исследуемого раствора в химический стакан на 200 мл, добавляют 30 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. В другой химический стакан емкостью 100 мл набирают 25 мл раствора молибдата аммония, нагревают точно до 60° С и сразу приливают его к анализируемому раствору, нагревание которого тотчас прекращают. Полученную смесь хорошо перемешивают вначале вращением стакана, а затем стеклянной палочкой в течение нескольких минут и ставят стакан на 3 ч для выпадения осадка фосформолибдата аммония.

Холодный раствор фильтруют в колбу через фильтр Нутча № 3 под разрежением, которое создают водоструйным или воздушным насосом. Стакан и осадок на фильтре промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по лакмусу. После промывки фильтрат выливают, колбу хорошо моют и ополаскивают дистиллированной водой или заменяют другой.

Промытый осадок осторожно ворошат стеклянной палочкой и приливают из пипетки 20 мл 0,1 н раствора NaOH до полного исчезновения желтого осадка. Когда растворение закончится, включают насос, отсасывают раствор в чистую колбу и промывают фильтр и палочку дистиллированной водой до исчезновения щелочной реакции; затем в колбу с полученной жидкостью прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и оттитровывают 0,1 н раствором серной кислоты.

При отсутствии нутч-фильтра раствор фильтруют через беззольный фильтр, также промывают осадок дистиллированной водой, пока фильтрат и верхние края фильтра при соприкосновении с лакмусовой бумагой не покажут нейтральную реакцию. Фильтр с осадком переносят в чистый стакан, разрывают его стеклянной палочкой, растворяют осадок 20 мл 0,1 н раствора NaOH и далее поступают так, как описано ранее.

Содержание фосфора в виде P_2O_5 в мелассе в процентах рассчитывают по формуле

$$C_{\text{ф}} = \frac{(b - c) 0,000273 n \cdot 100}{a}$$

где b — объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, взятый для растворения осадка, мл;
 c — объем 0,1 н. раствора серной кислоты, израсходованный на титрование избытка 0,1 н. раствора NaOH, мл;
 n — коэффициент, учитывающий разбавление мелассы после сжигания;
 a — навеска мелассы, взятая для определения фосфора, г;
 0,000273 — количество фосфора в виде P_2O_5 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г.

Пример. Навеска мелассы для сжигания по Кьельдалю 5,0200 г. После сжигания содержимое колбы Кьельдаля переведено в мерную колбу на 100 мл и 50 мл полученного раствора взято для определения фосфора. Для растворения осадка взято 20 мл 0,1 н. раствора NaOH, на обратное титрование израсходовано 16,9 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 .

Содержание фосфора в пересчете на P_2O_5 составит

$$C_{\text{ф}} = \frac{(20 - 16,9) 0,000273 \cdot 2 \cdot 100}{5,02} = 0,034\%$$

Метод Бриггса

Принцип метода. Метод Бриггса основан на том, что неорганические фосфаты образуют с молибдатом аммония фосформолибденовую кислоту.

Полученную фосформолибденовую кислоту восстанавливают гидрохиноном и сульфатом натрия, в результате чего образуется смесь соединений, содержащих молибден с различной степенью валентности. Эта смесь растворима в воде, имеет синюю окраску и известна под названием молибденовой сини. Интенсивность окраски молибденовой сини пропорциональна концентрации фосфора в растворе. Интенсивность окраски определяют визуально и фотоэлектроколориметром.

Реактивы: раствор молибдата аммония — 5 г измельченного молибдата аммония растворяют в 60 мл дистиллированной воды, добавляют 30 мл 0,5 н. раствора H_2SO_4 и доводят водой до объема 100 мл;

раствор гидрохинона — 1 г гидрохинона растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до 100 мл, добавляют 4 капли х. ч. крепкой серной кислоты и хранят в склянке из желтого стекла не более 1 месяца;

20%-ный раствор безводного сульфата натрия — раствор готовят из перекристаллизованного сульфата

натрия; пользуются свежеприготовленным раствором; стандартный раствор дигидроортофосфата калия — взвешивают 2,197 г чистой и сухой соли $\text{KН}_2\text{PO}_4$, переводят в мерную колбу на 500 мл, растворяют в 300 мл дистиллированной воды, прибавляют 50 мл 0,5 н. раствора H_2SO_4 , доводят до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в течение месяца. Стандартный раствор содержит 1 мг фосфора в 1 мл.

Ход определения. Навеску мелассы около 3 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, сжигают, как и при определении общего содержания азота. После сжигания содержимое колбы Кьельдаля охлаждают и количественно переводят дистиллированной водой в мерную колбу на 100 мл. Затем содержимое колбы нейтрализуют 33%-ным раствором гидроксида натрия (по лакмусу), доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Из приготовленного раствора отбирают 1 мл в пробирку высотой 70 мм и диаметром 15 мм.

Одновременно в семи других пробирках таких же размеров готовят растворы с содержанием фосфора 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,006 и 0,007 мг в 1 мл. Для этого стандартный раствор разбавляют в 100 раз (1 мл до объема 100 мл). Разбавленный стандартный раствор содержит 0,01 мг фосфора в 1 мл. В первую из семи пробирок наливают 0,1 мл разбавленного стандартного раствора $\text{KН}_2\text{PO}_4$, что соответствует 0,001 мг фосфора, во вторую — 0,2 мл, в третью — 0,3 мл и т. д.

В каждую пробирку добавляют такое количество дистиллированной воды, чтобы объем жидкости составил 1,0 мл. Затем в каждую из восьми пробирок наливают по 1 мл раствора молибдата аммония, 1 мл раствора гидрохинина и 1 мл раствора сульфата натрия. Содержимое пробирок взбалтывают, дают постоять 20 мин и сравнивают интенсивность окраски исследуемого раствора с окраской стандартного раствора в каждой из семи пробирок.

Содержание фосфора в виде P_2O_5 в мелассе рассчитывают по формуле

$$C_{\text{ф}} = \frac{cn \cdot 100 \cdot 2,29}{a \cdot 1000} = \frac{0,229 \cdot cn}{a}$$

где c — содержание фосфора в пробирке с исследуемым раство-

ром (установленное по сравнению окраски с пробирками, содержащими стандартный раствор);

n — коэффициент разбавления;

a — навеска мелассы, г;

2,29 — коэффициент для пересчета фосфора в P_2O_5 ;

100 — пересчет на проценты;

1000 — перевод миллиграммов в граммы.

Пример. Интенсивность окраски раствора в пробирке с исследуемым раствором соответствует интенсивности окраски в пробирке стандартного ряда, содержащей 0,004 мг фосфора. Навеска мелассы 3,0020 г; разбавление $n=100$.

$$C_{\text{ф}} = \frac{0,229 \cdot 0,004 \cdot 100}{3,002} = 0,032\%.$$

Определение содержания фосфора фотоэлектроколориметром

Для определения содержания фосфора фотоэлектроколориметром строят калибровочный график. Для его построения готовят растворы с содержанием фосфора 0,001—0,009 мг/мл. С этой целью стандартный раствор KH_2PO_4 разбавляют в 100 раз и получают раствор с содержанием фосфора 0,01 мг/мл. В сухие пробирки одинаковых размеров наливают микропипеткой следующие количества этого раствора (в мл): 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9. В каждую пробирку добавляют такое количество дистиллированной воды, чтобы объем жидкости составил 1,0 мл. Затем в каждую из пробирок наливают по 1 мл раствора молибдата аммония, 1 мл раствора гидрохинона и 1 мл раствора сульфата натрия. Содержимое пробирок взбалтывают, дают постоять 20 мин и определяют оптическую плотность фотоколориметром. При излишнем выдерживании (более 20 мин) интенсивность окраски увеличивается, и поэтому не следует прибавлять реактивы сразу во все пробирки. Колориметрирование ведут в кюветах с длиной грани 20 мм при длине световой волны $\lambda \approx 680$ нм. В две другие кюветы такого же размера наливают нулевой раствор, в качестве которого служит смесь применяемых реактивов (1 мл раствора молибдата аммония, 1 мл раствора гидрохинона и 1 мл раствора сульфата натрия) и 1 мл дистиллированной воды.

Откладывают найденные значения оптической плотности на оси ординат, а на оси абсцисс — соответствующее им содержание фосфора. При построении калибровочного графика колориметрическую реакцию повторя-

ют не менее трех раз. Отклонения между повторными определениями не должны превышать 0,003—0,004 единиц оптической плотности.

Ход определения. Подготовку исследуемого раствора мелассы и растворов для колориметрирования производят так же, как и при визуальном определении (см. с. 205). Пользуясь калибровочным графиком, по величине оптической плотности находят содержание фосфора и пересчитывают его на P_2O_5 по формуле, указанной на с. 206 (в данном случае c — содержание фосфора, найденное по калибровочному графику).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ

Принцип метода. Метод основан на том, что при взаимодействии сульфитов с ортофосфорной кислотой образуется сернистая кислота, которую окисляют йодом

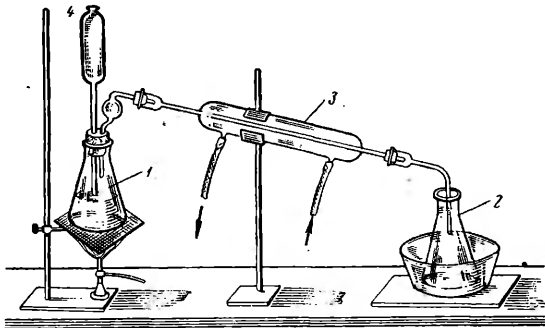


Рис. 54. Прибор для перегонки при определении диоксида серы в мелассе:

1 — перегонная колба; 2 — приемная колба; 3 — холодильник; 4 — воронка.

в серную. По количеству йода, израсходованного на окисление сернистой кислоты, вычисляют содержание SO_2 .

Реактивы: 25% -ный раствор ортофосфорной кислоты; 0,1 н. раствор йода;

0,1 н. раствор тиосульфата натрия;

1%-ный раствор крахмала.

Ход определения. Собирают прибор для перегонки, состоящий из перегонной колбы, холодильника (с каплеуловителем) и приемной колбы (рис. 54). В качестве перегонной колбы используют плоскодонную колбу емкостью 500 мл. В эту колбу переносят 20,00 г мелассы, добавляют 250—300 мл дистиллированной воды, закрывают каучуковой пробкой и прибор соединяют. В приемную колбу наливают 25 мл 0,1 н. раствора йода и ставят ее в холодную воду. Далее в перегонную колбу через воронку вносят 15 мл 25%-ного раствора ортофосфорной кислоты и начинают перегонку. Сначала ее ведут медленно, затем нагревание усиливают. Перегонку ведут до тех пор, пока половина жидкости не будет отогнана до прекращения выделения пузырьков газа. Затем прибор разбирают, холодильник смывают в приемную колбу и избыток йода титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования несколько капель раствора крахмала.

Процентное содержание SO_2 в мелассе рассчитывают по формуле

$$C_{\text{SO}_2} = \frac{(b - c) 0.0032 \cdot 100}{a}$$

- где b — объем 0,1 н. раствора йода, взятый в приемную колбу, мл;
 c — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование избытка йода, мл;
 a — навеска мелассы, г;
0,0032 — количество SO_2 , соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора йода, г.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Нормальная по качеству меласса, поступающая для переработки на спиртовые заводы, характеризуется следующими показателями: содержание сухих веществ — не менее 75%, сумма сбраживаемых сахаров — не менее 44%, инвертный сахар — не более 0,5%, рН — не менее 6,8; отсутствие свободной извести; цветность по ФЭК по отношению к светопропусканию воды — не менее 40%; общий азот — не менее 1,3%; азот аминокислот — не менее 0,15%; летучие кислоты в пересчете на уксусную — не более 1%; фосфор — не менее

0,03%; диоксид серы — не более 0,05%. Меласса не должна содержать посторонних примесей как твердых, так и летучих (нефть, керосин и др.).

САХАРНАЯ СВЕКЛА ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу — 40—50 корней свеклы — отбирают от каждой партии не более 100 т. Из автомобиля или прицепа пробы отбирают бурачными вилами в трех разных местах равными партиями по диагонали кузова автомобиля (прицепа): в одном из передних углов — после снятия слоя корней 10—15 см, в центре кузова — из верхнего слоя и в противоположном углу — после открытия заднего борта — из нижнего слоя свеклы. Из автомобиля-самосвала пробу отбирают в два приема: первую половину — бурачными вилами из верхнего слоя свеклы в кузове перед разгрузкой, а вторую — при разгрузке, подставив совковую лопату или ящик.

При поступлении свеклы по железной дороге пробы отбирают после выгрузки сырья через люки в одной стороне полувагона; из свеклы, оставшейся во второй половине полувагона, — через открытый люк бурачными вилами в двух местах и совковой лопатой один раз со дна вагона. С платформы пробы отбирают после разгрузки половины платформы таким же порядком.

Отобранные пробы укладывают в мешок и снабжают этикеткой, на которой записывают название колхоза или совхоза, дату отбора пробы, массу мешка с пробой, и отправляют в заводскую лабораторию.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАСОРЕННОСТИ

К сору относят прилипшую к корням землю и все посторонние примеси, попавшие в пробу. Вначале взвешивают грязную пробу, затем корни моют щеткой в холодной воде, обтирают насухо и снова взвешивают. Разность в массе, отнесенная к первоначальной массе, является величиной засоренности свеклы в процентах.

Пример. Масса грязной свеклы 15,2 кг, чистой и сухой 14,3 кг. Засоренность анализируемой свеклы

$$\frac{(15,2 - 14,3) \cdot 100}{15,2} = 5,9\%$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ САХАРОЗЫ

Содержание сахарозы определяют поляриметрическим методом. Известны различные варианты этого метода: метод спиртовой экстракции, метод горячей водной дигестии, метод холодной водной дигестии.

Определение сахарозы производят в свекловичной кашке. Для получения кашки все корни средней пробы, отмытые от грязи и вытертые насухо, разрезают вдоль пополам. Одну половинку каждого корня измельчают на терке или механически. Учитывая, что сахароза в корне свеклы распределяется неравномерно, нужно измельчать полностью всю половину каждого корня. Полученную кашку собирают в сосуд (эмалированный, из нержавеющей стали, полистирола или полиэтилена), быстро и тщательно перемешивают, закрывают крышкой и производят определение содержания сахарозы.

Метод спиртовой экстракции

Принцип метода. В методе спиртовой экстракции сахарозу из свеклы экстрагируют 90%-ным ректифицированным спиртом. В безводном этиловом спирте сахароза не растворяется, в водно-спиртовых смесях растворимость ее тем больше, чем ниже концентрация спирта в смеси. Экстрагирование производят в аппарате системы Соксле (рис. 55), который состоит из колбы-приемника, экстрактора и обратного холодильника; все части прибора соединяются на резиновых пробках. Колбу-приемник погружают для нагревания в кипящую водяную баню. В этой колбе кипит этиловый спирт. Пары спирта из колбы по боковой отводной трубке поступают через экстрактор в холодильник, конденсируются, и конденсат стекает в экстрактор. Когда уровень спирта в экстракторе достигнет колена отводной трубки (сифона), спирт стечет в колбу-приемник.

В спирте, наполняющем экстрактор, растворяется сахароза, полученный раствор поступает в колбу-приемник. Это позволяет небольшим количеством спирта извлечь из свеклы всю содержащуюся в ней сахарозу, так как извлечение все время производят чистым спиртом. После извлечения всего количества сахарозы полученный раствор поляризуют и получают содержание сахарозы в свекле.

Реактивы: 90%-ный ректифицированный спирт;

раствор основного ацетата свинца (свинцового уксуса) — 600 г ацетата свинца (свинцового сахара) — $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ — растирают в фарфоровой ступке с 200 г свинцового глета — PbO — в присутствии 100 мл дистиллированной воды. Фарфоровую ступку со смесью помещают на кипящую водяную баню и нагревают при перемешивании до тех пор, пока первоначально желтая окраска смеси не перейдет в белую или розово-белую. При этом образуется основной ацетат свинца — $2Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbO$. Затем при перемешивании добавляют частями 1900 мл горячей дистиллированной воды, переводят смесь в бутылку, закрывают ее и оставляют в теплом месте для отстаивания.

Осветленный раствор фильтруют, фильтрат хранят в плотно закупоренных бутылках. Иногда вместо нагрева на водяной бане ограничиваются тщательным растиранием смеси солей и переводом ее в горячем состоянии в бутылку. Приготовленный раствор должен иметь сильно щелочную реакцию по лакмусу и слабо щелочную — по фенолфталеину. Относительная плотность его 1,235—1,240;

раствор α -нафтола — 5 г α -нафтола растворяют в 100 мл 90%-ного спирта и хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Ход определения. Взвешивают на технических весах в нейзильберовой или фарфоровой чашке 52,00 г свекловичной каши, добавляют в качестве осветлителя 6 мл основного ацетата свинца и перемешивают стеклянной палочкой, добавляя около 20 мл ректифицированного спирта. Содержимое чашки количественно переводят в экстрактор. Предварительно отверстие сифонной трубки в экстракторе закрывают тампоном из стеклянной ваты, чтобы сифон не забивало свекловичной кашкой.

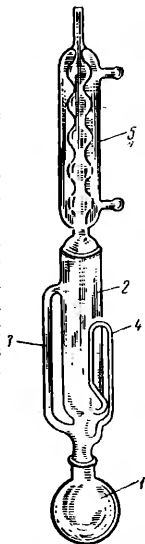


Рис. 55. Аппарат системы Соксле:

- 1 — колба;
- 2 — экстрактор;
- 3 — трубка для прохода спиртовых паров;
- 4 — сифон для перелива раствора;
- 5 — холодильник.

Кашку в экстракторе слегка утрамбовывают, чтобы уровень ее был ниже верхнего перегиба сифонной трубки. Частицы свеклы, приставшие к поверхности чашки и палочке, смывают спиртом в экстрактор.

В колбу-приемник наливают такое количество спирта, чтобы вместе с израсходованным на размешивание кашки и мытье чашки и палочки оно составило 200 мл. Затем прибор собирают, колбу-приемник погружают до шейки в кипящую водяную баню и производят экстракцию.

Скорость испарения спирта регулируют таким образом, чтобы освобождение экстрактора через сифон происходило каждые 5 мин. Длительность экстракции 2,5 ч. Окончание экстракции устанавливают по качественной пробе с α -нафтолом. Для этого разъединяют колбу и экстрактор и берут 1 мл спирта, стекающего из сифона, сливают его в пробирку, смешивают с 2—3 каплями раствора α -нафтола и осторожно, по стенке, прибавляют 1 мл х. ч. концентрированной серной кислоты.

При наличии сахарозы в месте соприкосновения кислоты и раствора появляется фиолетовое кольцо. Если реакция показывает присутствие сахарозы, экстракцию продолжают до тех пор, пока проба не покажет отсутствие сахарозы в кашке. По окончании экстракции избыток спирта выпаривают из колбы-приемника в экстрактор (2 раза), осторожно сливают из экстрактора в склянку с отработанным спиртом, а колбу, если она мерная (на 200 мл), охлаждают до 20° С, доводят 90%-ным спиртом объем до метки, перемешивая содержимое горизонтальными движениями по мере добавления спирта, взбалтывают и фильтруют, закрывая воронку стеклом, чтобы избежать потерь спирта от испарения. С этой же целью воронку плотно вставляют в коническую колбу, в которую и собирают фильтрат.

Фильтрат поляризуют в трубке длиной 400 мм, результат делят на 2 и получают процентное содержание сахарозы в свекле. Если раствор темный, поляризуют в трубке длиной 200 мм и непосредственно получают процентное содержание сахарозы. Если колба-приемник не мерная, то по окончании экстракции количественно переводят ее содержимое в мерную колбу на 200 мл, ополаскивают колбу-приемник 90%-ным спиртом, охлажда-

ют до 20° С, доводят спиртом до метки, перемешивая горизонтальными движениями по мере добавления спирта, взбалтывают, фильтруют и поляризуют.

Метод спиртовой экстракции очень точен, но на проведение анализа требуется много времени.

Метод горячей водной дигестии

Принцип метода. Метод горячей водной дигестии основан на извлечении сахарозы из свекловичной кашки водой. После дигестии раствор фильтруют и полученный фильтрат поляризуют.

Реактивы: раствор основного ацетата свинца (см. с. 211);

этиловый эфир.

Ход определения. Взвешивают в нейзильберовой или фарфоровой чашке на технических весах 26,00 г свекловичной кашки, переводят ее дистиллированной водой в широкогорлую мерную колбу на 201,5 мл и добавляют в качестве осветлителя 7 мл основного ацетата свинца, заполняют горячей дистиллированной водой на $\frac{3}{4}$ объема и ставят в водяную баню на 30 мин при температуре 75—80° С. Уровень воды в бане должен быть выше уровня жидкости в колбе.

Во время нагревания жидкость в колбе перемешивают. Через 30 мин удаляют из жидкости пузырьки воздуха, вращая колбу между ладонями, прибавляют несколько капель эфира для удаления пены и наливают горячую дистиллированную воду немного выше метки, чтобы после охлаждения содержимого для доведения объема до метки потребовалось небольшое количество воды. Затем колбу ставят еще на 15 мин в водяную баню температурой 75—80° С. По истечении указанного времени вынимают колбу из бани, охлаждают до 20° С, доливают водой до метки, взбалтывают, фильтруют и поляризуют в трубке длиной 400 мм. Показание сахариметра дает процентное содержание сахарозы в свекле.

Более просто определение этим методом может быть осуществлено в специальном дигестионном сосуде из углеродистой или нержавеющей стали, представляющем собой полый цилиндр высотой 130 мм и наружным диаметром 71 мм.

Ход определения в этом сосуде следующий. В лодочке из нержавеющей стали отвешивают на технических весах 26,00 г свекловичной кашки, помещают лодочку с кашкой в дигестионный сосуд, приливают из пипетки 178,2 мл разбавленного раствора основного ацетата свинца (25 мл раствора основного ацетата свинца доводят дистиллированной водой до 1 л), закрывают сосуд крышкой с резиновой прокладкой и плотно завинчивают.

Содержимое сосуда взбалтывают горизонтальными движениями и ставят в водяную баню, нагретую до 82—83° С, на 30 мин, поддерживая в течение этого времени температуру в бане 75—80° С. Уровень воды в бане должен быть таким, чтобы вся цилиндрическая часть дигестионного сосуда была погружена в воду.

Сосуд в бане дважды, приблизительно через равные промежутки времени, взбалтывают горизонтальными движениями; опрокидывание сосуда и встряхивание его в вертикальном положении не допускается. По истечении 30 мин сосуд вынимают из бани и охлаждают до 20° С.

Охлажденный сосуд вытирают насухо, энергично взбалтывают (не менее 15 движений) содержимое, открывают крышку и фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, выливая первые порции фильтрата. Затем наполняют фильтратом поляриметрическую трубку длиной 400 мм и поляризуют. Показание сахариметра дает процентное содержание сахарозы в свекле.

Метод холодной водной дигестии

Для холодной водной дигестии применяют тонко измельченную свекловичную кашку. Это обеспечивает переход сахарозы в раствор при обычной температуре, без нагревания. Измельчение производят в размельчителе тканей свеклы РТС-2. Основной частью прибора является сосуд, в котором установлен вал с двумя ножами, закрепленными на его концах. Один из ножей предназначен для измельчения, второй — для перемешивания свекловичной стружки. Вал приводится в движение электродвигателем, смонтированным в размельчитель.

Ход определения. 52,00 г свекловичной кашки взвешивают на листке кальки на технических весах и переносят в предварительно вымытый, высушенный или тщательно вытертый сосуд размельчителя тканей свеклы,

помещая листок кальки вертикально, ближе к стенкам. К кашке дважды прибавляют по 178,2 мл разбавленного раствора ацетата свинца. Сосуд опускают в гнездо прибора, закрывают его фланцем с резиновым уплотнением и включают воду для охлаждения.

Интенсивность охлаждения сосуда проточной водой подбирают с таким расчетом, чтобы по истечении 3 мин работы размельчителя температура содержимого сосуда составляла 19—21° С. Затем прибор включают в электросеть и плавным поворотом ручки автотрансформатора доводят напряжение до 220 В. Электродвигатель приводит в движение ножи, стружка измельчается и перемешивается. По истечении 3 мин плавным поворотом выводят ручку автотрансформатора в нулевое положение, вынимают сосуд из гнезда, содержимое сосуда фильтруют и поляризуют в трубке длиной 400 мм. Показание сахариметра дает процентное содержание сахарозы в свекле.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Качество сахарной свеклы, поступающей для переработки на спирт, оценивают по ее засоренности и содержанию сахарозы. Желательно, чтобы сахарная свекла имела небольшую засоренность и высокое содержание сахарозы.

ВОДА ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу воды из источников водоснабжения отбирают следующим образом. Пробы воды берут в стеклянные бутылки, тщательно вымытые, ополоснутые дистиллированной водой и плотно закрытые пробками. При взятии проб бутылки несколько раз ополаскивают исследуемой водой, затем заполняют ею и закупоривают.

Пробы из открытых водоемов берут в небольшую бутылку с узким горлом, привязывая ее к шесту и погружая в воду для наполнения. Содержимое нескольких бутылок, взятое из разных мест водоема с разных глубин, составляет среднюю пробу.

При взятии пробы из водопровода надо в течение 10 мин слить воду, чтобы в пробу не попала вода, застаившаяся в трубах, затем, ополоснув бутылки, наполнить

их исследуемой водой. Для проведения химического анализа необходимо не менее 3 л воды.

Исправленную воду отбирают после водоочистительной установки через кран после слива воды в течение 2—3 мин. Анализ воды следует производить сразу же после отбора пробы во избежание возможных изменений. Если почему-либо выполнить анализ сразу невозможно, надо хранить воду при температуре, близкой к 0° С, и записать продолжительность хранения, которая не должна превышать для незагрязненной воды 72 ч, для малозагрязненной 48 ч. При передаче воды для анализа в лабораторию на склянку наклеивают этикетку с указанием места и даты отбора пробы, метеорологических условий, температуры воды, цели ее исследования, должности лиц, отобравших пробу, с их подписью.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Температура. Температуру воды измеряют одновременно с отбором пробы ртутным термометром с ценой деления 0,1—0,5 град. Там, где позволяют условия, температуру поверхностных или сточных вод измеряют, погружая термометр в воду (прямой солнечный свет необходимо затенить). Если непосредственное измерение в водоеме выполнить невозможно, то температуру измеряют в бутылки сразу же после отбора пробы. При отборе пробы из крана и в других подобных случаях температуру измеряют в струе.

Прозрачность. Ориентировочное определение прозрачности производят в пробирке, в которую налито 10 мл исследуемой воды. В зависимости от степени прозрачности воду условно подразделяют на прозрачную, слабоопалесцирующую, опалесцирующую, слегка мутную, мутную и сильно мутную.

Цветность. Пробу воды наливают в цилиндр с ровным плоским дном. Высота столба воды 10 см. Рассматривают пробу в цилиндре сверху на белом фоне при рассеянном дневном освещении. Цветность воды характеризуют с указанием оттенка и интенсивности окрашивания (слабое, сильное).

Запах. Запах питьевой воды определяют при 20 и 60° С органолептически. В коническую колбу вносят 250 мл воды при 20° С. Колбу закрывают пробкой и со-

держимое ее тщательно взбалтывают несколько раз, затем открывают колбу и тотчас же определяют характер запаха и его интенсивность.

В другую колбу помещают 250 мл воды и прикрывают горло колбы часовым стеклом. Колбу нагревают в водяной бане примерно до 60°C , перемешивают содержимое встряхиванием, открывают колбу и тотчас же устанавливают характер и интенсивность запаха.

Характер запаха характеризуют так: без запаха, сероводородный, болотный, гнилостный, плесневый и т. д. Интенсивность запаха оценивают по шкале: никакого запаха, очень слабый, слабый, заметный, отчетливый, очень сильный.

Вкус. Определяют вкус только питьевой воды. Для этой цели используют пробы бактериологически безвредные, незагрязненные и не содержащие токсичных веществ. Вкус определяют при температуре пробы в момент ее отбора, при комнатной температуре или при 40°C . В рот набирают 10—15 мл воды, несколько секунд держат ее, не проглатывая, а затем сплевывают. Различают четыре основных вкуса: соленый, сладкий, горький, кислый. Кроме них отмечают также и некоторые привкусы (щелочной, металлический и пр.).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Взвешенными называют вещества, которые остаются на фильтре после фильтрования. Их определяют непосредственно после фильтрования пробы высушиванием осадка при температуре 105°C до постоянной массы и взвешиванием.

Ход определения. В бюксу помещают бумажный фильтр и высушивают около 1 ч при 105°C до постоянной массы. После этого фильтр осторожно вынимают, вставляют в воронку и слегка увлажняют несколькими каплями дистиллированной воды. Пробу исследуемой воды тщательно перемешивают, быстро отбирают из нее мерным цилиндром такое количество, чтобы в нем было 100—250 мг взвешенных веществ (обычно берут 500—1 000 мл исследуемой воды) и фильтруют через приготовленный фильтр, стараясь перенести на фильтр все взвешенные в воде частицы. Затем цилиндр промывают 2—3 раза дистиллированной водой, также пропуская ее

через фильтр (промывные воды отделяют, не смешивая с профильтрованной исследуемой водой). Осадок взвешенных веществ вместе с фильтром переносят в ту же бюксу, в которой высушивали фильтр, и высушивают при 105° С до постоянной массы. Содержание взвешенных веществ (x , мг/л) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(c - b) 1000 \cdot 1000}{V}$$

где c — масса бюксы с фильтром и взвешенными веществами (после высушивания), г;

b — масса бюксы с фильтром (без взвешенных веществ), г;

V — объем исследуемой воды, взятый для определения, мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Растворенными называют вещества, которые определяют выпариванием профильтрованной пробы воды с последующим высушиванием остатка при 105° С до постоянной массы и взвешиванием. Растворенные вещества воды называют также сухим, или плотным остатком.

Ход определения. 250 мл профильтрованной исследуемой воды (после определения взвешенных веществ) выпаривают на водяной бане в прокаленной и взвешенной платиновой или фарфоровой чашке, наполняя ее по мере испарения воды не более чем наполовину объема. После выпаривания воды чашку с осадком высушивают (2,5—3 ч) в сушильном шкафу при 105° С до постоянной массы. Массу осадка в миллиграммах умножают на 4 (взято 250 мл воды) и находят содержание растворенных веществ в миллиграммах в 1 л воды.

Для ст. п. ва — не более 1000 мг/л

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ

Щелочность воды определяют количеством кислоты (мг-экв/л), расходуемым для доведения ее рН до 7,0 или иного значения, отвечающего точке перехода применяемого индикатора. Различают щелочность по фенолфталеину (рН 8,2—8,3) и щелочность по метиловому оранжевому, которую чаще называют общей, щелочностью. Последняя всегда больше первой.

Реактивы: 0,5%-ный спиртовой раствор фенолфталеина;

0,05%-ный водный раствор метилового оранжевого;

смешанный индикатор—0,03 г метилового красного и 0,20 г бромкрезолового зеленого растворяют в 150 мл ректификованного спирта;

0,1 н. раствор серной или соляной кислоты.

Ход определения. В коническую колбу емкостью 250 мл вносят 100 мл исследуемой воды, приливают 2—3 капли раствора фенолфталеина и титруют на белом фоне 0,1 н. раствором серной или соляной кислоты до исчезновения розовой окраски. Израсходованное на титрование количество кислоты соответствует щелочности воды по фенолфталеину, при этом титруются ионы: OH^- , CO_3^{2-} (до HCO_3^-), S^{2-} (до HS^-), PO_4^{3-} (до HPO_4^{2-}) и др.

Отметив расход кислоты, вводят в колбу две капли метилового оранжевого или смешанного индикатора и титруют (тоже на белом фоне) до перехода окраски из желтой в оранжевую (при применении метилового оранжевого) или из зеленой в грязно-серую (при смешанном индикаторе). Если после добавления фенолфталеина жидкость не приобрела красной окраски, то вводят две капли метилового оранжевого или смешанного индикатора и титруют до изменения окраски. Удобно также при титровании пользоваться «свидетелем». Для этого в другую колбу наливают такой же объем исследуемой воды и столько же индикатора, сколько было введено в первый раствор, и эту колбу также ставят на белую бумагу. Титрование кислотой в первой колбе ведут до тех пор, пока окраска не станет отличаться от окраски жидкости во второй колбе (со «свидетелем»). Расход титрованного раствора кислоты на второе титрование показывает содержание в воде ионов HCO_3^- (титруются до H_2CO_3), HPO_4^{2-} (титруются до H_2PO_4^-) и др. Общий расход кислоты на титрование характеризует общую щелочность воды.

Общую щелочность воды ($C_{\text{щ.о}}$ в мг-экв/л) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{щ.о}} = V_1 \frac{0,1 \cdot 1000}{V},$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора кислоты, израсходованный на титрование (с фенолфталеином и метиловым оранжевым или смешанным индикатором), мл;

V — объем исследуемой воды, взятой для определения, мл;

0,1 — нормальность применяемого раствора кислоты;

1000 — коэффициент для пересчета на 1 л.

индикатора в свободной форме. Изменение окраски укажет точку эквивалентности.

В качестве индикаторов используют эриохром черный Т (кислотный хром черный специальный, хромоген черный специальный ET—00); кислотный хром темно-синий; кислотный хром синий К. Окраска их изменяется также в зависимости от значения рН, поэтому индикаторы применяют только при определенном значении рН (рН 10), что достигается прибавлением аммиачного буферного раствора.

Растворы этих индикаторов в щелочной среде имеют различную окраску (см. табл. 15).

Таблица 15

ОКРАСКА РАСТВОРОВ ИНДИКАТОРА

Название индикатора	Окраска раствора индикатора	
	в присутствии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}	в свободном виде
Эриохром черный Т	Винно-красная	Синяя, с зеленоватым оттенком
Кислотный хром темно-синий	Розово-красная	Синевато-сиреневая
Кислотный хром синий К	Розово-красная	Сине-фиолетовая

Этилендиаминтетраацетат натрия образует внутрикомплексные соединения не только с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , но и с некоторыми другими ионами (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} и т. п.), поэтому присутствие в анализируемой воде этих ионов завышает результаты определения жесткости. Кроме того, Mn^{2+} , окисляясь в щелочной среде кислородом воздуха, мешает титрованию, создавая при концентрации в пробе 0,1 мг и более сероватую окраску жидкости.

Искажающее влияние иона марганца устраняют добавлением в исследуемую воду перед определением жесткости нескольких капель насыщенного раствора сульфата гидразина или 5%-ного раствора гидрохлорида гидроксиламина, препятствующего окислению марганца. Влияние ионов меди, цинка и железа устраняют введением нескольких капель 2%-ного раствора сульфида на-

трия. Растворы всех этих веществ прибавляют к анализируемой воде перед добавлением аммиачного буферного раствора.

Реактивы: аммиачный буферный раствор (рН 10) — 100 мл 20%-ного раствора хлорида аммония (х.ч.) смешивают со 100 мл 20%-ного раствора аммиака (ч. д. а.), после чего объем смеси доводят до 1 л дистиллированной водой. Аммиачный буферный раствор хранят в хорошо закрытом полиэтиленовом флаконе с навинчивающейся пробкой и колпачком;

растворы индикаторов — 0,5 г эриохрома черного Т или кислотного хрома темно-синего растворяют в 20 мл аммиачного буферного раствора и доводят до объема 100 мл 96%-ным ректификованным спиртом. Раствор готовят не более чем на 10 суток вперед.

✓ 0,5 г кислотного хрома синего К растворяют в 20 мл аммиачного буферного раствора и доводят до объема 100 мл дистиллированной водой;

раствор сульфида натрия — $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) — 1,5—2%-ной концентрации хранят в парафинированном сосуде или в полиэтиленовом флаконе;

раствор гидрохлорида гидроксилamina — $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ (х.ч.) 5%-ной концентрации или насыщенный раствор сульфата гидразина — $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (ч. д. а.);

0,1 н раствор трилона Б — 18,6 г трилона Б растворяют дистиллированной водой в мерной колбе на 1000 мл. После растворения и охлаждения до 20°С объем раствора доводят до метки и тщательно перемешивают. Если раствор получается мутным, его фильтруют. Титр раствора устанавливают по 0,01 н. раствору сульфата магния;

0,01 н. раствор сульфата магния — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — раствор готовят из фиксанала в мерной колбе доведением объема до метки дистиллированной водой, полученный раствор хорошо перемешивают. В коническую колбу на 300 мл наливают пипеткой 100 мл приготовленного раствора, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и 5—7 капель индикатора и, интенсивно перемешивая, титруют раствором трилона Б до изменения окраски жидкости.

Определение общей жесткости

В зависимости от предполагаемой жесткости берут указанные ниже объемы проб исследуемой воды, чтобы

расход трилона Б для титрования был не более примерно 5 мл.

Жесткость воды, мг-экв/л	Объем воды, отбираемой для определения, мл
До 5,0	100
5,0—9,0	50
9,0—15,0	25
15,0 и более	20 и менее

Ход определения. Жесткость воды, не содержащей меди, марганца и цинка, определяют следующим образом. В коническую колбу на 250—300 мл отмеривают пипеткой необходимое количество исследуемой воды (в зависимости от предполагаемой жесткости). Затем, если нужно, добавляют дистиллированную воду до объема 100 мл, 5 мл аммиачного буферного раствора, 7—8 капель индикатора и медленно при интенсивном перемешивании титруют 0,1 н. раствором трилона Б до изменения окраски жидкости. При анализе мягкой воды с жесткостью менее 0,5 мг-экв/л титрование ведут из микробюретки 0,01 н. раствором трилона.

В присутствии марганца к пробе воды, отобранной для титрования, до введения всех реактивов прибавляют 5—6 капель 5%-ного раствора гидрохлорида гидроксилamina или насыщенного раствора сульфата гидразина. Перемешав жидкость, вводят необходимые реактивы и титруют 0,1 н. раствором трилона Б, как указано ранее.

Чтобы устранить влияние меди и цинка, к анализируемой воде добавляют сульфид натрия — $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Образующиеся сульфиды меди и цинка не мешают титрованию, если содержание меди в пробе не превышает 0,1 мг. При большем содержании темный цвет сульфида меди мешает отметить переход окраски жидкости в эквивалентной точке.

Для определения жесткости такой воды добавляют к анализируемой пробе 5—6 капель 0,1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбаната натрия — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — и 5 мл аммиачного буферного раствора; затем переливают жидкость в делительную воронку и, влив туда же 10—15 мл бутилового спирта, энергично взбалтывают. После расслоения водный раствор сливают обратно в коническую колбу, добавляют 7—8 капель индикатора и медленно при интенсивном перемешива-

нии титруют жидкость раствором трилона до изменения ее окраски.

Жесткость воды (в мг-экв/л) рассчитывают по формуле

$$H = \frac{V_1 N 1000}{V} .$$

где V_1 — расход трилона, мл;

N — номинальная нормальность раствора трилона;

V — объем воды, взятой для определения, мл.

Если нормальность приготовленного раствора трилона точно 0,1, то

$$H = \frac{V_1 \cdot 1000 \cdot 0,1}{V} = 100 \frac{V_1}{V} .$$

Минимально возможные величины ошибок при определении комплексонометрическим методом для воды жесткостью 5,0 мг-экв/л — 2%, 0,5 мг-экв/л — 1,1% (при титровании 0,01 н. раствором трилона из микробюретки). Для воды жесткостью 5 мкг-экв/л даже при пользовании микробюреткой и 0,01 н. раствором трилона ошибка достигает 40%. Поэтому результаты определения жесткости в таких водах, как конденсаты, обессоленные воды и т. п., комплексонометрическим методом мало достоверны.

Определение некарбонатной жесткости

В коническую колбу на 250 мл вносят пипеткой необходимое количество воды в зависимости от предполагаемой некарбонатной жесткости, отмечают уровень ее в колбе карандашом по стеклу, закрывают воронкой и кипятят в течение часа, подливая время от времени дистиллированной воды до метки. По окончании кипячения воду охлаждают, объем ее доводят до метки дистиллированной водой, фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр, промывают его 2—3 раза дистиллированной водой. Промывные воды собирают в одну колбу с фильтром и титруют 0,1 н. раствором трилона Б, как указано при определении общей жесткости. Величину некарбонатной жесткости рассчитывают по той же формуле, что и общую жесткость.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДОВ
(ПО МЕТОДУ МОРЛ)**

Принцип метода. В нейтральной или щелочной среде (при значении рН около 7) осаждают хлорид-ионы титрованным раствором нитрата серебра в виде малорастворимого хлорида серебра. В качестве индикатора применяют раствор хромата калия, который реагирует с избыточными ионами серебра, вызывая переход лимонно-желтой окраски в оранжево-желтую.

Метод применим для определения хлоридов при содержании их, превышающем 2 мг/л; без разбавления можно титровать пробы с содержанием хлоридов до 400 мг/л. Точность определения $\pm 1-3$ мг/л. Для точного определения хлоридов при концентрациях менее 10 мг/л пробы надо предварительно выпаривать. В зависимости от концентрации хлоридов в пробе титруют 0,1; 0,05 или 0,02 н. раствором нитрата серебра.

Реактивы: бидистиллят (вода двойной дистилляции); серная кислота, приблизительно 1 н. раствор — разбавляют 28 мл концентрированной серной кислоты ч. д. а. (относительная плотность 1,835) дистиллированной водой до 1 л;

гидроксид натрия, приблизительно 1 н. раствор — растворяют около 40 г NaOH (ч. д. а.) в бидистилляте до 1 л;

раствор фенолфталеина;

хромат калия, 5%-ный раствор — растворяют 50 г хромата калия — K_2CrO_4 (ч. д. а.) в небольшом объеме бидистиллята и прибавляют раствор нитрата серебра до начала образования красного осадка. Раствор отстаивают в течение 2 ч, фильтруют и доводят бидистиллятом до 1 л;

нитрат серебра 0,1 н. (0,05 или 0,02 н.) раствор — растворяют 16,9874 (8,4937 или 3,3975) г $AgNO_3$ (ч. д. а.), высушенного при $105^\circ C$ в бидистилляте, и доводят до 1 л. Титр раствора устанавливают по раствору хлорида натрия. 5 мл раствора хлорида натрия соответствующей нормальности разбавляют бидистиллятом до 200 мл и титруют раствором нитрата серебра. Небольшое количество нитрата серебра расходуется на реакцию с хроматом калия. Поэтому необходимо ввести соответствующую поправку, для определения которой проводят холо-

стой опыт: в коническую колбу вводят 1 мл раствора хромата калия, добавляют 100 мл бидистиллята и титруют раствором нитрата серебра;

хлорид натрия, 0,1 н. (0,05 или 0,02 н.) — растворяют в бидистилляте 5,8443 (2,9221 или 1,1684) г NaCl (ч. д. а.), высушенного при 105° С, и доводят объем до 1 л при 20° С.

Ход определения. В коническую колбу на 250 мл помещают 100 мл (или меньше) профильтрованной воды и доводят до 100 мл бидистиллятом. Кислые и щелочные пробы нейтрализуют гидроксидом натрия или серной кислотой по фенолфталеину, прибавив ничтожно малый избыток кислоты, чтобы раствор после нейтрализации был бесцветным. Пробы, значение рН которых 7—10, предварительно не подготавливают. К пробе прибавляют 1 мл раствора хромата калия и при постоянном перемешивании титруют раствором нитрата серебра до перехода лимонно-желтой окраски в оранжево-желтую.¹ Содержание хлорид-ионов (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{хл}} = \frac{(V_1 - V_2) N \cdot 35,45 \cdot 1000}{V}$$

где V_1 — объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование пробы, мл;

V_2 — объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование в холостом опыте, мл;

N — нормальность титровального раствора хлорида серебра;

V — объем пробы, взятой для определения, мл;

35,45 — эквивалент Cl^- .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ

В зависимости от степени загрязнения вода содержит различные количества веществ, окисляющихся сильными окислителями, например, дихроматом калия, перманганатом калия и другими. Окисляемостью называется величина, характеризующая общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями. Ее обычно выра-

¹ Оттитрованный раствор необходимо сливать в специальную склянку. Серебро — драгоценный металл и поэтому нерастворимые соли серебра подлежат обязательной сдаче для последующей регенерации.

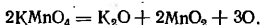
жают в миллиграммах кислорода, расходуемого на окисление 1 л воды.

Результаты определения окисляемости одной и той же воды, но с применением различных окислителей, обычно различаются вследствие неодинаковой степени окисления этими окислителями содержащихся в исследуемой воде веществ; это зависит от свойств окислителя, его концентрации, температуры, рН воды и др. Поэтому все методы определения окисляемости условны и получаемые результаты сопоставимы только при точном соблюдении всех условий проведения анализа.

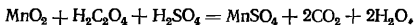
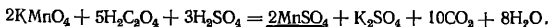
Применяют два основных метода определения окисляемости: перманганатный и дихроматный. При анализе чистых вод с окисляемостью не более 100 мг O_2 /л пользуются перманганатным методом. При исследовании сточных загрязненных вод, окисляемость которых более 100 мг O_2 /л, применяют дихроматный метод; если заменить 0,25 н. раствор дихромата калия 0,025 н. раствором, можно использовать этот метод и для анализа вод, окисляемость которых находится в пределах 20—100 мг O_2 /л.

Перманганатный метод

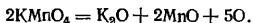
Многие органические вещества полностью окисляются перманганатом калия, взаимодействуя с ним продолжительное время при комнатной температуре или более короткое время при кипячении. Окисление перманганатом калия можно проводить в щелочной или кислой среде. В щелочной среде реакция окисления перманганатом калия протекает по уравнению



Избыток $KMnO_4$ и выпавшую MnO_2 восстанавливают щавелевой кислотой — $H_2C_2O_4$, предварительно подкислив раствор серной кислотой



Реакция окисления перманганатом калия в кислой среде протекает по уравнению



После взаимодействия с перманганатом калия к раствору добавляют щавелевую кислоту, восстанавливаю-

щую избыток перманганата калия. Избыток прибавленной щавелевой кислоты затем оттитровывают раствором перманганата калия.

Перманганатный метод определения окисляемости применяют в двух вариантах: 1) окисление проводят продолжительное время при комнатной температуре; 2) окисление проводят в кислой среде при кипячении.

В первом варианте окисление перманганатом калия длится 24 ч и происходит в щелочной среде. В этих условиях органические вещества окисляются быстрее, чем в кислой среде, но окисление проходит только до оксалата. Затем раствор подкисляют и оставляют на некоторое время для окисления оксалата и других органических веществ, которые полнее окисляются в кислой среде, а затем оттитровывают избыток перманганата.

Реактивы: 4 н. раствор гидроксида натрия.

4 н. раствор серной кислоты;

0,1 н. раствор перманганата калия;

0,1 н. раствор тиосульфата натрия;

йодид калия твердый;

0,5%-ный раствор крахмала.

Вместо последних трех реактивов можно взять 0,1 н. сульфат аммония-железа (II) (раствор соли Мора) — $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ход определения. К отобранной порции воды, например 100 мл, прибавляют такой объем 0,1 н. раствора перманганата калия, чтобы он примерно в 2 раза превышал объем, требуемый для окисления всех окисляемых перманганатом веществ, и 10 мл раствора NaOH. Закрывают колбу притертой пробкой и оставляют на 24 ч при комнатной температуре. Затем приливают 25 мл серной кислоты и дают постоять еще 2 ч. Избыток перманганата определяют одним из двух следующих способов:

а) прибавляют 1 г йодида калия и титруют раствором тиосульфата натрия, добавляя раствор крахмала к концу титрования;

б) приливают раствор соли Мора до обесцвечивания анализируемого раствора и еще сверх того приблизительно такое же количество; затем титруют раствором перманганата до появления розовой окраски.

Проводят холостой опыт со всеми реактивами, взяв дистиллированную воду в таком же объеме, в каком была взята исследуемая вода для определения окисляемо-

сти. К этой дистиллированной воде предварительно прибавляют раствор перманганата по каплям (из микробюретки) до появления слабо розового окрашивания. Далее прибавляют такой же объем 0,1 н. раствора перманганата, какой был прибавлен к исследуемой воде, и проводят определение, как указано ранее.

Окисляемость (x), выраженную в миллиграммах кислорода на 1 л воды, рассчитывают по формулам:

а) при титровании раствором тиосульфата натрия

$$x = \frac{(V_1 - V_2) 0,8 \cdot 1000}{V},$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата, израсходованный в холостом опыте, мл;

V_2 — объем того же раствора, израсходованный при определении в анализируемой воде, мл;

V — объем пробы, взятой для определения, мл;

0,8— количество кислорода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора перманганата, мг;

б) при титровании раствором соли Мора и раствором перманганата калия

$$x = \frac{(V_1 - V_2) - (V'_1 - V'_2) 0,8 \cdot 1000}{V},$$

где V_1 и V'_1 — объем 0,1 н. раствора перманганата, израсходованный на титрование соответственно анализируемой пробы и в холостом опыте, мл;

V_2 и V'_2 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование соответственно анализируемой пробы и в холостом опыте, мл.

Изложенный метод определения окисляемости дает точные результаты, но требует много времени.

Метод Кубеля

В методе Кубеля окисление перманганатом калия проводят при кипячении в кислой среде. Метод требует меньше времени, чем предыдущий, но дает менее точные результаты по следующим причинам: 1) окисление органических веществ перманганатом проходит неполно и многие из них совсем не окисляются; 2) при кипячении растворов, содержащих избыток перманганата, последний значительно разлагается с образованием двуокиси марганца и выделением кислорода. Выпадающая дву-

окись марганца каталитически ускоряет этот процесс. Количество образовавшейся двуокиси марганца различно в зависимости от многих условий (температуры, продолжительности кипячения, случайных загрязнений и т. п.),* и поэтому трудно получить вполне воспроизводимые результаты. Холостые опыты не помогают получению правильных результатов, так как при их проведении осадок двуокиси марганца обычно совсем не выпадает.

Метод Кубеля используют для сравнительной характеристики воды. Сходные результаты параллельных определений окисляемости можно получить при строгом соблюдении излагаемой ниже методики определения. Необходимо также применяемую посуду предварительно обработать перманганатом и использовать ее только для определения окисляемости.

Максимальная окисляемость, определяемая этим методом без предварительного разбавления пробы, 10 мг/л (в пересчете на кислород). Разбавлять пробу можно не более чем в 10 раз. Таким образом, метод становится непригодным для анализа воды, окисляемость которой превышает 100 мг/л. Определение окисляемости методом Кубеля можно производить в воде, содержащей не более 300 мг хлорид-ионов в 1 л. При более высоком содержании окисляемость определяют перманганатным методом, проводя окисление продолжительное время при комнатной температуре.

Реактивы: раствор серной кислоты — к 2 объемам дистиллированной воды осторожно вливают 1 объем серной кислоты (ч. д. а.) с относительной плотностью 1,835; к полученному раствору при температуре около 40° С добавляют 0,01 н. раствор перманганата калия слабо-розовой окраски;

0,01 н. раствор перманганата калия;

0,01 н. раствор щавелевой кислоты — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для разбавления проб применяют дистиллированную воду (или бидистиллят), не содержащую окислителей и восстановителей.

Ход определения. В коническую колбу на 250 мл опускают несколько стеклянных шариков (для равномер-

* При окислении перманганатом на холоду в течение продолжительного времени в щелочной среде и затем в кислой (см. предыдущее определение) такое самопроизвольное разложение избытка перманганата с выделением кислорода ничтожно.

ного кипения) и вносят 100 мл исследуемой воды или меньшее ее количество, доведенное до 100 мл дистиллированной водой, приливают 5 мл разбавленной серной кислоты и 20 мл 0,01 н. раствора перманганата калия. Смесь нагревают так, чтобы она закипела через 5 мин и кипятят точно 10 мин. К горячему раствору прибавляют 20 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты.

Обесцвеченную горячую смесь (лучше при 80—90° С) титруют 0,01 н. раствором перманганата калия до розового окрашивания. Температура смеси при титровании не должна падать ниже 80° С. Израсходованное количество перманганата отсчитывают с точностью до 0,05 мл. Если раствор при кипячении обесцвечивается или побуреет, определение повторяют с разбавленной пробой.

Определение повторяют и тогда, когда перманганата расходуется более 60% добавленного количества, т. е. расход на титрование превышает 12 мл. При титровании разбавленных проб не должно быть израсходовано меньше 20% добавленного количества перманганата, т. е. меньше 4 мл.

Одновременно ставят холостой опыт с дистиллированной водой для разбавления. Для этого отмеривают 100 мл дистиллированной воды и обрабатывают ее так же, как и анализируемую пробу; расход 0,01 н. раствора перманганата не должен превышать 0,2 мл. Окисляемость (x), выраженную в мг кислорода на 1 л воды, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) 0.08 \cdot 1000}{V}$$

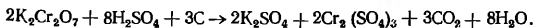
где V_1 —объем 0,01 н. раствора перманганата калия, израсходованный на титрование, мл;

V_2 —объем 0,01 н. раствора перманганата калия, израсходованный на титрование холостой пробы, мл;

V —объем пробы воды, взятой для определения, мл. ≈ 100

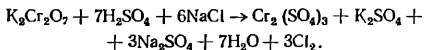
Дихроматный метод

Принцип метода. Метод основан на полном окислении всех органических веществ, содержащихся в воде, дихроматом калия $K_2Cr_2O_7$ в присутствии серной кислоты, что схематически выражают следующим уравнением



Полное окисление органических веществ может быть

проведено только в присутствии катализаторов, которыми являются сульфат серебра — Ag_2SO_4 — и сульфат ртути (II) — HgSO_4 . Ионы хлора, содержащиеся в воде, также окисляются дихроматом калия в присутствии серной кислоты до свободного хлора по уравнению



Кроме оказания каталитического действия ионы Ag^+ и Hg^{2+} связывают также ионы хлора, в результате чего образуется хлорид серебра — AgCl — и хлорид ртути (II) — HgCl_2 , что предотвращает реакцию окисления хлора.

Избыток дихромата калия оттитровывают раствором соли Мора — $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии индикатора (ферроин или N-фенилантраниловая кислота). Дихроматную окисляемость часто называют химическим поглощением кислорода — ХПК.

Реактивы: 0,25 н. раствор дихромата калия — растворяют 12,258 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ч. д. а.), высушенного в течение 2 ч при 105°C , в дистиллированной воде и разбавляют при 20°C до 1 л;

серная кислота (ч. д. а.) концентрированная; с относительной плотностью 1,835;

сульфат ртути — HgSO_4 (II) ч. д. а.;

сульфат серебра — Ag_2SO_4 — ч. д. а.;

0,25 н. раствор соли Мора — растворяют 98 г $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) в дистиллированной воде, прибавляют 20 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

Титр раствора устанавливают для каждой серии проводимых определений следующим образом. Отбирают 25 мл 0,25 н. раствора дихромата калия, разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 250 мл, приливают 20 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают и после охлаждения титруют раствором соли Мора, прибавив 2—3 капли раствора ферроина или 5 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты;

раствор ферроина — растворяют 1,485 г моногидрата 1,10-фенантролина и 0,695 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.) в дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл;

раствор N-фенилантраниловой кислоты — растворя-

ют 0,25 г реактива в 12 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл.

Ход определения. 20 мл исследуемой воды (или меньший ее объем, доведенный до 20 мл дистиллированной водой) помещают в круглодонную колбу на 250 мл, прибавляют 10 мл 0,25 н. раствора дихромата калия, 0,4 г. сульфата ртути (II), 0,4 сульфата серебра, стеклянные шарики или кусочек пемзы. Если концентрация хлорид-ионов превышает 1 г/л, прибавляют сульфат ртути (II) в 15-кратном количестве по отношению к содержанию хлорид-ионов; одновременно вводят 5 мл концентрированной серной кислоты для лучшего растворения сульфата ртути (II).

Смесь перемешивают и осторожно приливают к ней 30 мл концентрированной серной кислоты, вставляют в колбу притеренный обратный холодильник и кипятят 2 ч; затем охлаждают, отсоединяют холодильник, приливают в колбу 100 мл дистиллированной воды, смесь снова охлаждают, прибавляют 2—3 капли раствора ферроина или 5 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты и титруют избыток дихромата калия титрованным раствором соли Мора до изменения окраски индикатора.

Параллельно проводят холостой опыт с 20 мл дистиллированной воды.

Дихроматную окисляемость (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) 0,25 \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \frac{2000 (V_1 - V_2)}{V}$$

где V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на холостой опыт, мл;

V_2 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование пробы, мл;

V — объем пробы воды, взятой для определения, мл;

0,25 — нормальность раствора дихромата калия.

Как упоминалось, при анализе воды, окисляемость которой находится в пределах 20—100 мг O_2 /л, окисление ведут 0,025 н. раствором дихромата калия, а последующее титрование — 0,025 н. раствором соли Мора. Расчет ведется по той же формуле с заменой 0,25 в числителе на 0,025.

Следует учесть, что при работе с 0,025 н. раствором дихромата калия малейшие загрязнения (колбы, холо-

дильника и пр.) органическими веществами приводят к очень большим ошибкам.

Искажающее влияние сульфид-ионов можно устранить, добавив дихромат и небольшое количество серной кислоты к пробе перед определением и оставив смесь на несколько минут при комнатной температуре.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО МАСЛА

Качественное определение

Наличие масла в воде определяют следующим образом. На поверхность исследуемой воды бросают кристаллик камфары (или *n*-фенилендиамина) величиной с рисовое зернышко. При отсутствии масла в воде кристаллик быстро перемещается по поверхности воды, в присутствии масла он остается на месте.

Количественное определение

Определение основано на соосаждении масел с гидроксидом алюминия. Выпавший осадок растворяют в соляной кислоте. Из полученного раствора экстрагируют масла петролейным эфиром, потом его отгоняют, а оставшиеся экстрагируемые вещества высушивают и взвешивают.

Реактивы: сульфат алюминия — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 10%-ный раствор — растворяют 10 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (в расчете на безводный) в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл;

карбонат натрия — Na_2CO_3 , 20%-ный раствор — растворяют 20 г Na_2CO_3 (ч. д. а.) в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл;

соляная кислота, разбавленный (1:1) раствор;

сульфат натрия — Na_2SO_4 — безводный, свежемороженый, с диаметром зерен 0,2—0,5 мм;

петролейный эфир, не содержащий жира, обезвоженный безводным сульфатом натрия (температура кипения ниже 65°C).

Ход определения. Для определения берут такой объем воды, чтобы в нем содержалось 50—2000 мг минеральных масел. На каждый литр пробы приливают 3 мл раствора сульфата алюминия и хорошо перемешивают; затем на каждый литр смеси прибавляют 1 мл

раствора карбоната натрия, снова перемешивают и осадку с выделенными маслами дают собраться на дне сосуда. Воду над осадком удаляют с помощью сифона, а осадок с остатком воды переносят в меньший сосуд, где опять дают отстояться, и удаляют воду сифоном.

Полученный осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте, переливают раствор в делительную воронку и не менее трех раз экстрагируют петролейным эфиром, расходуя на каждую экстракцию около 20 мл. Эфирные вытяжки соединяют, промывают три раза дистиллированной водой и добавляют безводный сульфат натрия. Смесь фильтруют через сухой бумажный фильтр, собирая фильтрат во взвешенную колбу со шлифом емкостью около 100 мл. Остаток на фильтре промывают безводным петролейным эфиром. Колбу со шлифом, в которой находятся экстрагируемые вещества, присоединяют к холодильнику и отгоняют петролейный эфир на водяной бане. Остаток в колбе высушивают в течение часа при 105° С. После охлаждения колбу взвешивают.

Содержание экстрагируемых веществ минеральных масел (x в мг/л) рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{V},$$

где m_1 — масса колбы с сухими экстрагируемыми веществами, мг;

m_2 — масса пустой колбы, мг;

V — объем воды, взятый для определения, мл.

Упрощенный метод определения содержания минеральных масел

Сущность метода состоит в экстрагировании масла этиловым эфиром путем встряхивания смеси исследуемой воды и эфира в делительной воронке с последующим отделением эфирной вытяжки и отгонкой эфира. Количество масла, остающееся после отгонки эфира, взвешивают. Метод описан в инструкции по теххимическому контролю спиртового производства (1967 г.).

Реактивы: свежеперегнанный этиловый эфир. Перегонка эфира обязательна, так как он часто содержит органические примеси и масла, способные исказить результаты определения.

Ход определения. В делительную воронку в несколько приемов заливают 500—1000 мл нефилтрованной

воды. В каждой порции воды прибавляют 120—150 мл эфира, воронку встряхивают в течение 5—7 мин, время от времени выпуская воздух из ее нижнего крана. Смесь отстаивают 30 мин, воду сливают, а эфирный слой переносят в высушенную до постоянной массы и взвешенную бюксу. С каждой новой порцией воды поступают так же.

Эфир выпаривают досуха на водяной бане. Бюксу высушивают 2 ч в сушильном шкафу при температуре не выше 85° С, охлаждают и взвешивают. До постоянной массы навеску не доводят, так как при продолжительной сушке масло полимеризуется и окисляется. Количество масла выражают в мг/л.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Вода, применяемая для технологических целей на спиртовых и ликерно-водочных заводах, должна удовлетворять требованиям, предъявляемым к питьевой воде: не иметь запаха и привкуса, быть бесцветной, прозрачной; иметь общую жесткость не более 7 мг-экв/л; содержание растворенных веществ — не более 1000 мг/л, окисляемость — не более 3,0 мг O₂/л.

В исключительных случаях по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы растворенных веществ может быть допущено до 1500 мг/л, при этом жесткость не должна превышать 10 мг-экв/л.

Для ликерно-водочного производства общая жесткость должна быть значительно меньше — не более 1 мг-экв/л при использовании естественной неумягченной воды и 0,36 мг-экв/л при умягченной воде.

ПЛОДОВО-ЯГОДНОЕ СЫРЬЕ ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

От каждой партии сырья отбирают из разных мест без выбора при числе мест упаковки (ящики, корзины и др.) до 100 не менее трех единиц упаковки; от партии более 100 мест на каждые 50 мест дополнительно отбирают по единице упаковки. Для составления средней пробы из разных мест каждой отобранной единицы упаковки берут пробы снизу, сверху и из середины, отбирая не менее 10% сырья в каждом виде упаковки.

Отобранные пробы тщательно перемешивают, насыпают ровным слоем и выделяют среднюю пробу способом квадратов (см. с. 105). Полученную среднюю пробу измельчают, выбирая способ измельчения в зависимости от вида сырья: яблоки (не менее половины каждого плода) — на эмалированной или луженой терке; ягоды и косточковые плоды (абрикосы, вишни, сливы и др.) после удаления косточек — пестиком в фарфоровой ступке.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ Ф. В. ЦЕРЕВИТИНОВА

Принцип метода. Из навески плодово-ягодного сырья экстрагируют водой растворимые вещества. Остаток нерастворимых веществ высушивают и взвешивают.

Ход определения. Экстрагирование проводят в аппарате системы Соксле (см. с. 211). Бумажную гильзу взвешивают в стеклянной бюксе после предварительного высушивания при 100° С в сушильном шкафу в течение часа; затем взвешивают 50 г измельченной мезги в чашке, переносят ее в гильзу, сюда же смывают дистиллированной водой остатки мезги из чашки, в которой отвесили навеску. Колбу прибора наполняют примерно на $\frac{2}{3}$ объема дистиллированной водой, соединяют с экстрактором, который присоединяют к холодильнику, и колбу нагревают.

Экстрагирование проводят несколько часов, до тех пор, пока стекающая из гильзы жидкость не перестанет давать с жидкостью Фелинга (см. с. 120) красный осадок гемioxидa меди, т. е. до полного извлечения сахара из исследуемого сырья. По окончании экстрагирования гильзу извлекают из экстрактора, помещают в бюксу, в которой взвешивали пустую гильзу, и высушивают в сушильном шкафу при 100—105° С до постоянной массы. Разность между найденной массой гильзы с остатком и массой пустой гильзы составляет массу нерастворимых веществ.

Процентное содержание нерастворимых веществ вычисляют по формуле

$$C_{н.в} = \frac{b \cdot 100}{a} ,$$

где b — масса нерастворимых веществ в навеске сырья, г;
 a — навеска исследуемого сырья, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ (РАСТВОРИМЫХ СУХИХ) ВЕЩЕСТВ

Принцип метода. Определение содержания экстрактивных веществ основано на извлечении их водой методом дигестии и последующем определении их в полученном растворе рефрактометром.

Ход определения. В фарфоровой чашке отвешивают 50—100 г измельченного и отделенного от косточек сырья. Навеску без потерь переносят в мерную колбу на 500 мл. Остатки сока и мезги в чашке тщательно смывают дистиллированной водой в колбу, после чего добавляют воды до $\frac{3}{4}$ объема колбы, помещают внутрь нее термометр, ставят колбу в водяную баню на 2 ч при температуре 80° С (внутри колбы). Во время нагревания содержимое колбы часто взбалтывают. По истечении 2 ч ее вынимают из водяной бани, охлаждают до 20° С и доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и фильтруют через сухой фильтр. В полученном прозрачном фильтрате определяют содержание сухих веществ рефрактометром.

Содержание сухих веществ (в % масс) в сырье вычисляют по формуле

$$C_{CB} = \frac{c(V - v)}{a},$$

где c — содержание сухих веществ в фильтрате по рефрактометру, % масс;

V — объем колбы, в которой проводили дигестию, мл;

v — поправка на объем, занимаемый сухими нерастворимыми веществами сырья: для свежего сырья принимают среднюю поправку 0,06 мл на 1 г плодово-ягодного сырья, что для навески 100 г составит 6 мл;

a — навеска сырья, г.

Пример. Для исследования взято 100 г вишни (без косточек). Дигестию проводили в колбе на 500 мл. Содержание растворимых сухих веществ в фильтрате 2,4%. Вишня содержала 10% косточек.

$$C_{CB} = \frac{2,4(500 - 6)}{100} = 11,90\%.$$

а с поправкой на содержание косточек

$$C_{CB} = \frac{11,9 \cdot 90}{100} = 10,7\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ КИСЛОТНОСТИ

Для определения общей кислотности используют фильтрат, полученный при определении содержания растворимых сухих веществ.

Титрование с индикатором

При анализе бесцветных растворов набирают пипеткой 5—10 мл фильтрата в коническую колбу, добавляют 50—100 мл охлажденной свежeproкипяченной воды, три капли фенолфталеина, затем титруют 0,1 н. раствором NaOH до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Если титруемый раствор слабо окрашен, то в качестве индикатора используют синюю лакмусовую бумагу.

Титрование считают законченным, когда лакмусовая бумага при нанесении на нее стеклянной палочкой капли титруемого раствора перестанет изменять окраску. Процентное содержание кислот в исследуемом сырье в пересчете на лимонную кислоту (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{V_1 V \cdot 0,007 \cdot 100}{V_2 a},$$

где V_1 —объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;

V —объем колбы, в которой проводили дигестию, мл;

V_2 —объем фильтрата, взятый для титрования, мл;

a —навеска сырья, г;

0,007—количество лимонной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г.

Потенциометрическое титрование

При анализе интенсивно окрашенных растворов общую кислотность можно определить методом потенциометрического титрования. Наиболее простым прибором для этой цели является иономер (см. с. 78). В сурьмяную чашку иономера помещают 10 мл фильтрата, полученного при определении содержания растворимых сухих веществ, погружают в чашу хлорсеребряный электрод, подключают электроды к гальванометру и, наблюдая за шкалой прибора, титруют 0,1 н. раствором NaOH до pH 8,2; эта величина pH соответствует точке перехода окраски фенолфталеина, применяемого при обычном титровании.

Процентное содержание кислот в исследуемом сырье в пересчете на лимонную кислоту рассчитывают по той же формуле, что и при титровании в присутствии индикатора.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Фруктово-ягодное сырье, поступающее для приготовления спиртованных соков и спиртованных морсов, оценивают по содержанию кислот, экстрактивных и нерастворимых веществ. Желательно, чтобы фруктово-ягодное сырье имело высокое содержание экстрактивных веществ и кислот и возможно меньше — нерастворимых веществ. Требования к отдельным видам фруктово-ягодного сырья изложены в технических условиях.

ЭФИРНОМАСЛИЧНОЕ СЫРЬЕ ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

От каждой партии в зависимости от ее размеров отбирают для вскрытия следующее количество упаковочных мест.

Размер партии (число мест)	Число отбираемых мест	Размер партии (число мест)	Число отбираемых мест
1—5	Все	21—30	7
6—10	5	31—40	8
11—20	6	41—50	9

и т. д., прибавляя на каждый новый десяток мест по одному вскрываемому месту или рассчитывая общее число вскрываемых мест по формуле

$$N = 5 + \frac{n - 10}{10},$$

где n — общее число мест в партии сырья, округленное до целого числа десятков в большую сторону.

Из каждого упаковочного места (мешка, кипы, тюка, ящика и др.), предназначенного к вскрытию, берут по три выемки, примерно одинаковые по массе. Семена и сухие плоды отбирают зерновым мешочным щупом, остальные виды сырья — руками.

Все выемки при условии их однородности ссыпают на гладкий стол или лист фанеры, тщательно перемешивают двумя планками, разравнивая в виде квадрата с

толщиной слоя не менее 3 см и далее поступают так, как описано при отборе среднего образца зерна (см. с. 105).

Масса отбираемой средней пробы зависит от вида сырья и должна соответствовать (в г): листья, цветы — 400; травы, корни, корневища, кора 600; семена и сухие плоды 250. Отобранное из двух противоположных треугольников сырье ссыпают вместе для составления образца, предназначенного для определения качества сырья. Из двух оставшихся треугольников составляют второй образец на случай арбитражного анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

Содержание эфирных масел определяют методом отгонки с водяным паром или интерферометрическим методом. Возможно также определение эфирных масел люминесцентным методом.

Метод отгонки с водяным паром (метод Гинзберга)

Принцип метода. Метод основан на отгонке эфирных масел водяным паром и количественном определении отогнанного эфирного масла по его объему.

Ход определения. На технических весах взвешивают навеску тщательно измельченного сырья — 10—100 г, в зависимости от предполагаемого содержания эфирных масел. Навеску во избежание испарения масел немедленно переносят в плоскодонную колбу на 500—2000 мл (в зависимости от величины навески) и приливают дистиллированную воду: для свежего сырья в пятикратном и для сушеного в десятикратном количестве от взятой навески. В колбу подвешивают приемник и соединяют ее с обратным холодильником (рис. 56) через корковую пробку. Подвешивание приемника регулируют проволокой, которая проходит через пробку так, что конденсат из холодильника поступает в широкое градуированное колено приемника. Колбу помещают на сетку и нагревают до кипения. Смесь паров эфирного масла и воды поступает в холодильник и конденсируется; конденсат стекает в воронку приемника. Внизу собирается вода, вверху — эфирное масло.

Избыток воды стекает в перегонную колбу, увлекая за собой эфирное масло, растворившееся в воде, которое снова с отгоняемыми парами собирается в приемнике. Поэтому потери эфирного масла вследствие растворимости его в воде незначительны. Перегонка листовых и травянистых материалов проводится 2 ч, измель-

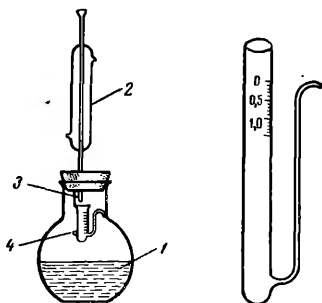


Рис. 56. Аппарат для определения содержания эфирных масел по методу Гинзберга:

1 — плоскодонная колба; 2 — холодильник; 3 — проволока; 4 — приемник для эфирного масла (справа приемник в увеличенном виде).

ченных семян и корней — 3 ч. По окончании отгонки прибор оставляют на 30 мин для охлаждения, затем колбу разъединяют, вынимают приемник и ставят его в стакан для дополнительного охлаждения. После того как в приемнике установится температура окружающего воздуха, отсчитывают объем выделенного эфирного масла.

Содержание эфирных масел (в % масс.) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{э.м}} = \frac{Vd \cdot 100}{a},$$

где V — объем эфирного масла, мл;
 d — относительная плотность эфирного масла;
 a — навеска сырья, г.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

Алисовое	0,979—0,991	Кюрассо	0,852—0,856
Апельсиновое	0,845—0,853	Лимошное	0,856—0,861
Бергамотовое	0,882—0,886	Мандариновое	0,854—0,859
Гвоздичное	1,043—1,068	Мятное (кудрявой мяты)	0,883—0,889
Горькоминдальное	1,050—1,055	Мятное перечное	0,897—0,912
Жасминовое	0,920—1,015	Неролиевое	0,870—0,881
Кардамоновое	0,923—0,941	Померанцевое	0,852—0,856
Кориандровое	0,864—0,877	Розовое	0,826—0,833
Коричное (цейлонское)	1,023—1,040	Розмариновое	0,895—0,936
Коричное (китайское) кассиевое	1,054—1,07	Тминное	0,901—0,920
		Укропное	0,895—0,915
		Феихельное	0,960—0,980

За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Допустимое отклонение при определении эфирного масла $\pm 5\%$ отн. для параллельных и арбитражных анализов.

Интерферометрический метод

Принцип метода. Эфирные масла извлекают из сырья перегонкой с водно-спиртовыми парами, затем определяют интерферометром разность показателей преломления дистиллята, полученного при перегонке, и приготовленного водно-спиртового раствора с таким же содержанием этилового спирта и по ней рассчитывают содержание эфирного масла.

Ход определения. Взвешивают на технических весах навеску предварительно измельченного сырья. Величина навески зависит от среднего содержания эфирного масла в анализируемом сырье.

Содержание эфирного масла, %	Навеска, г
1—2	25
2—5	20
5—20	10—5

Навеску переносят в круглодонную колбу на 500 мл, наливают 250 мл 60%-ного водно-спиртового раствора для сушеного сырья и 70%-ного — для свежего сырья и добавляют 100—200 мл дистиллированной воды. Мерную колбу, из которой добавляли водно-спиртовой раствор, ополаскивают дистиллированной водой и сливают ополоски в круглодонную колбу. Эту колбу закрывают

пробкой и оставляют для настаивания в течение 24 ч, периодически перемешивая. Настаивание ускоряет извлечение из сырья эфирного масла. Далее колбу соединяют через каплеуловитель с холодильником и начинают медленную перегонку.

Дистиллят собирают в ту же колбу, из которой добавляли водно-спиртовой раствор. Мерную колбу ставят в холодную воду, чтобы не было потерь вследствие испарения. Когда объем дистиллята составит 96—98% объема мерной колбы, перегонку прекращают. Дистиллят нагревают до 20° С, доливают дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и определяют содержание в нем спирта.

Содержание спирта в дистилляте должно быть равно содержанию спирта в водно-спиртовом растворе, взятом для перегонки. Если оно меньше, это значит, что в процессе перегонки были потери спирта, а следовательно, и эфирного масла. В таком случае необходимо проверить установку для перегонки, выяснить и устранить причину потерь и повторить перегонку.

Из ректифицированного спирта высшей очистки и дистиллированной воды готовят водно-спиртовую смесь с таким же содержанием спирта, как и дистиллят. При исследовании сырья с высоким содержанием эфирного масла (гвоздика, мускатный орех, мускатный цвет, кубеба и бадьян) после первой перегонки сырье вновь заливают 250 мл 70%-ного водно-спиртового раствора, проводят вторичную перегонку и смешивают полученные дистилляты.

С помощью интерферометра определяют разность показателей преломления дистиллята, полученного от перегонки, и приготовленного водно-спиртового раствора с таким же содержанием этилового спирта.

Расчет содержания эфирного масла в сырье (в мл/100 г) производят по формуле

$$C_{\text{э.м}} = \frac{\Delta n \cdot 250 \cdot 100}{\Delta n_0 \cdot a \cdot 100}$$

- где Δn — разность показателей преломления дистиллята и приготовленного водно-спиртового раствора;
 Δn_0 — коэффициент пересчета разности показателей преломления на содержание эфирного масла;
 a — навеска сырья, г.

Пример. При определении содержания эфирного масла в свежей лимонной корке 10 г сырья поместили в колбу на 250 мл. Измерение производили в кювете с длиной грани 40 мм. Показание интерферометра 220. Разность показателей преломления $220 \cdot 5 \cdot 10^7 = 1,1 \cdot 10^{-4}$ (см. с. 75).

Δn_0 находим по табл. 16, для лимонного масла $\Delta n_0 = 1,1 \cdot 10^{-3}$.

$$C_{\text{э-м}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 250 \cdot 100}{1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 100} = 2,50 \text{ мл/100г.}$$

Таблица 16

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА РАЗНОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ПРЕЛОМЛЕНИЯ (Δn) НА СОДЕРЖАНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА
В ЭФИРНОМАСЛИЧНОМ СЫРЬЕ

Эфирное масло	$\Delta n_0 \cdot 10^{-3}$	Эфирное масло	$\Delta n_0 \cdot 10^{-3}$
Аниса звездчатого	2,14	Миндальное	2,0
Анисовое	2,07	Можжевельное	1,06
Апельсиновое	1,01	Мускатного ореха	1,18
Арники горной	1,44	Мускатного цвета	1,27
Валериановое	1,2	Мятное (курчавой мяты)	1,16
Гвоздичное	2,19	Мятное (перечное)	1,00
Душицы	1,39	Перца черного	1,23
Дягилевое	1,16	Перца душистого	1,6
Имбирное	1,27	Полынное	1,2
Ириса	1,3	Померанцевой корки	1,08
Иссопа	1,29	Померанцевого ореха	1,09
Калгановое	1,04	Розмариновое	1,03
Кардамоновое	1,12	Ромашки лекарствен- ной	1,0
Кориандровое	1,0	Тимьяна	1,5
Коричное	3,65	Тминное	1,26
Корки Кюрассо	1,10	Тысячелистника	1,42
Кубебы	1,40	Укропное	1,5
Лавровое	1,10	Фенхельное	2,06
Лимонное	1,1	Шалфея лекарствен- ного	1,07
Майорана	1,1		
Мандариновое	1,07		
Мелисы лимонной	1,2		

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Эфирномасличное сырье оценивают по содержанию эфирного масла. Требования к отдельным видам сырья указаны в технических условиях.

САХАР-ПЕСОК И САХАР-РАФИНАД

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу отбирают от каждого вагона сахара, а при отгрузке другим видом транспорта — от каждого 60 т. Отбор средней пробы обязателен также при отгрузке сахара в количестве меньше одного вагона. Из каждого вагона отбирают среднюю пробу массой для сахара-песка 0,8—1,3 кг, сахара-рафинада — 2 кг. Для отбора сахара-песка выделяют 5% всех мешков и отбирают из них щупом равные количества сахара из двух различных мест каждого мешка; пробы сахара-рафинада в мешках отбирают из пяти мест.

Для партии сахара меньше одного вагона процент мешков, от которых отбирают пробы, и количество отбираемого сахара увеличивают с таким расчетом, чтобы сохранить установленный размер средней пробы; для сахара-рафинада условия отбора проб остаются прежними.

Отобранные пробы тщательно перемешивают и делят на две равные части. Одна из них поступает для анализа, а вторая хранится как контрольная на случай арбитражного анализа. Пробы помещают в чистую, сухую стеклянную тару или полиэтиленовые мешочки и обеспечивают полную герметичность укупорки (банки закрывают хорошо пригнанными пробками, закатывают жестяными крышками, полиэтиленовые мешочки завязывают, а контрольную пробу в банке заливают парафином, сургучом или мастикой).

Отобранные пробы снабжают этикетками с указанием ассортимента, завода-изготовителя, получателя, количества сахара в партии, числа мест, даты и места отбора пробы, номера вагона и накладной, станции и даты отправления, фамилии лиц, отбравших пробу (подписи).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНЕШНЕГО ВИДА, ПРИВКУСА, ЗАПАХА И ЧИСТОТЫ РАСТВОРА

Внешний вид, привкус и запах сахара определяют органолептически. Для определения привкуса 25 г сахара растворяют в 100 мл теплой дистиллированной воды в химическом стакане с гладкими прозрачными стенка-

ми, охлаждают и раствор дегустируют небольшими глотками, задерживая его на некоторое время во рту. По этому же раствору сахара-песка устанавливают его чистоту.

Для определения чистоты раствора сахара-рафинада 50 г его растворяют в 50 мл дистиллированной воды в химическом стакане при размешивании стеклянной палочкой и нагревании в водяной бане до 80—90° С. Для определения запаха сахара и его водного раствора наполняют раствором на $\frac{3}{4}$ объема чистую стеклянную банку с притертой пробкой, не имеющей постороннего запаха. Банку с содержимым в течение часа выдерживают с закрытой пробкой. Запах определяют сразу же после открывания пробки на уровне края горлышка банки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Определение влажности сахара проводят методом высушивания до постоянной массы и методом ускоренного высушивания.

Высушивание до постоянной массы

В бюксу отвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г около 10 г сахара-песка или быстро измельченного рафинада и высушивают до постоянной массы в вакуум-сушилке при температуре 100° С и разрежении, при котором остаточное давление 798 Па. При отсутствии вакуум-сушилки высушивание проводят в сушильном шкафу при 105° С. Высушивание начинают при 50° С и постепенно повышают температуру до указанных пределов в течение примерно 30 мин. Первое взвешивание при высушивании в вакуум-сушилке проводят через 1,5 ч после достижения температуры 100° С, а при высушивании в сушильном шкафу — через 3 ч. Последующие взвешивания проводят через час. Перед каждым взвешиванием бюксу охлаждают в эксикаторе. Разность между двумя последними взвешиваниями не должна превышать 0,001 г.

Влажность сахара в процентах вычисляют по формуле

$$W = \frac{(c - d) 100}{c - b} .$$

где c — масса бюксы с навеской сахара до высушивания, г;
 d — масса бюксы с навеской сахара после высушивания, г;
 b — масса пустой бюксы, г.

Допускаемые расхождения при параллельных определениях не должны превышать: при влажности 0,2% и меньше $\pm 0,01\%$, при влажности более 0,2% $\pm 0,02\%$.

Ускоренный метод высушивания

При определении влажности ускоренным методом в бюксу диаметром 50 мм и высотой 30 мм отвешивают на аналитических весах навеску сахара-песка или быстро измельченного рафинада около 10 г (слой сахара на дне бюксы должен быть примерно 5 мм). Бюксу с навеской помещают в сушильный шкаф, нагретый до 135° С. Высушивание проводят при температуре 130° С в течение 15—17 мин. После высушивания бюксу закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе, взвешивают и по полученным данным вычисляют влажность.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ

Зольность сахара определяют сульфатным методом.

Ход определения. В фарфоровой чашке отвешивают на аналитических весах 20—35 г сахара. Из этой навески около 2 г переносят с помощью стеклянной палочки в платиновый или фарфоровый тигель. Тигель предварительно прокаливают и после охлаждения взвешивают. В тигле сахар смачивают 0,5 мл концентрированной х. ч. серной кислоты и сжигают на слабом пламени газовой горелки, а затем на постепенно усиливаемом огне до обугливания сахара. После этого горелку отодвигают и из основной навески переводят в тот же тигель следующую порцию сахара, смачивают серной кислотой и снова обугливают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока вся навеска не будет переведена в тигель.

После обугливания всей навески сахара тигель помещают в муфельную печь при температуре 550° С (вишнево-красное каление) и прокаливают. Добавляют несколько капель серной кислоты и снова прокаливают при температуре 800° С (белое каление) до постоянной массы. Тигель с золой охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Процентное содержание золы в пересчете на сухое вещество вычисляют по формуле

$$C_z = \frac{0,9c \cdot 100 \cdot 100}{a(100 - w)}$$

где 0,9 — коэффициент для пересчета сульфатной золы на карбонатную;

c — масса золы, г;

a — навеска сахара, г;

w — влажность сахара, %.

Допускаемые расхождения при параллельных определениях $\pm 0,005\%$ к массе сахара.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ САХАРОЗЫ

На аналитических весах взвешивают в нейзильберовой чашке навеску сахара 26,0000 г (рафинад предварительно измельчают в ступке), растворяют небольшими порциями горячей дистиллированной воды и переводят без потерь в мерную колбу на 100 мл. Колбу наполняют водой почти до метки и ставят на 30 мин в воду при температуре 20° С, затем раствор доводят точно до метки и добавляют на кончике ножа диатомит (для предупреждения помутнения фильтрата). Раствор тщательно взбалтывают и фильтруют. Чтобы избежать испарения при фильтрации фильтрат собирают в коническую колбу, в отверстие которой плотно устанавливают воронку, закрывая ее во время фильтрования стеклом.

Первые порции фильтрата выливают, фильтрат поляризуют в трубке длиной 200 мм с водяным кожухом для поддержания температуры раствора 20° С. Показание сахариметра дает процентное содержание сахарозы в сахаре. Результат подсчитывают как среднее из пяти замеров с точностью до 0,01% и пересчитывают на сухое вещество сахара по формуле

$$C_{сх} = \frac{P \cdot 100}{100 - w}$$

где P — показание сахариметра;

w — влажность сахара, %.

Допускаемые расхождения при параллельных определениях $\pm 0,05\%$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕРРОПРИМЕСЕЙ

500 г сухого сахара-песка (с предварительно раздавленными комьями) рассыпают тонким слоем на листе белой бумаги или на стекле и извлекают ферропримеси подковообразным магнитом или электромагнитом. Подъемная сила магнита, которая проверяется перед каждой серией анализов, должна быть не менее 5 кг. Для облегчения съема ферропримесей на полюса магнита надевают плотно прилегающие, без зазоров, наконечники из тонкой папиросной бумаги. Магнит проводят в слое сахара параллельно одной из сторон листа бумаги или стекла так, чтобы покрыть бороздками всю поверхность пробы, без промежутков.

Уловленные ферропримеси осторожно снимают и переносят без потерь на взвешенное часовое стекло. Затем таким же способом проводят магнитом в слое сахара в направлении, перпендикулярном первому, и снова переносят уловленные частицы на стекло. Такую обработку повторяют до полного удаления ферропримесей. Собранные на часовом стекле примеси железа взвешивают на аналитических весах. При необходимости примеси предварительно промывают горячей дистиллированной водой, перенося их сначала на фильтр, высушивают и затем переводят деревянным острием на часовое стекло для взвешивания. Содержание ферропримесей выражают в миллиграммах на 1 кг сахара. Для определения размеров ферропримесей в наибольшем линейном измерении и наличия остроконечных граней переносят уловленные примеси на специальную измерительную сетку с ячейками размером 0,3 мм и рассматривают под лупой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ */сахароза - не восст. фермент. жидкой! /*

Редуцирующие вещества сахара представляют собой главным образом инвертный сахар. Определение их проводят по методу Мюллера (см. с. 173).

Ход определения. 20 г сахара растворяют в дистиллированной воде, переводят в мерную колбу на 100 мл, доводят объем до метки, взбалтывают и фильтруют. Из раствора отбирают 50 мл (10 г сахара) в коническую колбу на 300 мл, добавляют 50 мл дистиллированной

воды и 10 мл раствора Мюллера. В дальнейшем поступают так, как изложено на с. 175. $1/30$ н. раствора йода добавляют 5—20 мл. Из объема йодного раствора, вступившего в реакцию, вычитают 2,5 мл (поправка на восстановление, произведенное 10 г сахарозы, — 2,2 мл, поправка на редуцирующую способность реактива Мюллера — 0,3 мл) и рассчитывают содержание редуцирующих веществ аналогично тому, как описано на с. 176.

Пример. Для определения взято 50 мл фильтрата, соответствующих 10 г сахара. Добавлено $1/30$ н. раствора йода. На оттитрование избытка йода израсходовано 3,6 мл $1/30$ н. раствора тиосульфата натрия. Расход йодного раствора, вступившего в реакцию, равен $10 - 3,6 = 6,4$ мл.

С учетом поправок на редуцирующую способность 10 мл раствора Мюллера (0,3 мл раствора йода) и на сахарозу (2,2 мл) на реакцию с редуцирующими веществами израсходовано раствора йода $6,4 - 0,3 - 2,2 = 3,9$ мл. Содержание редуцирующих веществ в сахаре составит

$$C_{рв} = \frac{3,9 \cdot 0,001 \cdot 100}{10} = 0,039 \%$$

Допускаемые расхождения при параллельных определениях $\pm 0,01 \%$.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Качество сахара оценивается по следующим показателям: цвету, вкусу, растворимости в воде, влажности, содержанию сахарозы и редуцирующих веществ; сахар-песок кроме указанных показателей оценивают также по содержанию золы и наличию ферропримесей.

Сахар-рафинад и рафинированный сахар-песок должны иметь цвет белый, чистый, при отсутствии пятен и посторонних примесей; вкус сладкий, без постороннего привкуса и запаха (как в сухом сахаре, так и в его водном растворе); растворимость в воде — полная, раствор должен быть прозрачным.

Содержание сахарозы в сахаре-рафинаде (в пересчете на сухое вещество) должно быть не менее 99,9%, содержание редуцирующих веществ — не более 0,03%; влажность рафинированного сахара-песка — не выше 0,1%, прессованного сахара-рафинада — 0,2%, колотого литого — 0,4%. Сахар-рафинад для приготовления ликерно-водочных изделий не должен быть подкрашен ультрамарином.

Сахар-песок представляет собой однородные кристаллы с ясно выраженными гранями; он должен быть сладким, без посторонних привкуса и запаха (как в сухом сахаре, так и в его водном растворе), белым с блеском, сыпучим, не липким и сухим на ощупь, без комков непробеленного сахара и посторонних примесей. Сахар должен полностью растворяться в воде и давать прозрачный раствор.

Сахар-песок должен содержать в пересчете на сухое вещество сахарозы не менее 99,75%, редуцирующих веществ — не более 0,05%, золы — не более 0,03%; влажность его — не более 0,14%. Количество ферропримесей в сахаре-песке и рафинированном сахаре не должно превышать 3 мг на 1 кг, размер отдельных частиц ферропримесей в наибольшем линейном измерении — не больше 0,3 мм. Для промышленной переработки (в том числе и для ликерно-водочного производства) допускается выпуск сахара-песка с содержанием сахарозы не менее 99,55%, редуцирующих веществ не более 0,065%, золы не более 0,05%; влажностью не более 0,15%.

ЛИМОННАЯ КИСЛОТА ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу отбирают щупом от 10% ящиков или бочек (сверху, из середины и со дна) данной партии, но не менее чем от 5 единиц. От партии, состоящей менее чем из 5 мест, пробу отбирают от каждой единицы упаковки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Содержание лимонной кислоты — $\text{HOOC}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — определяют титрованием 0,1 н. раствором гидроксида натрия.

Ход определения. Взвешивают на аналитических весах (с точностью до 0,0001 г) в химическом стаканчике навеску лимонной кислоты, растертой в сухой и чистой фарфоровой ступке, около 2 г растворяют в дистиллированной воде, количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят водой до метки и тщательно взбалтывают. Из полученного раствора отбирают 10 мл в коническую колбу, добавляют три капли фенолфта-

леина и титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение минуты.

Процентное содержание лимонной кислоты рассчитывают по формуле

$$C_{\text{лм-к}} = \frac{V \cdot 0,007 \cdot 10 \cdot 100}{a} ,$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование, мл;

a — навеска лимонной кислоты, г;

0,007 — количество лимонной кислоты (моногидрата), соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г;

10 — коэффициент, учитывающий, что для титрования взята $\frac{1}{10}$ часть раствора.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,1%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ

Навеску лимонной кислоты 2—3 г, взвешенную на аналитических весах в фарфоровом тигле с точностью до 0,0002 г, осторожно озоляют и прокаливают при темно-красном калении в муфельной печи или на газовой горелке. Тигель предварительно доводят прокаливанием до постоянной массы. После первого прокаливания и охлаждения содержимое тигля осторожно смачивают тремя каплями 10%-ного раствора нитрата аммония, подсушивают и прокаливают до постоянной массы.

Процентное содержание золы вычисляют по формуле

$$C_3 = \frac{(c - b) 100}{a} ,$$

где c — масса тигля с золой, г;

b — масса пустого тигля, г;

a — навеска лимонной кислоты, г.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,02%.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Лимонная кислота пищевая высшего и I сорта должна содержать лимонной кислоты в пересчете на моногидрат не менее 99,5%, содержание золы в кислоте высшего сорта не более 0,1%, I сорта — не более 0,35%.

ЭФИРНЫЕ МАСЛА ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Пробы отбирают от каждой партии в зависимости от ее размера:

Количество единиц упаковки в партии	Количество единиц, из которых отбирают пробы
1—3	1
4—10	2
11—20	3
Более 20	10%

От каждого вида единиц упаковки пробы отбирают в равных количествах из верхнего, среднего и нижнего слоев. Отбор производят чистой сухой стеклянной трубкой диаметром 10 мм с оттянутым нижним концом. Общий объем средней пробы должен составлять 100—300 мл. Среднюю пробу хорошо перемешивают, делят поровну и помещают в две чистые сухие склянки с притертыми пробками или в две бутылки с плотными корковыми или полиэтиленовыми пробками. Одну пробу направляют для анализа, другую хранят на случай арбитражного анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Внешний вид и цвет эфирного масла определяют просмотром пробы (30—50 мл), помещенной в стакан из бесцветного стекла вместимостью 100 мл, диаметром 45 мм и высотой 90 мм. Стакан устанавливают на листе белой бумаги и окраску рассматривают в проходящем или отраженном дневном свете при температуре $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$.

Вкус эфирного масла определяют, смешав одну каплю его с 1 г сахарной пудры; полученную смесь пробуют на язык.

Для определения запаха пользуются полоской плотной бумаги размером 10×160 мм, смоченной на $\frac{1}{6}$ погружением в эфирное масло. Запах определяют периодически в течение 15 мин.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЛИЧИЯ ВОДЫ

В пробирку наливают 0,5 мл эфирного масла, приливают 10 мл обезвоженного петролейного эфира и тщательно перемешивают; появление мути указывает на наличие воды. Определение производят при 20°C .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показатель преломления определяют рефрактометром лабораторным или другого типа (см. с. 66). Для подготовки к определению через кожух призм рефрактометра пропускают воду, имеющую температуру 20°C , в течение 15—20 мин. Затем после проверки нулевой точки рефрактометра наносят на чистую поверхность нижней призмы при помощи пипетки или стеклянной палочки, не касаясь призмы, 1—2 капли исследуемого масла, быстро соединяют обе призмы и определяют показатель преломления (при 20°C). Наводку границы светотени и отсчета производят четыре раза (по два раза сверху и снизу) и за конечный результат принимают среднеарифметическое.

По окончании анализа поверхность призм промывают ректификованным спиртом и вытирают насухо льняным полотенцем.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ

Относительную плотность эфирного масла определяют пикнометрически (см. с. 34).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА (К. Ч.)

Кислотным числом называют число миллиграммов гидроксида калия, необходимого для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г масла.

Реактивы: 96% -ный нейтральный ректификованный спирт — к спирту добавляют несколько кусочков гидроксида калия или натрия и перегоняют;

раствор фенолфталеина;

0,1 н. раствор гидроксида калия — КОН.

Ход определения. Во взвешенную на технических весах сухую коническую колбу на 150—200 мл отвешивают с точностью до 0,01 г 0,5—1,0 г эфирного масла, добавляют 10 мл 96%-ного нейтрального ректифицированного спирта, перемешивают и в присутствии фенолфталеина титруют 0,1 н. раствором гидроксида калия до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 1—2 мин. Кислотное число вычисляют по формуле

$$\text{к.ч} = \frac{5.6 V}{a}$$

где V —объем 0,1 н. раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование, мл;

a —навеска эфирного масла, г;

5,6—содержание гидроксида калия в 1 мл 0,1 н. раствора, мг.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРНОГО ЧИСЛА (Э. Ч.)

Эфирным числом называют число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г масла. Определение эфирного числа основано на омылении сложных эфиров спиртовым раствором гидроксида калия.

Реактивы: 0,5 н. спиртовой раствор КОН — 30 г гидроксида калия растворяют в 90%-ном ректифицированном спирте, раствор переносят в мерную колбу на 1000 мл и доливают спиртом до метки;

раствор фенолфталеина;

0,5 н. раствор серной кислоты.

Ход определения. К раствору, оставшемуся после определения кислотного числа, добавляют 20 мл 0,5 н. спиртового раствора гидроксида калия. Колбу через резиновую пробку соединяют с обратным холодильником (стеклянная трубка длиной 1 м и диаметром 10—12 мм) и нагревают на водяной бане в течение часа, считая от начала кипения. При этом происходит омыление сложных эфиров, находящихся в масле, и освобождающиеся карбоновые кислоты связывают некоторую часть щелочи.

После кипячения колбу со смесью вынимают из бани и охлаждают. При слабой окраске раствора прибав-

ляют две-три капли раствора фенолфталеина. Если интенсивность окраски не увеличится, добавляют 5—10 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН и снова кипятят на водяной бане в течение 30 мин. По окончании нагревания и охлаждения в колбу приливают 50 мл прокипяченной дистиллированной воды и избыток гидроксида калия оттитровывают 0,5 н. раствором серной кислоты. Разность между взятым количеством гидроксида калия и обратно оттитрованным представляет собой количество гидроксида калия, израсходованное на омыление сложных эфиров.

Эфирное число вычисляют по формуле

$$э.ч = \frac{28 V}{a}$$

де V — объем 0,5 н. спиртового раствора КОН, израсходованный на омыление эфиров, мл;

a — навеска эфирного масла, г;

28 — количество гидроксида калия в 1 мл 0,5 н. спиртового раствора, мг.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Качество эфирных масел оценивают по органолептическим показателям, наличию воды, показателю преломления, относительной плотности, кислотному и эфирному числу.

Технические требования к отдельным видам эфирных масел приведены в соответствующих ГОСТах.

КРАСИТЕЛИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИ ЧИСТОГО КРАСИТЕЛЯ В ИНДИГОКАРМИНЕ

Принцип метода. Определение содержания красителя в индигокармине основано на окислении индигокармина перманганатом калия, в результате чего происходит разрыв этиленовой связи с образованием изатина и окраска раствора из зеленой переходит в желтую, что свидетельствует об окончании реакции.

Ход определения. В химическом стаканчике взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, 0,5 г сухого красителя, растворяют в дистиллированной воде, переводят в мерную колбу на 100 мл, доводят до метки и тщательно взбалтывают. Отбирают пипеткой

10 мл полученного раствора в коническую колбу на 350—400 мл, добавляют 200 мл дистиллированной воды и 20 мл 30%-ного раствора серной кислоты, нагревают до кипения и титруют 0,02 н. раствором перманганата калия до перехода окраски раствора из зеленой в желтую. 1 мл 0,02 н. раствора KMnO_4 соответствует 0,00233 г индигокармина.

Содержание чистого красителя в индигокармине (в %) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{ч.кр}} = \frac{V \cdot 0,00233 \cdot 100}{a}$$

где V — объем 0,02 н. раствора KMnO_4 , израсходованный на титрование, мл;

a — навеска сухого красителя с учетом разбавления, г.

Пример. Навеска 0,5200 г индигокармина растворена в мерной колбе на 100 мл; для титрования взято 10 мл раствора, что соответствует навеске 0,052 г. Израсходовано на титрование 21,9 мл 0,02 н. раствора KMnO_4 .

$$C_{\text{ч.кр}} = \frac{21,9 \cdot 0,00233 \cdot 100}{0,052} = 98,1 \%$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЭНОКРАСИТЕЛЕ

Содержание красящих веществ в энокрасителе может быть выражено в кобальтовых числах. В этом случае условно принимают, что раствор, содержащий 20 г кристаллического сульфата кобальта, эквивалентен по окраске раствору энокрасителя с концентрацией 22 мг красящего вещества в 1 л. Определяют оптическую плотность раствора энокрасителя и раствора сульфата кобальта фотоэлектроколориметром и рассчитывают содержание красящего вещества в энокрасителе (в г/л) по формуле

$$C_{\text{кр.в}} = 22 \frac{D}{D_0}$$

где D — оптическая плотность раствора энокрасителя (1 мл в 1000 мл);

D_0 — оптическая плотность стандартного раствора сульфата кобальта.

Энокраситель обладает свойством изменять окраску под влиянием реакции среды; в кислой среде окраска

его красная, в щелочной — синяя. Это свойство энокрасителя необходимо учитывать и при определении содержания в нем красящих веществ. Поэтому определение оптической плотности проводят в сильнокислой среде или предварительно добавляют буферный раствор.

Реактивы: соляная кислота (х. ч.) с относительной плотностью 1,1885;

стандартный раствор сульфата кобальта — 20 г сульфата кобальта — $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1000 мл, объем раствора доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Ход определения. В мерную колбу на 1000 мл отмеривают пипеткой 1 мл энокрасителя, добавляют 40 мл х. ч. соляной кислоты с относительной плотностью 1,1885, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Если раствор получился мутный, его фильтруют и первые 40—50 мл фильтрата отбрасывают.

Полученный раствор или фильтрат колориметрируют в фотоэлектроколориметре ФЭК-56 или другом в кювете с рабочей длиной грани 1,0 см при зеленом светофильтре. В таких же условиях определяют оптическую плотность стандартного раствора сульфата кобальта.

Пример. Оптическая плотность раствора энокрасителя 0,54, стандартного раствора сульфата кобальта — 0,21. Содержание красящего вещества в энокрасителе равно

$$C_{\text{кр.в}} = 22 \frac{0,54}{0,21} = 56,6 \text{ г/л.}$$

Если анализируют сухой краситель в порошке или пасту, то результат выражают в г на 1 кг красителя. В этом случае берут на аналитических весах навеску красителя 0,1 г и в дальнейшем поступают так, как указано ранее.

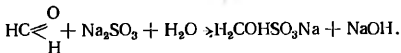
Содержание красящего вещества рассчитывают по той же формуле и результат увеличивают в 10 раз (взято 0,1 г), выражая его в граммах на 1 кг красителя. При высоком содержании красящего вещества в красителе значение оптической плотности может быть более 0,9. В таком случае раствор красителя разбавляют в мерной колбе в два раза и полученный по формуле результат расчета удваивают.

ФОРМАЛИН ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу отбирают от 10% бутылей, но не менее чем от 5 бутылей, поровну из каждой так, чтобы общий объем пробы составлял не менее 300 мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Содержание формальдегида определяют сульфитным методом, основанным на взаимодействии формальдегида с сульфитом натрия по уравнению



Образующийся при этом гидроксид натрия титруют раствором серной кислоты.

Реактивы: 0,5 н. раствор гидроксида натрия;

1 н. раствор серной кислоты;

0,1%-ный раствор тимолфталена;

0,1 н. раствор тиосульфата натрия — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

0,1 н. раствор йода;

0,5%-ный раствор крахмала.

25%-ный раствор сульфита натрия — Na_2SO_3 — 252 г сульфита натрия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1000 мл, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают — получают раствор А. Концентрацию приготовленного раствора определяют следующим образом. 10 мл раствора А вносят пипеткой в мерную колбу на 250 мл, добавляют до метки дистиллированной воды и перемешивают — получают раствор Б. В коническую колбу помещают 50 мл 0,1 н. раствора йода, 25 мл 1 н. раствора серной кислоты и 10 мл раствора Б. Смесь перемешивают и избыток йода оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования в качестве индикатора раствор крахмала.

Параллельно в тех же условиях и с тем же количеством реактивов и индикатора, но без сульфита натрия проводят контрольный опыт. Концентрацию раствора А (в %) вычисляют по формуле

$$C_A = \frac{(V - V_1) 0,0126 \cdot 250 \cdot 100}{10 \cdot 10} = 3,15 (V - V_1).$$

- где V — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование контрольной смеси, мл;
 V_1 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование раствора Б, мл;
 0.0126 — количество сульфита натрия, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора йода, г.

Концентрация раствора сульфита натрия должна быть $25 \pm 1\%$.

Ход определения. 3—3,5 г формалина взвешивают в плоскодонной колбе с притертой пробкой с точностью до 0,0002 г. В другой плоскодонной колбе нейтрализуют 50 мл раствора сульфита натрия 0,5 н. раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора тимолфта-леина до появления голубой окраски. Нейтрализованный раствор сульфита натрия переносят в колбу с навеской формалина. Образовавшийся в результате реакции гидроксид натрия титруют 1 н. раствором серной кислоты до обесцвечивания.

Процентное содержание формальдегида в формалине вычисляют по формуле

$$C_{\text{фа}} = \frac{V \cdot 0,03 \cdot 100}{a}$$

- где V — объем 1 н. раствора серной кислоты, пошедший на титрование выделившегося гидроксида натрия, мл;
 a — навеска формалина, г;
 0,03 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл 1 н. раствора серной кислоты, г.

Содержание формальдегида в формалине техническом должно быть $37 \pm 0,5\%$.

АКТИВНЫЙ УГОЛЬ ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Пробы отбирают от каждого десятого ящика или мешка партии, отсылая из среднего слоя 1 л. Отобранные пробы соединяют вместе, тщательно перемешивают и конвертным методом доводят объем до 2 л. Полученную среднюю пробу делят пополам и помещают в две чистые, сухие и герметически укупориваемые банки. Одну из них передают для анализа, а вторую хранят в опечатанном виде в течение 2 мес на случай арбитражного анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Влажность определяют методом высушивания до постоянной массы (см. с. 109) при температуре 105—110° С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ

В предварительно прокаленном и взвешенном фарфоровом тигле взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г 2—3 г активного угля и озоляют до постоянной массы. Прокаливание необходимо вести медленно (прикрывая тигель наполовину крышкой) до получения однородной серой золы. Полученную массу золы пересчитывают на сухой уголь, как и при исследовании сахара (см. с. 248).

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1%. Расхождения между результатами двух параллельных определений зольности одной пробы не должны превышать: для угля зольностью до 2% — 0,2%; зольностью 5% — 0,3% и зольностью 10% — 0,4%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

5 г растертого в порошок угля (в пересчете на сухой) взвешивают на технических весах, помещают в колбу емкостью 100 мл, добавляют 50 мл нейтральной дистиллированной воды (см. с. 156) и кипятят в течение 3 мин, закрыв колбу пробкой со вставленным в нее обратным холодильником. Затем содержимое колбы фильтруют через беззольный фильтр, отбросив первые порции фильтрата. После охлаждения до комнатной температуры определяют pH фильтрата pH-метром или колориметрически.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ 1 л

Активный уголь, отсеянный от пыли и высушенный до постоянной массы при 110° С, насыпают порциями по 20 мл во взвешенный мерный цилиндр емкостью 100 мл и высотой 240 мм. После высыпания каждой порции угля цилиндром постукивают по деревянному диску диаметром 100 мм и толщиной 10 мм, укреплен-

ному на лабораторном столе, в течение 0,5 мин. Во время постукивания цилиндр вращают вокруг оси и держат в руке несколько наклонно (80°) по отношению к столу. Наполненный до метки 100 мл цилиндр взвешивают на технических весах с точностью $\pm 0,05$ г.

Масса 1 л активного угля устанавливается как среднее из двух определений, причем расхождение между ними допускается не более 5%.

Расчет проводят по формуле

$$G = 10(b - c).$$

где G — масса 1 л активного угля, г;
 b — масса цилиндра с углем, г;
 c — масса пустого цилиндра, г.

При определении массы 1 л влажного угля пересчет на сухой уголь производится по формуле

$$G_y = \frac{G_{вл}(100 - \omega)}{100}.$$

где $G_{вл}$ — масса 1 л влажного угля, г;
 ω — влажность угля, %.

При определении массы 1 л активного угля марки БАУ его не уплотняют, а насыпают в мерный цилиндр через воронку для сыпучих веществ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ПО АЦЕТОНУ

Активный уголь, предварительно высушенный до постоянной массы, высыпают во взвешенный мерный цилиндр емкостью 100 мл (диаметр 25 мм). Цилиндр наполняют углем до метки 100 мл порциями по 15—20 мл, уплотняя уголь после насыпания каждой порции.

Цилиндр с углем взвешивают с точностью до 0,01 г и наполняют ацетоном до постоянного уровня его над слоем угля. Через 30 мин избыток ацетона сливают и цилиндр с углем взвешивают.

Пористость по ацетону x (в % об.) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(b' - b) \cdot 100}{\rho V} = \frac{b' - b}{\rho}.$$

где b — масса цилиндра с углем до пропитывания, г;
 b' — то же, после пропитывания ацетоном, г;
 ρ — относительная плотность ацетона при температуре опыта;
 V — объем активного угля в цилиндре.

Зернение угля определяют рассевом навески в 100 г на наборе сит с круглыми отверстиями диаметром 5,0; 3,5 и 1,0 мм. Остатки на ситах взвешивают и определяют процентное содержание фракций в пересчете на сухой уголь.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПО АДсорбЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ (МЕТОД ВНИИПрБ)

Количество адсорбированной углем уксусной кислоты из ее разбавленных растворов находится в прямой зависимости от степени активности угля. Вследствие адсорбции раствор, пропущенный через слой анализируемого активного угля, приобретает щелочную реакцию до момента исчерпания условной адсорбционной способности данного угля по отношению к кислоте.

Реактивы: 0,1 н. водный раствор уксусной кислоты; 0,025 н. раствор уксусной кислоты в 40%-ном этиловом спирте — вносят в мерную колбу (на 1000 мл) 250 мл 0,1 н. водного раствора уксусной кислоты, 420 мл 96%-ного ректифицированного спирта и затем дистиллированной воды до метки,

раствор бромтимолового синего (см. с. 155).

Ход определения. У основания широкого колена U-образной трубки помещают с помощью стеклянной палочки кусочек ватки, всыпают без утрамбовывания 50 г свежего угля или (при исследовании угля из колонок) высушенного между листами фильтровальной бумаги и прикрывают его кусочком ваты высотой не более 1 см до уровня сливной трубки.

Отмеченный размер верхнего прикрытия слоя угля ватой обеспечивается соответственно подобранным размером кусочка ваты у основания широкого колена трубки. Необходимость соблюдения указанного условия обусловлена тем, что для повышения точности результатов определения активности угля следует стремиться к тому, чтобы в трубке оставался возможно меньший постоянный для всех определений объем раствора над слоем угля в широком колене трубки. Объем раствора

под слоем угля не отражается на точности результатов анализа.

С помощью краника или винтового зажима налаживают приток раствора 0,025 н. уксусной кислоты в 40% этиловом спирте из напорной склянки или колбы в воронку узкого колена трубки со скоростью от 2 до 3 мл/мин. Скорость притока устанавливают по числу капель в минуту с учетом объема капель. Слив из широкого колена трубки принимают в мерные цилиндры на 10 мл, в которые предварительно вносят по 3 капли раствора бромтимолового синего. Цилиндры устанавливают с таким расчетом, чтобы слив из трубки падал на дно цилиндра, не соприкасаясь с его стенками.

Качественное определение активности. Если первые 1—2 мл слива принимают синее окрашивание, считается, что уголь имеет удовлетворительное качество и не подлежит регенерированию. Желтая окраска первых 1—2 мл слива указывает на то, что уголь предельно отработан и был в употреблении сверх допустимых сроков. Такой уголь подлежит замене или регенерированию в зависимости от предыдущих показателей его активности и продолжительности применения.

Если первые капли слива приобретают зеленую окраску, а очередные 1—2 мл — желтоватую окраску при общем сливе менее 15 мл, — уголь подлежит регенерированию.

При объеме общего слива более 15 мл до наступления желтоватой окраски очередных 1—2 мл слива уголь не подлежит регенерированию и может применяться в производстве.

Количественное определение активности. Слив из U-образной трубки отбирают мерными цилиндрами на 10 мл до момента появления желтоватой окраски при отборе очередных 1—2 мл. Число миллилитров отобранного слива принимается за число единиц активности анализируемого угля. В целях ограничения погрешности определения до 2 единиц рекомендуется отбирать слив порциями по 10 мл при синем окрашивании среды, по 5 мл — при светло-зеленом окрашивании среды и по 2—3 мл при появлении зеленовато-желтоватой окраски.

Активный уголь марки БАУ, применяемый в водочном производстве, должен соответствовать следующим требованиям: иметь влажность не более 10%, содержать золы не более 8% (в пересчете на сухой уголь); масса 1 л угля должна быть не более 220 г, пористость по ацетону — не менее 74%; размер зерен: фракции от 3,5 до 5 мм — не более 2,5%, от 1 до 3,5 мм — не менее 96,5%, менее 1 мм — не более 1%.

Свежий уголь хорошего качества имеет активность (определена по методу ВНИИПрБ) свыше 30 ед., а превосходный 60 ед. Уголь, активность которого ниже 15 ед., подлежит регенерированию. Уголь с активностью ниже 5 ед. следует признать работавшим с исчерпанной активностью.

ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве фильтрующих материалов применяют фильтрационную массу и фильтрационный картон, представляющие собой смесь асбеста и целлюлозы.

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Для отбора средней пробы фильтрационной массы из 100 ящиков отбирают не менее 5. Из двух-трех пакетов каждого ящика берут по 50—100 г и отобранные пробы тщательно перемешивают.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г в бюксе навеску фильтрующего материала 2 г и высушивают ее в сушильном шкафу при 100—110° С до постоянной массы. Потеря массы навески, выраженная в процентах к ее массе в высушенном до постоянной массы состоянии, является влажностью (ω), рассчитываемой по формуле

$$\omega = \frac{a_1 - a_2}{a_2} 100,$$

где a_1 — масса навески до высушивания, г;
 a_2 — масса навески после высушивания, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В прокаленном и взвешенном тигле берут на технических весах с точностью до 0,01 г навеску фильтрующего материала 1—2 г, сжигают ее и затем прокаливают до постоянной массы. Потеря массы навески, выраженная в процентах к массе абсолютно сухой навески, дает содержание целлюлозы в фильтрующем материале.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖИРА

Определение содержания жира производят в аппарате Соксле (см. рис. 55, с. 211). В бумажную гильзу аппарата помещают навеску около 5 г расщепленного пинцетом фильтрующего материала и высушивают для удаления влаги в течение 3 ч в сушильном шкафу при 105° С; затем охлаждают гильзу с содержимым в эксикаторе и переносят в экстрактор аппарата. В колбу наливают эфир, не содержащий воды, собирают аппарат и в холодильник пускают воду. Экстрагирование ведут в течение 4—6 ч, после чего аппарат разбирают, колбу соединяют с прямоточным холодильником и эфир осторожно отгоняют на водяной бане. Остаток в колбе высушивают, постепенно повышая температуру водяной бани до температуры кипения воды. После этого колбу высушивают в сушильном шкафу при 105° С в течение 30 мин, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

По разности между массой колбы с остатком жира и массой пустой колбы находят массу жира по взятой навеске. Относят эту массу к 100 г фильтрующего материала, получают процентное содержание жира на воздушно-сухое вещество, а учитывая влажность — и на сухое вещество фильтрующего материала.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗБУХАНИЯ И РАЗРЫХЛЕНИЯ

10 г тонко расщепленного пинцетом фильтрующего материала помещают в литровую колбу, вливают в нее 500 мл дистиллированной воды и нагревают до 80—90° С, выдерживая содержимое при этой температуре в течение часа, затем осматривают полученную смесь: комочков, толстых нитей и узелков не должно оставаться.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА ВЫТЯЖКИ

Жидкость от предыдущего определения отфильтровывают через фильтр, остаток фильтрующего материала промывают небольшим количеством горячей дистиллированной воды. Фильтрат и промывные воды выпаривают во взвешенной фарфоровой чашке на водяной бане и остаток высушивают при 105°C в сушильном шкафу до постоянной массы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИВКУСА

В чисто вымытую колбу отвешивают 5 г фильтрующего материала и заливают 100 мл 20%-ного водно-спиртового раствора. Колбу закупоривают корковой пробкой и оставляют на 24 ч, после чего определяют в жидкости наличие постороннего привкуса и запаха, сравнивая ее с исходным 20%-ным водно-спиртовым раствором.

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Микроскопическое исследование фильтрующего материала производят при увеличении в 300—400 раз. Рекомендуется для сравнения пользоваться препаратами, изготовленным из волокон асбеста и целлюлозы.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Фильтрующие материалы не должны давать при настаивании в водно-спиртовом растворе постороннего привкуса и запаха. Сухой остаток вытяжки, пересчитанный на 100 г сухого фильтрующего материала, не должен превышать 0,5%. По остальным показателям фильтрующие материалы должны соответствовать требованиям, указанным в технических условиях.

КАТИОНИТЫ

В качестве катионитов для подготовки воды в ликерно-водочном производстве используют сульфуголь и синтетическую ионообменную смолу КУ-2.

Пробы отбирают от 20% мест партии, но не менее чем от 3 мест при малых партиях. При этом пользуются шупом длиной около 1000 мм и диаметром 20—25 мм, погружая его до дна мешка по вертикальной оси. Полученные пробы соединяют вместе, тщательно перемешивают, отбирают среднюю пробу не менее 0,5 кг, помещают ее в чистую сухую стеклянную банку с притертой пробкой и передают в лабораторию для анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА

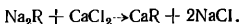
Фракционный состав катионита определяется расसेвом навески 100 г (взятой на технических весах) в течение 5 мин. Для рассева применяют набор сит с отверстиями 1,2; 1,0; 0,7; 0,5 и 0,25 мм. Масса фракций, выраженная в граммах, дает процентное содержание данной фракции в продукте.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Навеску среднего образца катионита около 1 г, отвешенную в предварительно высушенную и взвешенную бюксу с точностью до 0,001 г, высушивают в сушильном шкафу при 100—105° С до постоянной массы. Содержание влаги вычисляют по общепринятой формуле (см. с. 247).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Обменная емкость катионита характеризуется количеством ионов электролита, поглощаемых из раствора единицей объема или единицей массы катионита. Сущность метода определения обменной емкости основана на реакции



Динамическую обменную способность считают исчерпанной в момент проскока улавливаемого иона (Ca^{2+}) и относят к 1 м³ фильтрующего слоя катионита, набухшего в воде.

Для определения динамической обменной емкости

применяют лабораторную установку, состоящую из стеклянной колонки. Эта колонка представляет собой цилиндрическую стеклянную трубку с внутренним диаметром $16,5 \pm 0,5$ мм и высотой не менее 850 мм. В нижней части колонки расположена кислотоупорная фильтрующая подстилка или впаина пористая стеклянная пластинка, не пропускающая зерен катионита размером более 0,25 мм и обладающая малым сопротивлением фильтрации. На нижний оттянутый конец стеклянной колонки надета резиновая трубка с винтовым зажимом. Колонка с помощью сифона, снабженного соединительной пробкой и зажимом, соединена со склянкой, содержащей испытуемый раствор. Фильтрат собирают в мерные цилиндры на 250 мл.

Ход определения. Для испытания от средней пробы берут такое количество катионита, чтобы он занимал в воде объем 100 ± 5 мл. С этой целью 70—100 г предварительно отсеянного на сите с сеткой № 025 товарного катионита пересыпают в мерный цилиндр на 250 мл, в который предварительно налито около 125 мл дистиллированной воды. Для предотвращения образования пробки вследствие набухания катионит насыпают в воду тонкой струей. Затем цилиндр заполняют доверху дистиллированной водой и оставляют на сутки для набухания. Необходимо следить за тем, чтобы все зерна катионита были смочены и над слоем его оставался избыток воды.

Перед измерением объема, занимаемого испытуемым катионитом в воде, из воды удаляют пузырьки воздуха, для чего цилиндр плотно прикрывают и переворачивают дном вверх; затем вновь переворачивают цилиндр и дают зернам катионита осесть на дно. Катионит встряхивают постукиванием дна цилиндра о деревянную крышку стола до прекращения усадки. Если найденный по описанному способу объем катионита выходит за пределы 100 ± 5 мл, то, убавляя излишнее количество катионита или добавляя недостающее количество набухшего в воде катионита, доводят объем его до указанной величины.

Отобранный таким образом катионит переносят в стеклянную колонку и промывают водопроводной водой, имеющей карбонатную щелочность не менее 3 мг-экв/л, до момента, когда разница в щелочности исходной воды и фильтрата не будет превышать 10% исходного значе-

ния; если водопроводная вода имеет щелочность менее 3 мг-экв/л, допускается применять раствор гидрокарбоната натрия в дистиллированной воде с концентрацией 3—5 мг-экв/л. Затем восстанавливают обменную способность Na-катионита, для чего катионит промывают раствором хлорида натрия (приготовленным на дистиллированной воде), соблюдая следующие условия:

перед подачей раствора хлорида натрия в колонке снижают уровень воды до отметки около 50 мл над слоем катионита;

концентрация раствора хлорида натрия должна быть равна $8 \pm 1\%$;

катионит промывают раствором хлорида натрия непрерывно в направлении сверху вниз при удельной нагрузке $8 \frac{1}{ч}$. Под удельной нагрузкой подразумевают количество объемов раствора, пропускаемых через единицу объема ионита за 1 ч. Например, при скорости пропускаемого раствора 100 мл/ч через 100 мл ионита удельная нагрузка равна $1 \frac{1}{ч}$.

Расход 100%-ного хлорида натрия для одной промывки катионита (A_c) (в г) вычисляют по формуле

$$A_c = \frac{205 EV}{1000000}$$

где E — предполагаемая обменная способность катионита, г-экв/м³;

V — объем испытуемого катионита в воде, мл;

205 — норма удельного расхода хлорида натрия на 1 г-экв катионов, поглощенных Na-катионитом (3,5-кратный избыток), г.

Тотчас по окончании пропускания раствора хлорида натрия катионит отмывают от его избытка и продуктов реакции дистиллированной водой в направлении сверху вниз с удельной нагрузкой $8 \frac{1}{ч}$. Отмывку заканчивают при концентрации катионов кальция в фильтрате, не превышающей 0,05 мг-экв/л (определение ведут комплексометрическим методом) и остаточном содержании хлоридов не более 130 мг/л.

Далее проводят цикл Na-катионирования раствора хлорида кальция при следующих условиях:

концентрация исходного раствора хлорида кальция в дистиллированной воде должна быть $3,5 \pm 0,1$ мг-экв/л;

удельная нагрузка при фильтровании раствора хлорида кальция должна быть $20 \frac{1}{4}$;

поддерживая указанную скорость фильтрации, отбирают фильтрат для анализа порциями по 250 мл;

отобранные пробы испытывают на содержание ионов кальция комплексонометрическим методом;

цикл Na-катионирования считают законченным при появлении в пробе фильтрата катионов кальция в концентрации выше 0,05 мг-экв/л.

Динамическую обменную емкость Na-катионита (E) в г-экв/м³ вычисляют по формуле

$$E = \frac{V_1 C 1000}{V_2},$$

где V_1 — объем фильтрата, содержащего катионы кальция в концентрации, не превышающей 0,05 мг-экв/л, л;

V_2 — объем загруженной в колонку пробы катионита в воде, мл;

C — концентрация исходного раствора хлорида кальция, мг-экв/л.

Фактический удельный расход 100%-ного хлорида натрия на регенерацию Na-катионита в г/г-экв поглощенных фильтрующим материалом катионов (K) вычисляют по формуле

$$K = \frac{C' V_3}{C V_4},$$

где C' — концентрация регенерирующего раствора хлорида натрия, г/л;

V_3 — объем раствора хлорида натрия, пошедшего на регенерацию катионита, мл;

C — концентрация исходного раствора хлорида кальция, мг-экв/л;

V_4 — объем фильтрата, содержащего катионы кальция при концентрации, не превышающей 0,05 мг-экв/л, л.

При испытании Na-катионита на динамическую обменную емкость температура всех растворов должна быть равна $18 \pm 5^\circ \text{C}$. Производят не менее трех определений динамической обменной емкости. Результаты первого определения в расчет не принимают и берут среднее из двух последних определений (если расхождение между найденными величинами не превышает 5% от меньшего значения), выполненных при одинаковом абсолютном расходе реагента на регенерацию катионита.

Для характеристики Na-катионита по динамической обменной емкости принимают значение ее, соответствующее 3,5-кратному избытку реагента на регенерацию катионита, т. е. по удельному расходу 100%-ного хлорида натрия, равному 205 г/г-экв.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАСЫПНОЙ МАССЫ

Насыпную массу определяют в процессе подготовки катионита к испытанию на обменную способность. Насыпную массу товарного катионита G_c (в т/м³) вычисляют по формуле

$$G_c = G/V_{нс},$$

где G — масса пробы катионита, г;
 $V_{нс}$ — объем, занимаемый несмоченной пробой товарного катионита, мл (определение см. выше).

Насыпную массу катионита в воде G_v (в т/м³) вычисляют по формуле

$$G_v = G/V_v.$$

где G — масса пробы катионита, г;
 V_v — объем, занимаемый пробой катионита в воде, мл.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Катиониты, используемые в водочном производстве, — сульфуголь и КУ-2 — должны удовлетворять следующим условиям соответственно: насыпная масса, т/м³, воздушно-сухого — не менее 0,53 и 0,7; набухшего в воде — 0,37 и 0,6; удельный объем набухшего катионита, мг/г, не более, 2,6 и 2,9; размер зерен, мм, 0,3—2,0 и 0,3—1,2; предельная влажность, %, 40 и 60; полная обменная способность в рабочем состоянии, мг-экв/м³, не менее, 410 и 800. Стойкость катионита КУ-2 в сильнокислотных и щелочных средах при температуре не выше 65 и 95° С и в нейтральной среде — 130.

СТЕКЛЯННАЯ ПОСУДА ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Для осмотра и испытания бутылок из разных мест партии отбирают 1%, но не менее 200 шт., от всей предъявляемой к приемке партии бутылок одинаковой емкости.

Для определения качества стекла и выработки анализируют не менее 200 бутылок; для всех остальных испытаний — проверки линейных размеров, емкости, массы и формы; определения качества отжига, термической устойчивости и водоустойчивости — не менее 100.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНЕШНЕГО ВИДА, ЦВЕТА, КАЧЕСТВА СТЕКЛА И ВЫРАБОТКИ БУТЫЛОК

Эти показатели проверяют посредством наружного осмотра без применения увеличительных приборов.

Форму и линейные размеры бутылок проверяют калибрами или универсальным измерительным инструментом.

Толщину стенок бутылки определяют индикаторным или электромагнитным стенкомером.

Полную емкость бутылки проверяют при помощи мерных цилиндров или по массе вмещающейся в бутылку воды при 20° С, или по объему воды в миллилитрах, определяемому мерным цилиндром.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА ОТЖИГА

Под действием сил внутреннего напряжения стекло способно разлагать плоскополяризованный луч на два, имеющих разную скорость поляризованных луча, колебания которых взаимно перпендикулярны.

Степень напряжения стекла контролируют специальным прибором полярископом*. Принцип действия прибора основан на наблюдении двойного лучепреломления в исследуемой бутылке методом интерференции. Если бутылки просматривают в полярископе, то обнаруживается яркая интерференционная окраска поля зрения в виде характерно окрашенных участков и широких полос. Яркость и цвет полос зависят от степени напряжения стекла — чем оно больше, тем больше разность хода поляризованных лучей и ярче освещены окрашенные полосы.

Включив полярископ, вводят бутылку между поляризатором и анализатором полярископа и постепенно поворачивают ее на 360° в плоскости, перпендикулярной нап-

* Устройство и правила пользования полярископом изложены в инструкции, прилагаемой к прибору.

равлению поляризованного света. При этом бутылки в поле зрения полярископа должны иметь окраску: равномерно фиолетовую, сочетание красного с красно-оранжевым и синим или фиолетовым цветом. Не допускается окраска бутылок в поле зрения полярископа в оранжевый, белый, желтый и зеленый цвета, а также в эти цвета в сочетании с голубым.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Термической устойчивостью называют способность бутылок выдерживать установленный перепад температур от высшего предела к низшему. Испытание проводят в помещении без сквозняка с температурой воздуха не ниже 18°C . До начала определения бутылки выдерживают не менее 30 мин в помещении с температурой не ниже 18°C .

Определение термической устойчивости проводят в двух резервуарах (ваннах), емкость которых должна быть такой, чтобы на 1 кг стекла приходилось не менее 8 л воды. Один резервуар наполняют водой температурой 70°C , второй — 35°C . Отклонения температуры допускаются $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Равномерную температуру в резервуарах поддерживают при помощи мешалки. Бутылки укладывают в корзины (или ящики) горловинами вверх (допускается укладка бутылок горловиной вниз). Корзины (ящики) закрывают крышками, погружают в резервуар с температурой 70°C ниже уровня воды и выдерживают в нем 10 мин. Затем как можно быстрее тару переносят во второй резервуар с температурой воды 35°C (перенесение не должно длиться более 10 с). Во втором резервуаре выдерживают 0,5 мин. После испытания бутылки вынимают из корзины (ящика) освобождают от воды, вытирают и осматривают визуально, без применения увеличительных приборов. Результат выражают количеством тары (x) в процентах, выдержавшей испытание, и подсчитывают по формуле

$$x = \frac{A_1 100}{A} . .$$

где A_1 — количество бутылок, выдержавших испытание;
 A — количество бутылок, подвергавшихся испытанию.

Реактивы: свежеперегнанная дистиллированная вода (на титрование 50 мл ее не должно расходоваться более 0,4 мл 0,01 н. раствора HCl);

0,01 н. раствор HCl;

раствор метилового красного — 0,2 г индикатора растворяют в 100 мл ректификованного спирта;

буферный раствор (рН 5,2) — 21,015 г кристаллической лимонной кислоты растворяют в 1 л дистиллированной воды; 28,4 г безводного Na_2HPO_4 растворяют в 1 л воды; затем смешивают 92,8 мл первого раствора со 107,2 мл второго раствора.

Ход определения. Для определения водоустойчивости берут бутылки, не подвергавшиеся испытаниям на термическую устойчивость. Испытываемые бутылки (10 шт.) тщательно промывают горячей водой и три раза ополаскивают дистиллированной водой. Далее бутылки наполняют не менее чем на $\frac{3}{4}$ объема свежеперегнанной дистиллированной водой, плотно закрывают пергаментной бумагой или калькой и опускают в резервуар (ванну) с кипящей водой. Уровень воды в резервуаре должен соответствовать уровню воды в испытываемых бутылках. Нагрев воды в резервуаре до кипения после погружения бутылок длится не более 15 мин. Кипение должно быть умеренным, без толчков. В резервуаре с кипящей водой бутылки находятся в течение 60 мин (время отсчитывают с момента закипания воды после внесения в резервуар бутылок). После кипячения раствор из каждой бутылки переливают в отдельные колбы из кварцевого стекла или стекла пирекс. Растворы в колбах тщательно перемешивают и охлаждают под струей холодной воды до комнатной температуры.

С помощью пипетки отбирают из каждой колбы по 50 мл испытываемого раствора и переносят его для титрования в коническую колбу на 100—150 мл, добавляют в нее две капли раствора метилового красного и титруют 0,01 н. раствором HCl, доводя до определенной окраски, для чего производят сравнение с цветом 50 мл буферного раствора, в который добавлено 2 капли метилового красного. Титруют все 10 проб, а также контрольную пробу дистиллированной воды. Отмечают расход 0,01 н. раствора HCl для каждой пробы. Далее подсчи-

тывают разность (P) в процентах между максимальным и минимальным расходом 0,01 н. раствора HCl при титровании всех проб по формуле

$$P = \frac{a_{\text{макс}} - a_{\text{мин}}}{a_{\text{норм}}} 100.$$

где $a_{\text{макс}}$ — максимальное значение расхода 0,01 н. раствора HCl, выбранное из всех испытываемых проб, мл;
 $a_{\text{мин}}$ — минимальное значение расхода 0,01 н. раствора HCl, выбранное из всех испытываемых проб, мл;
 $a_{\text{норм}}$ — допускаемый техническими требованиями на испытываемую тару расход 0,01 н. раствора HCl на титрование 50 мл испытываемого раствора; для бутылок из бесцветного и полубелого стекла емкостью от 0,25 до 1 л $a_{\text{норм}} = 0,35$ мл.

Разность между максимальным и минимальным расходом 0,01 н. раствора HCl должна составлять не более 20%.

Подсчитывают среднее количество извлеченных щелочей (x), выраженное в мг оксида натрия на 50 мл воды, которая подвергалась испытанию

$$x = (V_1 - \bar{V}_2) \cdot 0,31.$$

где V_1 — средний расход 0,01 н. раствора HCl для титрования испытываемых растворов всех проб, мл;
 V_2 — расход 0,01 н. раствора HCl для титрования контрольной пробы дистиллированной воды, мл;
0,31 — коэффициент пересчета расхода 0,01 н. раствора HCl (в мл) на Na₂O (в мг).

Среднее количество извлеченных щелочей для бутылок из бесцветного и полубелого стекла емкостью от 0,25 до 1,0 л не должно превышать 0,108 мг оксида натрия.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

К бутылкам, предназначенным для розлива водки и ликеро-водочных изделий, предъявляют следующие основные требования. Стекло бутылок должно быть прозрачным и обеспечивать возможность просмотра содержимого. В бутылках из бесцветного стекла допускаются слабые цветные оттенки: зеленоватый, голубой, желтоватый. По форме, емкости, массе и основным размерам бутылки должны соответствовать ГОСТу.

На поверхности и в толще стекла бутылок не допускаются свиль, осязательная рукой; сквозные песечки, при-

липы стекла, режущие швы и заусеницы; поверхностные посечки, за исключением точечных и волосных длиной до 5 мм, редко расположенных по корпусу и дну бутылок; щербины и сколы; рух (частицы закристаллизовавшегося стекла); инородные включения, имеющие вокруг посечки и трещины, а также появление посечек и трещин при легком постукивании; инородные включения диаметром более 1 мм свыше 2 шт.; отчетливо видимые, не смыаемые моющим раствором пятна от смазки форм; продавливаемые воздушные пузыри всех размеров; щелочные пузыри (полости, заполненные белесоватым содержимым); мошки (воздушные пузыри диаметром до 0,8 мм) в сосредоточенном виде.

В стекле бутылок допускается не более трех непродвливаемых воздушных пузырей: круглых диаметром от 1,5 до 4 мм и овальных до 4 мм по наибольшей оси, либо не более 8 пузырей круглых и овальных от 0,8 до 1,5 мм.

Наружная поверхность бутылок должна быть гладкой, не допускаются резко выраженные морщины, складки, кованость, потертость и другие дефекты.

Необходимо, чтобы бутылки устойчиво стояли на ровной и гладкой поверхности.

Бутылки должны быть хорошо отождены, термически стойки и водостойчивы.

Бутылок, выдержавших испытание на термическую устойчивость, должно быть не менее 99%, на водостойчивость — все 100%. Бутылок, соответствующих требованиям по качеству стекла и выработки, внешнему виду, размерам и емкости, должно быть не менее 97%.

ЗАМОЧЕННОЕ ЗЕРНО

ОТБОР ПРОБЫ

Отбор пробы производится так, как описано на с. 102.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Наиболее удобно с достаточной для практических целей точностью определять влажность замоченного зерна при помощи сетчатого цилиндра емкостью 300 мл с сетчатым дном и крышкой. В цилиндр отвешивают на технических весах 100 г зерна, закрывают крышкой и помещают в замочный чан на все время замачивания. По окончании замачивания цилиндр вынимают из чана, обсушивают фильтровальной бумагой и взвешивают. По увеличению массы рассчитывают влажность замоченного зерна (в %) по формуле

$$\omega_{з.з} = \frac{(b + w) 100}{c},$$

где b — увеличение массы 100 г зерна, г; $b = c - a$, где a — навеска, г;

w — влажность исходного зерна, %;

c — масса замоченного зерна.

Пример. Влажность исходного зерна 14,0%. В цилиндр взято 100 г зерна. Масса замоченного зерна 143 г; увеличение массы составило $143 - 100 = 43$ г.

Влажность замоченного зерна

$$\omega_{з.з} = \frac{(43 + 14) 100}{143} = 39,9 \%$$

Более точно можно определить влажность замоченного зерна методом высушивания с предварительным подсушиванием аналогично определению влажности сырого зерна (см. с. 112). В фарфоровой чашке отвешивают на технических весах 20,00 г замоченного зерна и ставят

для предварительного подсушивания на 4 ч в сушильный шкаф с температурой 70° С.

Подсушенное зерно охлаждают на воздухе, взвешивают, размалывают, отбирают навеску 5,00 г и высушивают ускоренным методом (40 мин при 130° С). Влажность замоченного зерна вычисляют так же, как сырого зерна (см. с. 113).

Можно также определить влажность замоченного зерна высушиванием лампой инфракрасного света или в приборе конструкции К. Н. Чижовой. Для определения влажности применяют лампу инфракрасного света напряжением 220 В и мощностью 500 Вт. Лампу ввинчивают в патрон, закрепленный в лабораторный штатив, и включают в сеть. В центр освещенного круга помещают термометр и, наблюдая за его показаниями, передвигают лампу вверх или вниз, устанавливая температуру 130—140° С.

В алюминиевую бюксу диаметром 6 см и высотой около 3 см, масса которой известна, отвешивают 4,00 г неизмельченного замоченного зерна и на 25 мин ставят в центр освещенного лампой круга, периодически перемешивая. По истечении указанного времени бюксу закрывают крышкой, охлаждают несколько минут в эксикаторе, взвешивают и рассчитывают влажность.

Для определения влажности прибором конструкции К. Н. Чижовой (см. с. 27) навеску замоченного зерна (неизмельченного) 5,00 г высушивают 10 мин в бумажном пакете при температуре 168—170° С, охлаждают 1—2 мин в эксикаторе, взвешивают и вычисляют влажность.

Влажность замоченного ячменя, овса и ржи должна быть 38—40%, проса 35—38%.

ЗЕЛЕНЫЙ СОЛОД

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу отбирают горстью из каждой грядки или из каждого ящика перед поступлением на дробление, в пяти точках: в четырех углах, отступая от края грядки на 20—50 см, и посередине, с захватом всего слоя — на токовой солодовне или в трех точках (внизу, в середине и сверху) слоя — на пневматической ящичной солодовне.

Отобранные пробы тщательно перемешивают, рас-

пределяют тонким слоем в виде квадрата и отбирают по конвертному методу навески для определения влажности и количества проросших и заплесневелых зерен. Навеску солода, предназначенную для определения влажности, помещают в банку с притертой пробкой. Остаток солода перемешивают, отбирают тем же способом 40—50 г, измельчают, пропуская через мясорубку или растирную в ступке. Из измельченного солода отбирают при постоянном перемешивании навески для определения амилолитической и декстринолитической способности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Влажность зеленого солода определяют так же, как и замоченного зерна: методом высушивания в сушильном шкафу, лампой инфракрасного света или в приборе конструкции К. Н. Чижовой (см. с. 27).

• ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПРОРОСШИХ И ЗАПЛЕСНЕВЕЛЫХ ЗЕРЕН

Из отобранной пробы отвешивают 25 г зеленого солода и пинцетом отбирают отдельно проросшие и непроросшие зерна. После этого подсчитывают число зерен в каждой фракции и выражают количество проросших зерен в процентах к общему количеству зерен. Затем из обеих фракций выбирают заплесневелые зерна, подсчитывают их число и также выражают в процентах к общему количеству зерен.

Пример. В навеске солода 25 г проросших зерен 460, непроросших 48 и заплесневелых 14.

Процентное содержание проросших зерен

$$\frac{460 \cdot 100}{460 + 48} = 90,6 \%$$

Процентное содержание заплесневелых зерен

$$\frac{14 \cdot 100}{460 + 48} = 2,76 \%$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИЛОЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ

Амилолитическая способность (АС) — это способность ферментов катализировать гидролиз крахмала до

мальтозы и не окрашивающихся йодом декстринов. За единицу амилолитической способности принимают такое количество фермента, которое катализирует расщепление 1 г растворимого крахмала до мальтозы и не окрашивающихся йодом декстринов за 1 ч при 30° С. Амилолитическую способность выражают числом указанных единиц в 1 г солода. При таком способе оценки символ АС показывает, сколько граммов крахмала может быть гидролизовано до мальтозы и не окрашивающихся йодом декстринов 1 г солода за 1 ч.

Методы определения АС и других видов ферментативной активности разработаны еще недостаточно. Известны визуальный и фотоколориметрический методы.

Визуальный метод

Принцип метода*. Проводят гидролиз 1%-ного забуференного раствора крахмала вытяжкой исследуемого солода и устанавливают время, необходимое для превращения крахмала в мальтозу и не окрашивающиеся йодом декстрины; конец реакции определяют визуально — пробой с йодом.

Реактивы: 1%-ный забуференный раствор крахмала (картофельного) — 1 г растворимого крахмала растирают равномерно с небольшим количеством дистиллированной воды в кашицу и смывают ее той же водой в мерную колбу на 100 мл; объем раствора должен быть около 80 мл. Колбу с раствором нагревают в кипящей водяной бане при постоянном помешивании до полного растворения крахмала. Если после этого раствор не вполне прозрачен, его нагревают еще несколько минут на электроплитке или газовой горелке, затем охлаждают до 20° С, прибавляют 10 мл буферного фосфатного раствора (рН 4,8—4,9), доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают;

буферный фосфатный раствор (рН 4,8—4,9) — 9,075 г дигидроортофосфата калия (KH_2PO_4) растворяют в дистиллированной воде двойной дистилляции и точно при 20° С доводят объем раствора до 1 л;

йодный раствор — 4,4 г йодида калия растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, добавляют 1,4 г йода и доводят объем до 100 мл. Непосредственно

* Метод разработан Д. Н. Климовским и В. И. Родзевич.

перед определением АС 20 мл раствора смешивают с 4,4 г йодида калия и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл;

солодовая вытяжка — 10 г измельченного исследуемого солода смывают дистиллированной водой в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 10 мл буферного фосфатного раствора (рН 4,8—4,9), доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают и выдерживают 30 мин в водяной бане или термостате при температуре 30° С, периодически помешивая. Полученную вытяжку фильтруют через бумажный фильтр.

Ход определения. 25 мл раствора крахмала смешивают в широкой пробирке с 23 мл дистиллированной воды и 2 мл солодовой вытяжки, ставят в водяную баню или термостат при 30° С и замечают время. Через каждую минуту отбирают из пробирки на белую фарфоровую пластинку каплю жидкости и соединяют ее с каплей раствора йода. Отмечают время, когда йод перестанет изменять окраску при соприкосновении обеих капель. Это время должно быть в пределах 10—20 мин.

Если время исчезновения окраски с йодом будет менее 10 мин, то определение надо повторить, взяв 1 мл солодовой вытяжки и 24 мл дистиллированной воды; если же это время больше 20 мин, то количество солодовой вытяжки надо увеличить, а воды — уменьшить. Предельное количество солодовой вытяжки 25 мл; в этом случае воды не добавляют.

Величину амилолитической способности вычисляют по формуле

$$AC = \frac{0,25 \cdot 60}{at} = \frac{15}{at},$$

где 0,25 — содержание крахмала в 25 мл раствора, г;

a — масса солода, соответствующая прибавленному объему солодовой вытяжки, г;

t — время, за которое произошло осахаривание до мальтозы и декстринов, не окрашивающихся йодом, мин;

60 — коэффициент для пересчета на 1 ч.

Пример. Взято 25 мл раствора крахмала (0,25 г крахмала), добавлено 2 мл солодовой вытяжки, что соответствует 0,2 г солода. Время исчезновения окраски с йодом 14 мин.

$$AC = \frac{15}{0,2 \cdot 14} = 5,4 \text{ мал.ед.}$$

Преимуществом визуального метода является простота выполнения, существенный недостаток — нет четкости в определении конца реакции. Кроме того, учитывая, что крахмал, применяемый в качестве субстрата, может быть различной влажности, следовало бы применять раствор, содержащий 1 г сухого крахмала в 100 мл.

Фотоколориметрический метод*

Для точного определения активности ферментов необходимо строго соблюдать определенные условия проведения реакции, катализируемой ферментом (температура, рН среды, длительность реакции, концентрация субстрата и способы его приготовления, способы приготовления ферментного раствора).

На скорость ферментативной реакции большое влияние оказывает соотношение фермент—субстрат. Поэтому активность ферментов следует определять при строго постоянном соотношении фермента и субстрата, которое обеспечивает определенную степень гидролиза субстрата.

Активность ферментов находят с помощью графика, выражающего зависимость степени гидролиза субстрата от числа единиц активности фермента, взятого для реакции; на оси абсцисс этого графика откладывают количество взятого для анализа солода (или ферментного препарата), а на оси ординат — степень гидролиза субстрата. В большинстве случаев эта зависимость выражается прямой линией в пределах гидролиза от 15 до 75%. Прямолинейный участок графика дает возможность по количеству субстрата, превращенного в процессе реакции, определять активность препарата. Для удобства расчета прямая графика может быть представлена в виде уравнения.

Для определения амилолитической способности крахмал гидролизуют вытяжкой исследуемого солода и определяют количество оставшегося негидролизованного крахмала после действия ферментов по йодкрахмальной реакции с использованием фотоэлектроколориметра.

При фотоколориметрическом методе определения за единицу амилолитической способности принимают количество фермента, которое катализирует гидролиз 1 г ра-

* Разработан ВНИИПрБом.

створимого крахмала при следующих условиях: температура реакции 30°С, рН раствора 4,8—4,9, время 60 мин, постоянное соотношение в реакционной смеси фермент — субстрат, обеспечивающее гидролиз крахмала на 30% за 10 мин. По абсолютной величине эта единица в 5 раз больше единицы, определенной визуальным методом. Следовательно, найденная фотоколориметрическим методом величина $AS=20$ ед. соответствует $20:5=4$ ед., найденным визуальным методом.

Реактивы: 1%-ный забуференный раствор крахмала (картофельного) — навеску растворимого крахмала берут из такого расчета, чтобы в 100 мл раствора содержался 1 г сухого крахмала. Если, например, влажность крахмала 13,0%, то навеска крахмала для 100 мл 1%-ного раствора должна составить

$$\frac{1 \cdot 100}{100 - 13} = 1,15 \text{ г.}$$

Взвешенную на технических весах навеску крахмала без потерь переводят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 25 мл дистиллированной воды и перемешивают; затем добавляют еще 25 мл воды и помещают колбу в кипящую водяную баню, выдерживая ее до полного растворения крахмала и непрерывно перемешивая раствор. Содержимое колбы охлаждают до 20°С, добавляют 10 мл буферного фосфатного раствора (рН 4,8—4,9), доводят до метки водой и перемешивают;

буферный фосфатный раствор (рН 4,8—4,9) (см. с. 282), 0,1 н. раствор соляной кислоты;

основной раствор йода — в тарированном стаканчике с притертой крышкой отвешивают 0,5 г йода и 5,0 г йодида калия и добавляют 2,0 мл дистиллированной воды. Стаканчик закрывают крышкой, содержимое перемешивают до полного растворения йода. Раствор переливают в мерную колбу с притертой пробкой на 200 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный раствор хранят в темном месте и используют в течение 30 дней;

рабочий раствор йода — 2 мл основного раствора разбавляют в мерной колбе на 100 мл дистиллированной водой до метки. Перед употреблением необходимо проверить оптическую плотность рабочего раствора йода на фотоэлектроколориметре в кювете с длиной грани 1,0 см при светофильтре с длиной волны $\lambda=453$ нм.

Оптическая плотность раствора йода должна быть равна 0,160 ($\pm 0,01$). В случае отклонения оптической плотности раствора от этой величины ее приводят к необходимой добавлением нескольких капель воды или основного раствора йода;

солодовая вытяжка — взвешивают на технических весах две навески измельченного солода — одну для определения влажности и вторую для определения АС. Величина навески просяного солода 10 г, ячменного, овсяного и ржаного 5 г. Навеску количественно переносят в химический стакан или коническую колбу на 200—250 мл, добавляют 10 мл буферного фосфатного раствора (рН 4,8—4,9) и 90 мл дистиллированной воды.

Полученную смесь выдерживают в течение 60 мин при 30° С, периодически помешивая стеклянной палочкой, затем фильтруют и фильтрат используют в качестве основного раствора для определения АС. Для проведения ферментативной реакции готовят рабочий раствор, пользуясь данными табл. 17.

Таблица 17

ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА

Ожидаемая активность солода, ед. АС	Масса солода в 5 мл рабочего раствора <i>n</i> , мг	Расход основного раствора, мл	Общий объем разбавленного раствора, мл
	Для просяного солода		
5—10	30	6	100
11—15	20	4	100
16—20	10	2	100
	Для ячменного, овсяного, ржаного солода		
16—20	20	4	50
21—30	10	2	50
31—50	7,5	3	100

Ход определения. Осахаривание крахмала проводят в строго определенных условиях: температура 30° С; рН среды 4,8—4,9, продолжительность реакции 10 мин, объем раствора 15 мл (10 мл раствора крахмала + 5 мл солодовой вытяжки). Для анализа берут две пробирки

(18×180 мм), наливают в каждую по 10 мл приготовленного раствора крахмала, ставят в ультратермостат или водяную баню с постоянной температурой 30°С ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) и выдерживают в течение 5—10 мин. Затем, не вынимая пробирок из термостата, наливают в первую 5 мл дистиллированной воды (контрольный раствор), а во вторую — 5 мл рабочего раствора солодовой вытяжки (опытный раствор). Смеси быстро перемешивают и выдерживают точно 10 мин при той же температуре.

По истечении указанного времени пробирки с реакционной смесью вынимают из термостата, отбирают из контрольного и опытного растворов по 1 мл и переносят в другие пробирки с предварительно налитыми туда 10 мл 0,1 н. соляной кислоты, которая прерывает действие ферментов. Жидкости взбалтывают, от каждой пробы отбирают по 1 мл, переносят в новые пробирки, в которые предварительно налито по 10 мл рабочего раствора йода, и содержимое пробирок перемешивают.

Контрольный раствор окрашивается в синий цвет, опытный — в фиолетовый различной интенсивности в зависимости от количества гидролизованного крахмала. Далее определяют оптическую плотность полученных растворов фотоэлектроколориметром ФЭК-Н-57 или ФЭК-М в кюветах с длиной грани 1,0 см при красном светофильтре с длиной волны $\lambda = 656$ нм или близкой к этой величине.

Оптическая плотность контрольного раствора соответствует количеству исходного крахмала субстрата во взятом растворе, а оптическая плотность опытного раствора — количеству крахмала, оставшемуся негидролизованным после действия ферментов. Разность между оптической плотностью контрольного и опытного растворов соответствует количеству крахмала, которое подверглось гидролизу под действием ферментов исследуемого солода.

Количество гидролизованного крахмала (в г) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{кр.г}} = \frac{D_1 - D_2}{D_1} 0,1.$$

где D_1 — оптическая плотность контрольного раствора;

D_2 — оптическая плотность опытного раствора;

0,1 — количество крахмала, взятое для определения в качестве субстрата, г.

Если окажется, что количество гидролизованного крахмала больше 0,07 или меньше 0,02 г, то анализ повторяют, изменив разбавление рабочего раствора солодовой вытяжки.

Амилолитическую способность (в ед/г) рассчитывают по формуле

$$AC = \frac{6,889 C_{кр.г} - 0,029388}{n} 1000,$$

где $C_{кр.г}$ — количество гидролизованного крахмала субстрата, г;

n — масса солода, содержащаяся в 5 мл раствора, взятого для осахаривания крахмала, мг;

6,889 и 0,029388 — коэффициенты расчетного уравнения, полученные экспериментально для данных условий, установленные с учетом действия фермента в течение 60 мин.

Пример. Для анализа взят ячменный солод. Основной раствор приготовлен из расчета 5 г солода на 100 мл воды с буферным фосфатным раствором. Солод хорошего качества предположительно имеет высокую амилолитическую способность. Влажность солода 44%. Для приготовления рабочего раствора взято 2 мл основного раствора и разбавлено до объема 50 мл. В 5 мл рабочего раствора

содержится $\frac{5 \cdot 1000 \cdot 2 \cdot 5}{100 \cdot 50} = 10$ мг солода ($n = 10$ мг).

При определении фотоэлектроколориметром получены следующие данные: оптическая плотность контрольного раствора 0,720, оптическая плотность опытного раствора 0,382.

$$C_{кр.г} = \frac{0,720 - 0,382}{0,720} \cdot 0,1 = 0,04694 \text{ г};$$

$$AC = \frac{6,889 \cdot 0,04694 - 0,029388}{10} 1000 = 29,40 \text{ ед/г.}$$

AC на сухие вещества солода

$$29,40 \frac{100}{100 - 44} = 52,5 \text{ ед/г.}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕКСТРИНОЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ

Декстринолитическая способность — это способность фермента олиго-1,6-глюкозидазы катализировать гидролиз предельных декстринов (фосфодекстринов) в мальтозу. За единицу декстринолитической способности принимают такое количество фермента, которое катализирует расщепление 1 мг предельных декстринов в мальтозу

за 1 ч при 30° С. При таком способе оценки символ ДС показывает, сколько миллиграммов предельных декстринов может быть гидролизовано до мальтозы за 1 ч. Декстринолитическую способность солода (ДС) определяют перманганатным или йодометрическим методом.

Перманганатный метод*

Принцип метода. Раствор предельных декстринов осахаривают вытяжкой исследуемого солода и определяют количество образовавшейся мальтозы по методу Бертрана (см. с. 120); количество выпавшей меди определяют титрованием раствором перманганата калия, поэтому метод назван перманганатным.

Реактивы: раствор предельных декстринов (фосфодекстринов) — 1 г предельных декстринов переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют в 60 мл дистиллированной воды, нагревают до 40—50° С, затем охлаждают до 20° С, прибавляют 10 мл буферного фосфатного раствора (рН 4,8—4,9), доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют;

буферный фосфатный раствор (см. с. 282);

раствор Фелинга I (см. с. 122);

раствор Фелинга II (см. с. 122);

раствор сульфата аммония-железа (III) (см. с. 122);

раствор перманганата калия (см. с. 123).

Ход определения. Для определения ДС используют ту же солодовую вытяжку, что и для определения АС визуальным методом. В мерную колбу на 50 мл переносят пипеткой 25 мл раствора предельных декстринов, добавляют 5 мл солодовой вытяжки, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и сейчас же определяют содержание мальтозы по Бертрону. Для этого 20 мл полученного раствора помещают в коническую колбу на 100 мл, добавляют по 20 мл растворов Фелинга I и II, перемешивают и дальнейшее определение ведут так, как при методе Бертрана (см. с. 126).

Параллельно в тех же условиях определяют поправку на реактивы, при этом вместо исследуемого раствора берут 20 мл воды. Поправку выражают в миллилитрах раствора перманганата калия и при вычислении результатов

* Метод разработан Д. Н. Климовским и В. И. Родзевич.

вычитают ее из объема перманганата калия, пошедшего на титрование исследуемого раствора.

Оставшуюся часть смеси предельных декстринов и солодовой вытяжки выдерживают в водяной бане или термостате 2 ч при 30° С. После этого раствор быстро охлаждают и определяют содержание мальтозы по методу Бертрана. Разность между результатом второго и первого определения мальтозы показывает, сколько ее образовалось из предельных декстринов.

Величину ДС вычисляют по формуле

$$ДС = \frac{(A - a) \cdot 0,95 \cdot 50^*}{20 \cdot n \cdot 2}$$

где A — количество мальтозы в 20 мл смеси после двухчасового осахаривания, мг;

a — количество мальтозы в 20 мл исходной смеси, мг;

n — количество солода, соответствующее количеству вытяжки, прибавленной для осахаривания предельных декстринов, г;

0,95 — коэффициент пересчета мальтозы в декстрины;

50 — объем реакционной смеси (пересчет на взятое для анализа количество предельных декстринов), мл;

2 — продолжительность осахаривания предельных декстринов, ч.

Пример. При определении количества мальтозы в 20 мл исходной смеси израсходовано 2,2 мл раствора перманганата калия; поправка на реактивы 0,1 мл. При определении количества мальтозы в 20 мл смеси через 2 ч израсходовано 6,4 мл раствора перманганата. Взято 5 мл солодовой вытяжки, что соответствует 0,5 г солода; длительность осахаривания 2 ч.

Найдем количество мальтозы в 20 мл исходной смеси. Действительный расход перманганата калия составляет $2,9 - 0,1 = 2,8$ мл. 1 мл раствора перманганата калия соответствует 10 мг меди, $2,8 - 28$ мг меди. По табл. 18 это количество меди соответствует 25,25 мг мальтозы.

Далее находим количество мальтозы в 20 мл смеси после двухчасового осахаривания. Действительный расход перманганата $6,4 - 0,1 = 6,3$ мл, что соответствует 63 мг меди. По табл. 18 это количество меди соответствует 57,50 мг мальтозы.

Декстринолитическая способность анализируемого солода равна

$$ДС = \frac{(57,50 - 25,25) \cdot 0,95 \cdot 50}{10 \cdot 0,5 \cdot 2} = 76,6 \text{ ед/г.}$$

Иодометрический метод

Принцип метода. Раствор предельных декстринов осахаривают вытяжкой исследуемого солода и опреде-

* Инструкцией по техникохимическому контролю спиртового производства (1967 г.) пересчет мальтозы в предельные декстрины не предусмотрен.

ляют количество образовавшейся мальтозы йодометрическим методом. Сахара, содержащие альдегидные группы (альдозы), в щелочном растворе количественно окисляются йодом в соответствующие одноосновные кислоты, а кетозы практически остаются без изменений (метод Вильштеттера и Шудля). Для определения к раствору, содержащему альдозы, добавляют определенное количество титрованного раствора йода (йод должен быть в избытке); часть его расходуется на окисление, а избыток йода определяют титрованием тиосульфатом натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора (крахмал добавляют в конце титрования) до исчезновения синей окраски.

Таблица 18

СОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ МЕДЬЮ И МАЛЬТОЗОЙ (в мг)
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПО БЕРТРАНУ

Медь	Мальтоза	Медь	Мальтоза	Медь	Мальтоза	Медь	Мальтоза
1	0,89	26	23,46	51	46,36	76	69,55
2	1,78	27	24,36	52	47,26	77	70,44
3	2,68	28	25,25	53	48,18	78	71,40
4	3,57	29	26,09	54	49,09	79	72,36
5	4,51	30	27,00	55	50,00	80	73,27
6	5,36	31	27,91	56	50,91	81	74,20
7	6,25	32	28,00	57	51,90	82	75,18
8	7,17	33	29,73	58	52,82	83	76,09
9	8,04	34	30,64	59	53,71	84	77,00
10	8,93	35	31,35	60	54,70	85	77,91
11	9,82	36	32,50	61	55,64	86	78,80
12	10,72	37	33,54	62	56,54	87	79,82
13	11,64	38	34,36	63	57,50	88	80,77
14	12,54	39	35,27	64	58,45	89	81,64
15	13,45	40	36,18	65	59,36	90	82,60
16	14,36	41	37,10	66	60,19	91	83,52
17	15,27	42	38,09	67	61,18	92	84,46
18	16,18	43	39,00	68	62,10	93	85,36
19	17,09	44	39,91	69	63,09	94	86,27
20	18,00	45	40,81	70	64,00	95	87,20
21	18,90	46	41,73	71	64,61	96	88,18
22	19,81	47	42,64	72	65,85	97	89,00
23	20,72	48	43,54	73	66,73	98	90,00
24	21,64	49	44,50	74	67,69	99	91,00
25	22,55	50	45,45	75	68,64	100	91,91

Реактивы: раствор предельных декстринов (см. с. 289);
буферный фосфатный раствор (см. с. 282);

1 н. раствор соляной кислоты;

0,1 н. раствор йода;

0,1 н. раствор гидроксида натрия;

раствор серной кислоты 1 : 4;

0,1 н. раствор тиосульфата натрия;

1%-ный раствор крахмала (индикатор);

солодовая вытяжка — отвешивают в химическом стакане навеску около 10 г тщательно измельченного солода, содержащего около 5 г сухих веществ (параллельно определяют влажность солода), прибавляют 5 мл буферного фосфатного раствора и 45 мл дистиллированной воды. Полученную смесь перемешивают, выдерживают 30 мин при 30° С и фильтруют.

Ход определения. В две пробирки диаметром 18 мм и высотой 180 мм наливают пипеткой по 10 мл раствора предельных декстринов и выдерживают 10 мин при 30° С. Затем в каждую пробирку добавляют пипеткой по 5 мл солодовой вытяжки, перемешивают и выдерживают смесь в течение часа в термостате при 30° С. По истечении указанного времени добавляют в обе пробирки по 1 мл 1 н. раствора соляной кислоты с целью инактивации ферментов.

Для определения количества образовавшейся мальтозы содержимое пробирок количественно переносят в коническую колбу на 300 мл, пробирки ополаскивают дистиллированной водой, промывные воды приливают в ту же колбу. Добавляют в нее 20 мл 0,1 н. раствора йода и сразу же при помешивании по каплям приливают 60 мл 0,1 н. раствора NaOH или KOH. Колбу накрывают часовым стеклом и оставляют стоять в течение 15 мин, затем добавляют 2 мл разбавленной серной кислоты (1 : 4) и оттитровывают избыток йода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Одновременно проводят и контрольный опыт, чтобы определить, какое количество мальтозы содержится в солодовой вытяжке и в растворе предельных декстринов. В коническую колбу на 300 мл вводят 10 мл раствора предельных декстринов, 1 мл 1 н. раствора соляной кислоты и 5 мл солодовой вытяжки, добавляют дистиллированной воды до 100 мл и проводят определение мальтозы таким же образом, как и в исследуемой пробе.

Количество образовавшейся мальтозы определяют по разности между расходом тиосульфата натрия на титрование контрольной и исследуемой проб. Эта разность должна быть в пределах от 1 до 6 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия. Если она больше 6 мл или меньше 1 мл, то анализ повторяют, соответственно уменьшая или увеличивая количество солода, взятого для определения. За окончательный результат принимают среднее из двух параллельных проб.

Величину ДС вычисляют по формуле, составленной согласно графику (см. с. 284)

$$ДС = \frac{1,24 b - 0,95 \cdot 17,1 - 7,5}{n} = \frac{20,143 b - 7,5}{n}$$

- где b — разность между расходом тиосульфата натрия на титрование контрольной и исследуемой проб, мл;
 n — содержание сухих веществ в навеске солода, взятой для определения, г.
 17,1 — количество мальтозы, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, мг;
 0,95 — коэффициент пересчета мальтозы в декстрины;
 1,24 и 7,5 — экспериментально установленные коэффициенты для указанных условий определения.

Пример. Для анализа взят просяной солод. Навеска солода 8,3 г, влажность 40,2%. Масса сухих веществ в навеске солода

$$\frac{8,3 \cdot 59,8}{100} = 4,96 \text{ г.}$$

Общий объем солодовой вытяжки 50 мл. Для исследования взято 5 мл солодовой вытяжки, содержащей 0,496 г сухих веществ солода ($n=0,496$ г). Израсходовано 0,1 н. раствора тиосульфата натрия: на титрование исследуемой пробы 13,15 мл, контрольной пробы 15,45 мл. Разность между титрованием контрольной и исследуемой проб $b=15,45-13,15=2,3$ мл.

Декстринолитическая способность анализируемого солода равна

$$ДС = \frac{20,143 \cdot 2,3 - 7,5}{0,496} = 78 \text{ ед.}$$

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Влажность зеленого солода должна составлять (в %): ячменного и овсяного 44—45, ржаного и пшеничного 40—41, просяного 40—42. Количество проросших зерен 95—98%, но не менее 90%, заплесневелых зерен допускается небольшое количество. АС и ДС солода указаны в табл. 19.

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ СОЛОДА

Солод	АС, г/(г·ч)		ДС, мг/(г·ч)
	по визуаль- ному методу	по колори- метрическому методу	
Ячменный	4—6	20—30	25—35
Ржаной и пшеничный	4—7	20—35	25—35
Овсяный	3—5	15—25	35—45
Просяной	2—3	10—15	70—100

СОЛОДОВОЕ МОЛОКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА ДРОБЛЕНИЯ СОЛОДА

Периодически отбирают пробу дробленого солода на выходе из солододробилки и промывают ее холодной водой на металлическом сите с отверстиями диаметром 1 мм; при хорошем дроблении на сите должно остаться крупных частиц.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Среднюю пробу солодового молока отбирают из чана после того, как весь солод раздроблен и хорошо перемешан с водой; для отбора пробы останавливают мешалку и зачерпывают ковшом еще движущуюся массу. Отобранную пробу пропускают через металлическое сито с отверстиями диаметром 1 мм, хорошо перемешивают и в полученном мутном растворе определяют содержание сухих веществ сахаромером.

Концентрация солодового молока должна быть 5—6% сухих веществ.

КУЛЬТУРЫ ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Пробу сырой поверхностной культуры отбирают из разных мест партий — не менее 200 г. При массе партии 10 кг отбирают пробы из 5 мест по 40 г, при более крупных партиях — 100 г от каждых 40 кг культуры из 5—7 мест. Отобранные пробы помещают в банку с притертой пробкой и тщательно перемешивают.

Среднюю пробу воздушно-сухой поверхностной культуры — 1—2 кг — составляют из отдельных проб, отбираемых щупом из разных мест партии. При размере партии до 10 мест (мешков) пробы в равных количествах отбирают от каждого третьего места; при более крупных партиях (до 100 мест) от 10% мест, но не менее пяти проб, а в партии более чем из 100 мест — от 5% мест, но не менее 10 проб.

Среднюю пробу хранят в сухой стеклянной банке с притертой пробкой. Поверхностную культуру равномерно измельчают на лабораторной мельнице или растирают в ступке; проход через сито с отверстиями размером до 1,0 мм должен составлять не менее 95%.

Среднюю пробу готовой глубинной культуры отбирают через пробный кран из каждого ферментатора при поступлении культуры для осахаривания.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИЛОЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ

Амилолитическая способность (АС) культуры плесневых грибов (как и зеленого солода) показывает, сколько граммов крахмала может быть гидролизовано до мальтозы и не окрашивающихся йодом декстринов 1 г препарата (или 1 мл раствора) за 1 ч при 30° С в строго определенных условиях концентрации крахмала и рН.

Амилолитическую способность культур плесневых грибов определяют визуальным или фотоколориметрическим методом.

Визуальный метод

Принцип метода. 1%-ный забуференный раствор крахмала гидролизуют раствором исследуемой культуры гриба, отмечая время гидролиза, до мальтозы и не окрашивающихся йодом декстринов; конец реакции определяют пробой на йод.

Реактивы: 1%-ный забуференный раствор крахмала. Навеску крахмала берут из такого расчета, чтобы в 100 мл раствора содержался 1 г сухого крахмала. В небольшом химическом стакане взвешивают на технических весах навеску крахмала, добавляют немного дистиллированной воды и количественно переводят в большой стакан с кипящей дистиллированной водой, кипятят 2 мин и охлаждают, следя за тем, чтобы на поверхности не обра-

зовывалась пленка, для чего все время помешивают раствор стеклянной палочкой.

Остывший крахмальный раствор из стакана количественно переводят в мерную колбу такого объема, из расчета на который взята навеска крахмала, добавляют буферный ацетатный раствор (рН 4,7) — 10 мл на 100 мл раствора крахмала, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор крахмала готовят в день анализа;

буферный ацетатный раствор (рН 4,7) — смешивают равные объемы нормальных растворов уксусной кислоты (58 мл ледяной уксусной кислоты в 1 л дистиллированной воды) и ацетата натрия (82 г CH_3COONa или 136,1 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 1 л дистиллированной воды);

основной раствор йода — 1,4 г кристаллического йода и 4,4 г йодида калия растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и доводят до 100 мл. Раствор хранят в темном месте;

рабочий раствор йода — основной раствор йода разбавляют в 5 раз (20 мл основного раствора доводят водой до 100 мл) и на каждые 100 мл рабочего раствора прибавляют 4 г йодида калия. Рабочий раствор готовят в день анализа.

Ход определения. Для исследования берут ферментную вытяжку поверхностной культуры или фильтрат глубинной культуры плесневых грибов (после отделения мицелия).

Для приготовления ферментной вытяжки на технических весах взвешивают 1,00 г тщательно измельченной культуры, переводят в колбу на 200—300 мл, приливают 50 или 100 мл дистиллированной воды и настаивают в течение часа при комнатной температуре, периодически перемешивая через каждые 10 мин, затем фильтруют через складчатый фильтр.

В коническую колбу на 50—100 мл или широкую пробирку вводят пипеткой 20 мл 1%-ного забуференного раствора крахмала и погружают в водяную баню температурой 30°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) на 10 мин; затем в колбу вводят пипеткой 10 мл ферментного раствора при тщательном перемешивании и точно по секундомеру отмечают время. За начало реакции принимают время, когда из пипетки выльется половина содержимого. Общий объем реакционной смеси всегда должен быть равен 30 мл, поэтому если

для определения берут менее 10 мл ферментного раствора, то недостающий объем восполняют дистиллированной водой, которую вводят перед добавлением ферментного раствора.

Через каждую минуту после начала реакции стеклянной палочкой отбирают каплю жидкости и на белой фарфоровой пластинке соединяют ее с заранее нанесенной каплей рабочего раствора йода. Реакцию расщепления крахмала считают законченной, когда йод перестанет изменять окраску при соединении с каплей исследуемого раствора (в течение первых 10 с). Время, за которое происходит расщепление крахмала до продуктов, не окрашивающихся йодом, может составлять от 3 до 20 мин; более точные результаты получаются при 5—15 мин. Если окраска исчезает менее чем за 3 мин, то определение повторяют с меньшим количеством ферментного раствора, например с 2 мл.

Стеклянную палочку после каждой пробы промывают дистиллированной водой и вытирают чистым ненакрахмаленным полотенцем. Все пипетки, используемые при анализе, должны иметь ватные тампоны (во избежание попадания следов слюны).

Расчет АС проводят по формуле

$$AC = \frac{0,2 \cdot 60}{nt} = \frac{12}{nt},$$

где 0,2 — содержание крахмала в 20 мл раствора, г;

60 — коэффициент для пересчета на 1 ч;

n — масса культуры гриба, введенная в реакционную смесь с рабочим раствором, г поверхностной культуры или мл глубинной;

t — время, за которое произошло расщепление крахмала до не окрашивающихся йодом продуктов, мин.

Пример. К 20 мл 1%-ного раствора крахмала прибавлено 10 мл ферментного раствора (навеска 1,00 г + 100 мл воды), что соответствует 0,1 г культуры гриба. Окраска с йодом исчезает через 11 мин.

$$AC = \frac{12}{0,1 \cdot 11} = 10,9 \text{ ед.}$$

Амилолитическая способность на сухие вещества поверхностной культуры рассчитывается по формуле

$$AC = \frac{10,9 \cdot 100}{100 - \omega},$$

где ω — влажность культуры, %.

Принцип метода. Определение АС культур плесневых грибов, как и зеленого солода, основано на определении количества негидролизованного крахмала после действия ферментов (по йодкрахмальной реакции) с использованием фотоэлектрокolorиметра.

Реактивы: 1%-ный забуференный раствор крахмала (см. с. 295);

буферный ацетатный раствор (см. с. 296);

ферментный раствор — навеску воздушно-сухой культуры 5,00 г или сырой культуры 10,00 г тщательно растирают с кварцевым песком или толченым стеклом в фарфоровой ступке и количественно переносят в химический стакан или коническую колбу; добавляют 10 мл буферного ацетатного раствора (рН 4,7) и 90 мл дистиллированной воды. Смесь выдерживают в течение часа в термостате при температуре 30° С ($\pm 0,2^\circ$ С), периодически перемешивая, затем фильтруют и фильтрат используют в качестве основного раствора для приготовления рабочего ферментного раствора.

В зависимости от предполагаемой активности исследуемой культуры берут различное количество основного раствора и разбавляют дистиллированной водой до 100—200 мл. Для приготовления рабочего ферментного раствора пользуются данными табл. 20.

Таблица 20

ДАННЫЕ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАБОЧЕГО РАСТВОРА

Ожидаемый интервал активности 1 г культуры, ед. АС	Масса культуры в 5 мл рабочего раствора, мг, <i>n</i> *	Расход основного раствора для разбавления, мл	Общий объем разбавленного раствора, мл
5—15	37,5	15	100
16—50	10	4	100
51—100	2,5	1	100
101—200	1,25	1	200

* Рассчитано на навеску 5 г воздушно-сухой культуры. Если исследуется сырая культура и для приготовления основного раствора берут 10 г ее, значение *n* увеличивается вдвое.

Определение АС культуры грибов фотокolorиметрическим методом производят таким же образом, как и в зеленом солоде (см. с. 286).

Амилолитическую способность (в ед/г) рассчитывают по формуле, составленной согласно графику (см. с. 284).

$$AC = \frac{7,264 C_{кр.г} - 0,03766}{n} \cdot 1000,$$

где $C_{кр.г}$ — количество прогидролизованного крахмала, г;
 n — масса культуры в 5 мл рабочего раствора, мг.

Пример. Для исследования взято 10 г сырой поверхностной культуры плесневого гриба *Asp. oryzae* влажностью 40,2%. Ориентировочно активность этой культуры от 100 до 200 ед. Пользуясь данными табл. 20, находим, что для вторичного разбавления при приготовлении рабочего ферментного раствора надо взять 1 мл вытяжки и разбавить до объема 200 мл. В данном случае $n=2,5$ мг. При определении фотоэлектроколориметром получены следующие значения оптической плотности: для контрольного раствора 0,662, для опытного раствора 0,382.

$$C_{кр.г} = \frac{0,662 - 0,382}{0,662} \cdot 0,1 = 0,04230 \text{ г};$$

$$AC = \frac{(7,264 \cdot 0,0423 - 0,03766)}{2,5} \cdot 1000 = 107,8 \text{ ед/г.}$$

В пересчете на сухие вещества культуры AC составит

$$\frac{107,8 \cdot 100}{100 - 40,2} = 180,3 \text{ ед/г.}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕКСТРИНОЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ

Декстринолитическая способность (ДС) показывает способность ферментов культур плесневых грибов катализировать расщепление предельных декстринов до глюкозы. За единицу ДС принимают такое количество фермента, которое катализирует расщепление 1 мг предельных декстринов до глюкозы.

Декстринолитическую способность выражают числом указанных единиц в 1 г поверхностной культуры или в 1 мл глубинной культуры.

Декстринолитическую способность определяют перманганатным или йодометрическим методом.

Перманганатный метод

Раствор предельных декстринов осаживают ферментным раствором исследуемой культуры гриба с последующим определением количества глюкозы по Бертрону.

Реактивы: раствор предельных декстринов — 1 г

предельных декстринов переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют в 60 мл дистиллированной воды, нагревают до 40—50° С, затем охлаждают до 20° С, прибавляют 10 мл буферного ацетатного раствора, доводят до метки, перемешивают и фильтруют;

буферный ацетатный раствор (см. с. 296);

остальные реактивы те же, что и для определения сахаров по методу Бертрана (см. с. 122).

Ход определения. Для анализа берут ферментную вытяжку поверхностной культуры или фильтрат глубокой культуры плесневых грибов. Ферментный раствор готовят таким же образом, как и для определения АС визуальным методом (см. с. 296). В мерную колбу на 50 мл переносят пипеткой 25 мл раствора предельных декстринов, прибавляют 18—19 мл дистиллированной воды и 5 мл ферментного раствора или фильтрата глубокой культуры. Объем смеси доводят дистиллированной водой до 50 мл, тщательно перемешивают и быстро отбирают 20 мл для определения начального содержания редуцирующих сахаров (в пересчете на глюкозу) по Бертрону. Оставшуюся часть смеси (предельных декстринов, ферментной вытяжки и воды) выдерживают в водяной бане или термостате 1 ч при 30° С, затем быстро охлаждают и определяют содержание глюкозы по Бертрону. Разность между результатами второго и первого определений покажет, сколько глюкозы образовалось из предельных декстринов под действием ферментов анализируемой культуры гриба. Для пересчета меди на глюкозу пользуются табл. 11 (см. с. 129).

Величину ДС вычисляют по формуле

$$ДС = \frac{(A - a) \cdot 0,9 \cdot 50}{20 \cdot n}$$

где А — количество глюкозы в 20 мл смеси после осахаривания, мг;

а — количество глюкозы в 20 мл исходной смеси, мг;

п — количество культуры гриба, соответствующее количеству вытяжки, прибавленной для осахаривания предельных декстринов, г;

0,9 — коэффициент пересчета глюкозы в декстрины.

Пример. Количество глюкозы в 20 мл смеси после осахаривания 82,44 мг, в 20 мл исходной смеси 29,42 мг. Для определения взято 5 мл вытяжки (навеска 1,00 г + 50 мл воды), что соответствует 0,5 г культуры.

$$ДС = \frac{(82,44 - 29,42) \cdot 0,9 \cdot 50}{20 \cdot 0,5} = 238,6 \text{ ед./г.}$$

Йодометрический метод

Раствор предельных декстринов осахаривают ферментным раствором анализируемой культуры гриба с определением количества глюкозы йодометрическим методом. В данном методе предусмотрено превращение в сахар 30% декстринов за 1 ч в строго стандартных условиях: температура реакции 30° С; длительность проведения ее 1 ч; рН среды 4,7; концентрация субстрата — 1%; соотношение реакционных сред — субстрат 10 мл и исследуемая вытяжка 5 мл.

Реактивы: раствор предельных декстринов (см. с. 299); буферный ацетатный раствор (см. с. 296); остальные реактивы те же, что и для йодометрического определения ДС зеленого солода (см. с. 292).

Ход определения. Берут навеску из расчета получения 3,00 г на абсолютно сухое вещество. Так, если влажность культуры 10,2%, то необходимая величина навески

$$\frac{3 \cdot 100}{100 - 10,2} = 3,34 \text{ г.}$$

Навеску тщательно измельчают в ступке с кварцевым песком или измельченным стеклом, прибавляют 5 мл буферного ацетатного раствора и 45 мл дистиллированной воды. Полученную смесь перемешивают и выдерживают в течение 30 мин в термостате при 30° С. Затем раствор отфильтровывают и полученный фильтрат используют для анализа.

Определение ДС культур плесневых грибов производят так же, как и зеленого солода, применяя вместо солодовой вытяжки вытяжку культуры гриба (см. с. 292). В данном определении предельные декстрины гидролизуют до глюкозы.

ДС вычисляют по формуле, которая составлена на основании графика (см. с. 284) зависимости количества образовавшегося сахара от содержания фермента в культуре гриба, взятой для анализа:

$$\text{ДС} = \frac{1,19b \cdot 9,01 \cdot 0,9 - 10,3}{n} = \frac{9,65b - 10,3}{n},$$

где 1,19 и 10,3 — коэффициенты, найденные экспериментально;

b — разность между расходом тиосульфата натрия на титрование контрольной и исследуемой проб, мл;

9,01— количество глюкозы, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора йода, или 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата, мг;

0,9 — коэффициент пересчета глюкозы в декстрины;
 n — масса культуры, соответствующая объему рабочего раствора, г.

Пример. Для определения взято 5 мл ферментного раствора (навеска 3,00 г + 50 мл), что соответствует 0,3 г культуры гриба. На титрование контрольной пробы израсходовано 16,1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, на титрование исследуемой пробы — 11,1 мл. Разность между расходом раствора на титрование контрольной и исследуемой проб равна $16,1 - 11,1 = 5,0$ мл.

$$ДС = \frac{9,65 \cdot 5,0 - 10,3}{0,3} = 126,5 \text{ ед.}$$

Одна единица по йодометрическому методу соответствует 2,5 ед. по перманганатному методу.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ α -ГЛЮКОЗИДАЗНОЙ (МАЛЬТАЗНОЙ) СПОСОБНОСТИ (МЕТОД УкрНИИППа*)

α -Глюкозидазная (мальтазная) способность (ГС) характеризует способность культур плесневых грибов катализировать расщепление дисахарида мальтозы до глюкозы. За единицу α -глюкозидазной активности принято такое количество фермента, которое за 1 ч при 30° С катализирует расщепление 1 г мальтозы (безводной) до глюкозы в строго определенных условиях при степени гидролиза 30%. α -Глюкозидазная способность выражается числом указанных единиц в 1 г поверхностной или в 1 мл глубинной культуры. При таком способе выражения символ ГС непосредственно показывает, сколько граммов мальтозы может быть расщеплено до глюкозы 1 г или 1 мл культуры за 1 ч при 30° С.

Метод определения ГС основан на гидролизе мальтозы исследуемой культурой гриба с последующим йодометрическим определением образующихся сахаров.

Реактивы: 1%-ный забуференный раствор мальтозы — навеску безводной мальтозы (моногидрита) 1,05 г растворяют в дистиллированной воде, добавляют 10 мл буферного ацетатного раствора и воду до объема 100 мл;
буферный ацетатный раствор (см. с. 296);
1 н. раствор HCl;

* Украинский научно-исследовательский институт пищевой промышленности.

растворы для йодометрического определения мальтозы (см. с. 292).

Ход определения. Ферментный раствор готовят таким же образом, как и для определения амилалитической способности визуальным методом (см. с. 296). В колбу на 50 мл с длинным горлышком (8—9 см) набирают пипеткой 10 мл 1%-ного забуференного раствора мальтозы и погружают в водяную баню, нагретую до 30°C ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$). Через 10 мин в колбу прибавляют от 1 до 5 мл исследуемого ферментного раствора и тщательно перемешивают. Общий объем реакционной смеси в колбе должен быть 15 мл, поэтому, если для определения берут менее 5 мл ферментного раствора, недостающий объем восполняют дистиллированной водой, которую вводят перед погружением колбы в водяную баню. Ровно через час после введения ферментного раствора (колба в это время погружена в водяную баню с температурой 30°C) действие его приостанавливают добавлением 2 мл 1 н. раствора HCl . Далее определяют редуцирующие сахара йодометрически. Для этого содержимое колбы количественно переводят, смывая дистиллированной водой, в коническую колбу на 300—400 мл, туда же добавляют пипеткой 20 мл 0,1 н. раствора йода и сразу же 60 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия или калия. Щелочь приливают по каплям при перемешивании, затем колбу накрывают часовым стеклом и отмечают время. Через 15 мин в коническую колбу добавляют 2 мл серной кислоты (1 : 4) и титруют избыток йода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Одновременно ставят контрольный опыт, в котором к 10 мл раствора мальтозы прибавляют 2 мл 1 н. раствора HCl , а затем ферментный раствор (без выдержки в водяной бане). Далее определяют редуцирующие сахара, как и в опытном растворе. По разности между количеством 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшим на титрование контрольного и опытного растворов, находят количество гидролизованной мальтозы. Эта разность должна составлять не менее 0,5 и не более 4,4 мл. Если она менее 0,5 или более 4,4 мл, то определение повторяют с большей или меньшей дозировкой фермента, меняя количество вводимого ферментного раствора или его разведение.

Расчет α -глюкозидазной способности. По разности между количеством 0,1 н. раствора тиосульфата натрия,

пошедшим на титрование контрольного и опытного растворов, по табл. 21 находят ГС исследуемой культуры при условии, что для определения было взято 5 мл ферментного раствора в разведении 1 : 100. Если для определения было взято другое количество ферментного раствора и разведение его отличалось от 1 : 100, то величину ГС рассчитывают по следующей формуле:

$$ГС = \frac{A \cdot 5n}{a \cdot 100} = \frac{An}{20a}$$

где A — величина ГС, найденная по табл. 21;

n — разведение;

a — количество ферментного раствора, взятое для определения, мл.

Пересчет активности на сухое вещество проводится по формуле

$$ГС_{СВ} = \frac{ГС \cdot 100}{100 - \omega}$$

где ω — влажность культуры, %.

Таблица 21

**α -ГЛЮКОЗИДАЗНАЯ СПОСОБНОСТЬ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ (ГС)
НА ВОЗДУШНО-СУХОЙ ПРЕПАРАТ**

(при условии, что для определения берут 5 мл 1%-ной ферментной вытяжки)

Разность между расходом 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ в контроле и опыте, мл	ГС	Разность между расходом 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ в контроле и опыте, мл	ГС	Разность между расходом 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ в контроле и опыте, мл	ГС
0.5	0.151	1.8	0.619	3.1	1.271
0.6	0.182	1.9	0.661	3.2	1.334
0.7	0.214	2.0	0.705	3.3	1.398
0.8	0.247	2.1	0.749	3.4	1.466
0.9	0.281	2.2	0.794	3.5	1.536
1.0	0.316	2.3	0.841	3.6	1.610
1.1	0.351	2.4	0.889	3.7	1.686
1.2	0.386	2.5	0.939	3.8	1.767
1.3	0.423	2.6	0.990	3.9	1.851
1.4	0.461	2.7	1.043	4.0	1.940
1.5	0.499	2.8	1.097	4.1	2.034
1.6	0.538	2.9	1.153	4.2	2.133
1.7	0.578	3.0	1.211	4.3	2.238
				4.4	2.351

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОАМИЛАЗНОЙ СПОСОБНОСТИ (МЕТОД УкрНИИППа)

Глюкоамилазная способность (ГлС) характеризует способность культур плесневых грибов катализировать расщепление крахмала до глюкозы. За единицу глюкоамилазной способности принято такое количество фермента (глюкоамилазы), которое в строго определенных условиях определения за 1 ч при 30° С катализирует расщепление 1 г крахмала до глюкозы.

Метод определения ГлС основан на гидролизе крахмала исследуемой культурой гриба с последующим определением образующейся глюкозы. При определении глюкоамилазной способности следует иметь в виду, что она характеризует активность фермента глюкоамилазы лишь тогда, когда он находится в чистом виде, а не в смеси с другими амилолитическими ферментами, например α - или β -амилазой, в сочетании с олиго-1,6-глюкозидазой (декстриназой) или α -глюкозидазой (мальтазой). Обычно культуры плесневых грибов содержат указанные ферменты. Поэтому наличие глюкозы может быть результатом действия α -глюкозидазы на мальтозу — продукт гидролиза крахмала α - или β -амилазой или олиго-1,6-глюкозидазы — на предельные декстрины, образовавшиеся при действии α -амилазы на крахмал. Все же показатель ГлС представляет интерес, так как характеризует способность исследуемой ферментной системы гидролизовать крахмал до глюкозы.

В растворе, полученном после гидролиза, кроме глюкозы содержится и мальтоза. Поэтому обычным йодометрическим методом в этом случае определить содержание глюкозы нельзя. Для определения содержания глюкозы применяют метод Филиппса и Кондуэлла. Принцип его заключается в том, что в присутствии избытка ацетата натрия глюкоза восстанавливает ион двухвалентной меди с образованием гемииоксида меди Cu_2O , а мальтоза в этих условиях реагирует незначительно. К образовавшемуся гемииоксиду меди добавляют раствор йодида калия и йодата калия KJO_3 и 4 н. раствор серной кислоты. Йодид и йодат калия в кислой среде выделяют йод. Часть этого йода окисляет Cu_2O , а избыток йода оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата натрия. Разность между количеством тиосульфата натрия, пошед-

шим на титрование контрольного и опытного растворов, показывает, сколько йода израсходовалось на окисление гемииоксида меди, и является показателем количества глюкозы в смеси. Поправка на слабое восстанавливающее действие мальтозы вводится при помощи калибровочных кривых.

Реактивы: 1%-ный забуференный раствор крахмала (см. с. 295);

буферный ацетатный раствор (см. с. 296);

раствор сульфата меди — растворяют 69,28 г сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и доводят в мерной колбе на 1000 мл дистиллированной водой до метки; используют крупные, чистые, невыветрившиеся кристаллы;

раствор ацетата натрия — 500 г соли $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (высшая степень очистки) растворяют в 800 мл горячей дистиллированной воды, охлаждают и доводят объем до 1 л; рН раствора должен быть 8,7—8,8. Раствор с более низким значением рН не может быть использован;

раствор йодида и йодата калия — в 500 мл дистиллированной воды растворяют 5,4 KIO_3 и 60 г чистого KI , добавляют 0,25 г NaOH и доводят объем дистиллированной водой до 1 л;

раствор серной кислоты (~ 4 н.) — к 500 мл дистиллированной воды добавляют 114 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают и доводят объем до 1 л;

раствор оксалата калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — в 1 л горячей дистиллированной воды растворяют 330 г соли; при охлаждении образуется насыщенный раствор;

0,01 н. раствор тиосульфата натрия — готовят из 0,1 н. раствора;

1%-ный раствор глюкозы для построения калибровочной кривой;

2%-ный раствор мальтозы — $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — для построения калибровочной кривой;

растворы для йодометрического определения сахара (см. с. 292).

Построение калибровочных кривых. Калибровочную кривую строят на чистых растворах глюкозы, содержащих от 0,5 до 8 мг глюкозы в 2 мл (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 ... 8,0 мг). В приготовленных растворах определяют разность между расходом тиосульфата натрия на титрование контрольного и опытного растворов. По полученным

данным строят калибровочную кривую, откладывая по оси абсцисс миллиграммы глюкозы в 2 мл раствора, а по оси ординат — соответствующий им расход 0,01 н. раствора тиосульфата натрия в мл. Так как мальтоза даже в присутствии ацетата натрия незначительно восстанавливает ион двухвалентной меди, необходимо вводить соответствующие поправки.

Поправка на восстанавливающее действие мальтозы.

При совместном присутствии в растворе глюкозы и мальтозы результаты определения путем восстановления иона двухвалентной меди в присутствии ацетата натрия дают не истинное, а видимое содержание глюкозы. Оно определяется по калибровочным кривым, а затем для получения истинного содержания глюкозы корректируется для каждого значения мальтозы. Для введения этой поправки в исследуемом растворе (гидролизате) определяют общее содержание восстанавливающих сахаров (глюкозы и мальтозы) йодометрическим методом в пересчете на глюкозу. Общее содержание восстанавливающих сахаров определяют по дополнительной пробе, в которой реакцию прекращают добавлением соляной кислоты через тот же промежуток времени, что и в колбе, взятой для определения глюкозы. В этом случае для определения восстанавливающих сахаров расходуют весь объем реакционной смеси (30 мл); расчет ведут на 2 мл (так как для построения калибровочной кривой берут 2 мл раствора). По разности между общим содержанием сахаров в пересчете на глюкозу и содержанием глюкозы, определенным по калибровочной кривой, находят видимое содержание мальтозы в пересчете на глюкозу. Для пересчета на мальтозу найденную величину умножают на 2. Истинное значение для глюкозы получают по глюкозо-мальтозной калибровочной кривой, подбирая на графике значение, наиболее близкое к найденному, прибегая в случае необходимости к интерполяции.

Ход определения. Ферментный раствор готовят таким же образом, как и для определения амилалитической способности визуальным методом (см. с. 296). В колбы на 50 мл с длинным горлышком (одна для определения общего содержания восстанавливающих сахаров, а вторая — для определения содержания глюкозы по методу Филиппса и Кондуэлла) набирают пипеткой по 20 мл 1%-ного забуференного раствора крахмала и погружают

в водяную баню, нагретую до 30°C ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$). Через 10 мин в колбы добавляют от 1 до 10 мл ферментного раствора и тщательно перемешивают. Общий объем реакционной смеси должен быть 30 мл, поэтому если для определения берут меньше 10 мл ферментного раствора, недостающий объем восполняют дистиллированной водой, которую вводят перед добавлением ферментного раствора. Точно через 10 мин после добавления ферментного раствора действие его приостанавливают, прибавляя следующее количество н. раствора HCl : для культуры *Asp. ogyzae* — 2 мл, *Asp. niger* — 10 мл, *Asp. awamogi* — 5 мл*. Длительность ферментативного гидролиза, как правило, 10 мин, но при малом содержании глюкозы она может быть увеличена до 20—30 мин, что учитывают при расчете активности. Для определения общего содержания образовавшихся восстанавливающих сахаров содержимое одной колбы после осахаривания количественно переводят в коническую колбу на 300—400 мл, туда же добавляют пипеткой 20 мл 0,1 н. раствора йода и сразу же 60 мл 0,1 н. раствора NaOH или KOH . При исследовании культуры *Asp. niger* после добавления йода дополнительно перед введением 0,1 н. раствора NaOH при тщательном перемешивании вводят 8 мл, а при исследовании — *Asp. awamogi* 3 мл 1 н. раствора NaOH , приливая его по каплям при помешивании; затем колбу накрывают часовым стеклом. Через 15 мин вводят 2 мл серной кислоты (1 : 4) и титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Одновременно ставят контрольный опыт с тем же количеством всех реактивов в конической колбе, только ферментный раствор вводят после добавления 2 мл 1 н. раствора HCl (без выдержки в водяной бане). Разность между расходом на титрование контрольного и опытного растворов в мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия умножают на 9 (1 мл 0,1 н. раствора йода соответствует 9 мг глюкозы) и получают содержание восстанавливающих сахаров в пересчете на глюкозу в 30 мл реакционной смеси.

Содержимое второй колбы используют для определения содержания глюкозы по методу Филиппса и Кондуэл-

* Дозировка соляной кислоты установлена в зависимости от кислотоустойчивости ферментов указанных культур.

ла. Берут две пробирки одинакового размера, тщательно вымытые хромовой смесью. В одну пробирку наливают 1 мл раствора сульфата меди, 2 мл раствора ацетата натрия и добавляют 2 мл исследуемого гидролизата (из второй колбы). Во вторую пробирку (контрольную) вместо исследуемого гидролизата добавляют 2 мл дистиллированной воды. Пробирки закрывают стеклянными колпачками и в штативе немедленно ставят на 20 мин в бурно кипящую водяную баню. Кипение все время должно быть очень интенсивным, а содержимое пробирок погружено в воду. Далее пробирки охлаждают в проточной воде в течение 4 мин. После охлаждения в каждую из них быстро прибавляют 3 мл раствора йодида и йодата калия, 1 мл ~ 4 н. раствора серной кислоты и 2 мл раствора оксалата калия. Содержимое каждой пробирки тщательно перемешивают и оставляют стоять при комнатной температуре 30 мин, в течение которых несколько раз перемешивают. Красный осадок гемеоксида меди или белый осадок йодной меди должны быть растворены полностью. Образующийся иногда зеленовато-синий осадок оксалата меди не мешает определению. После выдержки в течение 30 мин содержимое пробирок переводят в конические колбы на 125—150 мл, промывая каждую пробирку по шесть раз 2,5 мл дистиллированной воды. Полученные растворы в конических колбах (контрольный и опытный) титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия.

Величину ГлС рассчитывают по формуле

$$\text{ГлС} = \frac{b \cdot 60}{nt},$$

где b — количество крахмала, гидролизованного до глюкозы, г;
 n — масса культуры, соответствующая взятому объему вытяжки, г;

t — время гидролиза, мин;

60 — коэффициент для пересчета на 1 ч.

Пример расчета*. Разность между расходом на титрование контрольного и опытного растворов при определении общего количества восстанавливающих сахаров в 30 мл реакционной смеси составила 2,74 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, что составляет в

пересчете на глюкозу $2,74 \cdot 9 = 24,66$ мг. Это соответствует $\frac{24,66 \cdot 2}{30} = 1,64$ мг глюкозы в 2 мл реакционной смеси.

* Унифицированные методы определения активности ферментных препаратов. УНИИНТИ, 1967, с. 72.

При определении глюкозы с йодно-ацетатным реактивом в 2 мл исследуемого раствора разность составила 2,2 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, что по калибровочной кривой для глюкозы соответствует видимому ее содержанию 0,67 мг. Следовательно, видимое содержание мальтозы (в эквивалентах глюкозы) равно $1,64 - 0,67 = 0,97$ мг глюкозы, или $0,97 \cdot 2 = 1,94$ мг мальтозы.

Вводим поправку на мальтозу, прибегая к интерполяции. На кривой с 0 мг мальтозы 2,2 мл тиосульфата натрия соответствует 0,67 мг глюкозы, а на кривой с 5 мг мальтозы — 0,33 мг глюкозы. Следовательно, для 5 мг мальтозы поправка составит $0,67 - 0,33 = 0,34$ мг, а для $1,94 - x$. Составляем пропорцию:

$$\frac{5 - 0,34}{1,94 - x} \cdot 1,94 - \frac{1,94 \cdot 0,34}{5} = 0,132 \text{ мг глюкозы.}$$

Истинное содержание глюкозы

$0,670 - 0,132 = 0,538$ мг в 2 мл, или во всей реакционной смеси (30мл)

$$\frac{0,538 \cdot 30}{2} = 8,07 \text{ мг, что в пересчете на крахмал составит } 8,07 \cdot 0,9 = 7,26 \text{ мг крахмала, или } 0,00726 \text{ г.}$$

Масса культуры во взятом для определения объеме вытяжек 0,01 г, время гидролиза 20 мин.

$$\text{ГлС} = \frac{0,00726 \cdot 60}{0,01 \cdot 20} = 2,18 \text{ ед.}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ (МЕТОД ЛЕЙЛЯН—ФОЛЬГАРДА В МОДИФИКАЦИИ УкрНИИППа)

Протеолитическая способность (ПС) характеризует способность протеолитических ферментов расщеплять белок (казеин). За единицу протеолитической способности принято такое количество фермента, которое за 1 ч при температуре 30°C расщепляет 1 г казеина. Протеолитическую способность выражают числом указанных единиц в 1 г сухого препарата. При таком способе выражения ПС непосредственно показывает, сколько граммов казеина может быть прогидролизовано 1 г культуры при 30°C за 1 ч (в условиях, соответствующих условиям определения).

Для определения ПС растворенный при помощи гидроксида натрия казеин подвергают действию исследуемого ферментного раствора. После ферментативного воздействия в течение часа в опыте и перед добавлением такого же количества ферментного раствора в контроле

ферментативную реакцию прерывают титрованным раствором соляной кислоты. Казеин, оставшийся нерасщепленным, количественно осаждают сульфатом натрия. Выпадая в осадок, казеин увлекает в связанном состоянии соответствующее количество соляной кислоты. Осадки отфильтровывают, а фильтраты титруют 0,1 н. раствором NaOH. Разность между расходом 0,1 н. раствора NaOH на титрование в опыте и в контроле принимают за меру протсолитической способности исследуемой культуры.

Реактивы: 5%-ный щелочный раствор казеина — 50 г (по сухому веществу) технически измельченного казеина помещают в химический стакан емкостью 1 л, добавляют 50 мл дистиллированной воды и оставляют на 30 мин. Затем помещают стакан в водяную баню температурой 65—70° С. Постепенно при тщательном перемешивании стеклянной палочкой прибавляют 50 мл 1 н. раствора NaOH. В процессе растворения казеина прибавляют небольшими порциями воду (5—6 раз по 50—80 мл), нагретую до 65—70° С, и выдерживают на водяной бане до полного исчезновения комочков. После полного растворения казеина и охлаждения раствор переливают в мерную колбу на 1 л, доводят объем до метки водой, перемешивают и фильтруют через четыре слоя марли;

0,1 н. раствор HCl в 7,5%-ном растворе сульфата натрия — растворяют дистиллированной водой до объема 1 л один фиксанал 0,1 н. HCl и 75 г безводного сульфата натрия — Na_2SO_4 ;

1 н. раствор NaOH;

0,1 н. раствор NaOH; раствор крезолового красного — 0,5 г крезолового красного растворяют в 100 мл 96%-ного ректификованного спирта и фильтруют.

Ход определения. Ферментный раствор готовят так же, как и при определении амилолитической способности визуальным методом (см. с. 296). В колбы емкостью около 100 мл (два параллельных определения) набирают пипеткой по 20 мл раствора казеина и помещают в водяную баню температурой 30° С ($\pm 0,2^\circ$ С). Через 10 мин в колбы вводят при помешивании 10 мл ферментного раствора. Общий объем раствора казеина и ферментного раствора должен быть равен 30 мл; если для определения берут меньше 10 мл ферментного раствора, недостающий до 30 мл объем восполняют дистиллиро-

ванной водой, которую вводят непосредственно перед введением ферментного раствора.

Ровно через час в колбы добавляют при перемешивании 20 мл 0,1 н. раствора HCl в 7,5%-ном растворе Na₂SO₄ и немедленно фильтруют до полной прозрачности, возвращая фильтрат на фильтр. Контрольные пробы (также два параллельных определения) ставят таким же образом, только до введения ферментного раствора прибавляют раствор HCl в Na₂SO₄ и не выдерживают колбы в водяной бане, а сразу фильтруют.

Таблица 22

ПЕРЕСЧЕТ мл 0,1 н. РАСТВОРА NaOH В ПРОТЕОЛИТИЧЕСКУЮ СПОСОБНОСТЬ НА ВОЗДУШНО-СУХОЕ ВЕЩЕСТВО

Разность между расходом 0,1 н. раствора NaOH в опыте и контроле, мл/10 мл фильтрата	Единицы протеолитической активности e	ПС при введении 10 мл раствора в разведении		Разность между расходом 0,1 н. раствора NaOH в опыте и контроле, мл/10 мл фильтрата	Единицы протеолитической активности e	ПС при введении 10 мл раствора в разведении	
		1:100	1:50			1:100	1:50
0.30	0.0123	0.615	0.308	1.45	0.1033	5.165	2.582
0.35	0.0167	0.835	0.418	1.50	0.1080	5.400	2.700
0.40	0.0203	1.015	0.508	1.55	0.1123	5.616	2.808
0.45	0.0243	1.215	0.608	1.60	0.1167	5.835	2.918
0.50	0.0283	1.415	0.708	1.65	0.1213	6.065	3.032
0.55	0.0320	1.600	0.800	1.70	0.1260	6.300	3.150
0.60	0.0360	1.800	0.900	1.75	0.1307	6.535	3.268
0.65	0.0393	1.965	0.982	1.80	0.1353	6.765	3.382
0.70	0.0433	2.165	1.082	1.85	0.1400	7.000	3.500
0.75	0.0473	2.365	1.182	1.90	0.1453	7.265	3.632
0.80	0.0513	2.565	1.282	1.95	0.1500	7.500	3.750
0.85	0.0550	2.750	1.375	2.00	0.1556	7.780	3.890
0.90	0.0590	2.950	1.475	2.05	0.1603	8.015	4.008
0.95	0.0627	3.135	1.568	2.10	0.1653	8.265	4.132
1.00	0.0667	3.335	1.668	2.15	0.1707	8.535	4.268
1.05	0.0700	3.500	1.750	2.20	0.1760	8.800	4.400
1.10	0.0747	3.735	1.868	2.25	0.1817	9.085	4.542
1.15	0.0787	3.935	1.968	2.30	0.1873	9.365	4.682
1.20	0.0827	4.135	2.068	2.35	0.1933	9.665	4.832
1.25	0.0867	4.335	2.168	2.40	0.1993	9.965	4.982
1.30	0.0907	4.535	2.268	2.45	0.2053	10.265	5.182
1.35	0.0950	4.750	2.375	2.50	0.2113	10.565	5.282
1.40	0.0990	4.950	2.475				

В 20 мл фильтрата контрольных и опытных определений оттитровывают избыток соляной кислоты 0,1 н. раствором NaOH в присутствии двух капель крезолового красного до красного окрашивания. Разность в расходе на титрование опытных и контрольных проб 0,1 н. раствора NaOH, отнесенная к 10 мл фильтрата, может составить 0,4—2,50 мл. Если она менее 0,4 или более 2,5 мл определение повторяют с большей или меньшей дозировкой фермента, изменяя количество вводимого ферментного раствора или его разведение. По разности расхода щелочи на титрование опытной и контрольной проб, пользуясь табл. 22, находят протеолитическую способность культуры при условии, что для определения взято 10 мл ферментного раствора в разведении 1:100. При других дозировках культуры величину ПС рассчитывают по формуле

$$ПС = e/n.$$

где e — число единиц, найденное по табл. 22 (по результатам титрования);
 n — количество культуры, соответствующее 10 мл фильтрата ($\frac{1}{5}$ от количества, прибавленного в колбу), г или мл.

Пересчет активности на сухое вещество ведут по формуле

$$ПС_{СВ} = \frac{ПС \cdot 100}{100 - w}.$$

где w — влажность культуры, %.

Пример. Для определения взято 10 мл ферментной вытяжки в разведении 1:100. На титрование опытной пробы израсходовано 4,80 мл 0,1 н. раствора NaOH; на титрование контрольной пробы — 2,00 мл. Разность в пересчете на 10 мл фильтрата $\frac{4,8 - 2,0}{2} = 1,4$ мл 0,1 н. раствора NaOH. По табл. 22 величина 1,4 соответствует ПС=4,950. Влажность культуры 12%.

$$ПС_{СВ} = \frac{4,950 \cdot 100}{100 - 12} = 5,63 \text{ ед.}$$

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Качественные показатели культур плесневых грибов и ферментных препаратов, применяемых для осахаривания крахмала взамен солода, должны быть следующие (табл. 23).

КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КУЛЬТУР ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ
И ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Грибы и ферментные препараты	АС*, ед.	ДС, ед.
Глубиная <i>Asp. batatae</i>	4	18 на 1 мл
Амилоризин ПХ	40	200 на 1 г абсолютно сухого вещества
Глюкаваморин ПХ	10	40 на 1 г абсолютно сухого вещества

* При определении АС визуальным методом.

ЗАТОР ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

При периодическом осахаривании среднюю пробу отбирают из осахаривателя до внесения дрожжей. На тех заводах, где осахаривание осуществляется непрерывно, пробу отбирают 6—8 раз в смену через специальный кран на трубопроводе между теплообменником и бро-дильным чаном — при двухступенчатом осахаривании или из осахаривателя — при одноступенчатом. Отобранную пробу затора фильтруют через мешочный фильтр из плотной бумажной ткани, первые порции фильтрата возвращают на фильтр до получения прозрачного раствора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ

Содержание сухих веществ определяют сахарометром (отсчет ведут по верхнему краю мениска) или рефракто-метром.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОТЫ ОСАХАРИВАНИЯ ПО ЙОДУ

1—2 капли фильтрата затора в белой фарфоровой ча-шке смешивают с одной каплей раствора йода (1 г йоди-да калия растворяют в 20 мл дистиллированной воды, прибавляют 0,5 г кристаллического йода, растворяют его и доводят водой до объема 100 мл). Если окраска йода не изменилась, значит крахмал осахарился хорошо.

Появление сине-фиолетовой окраски свидетельствует о наличии неосахаренного крахмала или амилодекстринов, красной окраски — о наличии эритродекстринов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И АКТИВНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Общую кислотность определяют титрованием раствором щелочи (NaOH или KOH).

Реактивы: 1,0 н. или 0,1 н. раствор щелочи; раствор метилового красного — 0,1 г индикатора растворяют в 60 мл ректификованного спирта и доводят до 100 мл дистиллированной водой.

Ход определения. Отбирают пипеткой 20 мл фильтрата, выливают в фарфоровую чашку и титруют 1,0 н. или 0,1 н. раствором щелочи. После каждых 2—4 капель, слитых в чашку, исследуемый раствор перемешивают стеклянной палочкой и определяют реакцию: каплю титруемого раствора помещают на белую фарфоровую пластинку, добавляют каплю раствора метилового красного, перемешивают стеклянной палочкой и наблюдают за окраской. Титрование ведут до получения желтой окраски, которая указывает нейтральную реакцию; для контроля к одной капле раствора метилового красного добавляют одну каплю дистиллированной воды. Количество нормального раствора щелочи, необходимое для нейтрализации 20 мл фильтрата затора, характеризует его кислотность в градусах кислотности.

Для определения активной кислотности устанавливают рН затора рН-метром или иономером (см. с. 75).

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Качественные показатели затора должны быть следующие: содержание сухих веществ 16—18%, общая кислотность 0,25—0,3°; рН 4,9—5,6, степень осахаривания — при пробе на йод фильтрат затора окрашивается в желтый цвет.

МЕЛАСНАЯ РАССИРОПКА ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Пробы рассиропки отбирают через пробный кран на продуктоном трубопроводе по выходе из рассиропника.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ

Содержание сухих веществ определяют сахарометром (отсчет ведут по верхнему краю мениска) или рефрактометром.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И АКТИВНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Общую кислотность определяют титрованием раствором щелочи.

Реактивы: 1,0 н. или 0,1 н. раствор щелочи; раствор бромтимолового синего (см. с. 155).

Ход определения. Отбирают пипеткой 20 мл рассиропки в фарфоровую чашку и титруют 1,0 н. или 0,1 н. раствором NaOH. После каждых 2—4 капель щелочи, слитых в чашку, содержимое перемешивают стеклянной палочкой и определяют реакцию. Каплю титруемого раствора помещают на белую фарфоровую пластинку, добавляют каплю бромтимолового синего и наблюдают за окраской. Конец титрования устанавливают по появлению синевато-зеленой окраски. Количество нормального раствора гидроксида натрия, необходимое для нейтрализации 20 мл рассиропки, характеризует ее кислотность в градусах кислотности.

Для определения активной кислотности устанавливают величину pH с помощью pH-метра или иономера (см. с. 75).

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

При однопоточной схеме показатели рассиропки следующие: содержание сухих веществ 20—22%, кислотность 0,4—0,5°. При двухпоточной схеме дрожжевая рассиропка должна содержать 12% сухих веществ и иметь кислотность 0,9—1,0°; бродильная рассиропка должна содержать 32% сухих веществ.

ДРОЖЖИ И ЗРЕЛАЯ БРАЖКА

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу зрелых дрожжей отбирают на спиртовых заводах, перерабатывающих зерно-картофельное сырье, из дрожжанок (при периодическом способе брожения) или из взбраживателя (при циклическом и непрерывнопоточном способах брожения). На заводах, пе-

перерабатывающих мелассу, пробу зрелых дрожжей отбирают из дрожжегенераторов.

При периодическом брожении среднюю пробу зрелой бражки отбирают из каждого бродильного чана перед поступлением на перегонку. При циклическом и непрерывном методах брожения пробы отбирают через каждые 4 ч из чана, бражка из которого предназначена для перегонки. Отобранные пробы дрожжей и бражки фильтруют через плотную бумажную ткань.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДИМОГО И ИСТИННОГО ОТБРОДОВ

Видимый отброд определяют в фильтрате дрожжей или бражки сахаромером. Для определения истинного отброда определенный объем фильтрата бражки, например 200 мл, отмеренный мерной колбой, выпаривают в фарфоровой чашке до $\frac{1}{3}$ первоначального объема. Остаток количественно переносят в ту же мерную колбу, предварительно ополоснутую водопроводной, а затем дистиллированной водой, охлаждают до 20°C и доводят содержимое ее дистиллированной водой до метки. Полученный раствор тщательно перемешивают и определяют истинный отброд сахаромером.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ

Общую кислотность дрожжей и зрелой бражки определяют таким же образом, как и затора. рН устанавливают рН-метром или иономером.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СПИРТА

Зрелая бражка кроме спирта содержит растворимые сухие вещества, наличие которых влияет на относительную плотность и показатель преломления. Поэтому определить содержание спирта в бражке непосредственно пикнометром, спиртомером или рефрактометром нельзя. Для определения содержания спирта бражку перегоняют и в полученном дистилляте определяют содержание спирта. Для перегонки собирают прибор (рис. 57), состоящий из круглодонной колбы емкостью 250—300 мл, холодильника и приемной колбы.

Ход определения. В круглодонную колбу наливают мерной колбой 100 мл фильтрата бражки. Мерную колбу

ополаскивают 25—50 мл дистиллированной воды, которую выливают в круглодонную колбу. Бражку в колбе нейтрализуют нормальным раствором гидроксида натрия до нейтральной реакции, добавляют несколько стеклян-

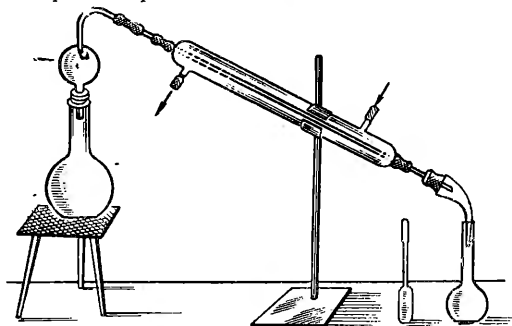


Рис. 57. Прибор для перегонки.

ных капилляров с целью уменьшения пенообразования при перегонке. Перегонную колбу закрывают каучуковой пробкой с каплеуловителем и соединяют с холодильником; приемной колбой служит та же мерная колба, которой отмеривали фильтрат бражки. В приемную колбу наливают 10 мл дистиллированной воды, чтобы предупредить испарение спирта. После того как прибор собран, включают электроплитку или газовую горелку и медленно проводят перегонку до тех пор, пока приемная колба не наполнится почти до метки; затем дистиллированной водой доводят количество дистиллята точно до метки при 20° С. Полученный дистиллят тщательно перемешивают и определяют в нем относительную плотность пикнометром (см. с. 34).

Пример. Масса пустого пикнометра 15,4862 г, масса пикнометра, заполненного дистиллированной водой, 40,2478 г, масса пикнометра с исследуемым дистиллятом 39,9507 г.

Относительная плотность дистиллята составит

$$d = \frac{39,9507 - 15,4862}{40,2478 - 15,4862} = 0,9880.$$

Зная относительную плотность, по табл. 24 находим содержание спирта (% об.) в дистилляте, а следовательно, и в зрелой бражке.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ
ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ И СОДЕРЖАНИЕМ СПИРТА

Относительная плотность раствора d_{20}^{20}	Содержание спирта, % об.	Относительная плотность раствора d_{20}^{20}	Содержание спирта, % об.	Относительная плотность раствора d_{20}^{20}	Содержание спирта, % об.	Относительная плотность раствора d_{20}^{20}	Содержание спирта, % об.
1,0000	0.00	0.9966	2,31	0,9932	4,72	0,9898	7,31
0,9999	07	5	38	1	80	7	39
8	13	4	44	0	87	6	47
7	20	3	51	0,9929	94	5	55
6	27	2	58	8	5,01	4	63
5	34	1	65	7	09	3	71
4	40	0	72	6	16	2	79
3	47	0,9959	2,79	5	24	1	87
2	54	8	86	4	32	0	95
1	61	7	93	3	39	0,9889	8,03
0	67	6	3,00	2	47	8	12
0,9989	74	5	08	1	54	7	20
8	81	4	15	0	62	6	28
7	88	3	22	0,9919	5,69	5	36
6	94	2	29	8	77	4	44
5	1,01	1	36	7	84	3	52
4	08	0	43	6	92	2	60
3	15	0,9949	50	5	6,00	1	68
2	21	8	57	4	07	0	76
1	28	7	64	3	15	0,9879	8,85
0	35	6	71	2	22	8	93
0,9979	42	5	78	1	30	7	9,01
8	49	4	85	0	38	6	10
7	56	3	92	0,9909	46	5	18
6	62	2	4,00	8	53	4	26
5	69	1	07	7	61	3	34
4	76	0	14	6	69	2	43
3	83	0,9939	22	5	77	1	51
2	90	8	29	4	84	0	59
1	97	7	36	3	92	0,9869	68
0	2,03	6	43	2	7,00	8	76
0,9969	10	5	51	1	08	7	84
8	17	4	58	0	16	6	92
7	24	3	65	0,9899	24	5	10,01

Содержание спирта в дистилляте определяют также погружным рефрактометром ИРФ-1, при этом пользуются табл. 5 (см. с. 71).

В случае определения содержания спирта стеклянным спиртомером точность определения меньше, чем при определении погружным рефрактометром и пикнометром.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕСБРОЖЕННЫХ САХАРОВ

В зерно-картофельной бражке из несброженных сахаров содержатся мальтоза и глюкоза; к несброженным сахарам в зрелой бражке относят также декстрины. Для определения содержания несброженных сахаров проводят гидролиз с целью превращения декстринов и мальтозы в глюкозу. Содержание глюкозы определяют по методу Бертрана (см. с. 120) или микрометодом Лейна и Эйна, усовершенствованным ВНИИПрБ.

Метод Бертрана

Реактивы: 25%-ный раствор соляной кислоты — 300 мл дистиллированной воды вливают в мерную колбу на 1000 мл с притертой пробкой, добавляют точно отмеренные 628 мл HCl с относительной плотностью 1,1885, перемешивают, охлаждают и доводят дистиллированной водой до метки;

раствор серной кислоты — в мерную колбу на 1000 мл наливают 500 мл дистиллированной воды и постепенно прибавляют из цилиндра 200 мл серной кислоты с относительной плотностью 1,835. Раствор охлаждают до 20° C и доводят объем до метки водой;

6 н. раствор гидроксида натрия — 240 г NaOH растворяют дистиллированной водой до объема 1 л;

раствор метилового оранжевого — 0,1 г метилового оранжевого растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 100 мл;

раствор Фелинга I (см. с. 122);

раствор Фелинга II (см. с. 122);

раствор сульфата аммония-железа (III) (см. с. 122);

раствор перманганата калия (см. с. 123).

Ход определения. 100 мл фильтрата бражки помещают в мерную колбу на 200 мл, добавляют 7,5 мл 25%-ной соляной кислоты, закрывают колбу пробкой с пропущен-

ной через нее стеклянной трубкой длиной около 50 см и опускают на 2 ч в кипящую водяную баню; колба должна быть все время погружена в воду, а вода в бане — энергично кипеть. Через 2 ч колбу вынимают из бани, охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют содержимое колбы раствором гидроксида натрия по метиловому оранжевому, доводят до метки 200 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Можно также проводить гидролиз ускоренным методом. 20 мл фильтрата бражки переносят пипеткой в мерную колбу на 100 мл, добавляют 20 мл разбавленной серной кислоты. Содержимое колбы перемешивают, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин, затем охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют раствором гидроксида натрия по метиловому оранжевому, доводят объем дистиллированной водой до метки (100 мл) и тщательно перемешивают. При исследовании смешанных бражек ускоренный гидролиз применять не следует, так как при кипячении с серной кислотой разрушается фруктоза.

Для определения содержания глюкозы в гидролизате по методу Бертрана в коническую колбу на 150 мл наливают по 20 мл растворов Фелинга I и II, перемешивают, добавляют 20 мл гидролизата, снова перемешивают и дальнейшее определение ведут так, как при использовании метода Бертрана (см. с. 126).

Примеры расчета. 1. Гидролиз бражки проведен обычным методом. Для определения взято 20 мл гидролизата, что соответствует 10 мл исходной бражки. Расход перманганата калия на титрование исследуемого раствора 9,8 мл. Поправка на реактивы (см. с. 127) составляет 0,2 мл раствора перманганата калия. Действительный расход перманганата калия $9,8 - 0,2 = 9,6$ мл. 1 мл раствора перманганата калия соответствует 10 мг меди, а 9,6 мл его — 96 мг меди. По табл. II это количество меди соответствует 50,35 мг глюкозы.

Содержание несброженного сахара (г глюкозы в 100 мл бражки) составит

$$\frac{50,35 \cdot 100}{10 \cdot 1000} = 0,50,$$

где 10 — количество исходной бражки, мл;
100 — коэффициент для пересчета на 100 мл;
1000 — коэффициент для перевода миллиграммов в граммы.

2. Гидролиз бражки проведен ускоренным методом. Для определения взято 20 мл гидролизата, что соответствует 4 мл исходной бражки. Расход KMnO_4 на титрование исследуемого раствора 4,0 мл, поправка на реактивы 0,2 мл. Действительный расход перманганата

калия $4,0 - 0,2 = 3,8$ мл, что соответствует 38 мг меди. По табл. 11 это количество меди соответствует 18,95 мг глюкозы.

Содержание несброженного сахара (г глюкозы в 100 мл бражки) составит

$$\frac{18,95 \cdot 100}{4 \cdot 1000} = 0,47.$$

Микрометод Лейна и Эйнона

Принцип данного метода основан на том, что редуцирующие сахара способны восстанавливать и при этом обесцвечивать — превращать в бесцветное лейкосоединение — метиленовую синь. Поэтому метиленовую синь можно использовать в качестве индикатора при окислении сахаров жидкостью Фелинга. Определенное количество жидкости Фелинга титруют исследуемым сахарным раствором в присутствии метиленовой сини. При титровании происходит восстановление двухвалентной меди в одновалентную; после того как вся двухвалентная медь превратится в одновалентную, незначительный избыток редуцирующего сахара реагирует с метиленовой синью — образуется бесцветное лейкосоединение, окраска жидкости резко изменяется, что и служит признаком окончания реакции. Необходимо учитывать, что лейкосоединение под влиянием кислорода воздуха с течением времени вновь переходит в окрашенную метиленовую синь.

Определение конца титрования по методу Лейна и Эйнона усложняется наличием красного осадка гемеоксида меди, который мешает точно зафиксировать момент обесцвечивания метиленовой сини. Поэтому предложено добавлять к жидкости Фелинга раствор гексациано-феррата (II) калия (желтой кровяной соли) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Осадок гемеоксида меди Cu_2O в момент образования реагирует с гексациано-ферратом (II) калия по уравнению



Образующийся белый осадок не маскирует момента обесцвечивания метиленовой сини. Титрование заканчивают, когда синяя окраска исчезнет и кипящая жидкость приобретет бледно-желтую окраску.

ВНИИПрБ на основе метода Лейна и Эйнона разработан ускоренный микрометод определения содержания несброженных сахаров в зрелой бражке, изложенный ниже.

Реактивы: раствор серной кислоты (см. с. 320).

6 н. раствор гидроксида натрия;

раствор метиленовой сини—0,1 г метиленовой сини растворяют в 100 мл дистиллированной воды;

первый исходный раствор Фелинга—69,26 г х. ч. перекристаллизованного сульфата меди, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Оставляют раствор на 24 ч, после чего фильтруют через бумажный фильтр. Раствор хранят в склянке с притертой или резиновой пробкой;

второй исходный раствор Фелинга—133,4 г тартрата калия-натрия $\text{KООС}(\text{СНОН})_2\text{СООНа} \cdot 4\text{Н}_2\text{О}$, 80 г гидроксида натрия и 12 г гексациано-феррата (II) калия растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 л и хранят в темной склянке.

Первый рабочий раствор готовят разбавлением первого исходного раствора в 20 раз. Титр рабочего раствора должен быть точным и равняться 0,003463 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл. Его проверяют по стандартному раствору перекристаллизованной глюкозы (1 г/100 мл), приготовленному за 4—5 ч до проверки титра.

Стандартный раствор глюкозы разбавляют точно в 25 раз (4 мл раствора в колбе на 100 мл) и определяют в нем содержание глюкозы по Бертраму и микрометодом.

Пример. По методу Бертрама концентрация глюкозы 0,98 г на 100 мл исходного раствора. На титрование рабочих растворов по ускоренному микрометоду (см. табл. 25) должно пойти 2,92 мл разбавленного стандартного раствора глюкозы. В случае несоответствия титра первого рабочего раствора стандартному раствору глюкозы его может пойти больше или меньше. Тогда для приготовления первого рабочего раствора необходимо брать не 5 мл исходного раствора на 100 мл, а количество, вычисленное на основании данного определения. Допустим, на титрование пошло 2,72 мл разбавленного стандартного раствора глюкозы вместо 2,92 мл, т. е. первый рабочий раствор имеет более низкий титр, следовательно, на разведение следует брать

$$\frac{5 \cdot 2,92}{2,72} = 5,36 \text{ мл.}$$

Готовят новый раствор с 5,36 мл исходного на 100 мл и проверяют по тому же раствору глюкозы. Таким образом подбирают необходимое разведение. Исходный раствор сохраняется длительное время, а рабочий раствор готовят каждые 2—3 дня.

Второй рабочий раствор готовят путем разбавления исходного раствора в 10 раз; в мерную колбу на 200 мл

переносят пипеткой 20 мл раствора, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Ход определения. При определении содержания неброженных сахаров микрометодом гидролиз проводят ускоренным методом. К раствору после кипячения добавляют 30—40 мл дистиллированной воды, быстро охлаждают до 20°С и доводят объем до 100 мл. 20 мл полученного гидролизата отбирают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 20 мл дистиллированной воды и 1—2 капли метилового оранжевого, перемешивают и нейтрализуют 6 н. раствором гидроксида натрия. Необходимое для нейтрализации количество раствора гидроксида натрия устанавливают экспериментально для каждой партии вновь приготовленного раствора. Для этого титруют данным раствором 20 мл гидролизата в присутствии метилового оранжевого. После нейтрализации жидкость в колбе доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и в полученном растворе определяют содержание сахара в пересчете на глюкозу. Этот раствор наливают в микробюретку, и он служит для титрования определенного количества жидкости Фелинга.

При каждом определении производят два титрования: предварительное и основное. При предварительном титровании в небольшую коническую колбу отмеряют из трех микробюреток 2 мл первого рабочего раствора, 2,5 мл — второго и около 2 мл полученного гидролизата — количество, заведомо недостаточное для полного восстановления меди. Колбу помещают на асбестовый кружок с вырезом, соответствующим диаметру дна колбы, и нагревают на газовой горелке или спиртовке. Пламя горелки регулируют таким образом, чтобы продолжительность нагревания до начала кипения не превышала 2 мин. Как только жидкость начнет кипеть, замечают время и кипятят 0,5 мин, затем добавляют одну каплю раствора метиленовой сини, 3—4 с энергично кипятят, чтобы перемешать жидкость, и титруют, прибавляя по каплям исследуемый раствор из микробюретки.

Титрование заканчивают, когда синяя окраска раствора исчезнет и кипящая жидкость будет бледно-желтого цвета. При титровании жидкости Фелинга исследуемым раствором надо пользоваться конической колбой с узким горлом, а для предохранения бюретки от нагрева-

ния к ее носику при помощи каучуковой трубки присоединяют тонкую стеклянную изогнутую трубку (рис. 58). Конец этой трубки, входящий в горло колбы, должен быть несколько оттянут. Лучше всего применять прибор, показанный на рис. 59.

При основном титровании в коническую колбу наливают такое же количество рабочих растворов, как и при предварительном, и добавляют сразу почти все количество исследуемого раствора, найденное при предварительном титровании, за вычетом 0,1—0,2 мл. После этого кипятят раствор 30 с, добавляют одну

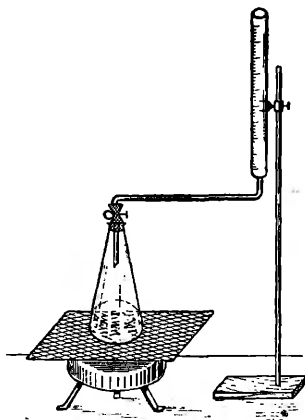


Рис. 58. Бюретка для титрования при определении сахаров по методу Лейна — Эйнона.

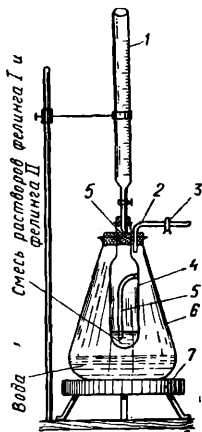


Рис. 59. Прибор для титрования при определении сахаров по методу Лейна — Эйнона:

- 1 — бюретка с исследуемым раствором;
- 2 — стеклянная изогнутая трубка;
- 3 — резиновая трубка с зажимом;
- 4 — внутренний сосуд;
- 5 — трубка сосуда;
- 6 — внешний сосуд;
- 7 — электроплитка.

каплю раствора метиленовой сини и титруют, прибавляя раствор по каплям через каждые 3—4 с.

Каждое определение должно занимать около 3 мин (нагревание смеси 2 мин, кипячение и титрование 1 мин). Пользуясь табл. 25, по количеству исследуемого раство-

СОДЕРЖАНИЕ ПЕСБРОЖЕННОГО САХАРА В БРАЖКЕ В ПЕРЕСЧЕТЕ
НА ГЛЮКОЗУ (ПО МИКРОМЕТОДУ ЛЕЙНА — ЭЙНОЛА,
УСОВЕРШЕНСТВОВАННОМУ ВНИИПрБом)

Расход гидро- лизанной бражки, мл	Общее содер- жание РВ, г/100 мл	Расход гидро- лизанной бражки, мл	Общее содер- жание РВ, г/100 мл	Расход гидро- лизанной бражки, мл	Общее содер- жание РВ, г/100 мл	Расход гидро- лизанной бражки, мл	Общее содер- жание РВ, г/100 мл
0.60	4,57	1,12	2,43	1,84	1,47	2,62	1,07
0.61	4,50	1,14	2,38	1,86	1,46	2,64	1,07
0.62	4,42	1,16	2,34	1,88	1,44	2,66	1,07
0.63	4,35	1,18	2,29	1,90	1,43	2,68	1,06
0.64	4,27	1,20	2,25	1,92	1,42	2,70	1,06
0.65	4,20	1,22	2,22	1,94	1,41	2,72	1,05
0.66	4,14	1,24	2,19	1,96	1,40	2,74	1,04
0.67	4,08	1,26	2,16	1,98	1,39	2,76	1,03
0.68	4,02	1,28	2,13	2,00	1,38	2,78	1,02
0.69	3,96	1,30	2,10	2,05	1,35	2,80	1,01
0.70	3,90	1,32	2,07	2,10	1,33	2,82	1,00
0.71	3,84	1,34	2,04	2,12	1,31	2,84	1,00
0.72	3,79	1,36	2,01	2,14	1,30	2,86	0,99
0.73	3,73	1,38	1,98	2,16	1,29	2,88	0,99
0.74	3,68	1,40	1,95	2,18	1,27	2,90	0,98
0.75	3,62	1,42	1,92	2,20	1,26	2,92	0,98
0.76	3,57	1,44	1,90	2,22	1,25	2,94	0,97
0.77	3,53	1,46	1,87	2,24	1,24	2,96	0,97
0.78	3,49	1,48	1,85	2,26	1,23	2,98	0,96
0.79	3,44	1,50	1,82	2,28	1,22	3,00	0,96
0.80	3,40	1,52	1,78	2,30	1,21	3,02	0,95
0.82	3,32	1,54	1,76	2,32	1,20	3,04	0,95
0.84	3,24	1,56	1,73	2,34	1,19	3,06	0,94
0.86	3,17	1,58	1,72	2,36	1,18	3,08	0,94
0.88	3,09	1,60	1,70	2,38	1,17	3,10	0,93
0.90	3,02	1,62	1,68	2,40	1,16	3,12	0,93
0.92	2,96	1,64	1,66	2,42	1,15	3,14	0,92
0.94	2,89	1,66	1,64	2,44	1,15	3,16	0,92
0.96	2,82	1,68	1,62	2,46	1,14	3,18	0,91
0.98	2,76	1,70	1,60	2,48	1,13	3,20	0,91
1.00	2,70	1,72	1,58	2,50	1,13	3,22	0,90
1.02	2,65	1,74	1,56	2,52	1,12	3,24	0,90
1.04	2,61	1,76	1,54	2,54	1,11	3,26	0,89
1.06	2,56	1,78	1,52	2,56	1,10	3,28	0,89
1.08	2,52	1,80	1,50	2,58	1,09	3,30	0,88
1.10	2,47	1,82	1,48	2,60	1,08	3,32	0,88

Расход гидролизанной бражки, мл	Общее содержание РВ, г/100 мл	Расход гидролизанной бражки, мл	Общее содержание РВ, г/100 мл	Расход гидролизанной бражки, мл	Общее содержание РВ, г/100 мл	Расход гидролизанной бражки, мл	Общее содержание РВ, г/100 мл
3.34	0.87	3.95	0.75	4.75	0.64	5.55	0.55
3.36	0.87	4.00	0.73	4.80	0.63	5.60	0.55
3.38	0.86	4.05	0.73	4.85	0.62	5.65	0.55
3.40	0.86	4.10	0.72	4.90	0.62	5.70	0.54
3.42	0.85	4.15	0.71	4.95	0.61	5.75	0.54
3.44	0.85	4.20	0.71	5.00	0.61	5.80	0.53
3.46	0.84	4.25	0.70	5.05	0.60	5.85	0.53
3.48	0.84	4.30	0.70	5.10	0.60	5.90	0.53
3.50	0.83	4.35	0.69	5.15	0.59	5.95	0.53
3.55	0.82	4.40	0.68	5.20	0.59	6.00	0.52
3.60	0.81	4.45	0.68	5.25	0.58	6.05	0.52
3.65	0.79	4.50	0.67	5.30	0.58	6.10	0.51
3.70	0.78	4.55	0.66	5.35	0.57	6.15	0.51
3.80	0.78	4.60	0.66	5.40	0.57	6.20	0.50
3.85	0.77	4.65	0.65	5.45	0.56	6.25	0.50
3.90	0.76	4.70	0.64	5.50	0.56		

ра, израсходованному на титрование, находят содержание несброженного сахара в пересчете на глюкозу.

Пример. На предварительное титрование израсходовано 5,9 мл исследуемого раствора; при основном титровании прибавлено сразу 5,7 мл и израсходовано потом 0,25 мл, всего $5,7 + 0,25 = 5,95$ мл. Содержание несброженного сахара в пересчете на глюкозу (по табл. 25) составляет 0,53 г в 100 мл бражки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕСБРОЖЕННЫХ РАСТВОРИМЫХ УГЛЕВОДОВ В ЗЕРНО-КАРТОФЕЛЬНОЙ ЗРЕЛОЙ БРАЖКЕ (МЕТОД ВНИИПрБа)

Содержание растворимых несброженных углеводов (крахмала, декстринов, мальтозы, глюкозы) в зерно-картофельной бражке определяют фотоколориметрическим антроновым методом (см. с. 138). Этот метод дает возможность определить содержание в бражке сбраживаемых углеводов, которые могли сбродить, но не сбродили из-за неполного осахаривания и брожения — так называемых несброженных углеводов. Химическим ме-

тодом (Бертрана, микрометодом) определяют общее содержание углеводов, в том числе пентозанов и пентоз, которые в спирт не превращаются.

До последнего времени несброженные углеводы определяли по разности между общим содержанием углеводов и пентоз; определение пентоз (см. с. 146) сравнительно сложно и длительно. Пользуясь колориметрическим антроновым методом, можно провести прямое определение несброженных углеводов в бражке. Антрон дает окрашивание со всеми углеводами, в том числе и с пентозанами. Однако антроновая реакция при определении пентоз примерно в 12 раз менее чувствительная, чем при анализе гексоз.

ВНИИПрБ разработал новую модификацию антронового метода, в которой устранено влияние пентоз и пентозанов на результаты анализа. Эта модификация основана на следующем законе колориметрии: оптическая плотность смеси компонентов равна сумме произведений коэффициентов погашения отдельных компонентов на их концентрацию:

$$D = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2 + \epsilon_3 C_3 + \dots + \epsilon_n C_n) l,$$

где D — оптическая плотность;
 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_n$ — коэффициенты погашения;
 $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ — концентрация компонента в растворе;
 l — длина грани кюветы.

$$\epsilon = \frac{D}{Cl}.$$

Оптическая плотность раствора зависит от длины волны. При разработке метода были подобраны две длины волны. При одной из них первый компонент (глюкоза) имеет интенсивную полосу, а второй (арабиноза) — поглощает очень слабо. При другой длине волны должна быть обратная картина. На основании проведенных исследований были выбраны для колориметрирования светофильтры с длиной световой волны 610 и 413 нм.

Реактивы: 30%-ный раствор сульфата цинка — $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$;

15%-ный раствор гексацианоферрата (II) калия — $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$;

раствор антрона (см. с. 138).

Ход определения. Взвешивают 25 г фильтрата бражки в химическом стакане и переносят в мерную колбу

на 200 мл. Стакан ополаскивают дистиллированной водой и промывные воды сливают в ту же колбу; затем в колбу для осветления добавляют 2 мл раствора сульфата цинка, перемешивают, выдерживают 2—3 мин, добавляют 2 мл раствора гексацианоферрата (II) калия и снова перемешивают. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют в сухую колбу. Первые 20—30 мл фильтрата отбрасывают, а последующие порции используют для анализа. Фильтрат вторично разбавляют с таким расчетом, чтобы в 100 мл раствора содержалось от 5 до 12 мг углеводов. В зависимости от предполагаемого содержания сахара берут 5—10 мл фильтрата бражки и разбавляют его до объема 100 мл. Разведение бражек составляет примерно 1 : 50, 1 : 100. Для определения в пробирку на 20 мл с притертой пробкой наливают 10 мл раствора антрона и осторожно добавляют 5 мл разбавленного исследуемого раствора с таким расчетом, чтобы жидкости не смешивались, а получилось два слоя, и закрывают пробирку притертой пробкой.

Параллельно готовят нулевой раствор, добавляя к 10 мл раствора антрона 5 мл дистиллированной воды. Чтобы пробирки не открывались при нагревании, на них и на пробках делают специальные отливы, на которые надевают упругие резинки. Содержимое пробирок энергично перемешивают в течение 10 мин и погружают пробирки в бурно кипящую водяную баню. Кипение должно возобновиться в течение 0,5 мин с момента погружения пробирок в баню. Замечают начало кипения воды в бане и выдерживают 5,5 мин для проведения реакции, после чего охлаждают пробирки в бане с проточной водой до 20° С.

Определяют оптическую плотность полученного раствора на левом барабане фотоэлектроколориметра с применением двух светофильтров: оранжевого с длиной волны $\lambda=610$ нм и сине-фиолетового с $\lambda=413$ нм в кювете с длиной грани 5 мм. Кювету ополаскивают 2—3 раза исследуемым раствором, затем заполняют ее так, чтобы жидкость не доходила до краев на 5 мм. Внешние стенки кюветы обмывают струей воды и вытирают сухой фильтровальной бумагой. Таким же образом наливают нулевой раствор в две другие кюветы такого же размера и определяют оптическую плотность. Коэффи-

циенты погашения растворов глюкозы и арабинозы найдены экспериментально. Значения их подставлены в формулы и составлены следующие уравнения для расчета содержания растворимых несброженных углеводов.

$$C_{p.y} = \frac{18,9(D_1 - D_2)n}{1000} \text{ для ФЭК - 57 и ФЭК - М;}$$

$$C_{p.y} = \frac{(17,23 D_1 - 14,36 D_2)n}{1000} \text{ для ФЭК - 56.}$$

где $C_{p.y}$ — содержание растворимых несброженных углеводов, %;
 D_1 — оптическая плотность при светофильтре с длиной волны $\lambda = 610$ нм;
 D_2 — оптическая плотность при светофильтре с длиной волны $\lambda = 413$ нм;
 n — коэффициент разбавления.

Пример. Для определения содержания растворимых несброженных углеводов взята навеска бражки 25 г. Первое разбавление 25 г на 200 мл, второе — 10 мл на 100 мл.

Коэффициент разбавления

$$n = \frac{200 \cdot 100}{25 \cdot 10} = 80.$$

После реакции с антроном получены следующие значения оптических плотностей $D_1 = 0,525$, $D_2 = 0,155$ (ФЭК-56).

Содержание растворимых несброженных углеводов

$$C_{p.y} = \frac{(17,23 \cdot 0,525 - 14,36 \cdot 0,155) \cdot 80}{1000} = 0,546\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ НЕСБРОЖЕННЫХ РАСТВОРИМЫХ УГЛЕВОДОВ И НЕРАСТВОРЕННОГО КРАХМАЛА

Общее содержание несброженных растворимых углеводов и нерастворенного крахмала также определяют фотоколориметрическим антроновым методом. Для превращения нерастворенного крахмала в растворимые углеводы бражку нагревают с раствором серной кислоты.

Ход определения. Взвешивают 25 г фильтрата бражки в химическом стакане и переносят ее в мерную колбу на 200 мл. Стакан ополаскивают 75 мл 0,53%-ного раствора серной кислоты, которую также сливают в ту же колбу. Получается 100 мл раствора с концентрацией серной кислоты 0,4%. Колбу с реакционной смесью погружают в кипящую водяную баню на 15 мин; затем

содержимое колбы охлаждают, доводят до метки дистиллированной водой и фильтруют. В фильтрате определяют общее содержание углеводов фотоэлектроколориметром так же, как и при определении содержания растворимых несброженных углеводов. Общее содержание сбраживаемых растворимых углеводов и нерастворимого крахмала рассчитывают по уравнениям

$$C_{\text{общ}} = \frac{18,9 (D_3 - D_4)n}{1000} \text{ для ФЭК - 57 и ФЭК - М;}$$

$$C_{\text{общ}} = \frac{(17,23 D_3 - 14,36 D_4)n}{1000} \text{ для ФЭК - 56,}$$

где $C_{\text{общ}}$ — общее содержание сбраживаемых углеводов, %;
 D_3 — оптическая плотность при светофильтре с длиной волны $\lambda = 610$ нм;
 D_4 — оптическая плотность при светофильтре с длиной волны $\lambda = 413$ нм.

Пример. Разбавление аналогично предыдущему примеру ($n = 80$). $D_3 = 0,742$, $D_4 = 0,202$ (ФЭК-56).

$$C_{\text{общ}} = \frac{(17,23 \cdot 0,742 - 14,36 \cdot 0,202)80}{1000} = 0,791\%.$$

Нерастворенный крахмал определяют по разности между общим содержанием сбраживаемых углеводов $C_{\text{общ}}$ и содержанием растворимых углеводов $C_{\text{р.у}}$:

$$C_{\text{кр}} = (C_{\text{общ}} - C_{\text{р.у}}) 0,9,$$

где $C_{\text{кр}}$ — содержание нерастворенного крахмала в бражке, %;
 0,9 — коэффициент пересчета сахара в крахмал.

Пример. Воспользуемся данными предыдущих примеров.

$$C_{\text{общ}} = 0,791\%, \quad C_{\text{р.у}} = 0,546\%.$$

$$C_{\text{кр}} = (0,791 - 0,546) 0,9 = 0,221\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕСБРОЖЕННОГО САХАРА В МЕЛАСНОЙ ЗРЕЛОЙ БРАЖКЕ

В меласной зрелой бражке содержание несброженного сахара определяют по методу Бертрана или фотоколориметрическим методом.

Метод Бертрана

Содержание несброженного сахара определяют в осветленном растворе после гидролиза соляной кислотой для превращения сахарозы в инвертный сахар.

Реактивы: нейтральный ацетат свинца (см. с. 174); гидроортофосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 100 г растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л;

1 н. раствор соляной кислоты;
реактивы для метода Бертрана.

Ход определения. 50 мл фильтрата бражки паливают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 8 мл раствора нейтрального ацетата свинца, взбалтывают, добавляют 16 мл 10%-ного раствора гидроортофосфата натрия (для осаждения избытка ацетата свинца), доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют. Отбирают пипеткой 20 мл фильтрата в коническую колбу на 150 мл, прибавляют 20 мл 1 н. раствора соляной кислоты, перемешивают, закрывают колбу пробкой с воздушным холодильником и погружают в кипящую водяную баню на 10 мин.

По окончании нагревания содержимое колбы охлаждают, нейтрализуют заранее установленным (особым титрованием) количеством раствора гидроксида натрия, добавляют по 20 мл растворов Фелинга I и II и дальнейшее определение проводят так, как описано ранее (см. с. 126). Пересчет количества меди на несброженный сахар, выраженный в инвертном сахаре, ведут по табл. 26.

Пример. Для определения взято 20 мл фильтрата, что соответствует 10 мл исходной бражки. На титрование израсходовано 6,1 мл раствора перманганата калия, поправка на реактивы — 0,2 мл. Действительный расход перманганата составляет $6,1 - 0,2 = 5,9$ мл, что соответствует 59 мг меди. По табл. 26 это количество меди соответствует 29,84 мг инвертного сахара.

В 100 мл бражки содержится инвертного сахара

$$\frac{29,84 \cdot 100}{10} = 298,4 \text{ мг, или } 0,30 \text{ г,}$$

что в пересчете на сахарозу составит

$$0,30 \cdot 0,95 = 0,29 \text{ г.}$$

Фотоколориметрический метод (метод УкрНИИСПа)

Принцип метода. Фотоколориметрический метод определения содержания несброженных сахаров в меласной зрелой бражке основан на том, что кетосахара (фруктоза) при нагревании в сильно кислой среде пре-

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ МЕДЬЮ И ИНВЕРТНЫМ САХАРОМ (В МГ)
ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ САХАРА ПО БЕРТРАНУ

Медь	Инвертный сахар	Медь	Инвертный сахар	Медь	Инвертный сахар
20	9,7	62	31,44	104	55,00
21	10,20	63	32,00	105	55,59
22	10,70	64	32,55	106	56,19
23	11,20	65	33,10	107	56,70
24	11,70	66	33,63	108	57,30
25	12,21	67	34,17	109	57,90
26	12,73	68	34,72	110	58,47
27	13,25	69	35,30	111	59,05
28	13,75	70	35,80	112	59,65
29	14,25	71	36,41	113	60,23
30	14,75	72	36,89	114	60,82
31	15,25	73	37,44	115	61,44
32	15,75	74	38,00	116	62,05
33	16,25	75	38,53	117	62,65
34	16,75	76	39,05	118	63,25
35	17,25	77	39,61	119	63,67
36	17,79	78	40,17	120	64,47
37	18,42	79	40,70	121	65,07
38	18,80	80	41,38	122	65,65
39	19,30	81	41,88	123	66,25
40	19,80	82	42,44	124	66,67
41	20,30	83	43,00	125	67,47
42	20,80	84	43,55	126	68,07
43	21,36	85	44,11	127	68,35
44	21,89	86	44,70	128	69,29
45	22,43	87	45,28	129	69,88
46	22,95	88	45,80	130	70,50
47	23,50	89	46,39	131	71,12
48	24,00	90	46,94	132	71,87
49	24,50	91	47,47	133	72,37
50	25,10	92	48,05	134	73,00
51	25,63	93	48,85	135	73,62
52	26,16	94	49,22	136	74,25
53	26,68	95	49,78	137	74,88
54	27,32	96	50,25	138	75,50
55	27,74	97	50,94	139	76,06
56	28,36	98	51,35	140	76,68
57	28,78	99	52,12	141	77,31
58	29,31	100	52,67	142	77,95
59	29,84	101	53,23	143	78,56
60	30,37	102	53,80	144	79,19
61	30,94	103	54,47	145	79,81

Медь	Инвертный сахар	Медь	Инвертный сахар	Медь	Инвертный сахар
146	80.44	156	86.75	167	93.52
147	81.06	157	87.40	168	94.47
148	81.68	158	88.06	169	95.18
149	82.31	159	88.37	170	95.80
150	83.00	160	89.31	171	96.44
151	83.62	161	89.94	172	97.07
152	84.25	162	90.56	173	97.73
153	84.75	163	91.25	174	98.31
154	85.50	164	91.97	175	99.00
155	86.12	165	92.50	176	99.67
		166	93.19	177	100.33

вращаются в ω -оксиметилфурфурол, который образует с резорцином соединение, окрашенное в розовый цвет; интенсивность окраски полученных растворов измеряют фотоэлектроколориметром.

Основными компонентами сбраживаемых сахаров меласной зрелой бражки являются сахароза и смесь фруктоза+глюкоза, которую также можно выразить в эквивалентах сахарозы. Количественное определение несброженных сахаров производят по фруктозе, которая образуется при гидролизе сахарозы. Расчет ведут по калибровочному графику, составленному по растворам х. ч. сахарозы, в которых реакция с резорцином проводится по такой же методике, как и в осветленных растворах бражки. В реакцию с резорцином вступают только кетосахара, что позволяет исключить влияние мелибиозы и пентоз (альдоз) и определять только сбраживаемые сахара.

Реактивы: 0,6%-ный раствор резорцина — 1,20 г резорцина $C_6H_6O_2$ — растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 200 мл, доводят до метки, перемешивают и хранят в темной склянке (не более 15 дней); 0,002%-ный раствор сульфата аммония-железа (III) — $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — в соляной кислоте — 0,02 г соли растворяют в большом количестве соляной кислоты, с относительной плотностью 1,1885, переводят в мерный цилиндр с притертой пробкой на 1000 мл и той

же кислотой доводят до метки, тщательно перемешивают и хранят в склянке с притертой пробкой;

нейтральный ацетат свинца (см. с. 174);

пиросульфит натрия — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ — 3 г пиросульфита натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды; сахара х. ч.

Построение калибровочного графика. Для количественного определения содержания несброженных сахаров в меласной бражке составляется график зависимости между концентрацией сахарозы и полученной оптической плотностью. Основной раствор сахарозы готовят концентрацией 150 мкг/мл. Для этого на аналитических весах отвешивают 0,0300 г х. ч. сахарозы, количественно переводят ее в мерную колбу на 200 мл, тщательно растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до метки при 20° С, перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр, предварительно вылив первые порции (15—20 мл) фильтрата. Для приготовления рабочих растворов в мерные колбы на 100 мл наливают из бюретки 2,5; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30; 35 мл основного раствора сахарозы, доводят дистиллированной водой до метки при 20° С и перемешивают. Концентрация сахарозы в таких растворах, являющихся исходными для проведения колориметрической реакции, соответственно составляет 3,75; 7,50; 15,0; 22,5; 30,0; 37,5; 45,0; 52,5 мкг/мл.

Реакцию сахарозы с раствором резорцина проводят в пробирках из огнеупорного стекла одинакового диаметра (2,5 см) и высоты (18,0 см) со шлифами для воздушных холодильников. Отбирают одной и той же градуированной пипеткой по 4 мл из каждой колбы, начиная с более низких концентраций, при этом тщательно ополаскивают пипетку 4—5 раз очередным раствором. В пробирках соответственно будет содержаться 15; 30; 60; 90; 120; 150; 180 и 240 мкг сахара.

К 4 мл раствора сахарозы добавляют 0,5 мл 0,6%-ного раствора резорцина и 5,5 мл раствора сульфата аммония-железа (III) в соляной кислоте (этот раствор набирают резиновой грушей). Общий объем смеси составляет 10 мл. Жидкость в пробирках перемешивают, пробирки закрывают воздушными холодильниками высотой 20—25 см и сразу же помещают на 5 мин в кипящую электрическую водяную баню, следя за тем, чтобы

не прекращалось кипение воды. Уровень воды в бане должен быть на 1—2 см выше уровня жидкости в пробирках.

Все операции, связанные с проведением колориметрической реакции, проводят в вытяжном шкафу. По истечении 5 мин пробирки вынимают и быстро охлаждают до 20° С. Полученные растворы розового цвета колориметрируют в фотоэлектроколориметре, пользуясь кюветами с длиной грани 10 мм при длине световой волны $\lambda=432$ нм (синий светофильтр). Кювету перед заполнением ополаскивают 2—3 раза исследуемым раствором, затем заполняют ее с таким расчетом, чтобы жидкость не доходила до краев на 5 мм. Внешние стенки кюветы вытирают досуха фильтровальной бумагой.

В две другие кюветы такого же размера наливают нулевой раствор и производят определение оптической плотности. В качестве нулевого раствора служит смесь применяемых реактивов, дополненная до 10 мл дистиллированной водой и нагретая в тех же условиях, что и исследуемые растворы сахарозы.

Найденные значения оптических плотностей откладывают на оси ординат, а количество сахарозы в микрограммах, взятое для колориметрической реакции, — на оси абсцисс. График вычерчивают на миллиметровой бумаге. Рекомендуются следующий масштаб: отрезок прямой линии в 10 мм соответствует 10 мкг сахарозы и 0,02 ед. оптической плотности. Полученные точки соединяют в виде прямой линии. При построении калибровочного графика колориметрическую реакцию в каждом исследуемом растворе повторяют не менее 3 раз. Отклонения между повторными определениями не должны превышать 0,003—0,004 ед. оптической плотности. Калибровочный график необходимо строить для каждого фотоэлектроколориметра и проверять не менее двух раз за производственный сезон (в начале и середине сезона).

Ход определения. В мерную колбу на 100 мл вносят 5 мл раствора пиросульфата натрия и добавляют последовательно 2 мл бражки, 3 мл раствора нейтрального ацетата натрия и перемешивают. Содержимое колбы выдерживают в течение 15 мин, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют.

Первые 15—20 мл фильтрата отбрасывают, а последующие порции используют для анализа.

В осветленном растворе проводят колориметрическую реакцию по методике, изложенной при описании построения калибровочного графика. Для этого набирают в пробирки по 4 мл осветленного раствора, добавляют 0,5 мл 0,6%-ного раствора резорцина, 5,5 мл раствора сульфата аммония-железа (III) в соляной кислоте, перемешивают жидкость круговым вращением пробирки, закрывают воздушными холодильниками и сразу же погружают в кипящую водяную баню на 5 мин, следя за тем, чтобы кипение не прекращалось. По истечении 5 мин пробирки вынимают, быстро охлаждают до 20° С и колориметрируют содержимое так же, как и растворы сахарозы. Осветленные растворы бражек для анализа желательно отбирать той же пипеткой, которую использовали при построении калибровочного графика, общий объем смеси в пробирке должен составлять 10 мл. Интенсивность окраски полученных растворов не изменяется в течение 40 мин.

В качестве нулевого раствора при колориметрировании, как и при построении калибровочного графика, служит смесь реактивов, доведенная до объема 10 мл дистиллированной водой и выдержанная в тех же условиях, что и исследуемая бражка.

Пользуясь калибровочным графиком, по величине оптической плотности находят содержание сахарозы в объеме анализируемого раствора. Колориметрируемые смеси должны содержать сахара 60—150 мкг, что соответствует оптической плотности 0,134—0,332. В противном случае необходимо изменять объем бражки, подвергаемой осветлению, или же прибегнуть к дополнительному разведению осветленных растворов.

Содержание несброженных сахаров в бражке вычисляют по формуле

$$C_{н.с} = \frac{AB100}{DV1000000} = \frac{AB}{DV10000},$$

где $C_{н.с}$ — содержание несброженного сахара в бражке, выраженное в эквивалентах сахарозы, г/100 мл;

A — количество сахара, найденное в анализируемом растворе по калибровочному графику, мкг;

B — объем, до которого разбавлена бражка при осветлении, мл;

D — количество бражки, взятое для осветления, мл;

V — объем осветленного раствора, взятый для колориметрирования, мл;

100 — коэффициент для пересчета на 100 мл бражки;

1000000 — коэффициент для перевода микрограммов в граммы.

Пример. Для определения несброженного сахара взято 2 мл бражки, которая после осветления разбавлена до 100 мл. Для колориметрирования взято 4 мл. Оптическая плотность 0,312, что по калибровочному графику соответствует 141 мкг сахарозы.

Содержание несброженного сахара в бражке равно

$$C_{н.с} = \frac{141 \cdot 100}{2 \cdot 4 \cdot 10000} = 0,176 \text{ г/100 мл.}$$

Колориметрические реакции с исследуемой бражкой выполняют не менее двух раз. При расхождении между параллельными определениями, превышающем $\pm 2,5\%$ отн., определение повторяют.

Фотоколориметрический метод определения содержания несброженного сахара в мелассной зрелой бражке отличается высокой точностью и быстротой выполнения.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

При правильном проведении технологических процессов показатели зерно-картофельной зрелой бражки должны быть следующие:

видимый отброд при непрерывном разваривании не выше для кукурузы минус 0,4; проса минус 0,2, пшеницы 0,0, картофеля +0,2, ржи и ячменя +0,7, овса +0,9° по сахаромеру;

содержание растворимых несброженных углеводов при отличной работе не более 0,25 г/100 мл, при хорошей 0,35 г/100 мл, допустимое не более 0,45 г/100 мл, предельная величина содержания нерастворенного крахмала при осахаривании солодом 0,2 г/100 мл, а культурой плесневых грибов — 0,1 г/100 мл;

кислотность зрелой бражки не выше 0,5—0,6°;

нарастание кислотности в процессе брожения не более 0,15—0,2°;

содержание спирта не менее 8,0—8,5% об.

Показатели мелассной зрелой бражки:

видимый отброд не выше 5—5,5° по сахаромеру;
содержание несброженного сахара 0,3—0,4 г/100 мл;
кислотность не выше 0,5°; содержание спирта 8—9% об.

БАРДА И ЛЮТЕРНАЯ ВОДА

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

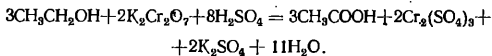
Для определения содержания сухих веществ и других показателей пробы барды отбирают из крана бардорегулятора через определенные промежутки времени и смешивают их. Во избежание изменения состава барды вследствие испарения каждую пробу отбирают в сосуд с крышкой и сразу же охлаждают.

Для определения содержания спирта отбирают пробы конденсата бардяных паров из холодильника, установленного на бардорегуляторе. В этом холодильнике конденсируются водно-спиртовые пары, выделяющиеся из барды. Пробы конденсата отбирают за смесью, а также исследуют разовые пробы для регулирования работы брагоректификационного или брагоперегонного аппарата.

Пробы лютерной воды для определения содержания спирта отбирают из регулятора лютерной воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СПИРТА

Содержание спирта в конденсате бардяных паров определяют колориметрическим методом стандартных серий. Определение основано на том, что при взаимодействии с дихроматом калия в кислой среде спирт окисляется в уксусную кислоту, а дихромат калия восстанавливается в соль трехвалентного хрома, окрашивающего раствор в зеленый цвет:



По интенсивности окраски определяют содержание спирта. В качестве стандартных растворов применяют растворы дихромата калия, калия-хрома (III)-сульфата и серной кислоты, интенсивность окраски которых соответствует определенному процентному содержанию спирта.

Реактивы: эталоны для определения содержания спирта в барде — для приготовления эталонов необходимы серная кислота 1:2 (один объем серной кислоты с относительной плотностью 1,835 в двух объемах воды);

насыщенный раствор перекристаллизованного дихромата калия: калия-хрома (III)-сульфата: 10 г в 100 мл раствора. Количество каждого раствора, идущее на приготовление приближенных эталонов, указано в табл. 27.

Таблица 27

ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
ЭТАЛОННЫХ РАСТВОРОВ

Концентрация спирта в эталонном растворе, % об.	Объем, мл		
	серной кислоты (1:2)	насыщенного дихромата калия	калия-хрома(III)- сульфата
0,1	45	8	3
0,2	40	7	9
0,3	30	5	12
0,4	35	5	18

Приготовленные в указанном соотношении растворы сравнивают по окраске со стандартными спиртовыми растворами (с содержанием спирта, % об.: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4).

Типовые растворы спирта готовят, руководствуясь данными табл. 28.

Таблица 28

Составные части раствора	Количество раствора (в мл) для типового раствора с концентрацией спирта, % об.			
	0,1	0,2	0,3	0,4
Дистиллированная вода	90	80	70	60
1%-ный раствор спирта	10	20	30	40

В пробирки наливают по 2 мл стандартного типового раствора, приливают 1 мл х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835 и 0,6 мл насыщенного раствора дихромата калия. Содержимое пробирок быстро и тщательно перемешивают, не допуская соприкосновения с пробкой и руками работающего. Полученную окраску сравнивают с окраской эталонов. В случае несовпадения окрасок добавляют того или иного раствора (дихромата калия или калия-хрома (III)-суль-

фата) до полного совпадения окраски с типовыми растворами спирта с добавлением указанных реактивов.

Полученные эталонные растворы разливают по 3,6 мл в сухие чистые пробирки одинакового цвета и размера; затем пробирки запаивают и на этикетке указывают две величины: содержание спирта в конденсате бардяных паров и в барде (последнее в 12 раз меньше первого);

серная кислота х. ч. с относительной плотностью 1,835;

насыщенный раствор дихромата калия.

Ход определения. В пробирку наливают 2 мл конденсата бардяных паров или лютерной воды и добавляют 1 мл серной кислоты и 0,6 мл раствора дихромата калия. Содержимое пробирки быстро и тщательно перемешивают, избегая соприкосновения его с пробкой и руками работающего. Полученную окраску сравнивают с окраской эталонных растворов. По совпадению окрасок определяют содержание спирта. Если окраска раствора в пробирке с бардяным конденсатом занимает промежуточное положение между окрасками двух соседних эталонных растворов, то результат определения выражают как среднее значение их концентраций. Если окраска исследуемого раствора интенсивнее окраски наивысшего эталонного раствора, то исследуемый раствор разбавляют в несколько раз дистиллированной водой и вновь определяют содержание спирта, учитывая разбавление.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ

Содержание сухих веществ определяют сахарометром при температуре 20° С таким же образом, как и в заторе (см. с. 314).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И АКТИВНОЙ КИСЛОТНОСТИ

Общую кислотность определяют титрованием 20 мл барды 1 н. раствором щелочи с индикатором бромтимоловым синим. Для определения активной кислотности устанавливают величину рН с помощью рН-метра или ноомера.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Содержание редуцирующих веществ определяют по методу Бертрана после осветления барды. В мерную колбу на 100 мл наливают пипеткой 20 мл барды, добавляют 20—25 мл дистиллированной воды, 4—6 мл раствора нейтрального ацетата свинца, взбалтывают, добавляют 6—8 мл раствора гидроортофосфата натрия, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют. Далее отбирают 20 мл фильтрата и определяют содержание редуцирующих веществ, выражая их в граммах глюкозы (см. табл. 11, с. 129).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО И ФОРМОЛЬНОТИТРУЕМОГО АЗОТА

Содержание общего и формольнотитруемого азота в барде определяют таким же образом, как и в мелассе (см. с. 183).

Глава V. ПОЛУФАБРИКАТЫ ЛИКЕРНО-ВОДОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

ВОДНО-СПИРТОВАЯ СМЕСЬ (СОТИРОВКА)

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу водно-спиртовой смеси отбирают: из чана, где ее приготавливают, после тщательного перемешивания; из сборника водно-спиртовой смеси и после песочных фильтров.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Различают два понятия: видимое и истинное содержание этилового спирта в водно-спиртовой смеси и водке. Видимое содержание спирта (видимую крепость) находят по показанию спиртомера в пробе водно-спиртовой смеси или водки без предварительной перегонки. Но в водно-спиртовой смеси и в водке содержатся растворенные вещества (плотный, или сухой, остаток), наличие которых снижает показания спиртомера. Истинным содержанием спирта называется содержание его, определенное спиртомером после перегонки и разбавления дистиллированной водой до первоначального объема. Видимое содержание этилового спирта (видимую крепость) определяют непосредственно спиртомером.

Для определения истинного содержания спирта 250 мл водно-спиртовой смеси подвергают перегонке в колбе с прямым холодильником (см. рис. 57). Во время перегонки приемную колбу помещают в холодную воду или обкладывают льдом. Приемной колбой для дистиллята служит та же мерная колба, которой отмеривали испытуемую пробу. Отгоняют 200 мл дистиллята, доводят его объем до 250 мл дистиллированной водой, тщательно перемешивают и определяют содержание спирта стеклянным, или металлическим спир-

томером с применением термометра с ценой деления 0,5 град. При отборе пробы для перегонки в объеме 250 мл и доведении дистиллята до первоначального объема необходимо точное соблюдение температуры 20° С.

Можно также определить истинное содержание спирта по видимому и сухому (плотному) остатку водно-спиртовой смеси или водки, внося (прибавляя) поправку на сухой остаток (табл. 29).

Таблица 29

ПОПРАВКИ К ПОКАЗАНИЮ СПИРТОМЕРА

Сухой остаток, мг/л	Положительная поправка к показанию спиртомера, % об.	Сухой остаток, мг/л	Положительная поправка к показанию спиртомера, % об.
75	0,05	600	0,35
150	0,1	650	0,4
260	0,15	725	0,45
375	0,2	800	0,5
460	0,25	900	0,55
550	0,3	1000	0,6

Пример. Видимая крепость сортировки 39,6% об, сухой остаток 650 мг/л. Истинная крепость составит $39,6 + 0,4 = 40\%$ об.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО (ПЛОТНОГО) ОСТАТКА

Мерную колбу на 250 мл наполняют до метки исследуемой пробой при 20° С. Отмеренное количество водно-спиртовой смеси в чистой платиновой или фарфоровой чашке, предварительно прокаливанием доведенной до постоянной массы и точно взвешенной, выпаривают на водяной бане. Полученный после выпаривания осадок высушивают в сушильном шкафу при температуре 105—110° С до постоянной массы и взвешивают. Полученная масса осадка, умноженная на 4 (взято 250 мл водки), выражает содержание сухого остатка (в мг) в 1 л водно-спиртовой смеси.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ

Для контроля процесса фильтрации водно-спиртовой смеси и обеспечения высокого качества водки важно определение содержания взвешенных веществ в вод-

но-спиртовой смеси. Оно может быть произведено путем измерения интенсивности рассеянного света или ослабления светового потока взвешенными частицами в водно-спиртовой смеси.

Если содержание взвешенных частиц находят по интенсивности рассеянного света (рис. 60, а), то такой

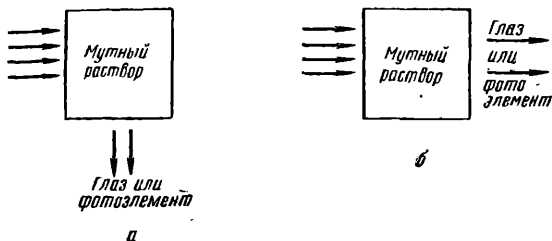


Рис. 60. Схема лучей при нефелометрическом (а) и турбидиметрическом (б) методах анализа.

метод называют нефелометрическим; метод определения по ослаблению светового потока (рис. 60, б) называется турбидиметрическим.

Интенсивность рассеянного светового потока в соответствии с законом Рэлея зависит от многих факторов:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta),$$

- где I_0 — интенсивность первоначального светового потока;
 I_s — интенсивность рассеянного светового потока;
 n — коэффициент преломления среды;
 n_1 — коэффициент преломления частиц;
 N — количество частиц в данном объеме;
 V — объем шарообразной частицы, рассеивающей свет;
 λ — длина волны;
 r — расстояние до наблюдателя;
 β — угол между падающим и рассеянным световым потоком.

Для измерения интенсивности рассеянного света пользуются специальными приборами — нефелометрами (рис. 61). Осветитель 1 освещает сбоку кюветы нефелометра, укрепленные на штативе 2, которые можно

передвигать относительно погружателей при помощи барабанов 3. Оптические поля наблюдают в окуляр 4; показания отсчитывают по шкале 5.

В одну из кювет прибора наливают стандартную мутную жидкость, в другую — исследуемый раствор. Далее уравнивают освещенность правой и левой

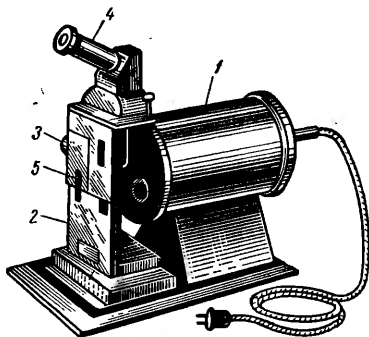


Рис. 61. Общий вид нефелометра.

половин поля зрения и отсчитывают высоту столбов жидкости. Степень мутности обратно пропорциональна этой высоте.

Для определения мутности можно также пользоваться фотоэлектроколориметрами (ФЭК-Н-57, ФЭК-56-2). Методика определения содержания взвешенных частиц в водочном производстве недостаточно разработана.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ УГЛЯ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ВРЕМЕНИ ВЫКЛЮЧЕНИЯ УГОЛЬНОГО ФИЛЬТРА НА РЕГЕНЕРАЦИЮ

Метод основан на определении поверхностных кислородных соединений (окислов) активного угля, имеющих основной характер.

Активный уголь, улучшающий органолептические показатели водки в процессе ее очистки, при активном

перемешивании с дистиллированной водой дает водную вытяжку щелочной реакции.

При отсутствии на поверхности угля окислов основного характера уголь не будет обладать способностью к ионообменной реакции и водная вытяжка его становится нейтральной или слабокислой.

Определение качества угля производят следующим образом. Среднюю пробу угля, отобранную из угольной колонки, слегка отжимают между листами фильтровальной бумаги (до прекращения впитывания в нее водки). Пробу тщательно перемешивают и на технических весах отвешивают 30 г исследуемого угля.

К навеске угля прибавляют 150 мл дистиллированной воды и взбалтывают 10 мин на аппарате для встряхивания или вручную.

По окончании взбалтывания уголь отфильтровывают через обычный бумажный фильтр.

К 100 мл полученного фильтрата добавляют в качестве индикатора пять капель бромтимолового синего.

Если фильтрат имеет кислую реакцию, то раствор окрашивается в желтый цвет. При щелочной реакции раствор приобретает синий цвет. Фильтрат титруют 0,01 н. раствором серной или соляной кислоты.

Конец титрования определяют по переходу синей окраски раствора в зеленую со слабо-желтым оттенком (отмечается момент перехода окраски).

Уголь следует регенерировать, если на титрование 100 мл фильтрата расходуется менее 0,2 мл 0,01 н. раствора кислоты.

Качество угля, подвергнутого регенерации, определяют после промывки угля сортировкой так называемой «обдержки».

Качество свежего угля определяют следующим образом. 200 г свежего угля заливают 1 л дистиллированной воды. Через 2 ч воду сливают и снова заливают уголь 1 л воды. После 2 ч настаивания воду сливают, пробу угля отжимают, как было указано выше. На технических весах отвешивают 30 г исследуемого угля, добавляют 150 мл дистиллированной воды, взбалтывают 10 мин и фильтруют; 100 мл фильтрата титруют 0,01 н. раствором кислоты в присутствии 5 капель индикатора бромтимолового синего; на титрование должно расходоваться не менее 2 мл 0,01 н. раствора кислоты.

Результаты анализа, характеризующие качество угля (свежего или работающего в колонках), определяются как средняя величина из двух параллельных определений.

СПИРТОВАННЫЕ СОКИ, МОРСЫ, НАСТОИ И АРОМАТНЫЕ СПИРТЫ ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу спиртованных соков и морсов отбирают при поступлении их из каждой бочки специальным пробником или пипеткой—0,5 л. Пробу спиртованных настоев и ароматных спиртов отбирают из сборников. Во всех полуфабрикатах определяют органолептические показатели и содержание этилового спирта; кроме того, в спиртованных настоях и ароматных спиртах — содержание эфирного масла, в спиртованных соках и морсах — содержание экстрактивных веществ, сахара, общую кислотность и содержание летучих кислот.

ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

В дегустационный бокал наливают небольшое количество ароматного спирта или спиртованного настоя, разбавляют водой в соотношении 1:1, слегка согревают в руках, затем сообщают бокалу вращательное движение, стараясь, чтобы жидкость смочила возможно большую поверхность стенок. Испаряясь с большой поверхности, исследуемая жидкость резко выявляет запах, свойственный сырью, из которого получен данный полуфабрикат, а также побочные запахи, возникшие в результате нарушения технологического режима производства или условий хранения. При исследовании спиртованные соки и морсы водой не разбавляют; отмечают также цвет и вкус сока и морса (сладость, горечь, кислотность, вяжущие свойства и привкусы, не свойственные данному виду сока или морса).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СПИРТА

Содержание спирта в ароматных спиртах определяют непосредственно спиртомером. Спиртованные соки, морсы и настои кроме спирта содержат экстрактивные вещества и поэтому определить в них содержание спир-

та непосредственно нельзя. Для определения содержания спирта эти полуфабрикаты подвергают перегонке и в полученном дистилляте определяют содержание спирта металлическим или стеклянным спиртомером.

Установка для перегонки (см. рис. 57) состоит из перегонной колбы емкостью 500—750 мл (круглодонной или плоскодонной), вертикального или прямоочного холодильника и приемной колбы.

Ход определения. Мерной колбой отмеривают (200 или 250) мл полуфабриката при 20° С и переливают в перегонную колбу. Остатки полуфабриката из мерной колбы смывают небольшими количествами дистиллированной воды в перегонную колбу. Количество дистиллированной воды не должно превышать 100—125 мл. Перегонную колбу соединяют П-образной трубкой или каплеуловителем с холодильником и содержимое колбы подвергают перегонке, пользуясь электроплиткой; приемником для дистиллята служит та же мерная колба, которой отмеривали исследуемый полуфабрикат.

В приемную колбу предварительно наливают 10—15 мл дистиллированной воды, погружают ее в холодную воду и алонжем соединяют с холодильником. После того как количество дистиллята составит $\frac{3}{4}$ объема приемной колбы, перегонку прекращают. В колбу с дистиллятом добавляют дистиллированной воды, немного ниже метки, и выдерживают 20—30 мин при 20° С; затем содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и определяют содержание спирта стеклянным или металлическим спиртомером.

При нахождении содержания экстрактивных веществ в полуфабрикатах косвенным методом определяют также относительную плотность этого дистиллята пикнометром; если же содержание экстрактивных веществ устанавливают прямым методом, то используют остаток в перегонной колбе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ (РАСТВОРИМЫХ) СУХИХ ВЕЩЕСТВ

Содержание экстрактивных веществ определяют прямым и косвенным методами. Прямой метод основан на определении общего количества веществ, не улету-

чивающихся при нагревании, косвенный — на определении относительной плотности раствора экстрактивных веществ после удаления из него спирта.

Прямой метод определения

Остаток в колбе от перегонки для определения содержания спирта количественно смывают дистиллированной водой в мерную колбу на 200—250 мл (т. е. в такую же колбу, которой отмеривали изделия для определения содержания спирта) и при 20° С доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и в полученном растворе определяют содержание экстрактивных веществ в массовых процентах лабораторным рефрактометром при 20° С. Если температура продукта отличается от 20° С, то вносят соответствующую поправку (см. табл. 4, с. 69).

Зная содержание экстрактивных веществ в массовых процентах, находят их содержание в г на 100 мл, умножая полученную величину на относительную плотность раствора d_4^{20} (см. табл. 13, с. 159).

Пример. Содержание экстрактивных веществ 5,5% масс. Относительная плотность раствора по табл. 13 $d_4^{20} = 1,019851$. Содержание экстрактивных веществ в г/100 мл составит

$$5,5 \cdot 1,019851 = 5,609.$$

Косвенный метод определения

При косвенном методе определяют пикнометром относительную плотность изделия и относительную плотность его дистиллята, полученного при определении содержания спирта. Относительную плотность раствора экстрактивных веществ после освобождения от спирта рассчитывают по формуле

$$d_3 = 1 + (d_1 - d_2) \cdot \text{поправка}$$

где d_3 — относительная плотность экстрактивных веществ (после освобождения от спирта);

1 — относительная плотность воды;

d_1 — относительная плотность исследуемого сока;

d_2 — относительная плотность дистиллята сока;

В зависимости от содержания сахара и спирта вносят поправки, которые приведены в инструкции по технологическому контролю ликерно-водочного производства (М., Пищепромиздат, 1960, с. 351). Так, при содержании

сахара 20% и спирта 25% эта поправка составляет +0,001, при содержании сахара 25% и спирта 40% она составляет +0,0033. Вычисление производят с точностью до 0,0001. Конечный результат выражают как среднее арифметическое из двух параллельных определений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,001. Зная относительную плотность d_4 , находят содержание общего экстракта в г на 100 мл (см. табл. 13). **с, 159**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ САХАРА

Содержание сахара определяют методом Лейна — Эйнона (см. с. 322).

В спиртованных соках и морсах содержится сахароза которая не обладает восстанавливающей способностью и не восстанавливает медь жидкости Фелинга. Поэтому для определения содержания сахара соки и морсы предварительно подвергают инверсии соляной кислотой.

Реактивы: раствор Фелинга I—69,38 г х. ч. перекристаллизованного сульфата меди растворяют в химическом стакане 500—700 мл дистиллированной воды. Полученный раствор переливают в мерную колбу на 1000 мл, ополаскивают стакан дистиллированной водой в эту же колбу, доводят объем до метки водой, тщательно взбалтывают и фильтруют;

раствор Фелинга II—346,0 г тартрата калия-натрия (сеньетовой соли) растворяют при слабом нагревании в 400—500 мл дистиллированной воды и отдельно 103,2 г гидроксида натрия в 200 мл воды. Оба раствора смешивают в мерной колбе на 1000 мл, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фильтруют;

раствор метиленовой сини—1,0 г метиленовой сини растворяют в 50 мл дистиллированной воды в мерной колбе на 100 мл и доводят водой до метки;

соляная кислота, х. ч. с относительной плотностью 1,1885;

20%-ный раствор гидроксида натрия;

раствор фенолфталеина (1 г фенолфталеина в 100 мл ректификованного спирта).

Установка титра раствора Фелинга. Титр раствора Фелинга устанавливают по раствору инвертного сахара, который готовят из х. ч. сахарозы или сахара-рафинада

(последний измельчают в пудру и выдерживают 2—3 дня в эксикаторе над хлоридом кальция). Навеску сахарозы или сахарной пудры 2,0—2,5 г, взятую на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, количественно переносят с помощью 50 мл дистиллированной воды через воронку в мерную колбу на 250 мл. После растворения навески в колбу добавляют 3 мл соляной кислоты с относительной плотностью 1,1885. Содержимое колбы нагревают в водяной бане при 67—70° С в течение 5 мин при частом взбалтывании; затем раствор быстро охлаждают и нейтрализуют 20%-ным раствором гидроксида натрия до слабо-розового окрашивания по фенолфталеину. В колбу при 20° С добавляют дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают.

При каждом определении производят два титрования: предварительное и основное. При предварительном титровании в коническую колбу емкостью 150—200 мл наливают пипеткой по 10 мл растворов Фелинга I и II и нагревают до кипения. Затем, не прекращая кипения, осторожно и постепенно приливают в колбу из бюретки раствор инвертированной сахарозы, все время взбалтывая колбу, до тех пор пока синий цвет кипящей смеси не исчезнет почти полностью. После этого прибавляют несколько капель метиленовой сини и, не прекращая кипения, по каплям прибавляют раствор из бюретки до перехода синей окраски кипящей жидкости в красную или оранжевую от выпавшего осадка гемеоксида меди. Продолжительность кипения жидкости в колбе в течение всего титрования не должна превышать 3 мин (плитку разогревают перед началом определения).

При титровании жидкости Фелинга сахарным раствором следует пользоваться конической колбой с узким горлом, а для предохранения бюретки от нагревания к ее носику при помощи каучуковой трубки присоединяют тонкую стеклянную изогнутую трубку (см. рис. 58). Конец этой трубки, входящий в горло колбы, должен быть несколько оттянут. Лучше всего применять для титрования прибор, показанный на рис. 59.

При основном титровании к смеси I и II растворов Фелинга в коническую колбу прибавляют сахарный раствор из бюретки — на 0,5—1 мл меньше, чем пошло на предварительное титрование. Смесь в колбе кипятят

2 мин и, не прекращая кипячения, добавляют 3—5 капель раствора метиленовой сини; затем приливают из бюретки по 2—3 капли сахарного раствора — через 2—3 с до тех пор, пока синяя окраска в колбе не исчезнет и смесь не станет красной или оранжевой. Проводят несколько титрований и принимают среднее значение из трех совпадающих результатов. Для расчета принимают данные основного титрования как более достоверные. Титр раствора Фелинга (T) вычисляют по формуле

$$T = \frac{Va}{250},$$

где V — количество раствора инвертного сахара, пошедшего на титрование, мл;
 a — навеска сахарозы или сахарной пудры, г;
 250 — объем колбы, мл.

Пример. Навеска х. ч. сахарозы — 2,1026 г — растворена в мерной колбе до объема 250 мл. На титрование раствора Фелинга (10 мл фелинга I и 10 мл фелинга II) израсходовано 11,16 мл раствора инвертированной сахарозы (среднее из трех определений):

$$T = \frac{11,16 \cdot 2,1026}{250} = 0,09386 \text{ г сахарозы.}$$

Ход определения. 20 мл сока или морса переносят пипеткой в мерную колбу на 50 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Из полученного раствора отбирают 25 мл в мерную колбу на 100 мл, добавляют 25 мл дистиллированной воды и 3 мл соляной кислоты с относительной плотностью 1,1885; инверсию проводят так, как описано ранее. Далее производят два титрования (предварительное и основное) как и при установке титра раствора Фелинга. Содержание сахара в пересчете на сахарозу в г на 100 мл исследуемого сока или морса ($C_{\text{сах}}$) вычисляют по формуле

$$C_{\text{сах}} = \frac{T \cdot 100n}{V},$$

где T — титр смеси I и II растворов Фелинга;
 n — коэффициент разведения;
 100 — коэффициент для пересчета на 100 мл;
 V — общее количество исследуемого разбавленного сока (или морса), добавленное в реакционную смесь и пошедшее на титрование, мл.

Пример. Взято 20 мл сока в мерную колбу на 250 мл; 25 мл полученного раствора подвергнуто инверсии и затем доведено до объ-

ема 100 мл. На титрование 20 мл раствора Фелинга (10 мл фелинга I+10 мл фелинга II) израсходовано 15,2 мл исследуемого разбавленного сока;

Титр раствора Фелинга — 0,09386 г сахарозы.

Коэффициент разведения составит.

$$n = \frac{50 \cdot 100}{20 \cdot 25} = 10;$$

$$C_{\text{сах}} = \frac{0,09386 \cdot 100 \cdot 10}{15,2} = 6,17 \text{ г/100 мл сока,}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ И СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТАУЧИХ КИСЛОТ

Общую кислотность определяют титрованием 0,1 н. раствором гидроксида натрия. Конец реакции устанавливают по изменению окраски индикатора (бромтимоловый синий) или рН-метром.

Реактивы: 0,1 н. раствор гидроксида натрия;
раствор бромтимолового синего.

Ход определения. 10 мл сока пипеткой переносят в коническую колбу на 100—250 мл, добавляют свежекипяченной дистиллированной воды для светлоокрашенных соков 25—30 мл и для темноокрашенных — 100 мл. Содержимое колбы перемешивают стеклянной палочкой и титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия. После каждых 4 капель щелочи, прибавленных в колбу, исследуемый раствор перемешивают стеклянной палочкой и определяют реакцию: каплю титруемого раствора помещают на белую фарфоровую пластинку, добавляют каплю раствора бромтимолового синего, перемешивают стеклянной палочкой и наблюдают за окраской. Титрование ведут до появления светло-зеленой окраски.

Содержание кислот в пересчете на лимонную кислоту (г/100 мл изделия) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{к}} = V \cdot 0,007 \cdot 10,$$

где V — количество 0,1 н. раствора NaOH, пошедшее на титрование, мл;

0,007 — коэффициент для пересчета на лимонную кислоту с одной молекулой кристаллизационной воды;

10 — коэффициент для пересчета на 100 мл сока.

В темноокрашенных соках и морсах конец титрования лучше устанавливать рН-метром. Для этого 10 мл сока пипеткой переносят в коническую колбу, добавляя-

ют 50 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и охлаждают до комнатной температуры. Далее титруют, прибавляя 0,1 н. раствор гидроксида натрия небольшими порциями, а затем по каплям. После каждого прибавления раствора гидроксида натрия жидкость в колбе перемешивают и наблюдают за показаниями рН-метра. Титрование заканчивают при рН 7,0.

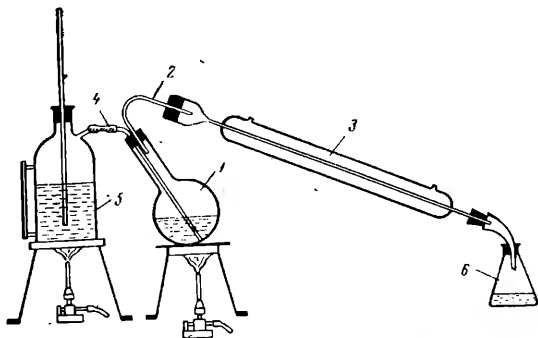


Рис. 62. Прибор для перегонки с паром.

Содержание кислот в г на 100 мл сока рассчитывают по количеству израсходованного 0,1 н. раствора NaOH, как и при титровании с индикатором.

Летучие кислоты могут присутствовать в соках и морсах лишь в том случае, если они приготовлены из недоброкачественного, забродившего сырья. Для определения содержания летучих кислот исследуемый раствор перегоняют с водяным паром, пользуясь прибором, показанным на рис. 62.

В колбу 1 емкостью 200—250 мл отмеривают пипеткой 50 мл исследуемого сока или морса, прибавляют для равномерного кипения немного чисто промытого и прокаленного кварцевого песка или стеклянные капилляры, закрывают колбу пробкой, снабженной трубкой 2, и присоединяют к холодильнику 3. В другое отверстие

пробки вставляют изогнутую трубку 4, доходящую до дна колбы 1. Второй конец этой трубки соединяют с парообразователем 5, в который паливают дистиллированную воду, и начинают одновременно подогревать парообразователь и перегонную колбу с таким расчетом, чтобы сначала закипел и перегонялся исследуемый сок.

Когда объем сока выпарится приблизительно наполовину, т. е. до 25 мл, пропускают пар из парообразователя и, регулируя пламя горелки, нагревавшей колбу, поддерживают этот объем постоянным. Образующиеся при кипении водяные пары, проходя через слой исследуемой жидкости, увлекают с собой содержащиеся в ней летучие кислоты.

Перегонку ведут осторожно, не допуская перебрашивания жидкости из перегонной колбы и пригорания ее содержимого. Когда в приемной колбе 6 соберется не менее 200 мл дистиллята, пробуют синей лакмусовой бумажкой стекающий из холодильника дистиллят. Перегонку ведут до тех пор, пока проба стекающего дистиллята не даст нейтральную реакцию.

Дистиллят в приемной колбе титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Пересчет летучих кислот ведут на уксусную кислоту, считая, что 1 мл 0,1 н. раствора NaOH соответствует 0,006 г уксусной кислоты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ

Содержание эфирных масел в ароматных спиртах, а также в вспомогательных спиртованных настоях определяют интерферометрическим методом (см. с. 72). Определение содержания эфирных масел в ароматном спирте производят следующим образом. Из ректифицированного спирта высшей очистки или экстра и дистиллированной воды готовят водно-спиртовую смесь с таким же содержанием спирта, как и в исследуемом ароматном спирте. Интерферометром определяют разность показателей преломления ароматного спирта и приготовленной водно-спиртовой смеси.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕСЧЕТА РАЗНОСТИ
ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА
В АРОМАТНЫХ СПИРТАХ

Изделия	Ароматный спирт	$\Delta n \cdot 10^{-3}$
Ликеры		
«Анисовый»	Ликера «Анисовый»	2,19
«Апельсиновый»	Апельсиновой корки свежей	1,0
«Бенедиктин»	Ликера «Бенедиктин»	1,4
«Кристалл»	Ликера «Кристалл»	1,23
«Прозрачный»	Семян тмина и кориандра, лимонного масла	1,26, 1,0 1,1
«Пряный»	Ликера «Пряный»	1,44
«Южный»	Корки Кюрассо	1,1
«Шартрез»	Ликера «Шартрез»	1,06
«Лимонный»	Лимонной корки свежей	1,1
«Мандариновый»	Мандариновой и апельси- новой корок свежих	1,07 1,0
«Миндальный»	Ликера «Миндальный»	1,56
«Юбилейный»	Лимонной и апельсиновой корок свежих, семян кори- андра и аниса	1,1, 1,0 1,0 2,7
Настойки горькие (крепкие)		
«Анисовая»	Настойки «Анисовая»	1,94
«Беловежская»	Укропного семени	1,5
«Горькая»	Настойки «Горькая», ман- даринной корки свежей	1,67 1,07
«Кориандровая»	Настойки «Кориандровая»	1,1
«Кубанская любительская»	Лимонной и померанцевой корок сушеных	1,1, 1,09
«Лимонная»	Лимонной корки свежей	1,1
«Мятная»	Настойки «Мятная»	1,13
«Можжевельная лю- бительская»	Можжевельной ягоды	1,06
«Охотничья»	Настойки «Охотничья»	1,7
«Померанцевая бес- цветная»	Померанцевой корки	1,09
«Тминная»	Настойки «Тминная»	1,36
Настойки горькие (по- ниженной крепости)		
«Апельсиновая»	Апельсиновой корки суше- ной	1,0
«Можжевельная»	Можжевельной ягоды	1,06
«Осенняя»	Настойки «Осенняя»	1,06
«Тминная»	Семян тмина	1,26

Изделия	Ароматный спирт	$\Delta n_0 \cdot 10^{-3}$
Наливки и настойки (сладкие)		
«Апельсиновая»	Апельсиновой корки свежей	1,0
«Тминная сладкая»	Семян тмина	1,26
«Отличная»	» »	1,26

Содержание эфирного масла в ароматном спирте (в мл/100 мл) рассчитывают по формуле

$$C_{э.м} = \frac{\Delta n}{\Delta n_0}.$$

где Δn — разность показателей преломления между ароматным спиртом и чистой водно-спиртовой смесью;
 Δn_0 — коэффициент пересчета разности показателей преломления на содержание эфирного масла.

Коэффициенты пересчета (Δn_0) приведены в табл. 30. Для определения содержания эфирного масла в спиртованных и вспомогательных настоях их перегоняют. В круглодонную колбу для перегонки наливают из мерной колбы 250 мл исследуемого настоя при температуре 20° С. Мерную колбу ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой, сливая туда же. Перегонную колбу соединяют через каплеуловитель с холодильником и жидкость осторожно перегоняют. Дистиллят собирают в мерную колбу, которой отмеривали исследуемый настой. Во время перегонки приемную колбу погружают в холодную воду. Когда отгонится 96—98% объема колбы, перегонку заканчивают. Температуру дистиллята доводят до 20° С, доливают в колбу дистиллированной воды до метки, тщательно перемешивают и определяют содержание спирта спиртомером. Содержание спирта в дистилляте должно быть равно содержанию спирта в исследуемом настое. Если оно меньше, чем в настое, то при перегонке имелись потери спирта и эфирного масла. В этом случае необходимо проверить установку для перегонки, устранить причину потерь и повторить перегонку. Из ректифи-

кованного спирта высшей очистки (или экстра) и дистиллированной воды готовят водно-спиртовую смесь с таким же содержанием спирта, как и в дистилляте. Интерферометром определяют показатели преломления дистиллята и приготовленной водно-спиртовой смеси. Коэффициенты пересчета разности показателей преломления на содержание эфирного масла приведены в табл. 31 и 32.

Таблица 31

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА РАЗНОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА В СПИРТОВАННЫХ НАСТОЯХ

Изделия	Настой	$\Delta n \cdot 10^{-3}$
Настойки горькие (крепкие)		
«Горный дубняк»	Настойки «Горный дубняк»	1,95
«Донская»	Черного и душистого перца	1,23, 1,6
«Ерофенч»	Настойки «Ерофенч»	1,19
«Зверобой»	Настойки «Зверобой»	1,02
«Перцовка» 35%-ная	Настойки «Перцовка»	1,375
«Померанцевая желтая»	Померанцевого ореха	1,08
«Хинная»	Настойки «Хинная»	1,87
Настойки горькие (пониженной крепости)		
«Апельсиновая»	Апельсиновой корки сушеной	1,0
«Калгановая»	Калгана	1,04
«Перцовая»	Померанцевого ореха	1,08
	Кубебы	1,4
Настойки (сладкие)		
«Лимонная»	Лимонной корки свежей	1,1
Ликеры		
«Новогодний»	Померанцевой корки	1,09
	Лимонной корки сушеной	1,1
«Пряный»	Ликера «Пряный»	1,12
«Бенедиктин»	Ликера «Бенедиктин»	1,39

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ ПЕРЕСЧЕТА РАЗНОСТИ
ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА
ВО ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ НАСТОЯХ

Настой вспомогательный	$\Delta n_0 \cdot 10^{-3}$	Настой вспомогательный	$\Delta n_0 \cdot 10^{-3}$
Апельсиновой корки свежей	1.0	Лимонной корки свежей	1.1
Гвоздики	2.29	Мандариновой корки свежей	1.07
Имбиря	1.27	Миндаля	2.0
Кардамона	1.12	Мускатного ореха	1.18
Корицы	3.65	Фиалкового корня	1.27
Лаврового листа	1.1	Шалфея	1.07

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Качество спиртованных соков и морсов оценивают по органолептическим показателям, содержанию экстрактивных веществ, сахара, этилового спирта, общей кислотности и содержанию летучих кислот.

Качество спиртованных настоев и ароматных спиртов оценивают по органолептическим показателям, содержанию эфирного масла и этилового спирта.

Требования к отдельным видам спиртованных соков изложены в технических условиях, к спиртованным морсам, настоям и ароматным спиртам — в рецептурах ликеров, наливок, пуншей, десертных напитков, настоек и в инструкции по приготовлению полуфабрикатов к ним (М., Пищепромиздат, 1962).

КУПАЖ ЛИКЕРО-ВОДОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу купажа отбирают из купажного или из напорного чана перед сдачей на розлив.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Для определения цвета и прозрачности наливают 10 мл изделия в пробирку из бесцветного стекла и рассматривают в проходящем свете или на световом экране. Для определения вкуса и аромата около 50 мл изделия наливают в бокал, перемешивают содержимое вращением и дегустируют.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СПИРТА И ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Содержание спирта и экстрактивных веществ в купаже определяют так же, как и в спиртованных соках и морсах (см. с. 349).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ САХАРА

Содержание сахара определяют методом Лейна — Эйнона (см. с. 322) и колориметрическим методом.

Метод Лейна — Эйнона

При определении этим методом содержание сахара в растворе, используемом для титрования, должно быть 0,8—1,0%. С этой целью исследуемое изделие разбавляют дистиллированной водой в зависимости от содержания сахара в соотношениях, приведенных в табл. 33.

Таблица 33

ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
РАБОЧЕГО РАСТВОРА

Содержание сахара в изделии, г/100 мл	Объем, мл		
	исследуемого изделия	дистиллиро- ванной воды	общий, полу- ченного раствора
6—12	20	30	50
15—24	20	80	100
25—30	25	175	200
35—50	10	90	100
50—60	20	230	250

Указанное количество изделия пипеткой переносят в мерную колбу. Остатки на стенках пипетки смывают теплой дистиллированной водой в ту же колбу, охлаждают до 20° С, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Из полученного раствора переносят 25 мл в мерную колбу на 100 мл, добавляют 25 мл дистиллированной воды и 3 мл соляной кислоты с относительной плотностью 1,1885; инверсию проводят так, как изложено ранее (см. с. 352). Далее также проводят два титрования (предварительное и основное), как и при установлении титра раствора Фелинга.

Содержание сахара ($C_{\text{сах}}$) в граммах на 100 мл исследуемого раствора вычисляют по формуле

$$C_{\text{сах}} = \frac{T \cdot 100n}{V}$$

где T — титр смеси I и II растворов Фелинга;

n — коэффициент разведения;

V — общее количество исследуемого разбавленного изделия, добавленное в реакционную смесь и пошедшее на титрование, мл;

100 — коэффициент для пересчета на 100 мл.

Пример. Взято 25 мл изделия в мерную колбу на 200 мл; 25 мл полученного раствора подвергнуто инверсии и затем доведено до объема 100 мл.

На титрование 20 мл раствора Фелинга (10 мл фелинга I + 10 мл фелинга II) израсходовано 10,6 мл исследуемого разбавленного изделия. Титр раствора Фелинга — 0,09386 г сахарозы. Коэффициент разведения равен

$$n = \frac{200 \cdot 100}{25 \cdot 25} = 32.$$

$$C_{\text{сах}} = \frac{0,09386 \cdot 100 \cdot 32}{10,6} = 28,34 \text{ г.}$$

на сахарозу в 100 мл изделия.

Колориметрический метод

Принцип метода. Колориметрический метод основан на цветной реакции продуктов разложения сахаров под действием серной кислоты с антроном (см. с. 138) и последующем определении оптической плотности фотоэлектроколориметром (см. с. 180).

Реактив: раствор антрона (см. с. 138).

Ход определения. Содержание сахара в растворе, используемом для определения, должно быть от 5 до 11 мг в 100 мл. Поэтому исследуемое изделие разбавляют дистиллированной водой в зависимости от содержания сахара в соотношениях, указанных в табл. 34:

5—10 мл исследуемого изделия пипеткой переносят в мерную колбу. Остатки на стенках пипетки смывают теплой дистиллированной водой в ту же колбу, охлаждают до 20° С, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Таким же образом производят и второе разбавление. Далее в пробирку из тугоплавкого стекла емкостью 20 мл наливают пипеткой или из бюретки со стеклянным краном 5 мл 0,2%-ного раствора антрона.

ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
РАБОЧИХ РАСТВОРОВ

Содержание сахара в изделии, г/100 мл	Объем, мл						Содержание сахара в разбавленном растворе, мг/100 мл
	первое разбавление			второе разбавление			
	иссле- дуемо- го из- делия	дистил- лиро- ванной воды	полу- ченного раствора	разбав- ленного изделия	дистил- лирован- ной воды	полу- ченного раствора	
60—45	5	495	500	5	495	500	6.0—4.5
44—25	5	495	500	5	245	250	9—5
24—15	5	495	500	5	245	250	10—6
14—7	10	240	250	5	245	250	11—6
6—4	10	240	250	10	240	250	9—6
4—2	10	240	250	10	240	250	10—5
2—1	10	240	250	10	90	100	10—5

Затем осторожно по стенкам пробирки так, чтобы жидкости не смешивались, а образовывали два слоя, доливают 2,5 мл разбавленного исследуемого изделия. Параллельно готовят нулевой раствор, прибавляя в пробирку к 5 мл раствора антрона 2,5 мл дистиллированной воды. Пробирки закрывают притертыми пробками, тщательно взбалтывают в течение 10 с и ставят в штатив, который погружают в бурнокипящую водяную баню на 6 мин; затем штатив с пробирками вынимают из кипящей водяной бани, помещают в баню с холодной водой и охлаждают растворы до 20° С.

В окрашенной реакционной смеси (антрон+исследуемое разбавленное изделие) определяют оптическую плотность фотоэлектроколориметром; при этом пользуются светс фильтром с длиной световой волны 610 нм и кюветой с длиной грани 3 мм. Кювету ополаскивают 2—3 раза реакционной смесью, затем заполняют ее на $\frac{3}{4}$ высоты этой смесью. Внешние стенки кюветы вытирают досуха фильтровальной бумагой. В другие две кюветы такого же размера наливают нулевой раствор и проводят колориметрирование. Отсчеты оптических плотностей снимают с правой шкалы барабана колориметра.

Содержание сахара в пересчете на сахарозу в грам-

мах на 100 мл исследуемого изделия $C_{сах}$ вычисляют по формуле

$$C_{сах} = \frac{19,05Dn}{1000}.$$

где D — оптическая плотность исследуемого раствора;

n — коэффициент разбавления;

19,05 — коэффициент экстинкции, найденный экспериментальным путем;

1000 — коэффициент перевода миллиграммов в граммы.

Пример. Определяем содержание сахара в ликере «Розовый». Содержание сахара в нем 40 г/100 мл. Данное изделие надо разбавить следующим образом: первое разбавление 5 мл до 500 мл, второе разбавление 5 мл до 250 мл, т. е. коэффициент разбавления равен 5000. Оптическая плотность раствора составила 0,420. Содержание сахара на 100 мл изделия

$$C_{сах} = \frac{19,05 \cdot 0,420 \cdot 5000}{1000} = 40,05 \text{ г.}$$

Определение коэффициента экстинкции. Коэффициент экстинкции K — это отношение концентрации анализируемого раствора к оптической плотности данного раствора. Рассчитывается он по формуле

$$K = \frac{C}{D},$$

где C — концентрация сахарозы в анализируемом растворе;

D — оптическая плотность исследуемого раствора.

В колориметрическом методе определения сахаров коэффициент экстинкции был определен с применением растворов х. ч. сахарозы концентрацией 8 мг на 100 мл, оптическую плотность которых определяли фотоэлектроколориметром с оранжевым светофильтром, имеющим длину световой волны 610 нм.

Приступая к работе с фотоэлектроколориметром, необходимо установить коэффициент экстинкции. Для этого готовят раствор сахарозы концентрацией 8 мг на 100 мл. Отвешивают на аналитических весах в бюксе 0,2000 г х. ч. сахарозы и переводят в мерную колбу на 200 мл. Бюксу ополаскивают дистиллированной водой, которую сливают в ту же колбу, доводят содержимое колбы водой при температуре 20°С до метки и тщательно перемешивают. Из полученного раствора отбирают пипеткой 8 мл в мерную колбу на 100 мл, доводят водой

до метки и тщательно перемешивают. В пробирку из тугоплавкого стекла на 20 мл наливают 5 мл 0,2%-ного раствора антраона, осторожно добавляют 2,5 мл приготовленного раствора сахарозы и дальнейшее определение ведут так, как описано ранее. Проводят 5—6 параллельных реакций с антроном и определяют во всех пробах оптическую плотность.

Пример. Получены следующие значения оптических плотностей в параллельных пробах:

$$D_1 = 0.416; D_2 = 0.416; D_3 = 0.418; D_4 = 0.420;$$

$$D_5 = 0.418; D_6 = 0.416.$$

Среднее значение оптической плотности

$$D_{\text{ср}} = \frac{0.416 + 0.416 + 0.418 + 0.420 + 0.418 + 0.416}{6} = 0.417.$$

Коэффициент экстинкции

$$K = \frac{C}{D_{\text{ср}}} = \frac{8}{0.417} = 19.18.$$

Содержание сахара в пересчете на сахарозу в г на 100 мл исследуемого изделия вычисляем по формуле

$$C_{\text{сах}} = \frac{19.18 \cdot Dn}{1000} \cdot$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОТ

Содержание кислот в купаже ликеро-водочных изделий находят титрованием 0,1 н. раствором гидроксида натрия. Конец реакции устанавливают по изменению окраски индикатора (бромтимоловый синий) или рН-метром (см. с. 75).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ

Цветность купажа ликеро-водочных изделий определяют цветомером (см. с. 90).

СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ СЫРЕЦ И РЕКТИФИКОВАННЫЙ

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу спирта отбирают отдельно из трех слоев в каждой цистерне специальным пробником. Из бочек, бутылей и бидонов пробу отбирают пробником от 10% мест в партии, но не менее чем от трех мест. Отобранные пробы тщательно перемешивают и разливают в две чистые склянки или бутылки емкостью 0,5 л (предварительно ополоснутые этим же спиртом) и закрывают пришлифованными стеклянными или хорошо пригнанными корковыми пробками с прокладкой из пергаментной бумаги.

Горло каждой закупоренной склянки или бутылки со средней пробой обертывают куском ткани и обвязывают шпагатом, концы которого пломбируют или опечатывают сургучной печатью на картонной или деревянной бирке с прошнурованной этикеткой. Применение смолки или сургуча для заливки горла посуды с пробой не допускается, так как они растворяются в спирте и загрязняют его. На склянку или бутылку со средней пробой наклеивают этикетку с указанием завода-изготовителя; названия спирта; процентного состава исходного сырья; количества спирта в партии, от которой отобрана проба (в дал); номера накладной, удостоверения о качестве партии (цистерны) спирта; даты отбора пробы (розлива); фамилии лиц, отбравших пробу. Одну из склянок или бутылок передают для анализа, а вторую хранят на случай арбитражного анализа.

Средние пробы спирта для внутризаводских анализов отбирают из спиртоприемников в количестве, необходимом для их выполнения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Органолептические показатели определяют в светлом, хорошо проветриваемом помещении, воздух которого не содержит посторонних запахов.

Определение цвета и прозрачности. В сухие цилиндры для колориметрирования наливают по 100 мл: в один — исследуемого спирта, в другой — дистиллированной воды. В проходящем рассеянном свете сравнивают цвет, оттенок и наличие механических примесей.

Определение запаха и вкуса. Исследуемый спирт разбавляют до крепости 30% об. питьевой водой температурой $20^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$. Около 30 мл разбавленного спирта наливают в сосуд с притертой пробкой емкостью 100—150 мл и тотчас же после энергичного перемешивания производят испытания спирта на вкус и запах. При наличии спиртов-эталонов следует проводить сравнительную дегустацию. Одновременно допускается дегустирование не более пяти образцов спирта, причем соблюдается такая последовательность, при которой образцы заведомо лучшего качества испытываются вначале.

Балльная оценка ректификованного спирта

Органолептические показатели ректификованного спирта оценивают по десятибалльной системе. Высшая оценка в 10 баллов присваивается спирту при следующих условиях:

по цвету и прозрачности — если он безукоризненно бесцветен и прозрачен — 2 балла;

по аромату — имеет нормальный, чисто спиртовой аромат, при отсутствии какого бы то ни было постороннего запаха — 4 балла;

по вкусу — имеет нормальный вкус спирта, без резкой жгучести и при отсутствии горького или сладковатого привкуса — 4 балла.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Содержание этилового спирта определяют металлическим или стеклянным спиртомером с применением термометра с ценой деления 0,5 град.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОТ

В спирте содержится главным образом уксусная кислота, а также другие летучие карбоновые кислоты. Определение содержания кислот основано на нейтрализации их титрованным раствором гидроксида натрия. Перед титрованием пробу кипятят с обратным холодильником для удаления углекислоты, а затем титруют, применяя в качестве индикатора бромтимоловый синий.

Реактивы:

0,05 н раствор NaOH;

раствор бромтимолового синего (см. с. 155);

натронная известь.

Ход определения. В коническую колбу на 500 мл с притертым шариковым холодильником отмеряют пипеткой 100 мл исследуемого спирта, добавляют 100 мл дистиллированной воды и кипятят в течение 15 мин. После кипячения охлаждают до комнатной температуры, закрывая верхнюю часть холодильника трубкой с натронной известью, чтобы в спирт не попал углекислый газ из воздуха; затем снимают холодильник, добавляют 10 капель раствора бромтимолового синего и титруют 0,05 н. раствором NaOH до появления голубой окраски, не исчезающей при взбалтывании в течение 1—2 мин. Содержание кислот C_k в пересчете на уксусную (в мг на 1 л безводного спирта) вычисляют по формуле

$$C_k = \frac{V \cdot 3 \cdot 10 \cdot 100}{C} = \frac{3000V}{C}$$

где V — объем 0,05 н. раствора NaOH, пошедший на титрование 100 мл исследуемого спирта, мл;

3 — количество уксусной кислоты, соответствующее 1 мл 0,05 н. раствора NaOH, мг;

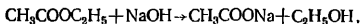
10 — коэффициент для пересчета на 1 л спирта;

100 — коэффициент для пересчета на безводный спирт;

C — крепость исследуемого спирта, % об.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

В спирте содержится главным образом уксусноэтиловый эфир. Определение сложных эфиров основано на реакции омыления их гидроксидом натрия с образованием соли соответствующей кислоты и спирта по уравнению



Реакция протекает при кипячении. После омыления к пробе для нейтрализации избытка гидроксида натрия добавляют титрованный раствор кислоты, избыток кислоты оттитровывают NaOH в присутствии бромтимолового синего. Затем находят объем гидроксида натрия, израсходованный на омыление, который эквивалентен количеству омыленных эфиров.

Ход определения. После определения содержания кислот к нейтрализованному спирту прибавляют 10 мл 0,1 н. раствора NaOH. Колбу соединяют с шариковым холодильником и кипятят содержимое в течение часа. После этого колбу охлаждают до комнатной температуры, закрывая верхнюю часть холодильника трубкой с натронной известью; затем отсоединяют холодильник, в колбу приливают 10 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и избыток кислоты оттитровывают 0,05 н. раствором NaOH при индикаторе бромтимоловом синем. Содержание эфиров C_3 в пересчете на уксусноэтиловый (в мг на 1 л безводного спирта) вычисляют по формуле

$$C_3 = \frac{V \cdot 8,8 \cdot 10 \cdot 100}{C} = \frac{8800V}{C},$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на омыление 100 мл исследуемого спирта, мл;
 8,8 — количество уксусноэтилового эфира, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, мг;
 10 — коэффициент для пересчета на 1 л спирта;
 100 — коэффициент для пересчета на безводный спирт;
 C — крепость исследуемого спирта, % об.

Величину V находят по формуле

$$V = 10 + \frac{V_1}{2} - 10 = \frac{V_1}{2},$$

где 10 — объемы 0,1 н. раствора NaOH и H_2SO_4 , мл;
 V_1 — объем 0,05 н. раствора NaOH, пошедший на оттитрование избытка кислоты, мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЬДЕГИДОВ

Из альдегидов в спирте находится главным образом уксусный; другие альдегиды содержатся в меньшем количестве. Метод определения альдегидов основан на способности их выделять из бесцветной фуксинсернистой кислоты фуксин, окрашивающий смесь в красный цвет,

и на сравнении интенсивности полученных окрасок исследуемого раствора и типовых растворов, содержащих известное количество уксусного альдегида.

При определении содержания альдегидов спирт разбавляют до крепости 50% об., так как в спиртовых растворах большей крепости происходит выделение дисульфита натрия из прибавленного раствора. Интенсивность окраски определяют визуально или фотоэлектроколориметром.

Реактивы (готовятся в цехе чистых реактивов московского опытного завода ВНИИПрБ): фуксинсернистый реактив 1 (для определения альдегидов);

типовые растворы для определения содержания альдегидов — растворы с содержанием 25; 15; 5; 2; 1 мг уксусного альдегида в 1 л 50%-ного этилового спирта (или соответственно 50; 30; 10; 4; 2 мг уксусного альдегида в 1 л безводного спирта).

Ход определения. При исследовании спирта можно ограничиться только определением соответствия его по содержанию альдегидов требованиям ГОСТа. В этом случае определение производят следующим образом. В пробирку для колориметрирования вливают пипеткой 10 мл разбавленного до крепости 50% об. исследуемого спирта, а в другую такую же пробирку — 10 мл типового раствора, который берется соответственно виду исследуемого спирта со следующим содержанием уксусного альдегида (в мг на 1 л 50%-ного спирта): для меласного спирта-сырца — 25 (или 50 мг в 1 л безводного спирта), зерно-картофельного — 15, ректификованного спирта I сорта — 5, ректификованного спирта высшей очистки — 2, ректификованного спирта экстра — 1.

При определении содержания альдегидов в спирте-сырце исследуемый спирт, разбавленный до 50% об., разбавляют в 10 раз бессивушным и безальдегидным спиртом той же крепости. В каждую пробирку затем добавляют из бюретки по 2 мл фуксинсернистого реактива 1, закрывают пробками, содержимое взбалтывают и оставляют на 20 мин при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$. По истечении указанного времени сравнивают визуально на белом фоне окраски спирта и типового раствора.

Можно также сравнивать окраски с помощью фотоэлектроколориметра в кювете с длиной грани 2,0 см при зеленом светофильтре. Если полученная окраска спирта

интенсивнее окраски соответствующего типового раствора, спирт считают неудовлетворяющим требования ГОСТа, если слабее или одинакова, то его считают стандартным.

При необходимости определить не только соответствие ГОСТ, но и количественное содержание альдегидов в исследуемом спирте поступают таким образом.

В пробирку для колориметрирования наливают 10 мл разбавленного до крепости 50% об. исследуемого спирта, а в другие пробирки по 10 мл соответствующих типовых растворов с различным содержанием уксусного альдегида. Во все пробирки добавляют по 2 мл фуксинсернистого реактива I, закрывают пробками, содержимое взбалтывают и оставляют на 20 мин при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$. По истечении указанного времени сравнивают визуально на белом фоне окраски исследуемого спирта и типовых растворов. По совпадению окрасок находят содержание альдегидов в исследуемом спирте.

При использовании фотоэлектроколориметра предварительно составляют калибровочный график. В типовых растворах с добавлением фуксинсернистого реактива I (так же, как и для визуального наблюдения) определяют оптическую плотность. Для определения пользуются кюветами с длиной грани 2,0 см при зеленом светофильтре. Найденные значения оптических плотностей откладывают на оси ординат, а содержание альдегидов — на оси абсцисс. Полученные точки соединяют в виде прямой линии.

График строится на миллиметровой бумаге. При построении калибровочного графика колориметрическую реакцию с каждым раствором повторяют не менее трех раз. Калибровочный график необходимо составлять для каждого фотоэлектроколориметра.

Далее определяют оптическую плотность исследуемого спирта (с фуксинсернистым реактивом I) и, пользуясь графиком, по величине оптической плотности находят содержание альдегидов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СИВУШНОГО МАСЛА

Стандартный метод

Стандартным методом определения содержания сивушного масла в спирте является метод А. С. Комаров-

ского. Этот метод основан на превращении спиртов, входящих в состав сивушного масла (изоамилового, изобутилового, бутилового и других), под действием серной кислоты в ненасыщенные углеводороды (так, например, амиловый и изоамиловый спирт превращаются в амилен), образовании окрашенного соединения при взаимодействии ненасыщенных углеводородов с салициловым альдегидом и сравнении интенсивности полученных окрасок исследуемого раствора с окраской типовых растворов, содержащих известное количество изоамилового и изобутилового спиртов. Интенсивность окраски определяют визуально или фотоэлектроколориметром. Альдегиды, содержащиеся в спирте, не мешая реакции, несколько изменяют окраску. Поэтому для определения следует применять типовой раствор с таким же содержанием альдегидов, как и в исследуемом спирте.

Реактивы: 1%-ный раствор салицилового альдегида в бессивушном и безальдегидном спирте;

серная кислота х.ч. с относительной плотностью 1,835.

Типовые растворы для определения содержания сивушного масла готовятся в цехе чистых реактивов опытного завода ВНИИПрБа. Эти растворы представляют собой 96%-ный ректификованный спирт со следующим содержанием изоамилового (75%) и изобутилового (25%) спиртов и уксусного альдегида (табл. 35).

Ход определения. При исследовании спирта можно ограничиться только определением соответствия его по

Таблица 35

ТИПОВЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СИВУШНЫХ МАСЕЛ

Содержание в 1 л безводного спирта, мг		Вид спирта, для которого предназначен типовой раствор
изоамилового и изобутилового спиртов	уксусного альдегида	
25	2,5	Мелассный спирт-сырец
25	1,5	Зерно-картофельный спирт-сырец
15	10	Ректификованный спирт I сорта
4	4	Ректификованный спирт высшей очистки
3	2	Ректификованный спирт экстра

содержанию сивушного масла требованиям ГОСТа. В этом случае определение производят таким образом. В узкогорлые колбы емкостью до 70 мл отмеряют точно по 5 мл: в одну — исследуемого спирта, в другую — соответствующего типового раствора (в зависимости от вида спирта). Спирт-сырец предварительно разбавляют в 200 раз бессивушным и безальдегидным спиртом; затем прибавляют в каждую колбу по 0,2 мл 1%-ного раствора салицилового альдегида в бессивушном и безальдегидном спирте и по 10 мл х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835. Серную кислоту прибавляют осторожно, по стенке колбы, так, чтобы она не смешалась со спиртом и расположилась под ним, на дне. Содержимое колб перемешивают сильным и быстрым взбалтыванием и выдерживают 20 мин при комнатной температуре. По истечении 20 мин сравнивают визуальную окраску исследуемого спирта и типового раствора высших спиртов или с помощью фотоэлектроколориметра в кювете с длиной грани 2,0 см при зеленом светофильтре. Если полученная окраска спирта интенсивнее окраски соответствующего типового раствора, спирт считают не удовлетворяющим требованиям ГОСТа, если слабее или одинакова, то его считают стандартным.

При необходимости определить не только соответствие ГОСТу, но и количественное содержание сивушного масла в исследуемом спирте, поступают следующим образом.

В одну узкогорлую колбу наливают 5 мл исследуемого спирта, а в другие — по 5 мл соответствующих типовых растворов с различным содержанием высших спиртов и с таким же содержанием уксусного альдегида, как и в исследуемом спирте. Во все колбы прибавляют по 0,2 мл раствора салицилового альдегида и по 10 мл х. ч. серной кислоты. Содержимое колб перемешивают и выдерживают 20 мин. По истечении указанного времени сравнивают визуально на белом фоне окраски исследуемого спирта и типовых растворов изоамилового и изобутилового спиртов. По совпадению окрасок определяют содержание сивушного масла в исследуемом спирте.

Метод УкрНИИСПа

Метод А. С. Комаровского дает возможность легко установить соответствие спирта ГОСТу по содержанию

сивушного масла. Однако этот метод имеет ряд недостатков. Наличие альдегидов влияет на интенсивность окраски, получаемой при взаимодействии продуктов разложения высших спиртов с салициловым альдегидом и серной кислотой, что требует увеличенного набора типовых растворов. Кроме того, нельзя применить фотоэлектрическую колориметрию.

В связи с этим УкрНИИСП разработал метод определения содержания сивушного масла в ректифицированном спирте, в основу которого принят метод определения сивушного масла Бомана и Накагирра, применивших раствор диметиламинобензальдегида в серной кислоте; этот альдегид также образует в присутствии серной кислоты окрашенные соединения при взаимодействии с амиленом и другими не насыщенными углеводородами. В данном методе содержание альдегидов в количествах, максимально допустимых для ректифицированного спирта, не влияет на результаты анализа.

Реактивы: типовые растворы с содержанием от 1 до 15 мг изоамилового спирта в 1 л 96%-ного бессивушного и безальдегидного этилового спирта;

раствор (0,05%) *пара*-диметиламинобензальдегида — взвешивают в химическом стаканчике на 50 мл 0,5 г *пара*-диметиламинобензальдегида с точностью до 0,0002 г, затем вливают туда х.ч. серную кислоту с относительной плотностью 1,835. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения, переводят в мерную колбу на 100 мл и доводят серной кислотой до метки. Раствор перемешивают и хранят в темном месте в склянке с притертой пробкой.

Ход определения. Отмеривают градуированной пипеткой на 1 мл 0,5 мл исследуемого спирта в чистую сухую узкогорлую колбу на 70 мл. В эту же колбу из измерительного цилиндра вливают 10 мл раствора *пара*-диметиламинобензальдегида. Содержимое перемешивают, колбу погружают в кипящую водяную баню с дистиллированной водой и выдерживают при кипении воды ровно 20 мин. В качестве водяной бани рекомендуется применять стеклянные химические стаканы на 300 мл. Горло колбы при кипячении должно быть в наклонном положении. По истечении 20 мин содержимое колбы

быстро охлаждают в проточной воде (под краном). При этом оно приобретает светло-желтовато-розовую окраску, переходящую в розовую различной интенсивности в зависимости от содержания сивушного масла в спирте.

Интенсивность окраски определяют визуально или фотоэлектроколориметром. При визуальном определении содержимое колбы переливают в пробирку с притертой пробкой и сравнивают окраску исследуемого спирта с окраской типовых растворов изоамилового спирта различной концентрации, подвергнутых такой же обработке, как и исследуемый спирт. При определении содержания сивушного масла фотоэлектроколориметром предварительно составляют калибровочный график. В полученных типовых растворах (к которым добавляли раствор *пара*-диметиламинобензальдегида и выдерживали при кипячении) определяют оптическую плотность. Для определения пользуются кюветами с длиной грани 2,0 см при зеленом светофильтре. Найденные значения оптической плотности откладывают на оси ординат, а содержание изоамилового спирта — на оси абсцисс (см. построение калибровочного графика при определении содержания альдегидов, с. 371); затем определяют оптическую плотность исследуемого спирта (с реактивом после выдерживания при кипячении) и, пользуясь графиком, находят содержание высших спиртов. При приготовлении нового реактива следует проверять калибровочный график.

Метод определения содержания сивушного масла, разработанный УкрНИИСПом, по чувствительности не уступает стандартному. Преимущества метода УкрНИИСПа следующие:

отсутствие влияния на результат анализа содержащихся в спирте альдегидов; высокая воспроизводимость результатов при параллельных опытах; пригодность для визуальной оценки и фотоэлектрической колориметрии; экономия спирта, расходуемого на приготовление типовых растворов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

Содержание метилового спирта определяют по методу Дениже и с применением хромотроповой кислоты.

Метод основан на окислении метилового спирта в формальдегид перманганатом калия в кислой среде на холоду, образовании окрашенного соединения при взаимодействии формальдегида с фуксинсернистой кислотой и сравнении интенсивности полученной окраски исследуемого раствора с окраской типовых растворов, содержащих известное количество метилового спирта.

В этих условиях этиловый спирт частично окисляется в ацетальдегид и связывает формальдегид в ацеталь, предохраняя его от дальнейшего окисления в муравьиновую и угольную кислоты. Серная кислота, добавляемая в большом избытке, обесцвечивает фуксин и окрашенные продукты присоединения альдегидов к фуксинсернистой кислоте, за исключением производного формальдегида. Для прекращения окисления к реагирующей смеси приливают раствор щавелевой кислоты. Интенсивность окраски определяют визуально или фотоэлектроколориметром.

Реактивы: типовые растворы для определения метилового спирта (готовят в цехе чистых реактивов опытного завода ВНИИПрБа) — 96%-ный ректификованный спирт с содержанием 0,03—0,05 и 0,13% (по объему) метилового спирта;

фуксинсернистый реактив II для определения метилового спирта (готовится в цехе чистых реактивов опытного завода ВНИИПрБа);

1%-ный раствор перманганата калия:

серная кислота х.ч. с относительной плотностью 1,835, разбавленная в два раза по объему дистиллированной водой;

насыщенный раствор щавелевой кислоты (20 г кислоты в 100 мл дистиллированной воды).

Ход определения. В пробирки для колориметрирования отмеряют пипеткой по 0,1 мл: в одну — исследуемого спирта, в другую — типового раствора метилового спирта. При исследовании ректификованного спирта I сорта и высшей очистки применяют типовой раствор с содержанием 0,05% метилового спирта, для спирта экстра — с содержанием 0,03%, для спирта-сырца — с содержанием 0,13% метилового спирта. В каждую пробирку прибавляют 5 мл 1%-ного раствора перманганата

калия и 0,4 мл разбавленной в 2 раза по объему водой серной кислоты.

Пробирки закрывают пробками и содержимое перемешивают. Через 3 мин в каждую пробирку прибавляют по 1 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Когда жидкость приобретет светло-желтую окраску, в пробирки приливают по 1 мл х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835 и после обесцвечивания раствора прибавляют по 5 мл фуксинсернистого реактива II.

Содержимое пробирок перемешивают и оставляют в покое на 35 мин. По истечении указанного времени сравнивают визуально окраски исследуемого спирта и типового раствора метилового спирта или фотоэлектроколориметром в кювете с длиной грани от 0,3 до 0,5 см при зеленом светофильтре.

Спирт ректифицированный I сорта и высшей очистки считается выдержавшим пробу на метиловый спирт, если окраска исследуемого раствора будет слабее или одинакова с окраской типового раствора с содержанием 0,05% метилового спирта, спирт экстра — при совпадении его окраски с типовым раствором, содержащим 0,03% метилового спирта. Спирт-сырец считается выдержавшим пробу, если окраска исследуемого раствора слабее или одинакова с окраской типового раствора, содержащего 0,13% метилового спирта.

При необходимости определения содержания метилового спирта сравнивают окраску исследуемого спирта и типовых растворов с различным содержанием метилового спирта (от 0,05 до 0,25% по объему), как описано ранее.

Изложенный метод определения метанола в ректифицированном спирте (принятый как стандартный), по исследованиям В. А. Смирнова и М. В. Антипенко, отличается малой чувствительностью и недостаточной точностью. Им можно надежно количественно определить метанол только при содержании его больше 0,2%. Более чувствительным является модифицированный метод Дениже.

Модифицированный метод Дениже

Модифицированный метод отличается от обычного измененной прописью приготовления растворов и мето-

дикой определения с установлением интенсивности окраски спектрофотометром для повышения точности.

Реактивы: раствор перманганата калия с фосфорной кислотой — 1 г тонкорастертого KMnO_4 без потерь переносят в мерную колбу на 100 мл, приливают 10 г H_3PO_4 с относительной плотностью 1,7, растворяют в 50 мл дистиллированной воды и доливают водой до метки;

сернокислый раствор щавелевой кислоты — 5 г кристаллической щавелевой кислоты растворяют в 50 мл дистиллированной воды и осторожно приливают 50 мл х.ч. H_2SO_4 (с относительной плотностью 1,835);

фуксинсернистый реактив — 1 г основного фуксина растворяют в мерной колбе на 100 мл в 50 мл горячей дистиллированной воды, охлаждают, добавляют 1 г безводного сульфита натрия в 10 мл воды и 1 мл HCl с относительной плотностью 1,126. Раствор доводят водой до метки, добавляют небольшое количество активного угля, перемешивают и фильтруют;

типовые растворы с содержанием метилового спирта 0,02; 0,05; 0,10 и 0,20% об. в 96%-ном этиловом спирте (спирт предварительно очищают от метанола).

Ход определения*. В сухую коническую колбу наливают 0,2 мл исследуемого спирта, добавляют 5 мл раствора перманганата калия с фосфорной кислотой и оставляют на 15 мин; затем добавляют 2 мл сернокислого раствора щавелевой кислоты. Когда наступит обесцветание пробы, добавляют 5 мл фуксинсернистого реактива, перемешивают, оставляют в покое на 2 ч и фотометрируют на спектрофотометре СФ-4А в кювете с длиной грани 1,0 см при длине волны 590 нм. Предварительно составляют калибровочный график по типовым растворам, подвергая их такой же обработке, как и исследуемый спирт.

Пользуясь модифицированным методом, можно определить содержание метилового спирта начиная с 0,03%.

Определение с хромотроповой кислотой

Принцип метода состоит в окислении метилового спирта в формальдегид перманганатом калия, образовании окрашенного соединения при взаимодействии формальдегида с хромотроповой кислотой (1,8-диоксиафта-

* По прописи В. А. Смирнова и М. В. Антипенко.

лин-3,6-дисульфоновая кислота) в кислой среде и сравнении интенсивности полученных окрасок исследуемого и типовых растворов.

Сравнение интенсивности окрасок производят спектрофотометром в кювете с длиной грани 1,0 см при длине волны 580 нм. Хромотроповая кислота по сравнению с фуксинсернистым реактивом обладает большей чувствительностью и позволяет определять метиловый спирт при содержании его порядка сотых долей процента. Применяют две прописи определения метилового спирта в ректификованном спирте: пропись Ранкова и пропись Камибаяси. Обе прописи предусматривают разбавление спирта до крепости ниже 6% об.

Содержание метилового спирта в исследуемых пробах должно находиться в пределах 0,001—0,010%. При расчете содержания метилового спирта необходимо учесть разбавление исследуемого спирта.

ПРОПИСЬ РАНКОВА. Реактивы: раствор перманганата калия с фосфорной кислотой — к 3 объемам 5%-ного раствора $KMnO_4$ добавляют 2 объема раствора, приготовленного из 6 мл H_3PO_4 с относительной плотностью 1,7 в 100 мл воды;

сернокислый раствор щавелевой кислоты — 7 г щавелевой кислоты растворяют в 50—60 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835 и доводят водой до 100 мл;

раствор хромотроповой кислоты — 1 г перекристаллизованной хромотроповой кислоты и 0,2 г безводного сульфита натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор мало устойчив; для стабилизации его прибавляют сульфит натрия. Этот раствор хранят при низкой температуре; со временем он несколько темнеет, но пригоден в течение 2—3 недель;

80%-ная H_2SO_4 — 3 объема х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835 и 1 объем дистиллированной воды;

типовые растворы метилового спирта — концентрации этилового спирта в типовых растворах и исследуемом спирте для фотометрирования должны быть одинаковы (менее 6% об.).

Ход определения. В коническую колбу наливают 5 мл исследуемого спирта, разбавленного до крепости 6% об., добавляют 5 мл раствора $KMnO_4$ с H_3PO_4 , пере-

мешивают и оставляют на 15 мин; затем приливают 2 мл сернокислого раствора щавелевой кислоты, взбалтывают и ждут исчезновения окраски. К 2 мл окисленной пробы добавляют 1 мл раствора хромотроповой кислоты и 8 мл 80%-ной H_2SO_4 . После тщательного перемешивания пробу помещают в кипящую водяную баню на 45 мин, охлаждают до комнатной температуры и определяют оптическую плотность спектрофотометром.

ПРОПИСЬ КАМИБАЯСИ. Реактивы: раствор перманганата калия с фосфорной кислотой — 5 г перманганата калия и 10 г 50%-ной H_3PO_4 в 85 мл дистиллированной воды;

20%-ный раствор сульфита натрия;

серная кислота х. ч. с относительной плотностью 1,835;

раствор хромотроповой кислоты — 1 г перекристаллизованной хромотроповой кислоты в 100 мл 80—82%-ной H_2SO_4 ;

типовые растворы метилового спирта.

Ход определения. В коническую колбу наливают 1 мл исследуемого спирта, разбавленного до крепости менее 6% об., добавляют 0,5 мл раствора $KMnO_4$ с H_3PO_4 , выдерживают 10 мин, обесцвечивают 0,2—0,5 мл 20%-ного раствора сульфита натрия и одной-двумя каплями концентрированной H_2SO_4 . Прибавляют 3 мл раствора хромотроповой кислоты, нагревают 30 мин в кипящей водяной бане, охлаждают до комнатной температуры и фотометрируют спектрофотометром.

Оценка метода. Метод определения метилового спирта с применением хромотроповой кислоты по прописям Ранкова и Камибаяси отличается высокой чувствительностью и точностью; причем по прописи Камибаяси получают более точные результаты, чем по прописи Ранкова.

Описанными выше методами определяют содержание этилового спирта, кислот, сложных эфиров, альдегидов, сивушного масла, метилового спирта как в спирте-сырце, так и в ректификованном спирте. Кроме того, в ректификованном спирте находят содержание фурфурола, а также производят испытание на чистоту и окисляемость. При более подробном исследовании спирта опре-

деляют в нем содержание азотистых веществ, производят спектрофотометрическое исследование и газохроматографическое определение примесей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУРФУРОЛА

Определение фурфурола основано на его способности окрашивать гидрохлорид анилина в красный цвет и сравнении интенсивности полученных окрасок исследуемого раствора с окраской типовых растворов, содержащих известное количество фурфурола.

Реактивы:

анилин чистый;

соляная кислота х. ч. с относительной плотностью 1,188;

типовые растворы с содержанием 0,001 0,003; 0,005; 0,007; 0,009 и 0,01% по объему фурфурола в 95%-ном ректифицированном спирте.

Качественное определение

В пробирку с плоским дном и притертой пробкой емкостью 20 мл наливают 10 капель анилина, 3 капли соляной кислоты, затем 10 мл исследуемого спирта и перемешивают. Если в течение 10 мин раствор остается бесцветным, считают, что фурфурола в спирте нет. Появление красного окрашивания указывает на наличие фурфурола.

Количественное определение

В несколько цилиндриков с притертыми пробками отмеривают по 10 капель анилина и 3 капли соляной кислоты в каждый. В один из цилиндриков добавляют 10 мл исследуемого спирта, а в остальные — по 10 мл соответствующих типовых растворов, закрывают пробками и тщательно перемешивают. По истечении 10 мин сравнивают визуально на белом фоне окраску исследуемого спирта и типовых растворов. По совпадению окраски находят содержание фурфурола в исследуемом спирте.

ПРОБА НА ЧИСТОТУ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ (ПРОБА САВАЛЛЯ)

При смешивании чистого ректифицированного спирта с х. ч. серной кислотой (с относительной плотностью 1,835),

нагревании до кипения и охлаждении смесь остается бесцветной. При смешении же с серной кислотой спирта, содержащего органические примеси, смесь более или менее интенсивно окрасится, причем тем интенсивнее (от слабо-желтой до темно-красной), чем больше примесей содержит спирт. Испытание на чистоту не позволяет определить количество или характер примесей, а указывает

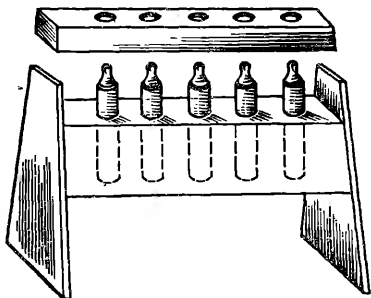


Рис. 63. Штатив-камера.

лишь их наличие, и, следовательно, дает представление о степени загрязнения спирта.

Ход определения. 10 мл исследуемого спирта наливают в узкогорлую колбу на 70 мл (колбу Савалля) и быстро прибавляют в 3—4 приема при постоянном взбалтывании 10 мл х. ч. серной кислоты (с относительной плотностью 1,835), предназначенной для данного определения (для пробы Савалля). Полученную смесь сейчас же нагревают на спиртовой горелке, дающей пламя высотой 4—5 см и шириной в нижней широкой части около 1 см.

При нагревании колбу все время вращают, чтобы жидкость хорошо перемешивалась, но огонь не касался колбы выше уровня нагреваемой жидкости. Нагревание, обычно длящееся 30—40 с, ведут до тех пор, пока на поверхности жидкости не начнут выделяться пузырьки, образующие пену; затем смеси дают спокойно остыть и переливают в специальный цилиндр с притертой пробкой.

В штатив-камеру (рис. 63) помещают стеклянный цилиндр со смесью и такой же цилиндр с исследуемым спиртом, взятым в равном объеме. Надевают на штатив-камеру верхнюю часть и, глядя сверху, сравнивают окраску жидкостей. Результат испытания признается положительным, если смесь окажется такой же бесцветной, как спирт.

ПРОБА НА ОКИСЛЯЕМОСТЬ (ПРОБА ЛАНГА)

Определение окисляемости спирта основано на измерении времени обесцвечивания раствора перманганата калия, добавленного к исследуемому спирту. Проба на окисляемость дает возможность судить о наличии в спирте примесей, легко поддающихся окислению, но не позволяет определить их характер и количество. При проведении пробы на окисляемость спирт не должен подвергаться действию прямых солнечных лучей.

Реактивы:

Типовой (эталонный) раствор — раствор хлорида кобальта и нитрата уранила в дистиллированной воде (готовится в цехе чистых реактивов Московского опытного завода ВНИИПрБа);

раствор перманганата калия — в тщательно вымытой мерной колбе на 1000 мл с притертой пробкой растворяют 0,2 г перекристаллизованного перманганата калия в дважды перегнанной дистиллированной воде. После растворения содержимое доводят до метки, перемешивают и переливают в темную склянку. Одновременно готовят 0,5 л 0,1 н. раствора перманганата калия. Раствором можно пользоваться для пробы не менее чем через 24 ч после приготовления.

Перед употреблением проверяют титр его по 0,01 н. раствору щавелевой кислоты. Если на титрование 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты расходуется 15,8 мл раствора перманганата калия, то он приготовлен правильно. Если же расходуется больше, значит концентрация раствора меньше и к нему необходимо добавить соответствующее количество 0,1 н. раствора перманганата калия; если щавелевой кислоты расходуется меньше, то добавляют дважды перегнанную дистиллированную воду. Раствор хранят в прохладном месте.

Пример. На титрование 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты израсходовано 16,0 мл раствора перманганата калия вместо

15,8 мл. При правильном приготовлении 15,8 мл раствора содержат 0,00316 г $KMnO_4$. В данном случае такое количество соответствует 16,0 мл, в которых должно быть 0,0032 г ($0,0002 \times 16 = 0,0032$ г), т. е. не хватает $0,0032 - 0,00316 = 0,00004$ г, или

$$\frac{0,00004 \cdot 1000}{16} = 0,0025 \text{ г/л.}$$

1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия содержит 0,00316 г. Следовательно, к 1 л приготовленного раствора надо добавить

$$\frac{0,0025}{0,00316} = 0,79 \text{ мл } 0,1 \text{ н. раствора } KMnO_4.$$

Ход определения. Цилиндр с притертой пробкой и меткой на 50 мл ополаскивают исследуемым спиртом, наполняют этим же спиртом до метки и погружают на 10 мин в воду температурой $20^\circ C$, налитую в стеклянную водяную баню выше уровня спирта в цилиндре. По истечении 10 мин в цилиндр прибавляют 1 мл раствора перманганата калия, закрывают цилиндр пробкой, тщательно перемешивают жидкость и вновь погружают цилиндр в баню с водой, поддерживая в ней температуру $20^\circ C$. При стоянии красно-фиолетовая окраска смеси постепенно изменяется и смесь приобретает окраску типового (эталонного) раствора (желто-розовое окрашивание). После этого цилиндр вынимают из бани и визуально сравнивают окраску исследуемого и типового растворов, подложив под цилиндры лист белой бумаги. Время в минутах, прошедшее от момента приливания раствора перманганата калия до момента совпадения окрасок исследуемого и типового растворов, определяет продолжительность пробы на окисляемость в данном образце спирта.

Используемый при этом типовой раствор устойчив при хранении и достаточно хорошо передает окраску, соответствующую началу раскисления перманганата калия, но в нем содержится радиоактивный уран, что вызывает необходимость соблюдения мер предосторожности при хранении.

В. Е. Семевская разработала новый типовой раствор для определения окисляемости спирта. Его готовят смешиванием 5 мл раствора хлорида кобальта (50 г/л) и 13,5 мл 0,01%-ного раствора дихромата калия в мерной колбе на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Применение нового типового раствора дает такие же результаты, как и применение нитрита уранила.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К азотистым соединениям, содержащимся в спирте, относятся аммиак и различные амины. Метод определения этих соединений основан на способности аммиака, солей аммония и аминов образовывать с реактивом Несслера (щелочной раствор йодистого меркураммония) йодид меркураммония — вещество, окрашенное в желто-бурый цвет, и сравнении интенсивности окрасок исследуемого раствора и растворов, содержащих известное количество азотистых веществ.

Реактивы: 1 н. раствор H_2SO_4 ;

1 н. раствор $NaOH$;

реактив Несслера;

стандартный раствор сульфат аммония — 0,9436 г. сульфата аммония растворяют дистиллированной водой в мерной колбе на 1000 мл и доводят раствор до метки. В 1 мл стандартного раствора содержится 0,2 мг азота. Из стандартного раствора путем разбавления дистиллированной водой в мерных колбах на 100 мл готовят разведенные растворы с определенным содержанием азота (табл. 36).

Таблица 36

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗВЕДЕННЫХ РАСТВОРОВ

Объем основного раствора, мл	Содержание азота, мг/мл	Объем основного раствора, мл	Содержание азота, мг/мл
0.5	0.001	2.5	0.005
1.0	0.002	3.0	0.006
1.5	0.003	3.5	0.007
2.0	0.004	4.0	0.008

Ход определения.* К 100 мл исследуемого спирта в колбе Кьельдаля добавляют 10 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и выпаривают на водяной бане. Серная кислота добавляется для связывания азотистых соединений. Выпаривание производят до тех пор, пока раствор не приобретет темно-коричневую окраску, а объем его будет равен примерно 1 мл. После выпаривания остаток раствора переводят дистиллированной водой в мерную колбу на

* По методике, усовершенствованной УкрНИИСПом.

100 мл, добавляют 20 мл 1 н. раствора NaOH, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Затем 10 мл этого раствора переносят пипеткой в чистую и сухую колбу на 50 мл, добавляют 1 мл реактива Несслера, закрывают колбу пробкой и оставляют в покое на 30 мин. По истечении указанного времени раствор колориметрируют фотоэлектроколориметром в кювете с длиной грани 2,0 см. Оптическую плотность определяют в сине-фиолетовом свете по отношению к дистиллированной воде с реактивом Несслера. Предварительно составляют калибровочный график по растворам сульфата аммония, которые обрабатывают и колориметрируют в таких же условиях, как и при основном определении. На оси абсцисс откладывают содержание азота в мг/мл, а на оси ординат — соответствующую оптическую плотность.

Пример. По величине оптической плотности, пользуясь калибровочным графиком, находим, что содержание азота в 1 мл исследуемого раствора 0,005 мг/л. Содержание азотистых веществ в 1 л спирта в пересчете на аммиак составит

$$\frac{0,005 \cdot 1000 \cdot 17}{14} = 6,1 \text{ мг/л,}$$

где 1000 — коэффициент для пересчета на 1 л;

17 — молекулярная масса аммиака;

14 — атомная масса азота.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Спирт-сырец должен удовлетворять следующим требованиям: внешний вид — прозрачная жидкость без посторонних частиц; цвет — бесцветная жидкость; вкус и запах — характерные для спирта-сырца, выработанного из соответствующего сырья, без привкуса и запаха посторонних веществ, содержание этилового спирта (крепость) в спирте-сырце не менее 88% об.; предельное содержание примесей в спирте-сырце должно отвечать нормам, приведенным в табл. 37.

Ректифицированный спирт должен удовлетворять следующим требованиям: внешний вид — прозрачная жидкость без посторонних частиц; цвет — бесцветная жидкость; вкус и запах — характерные для каждого вида спирта, выработанного из соответствующего сырья (зерна, картофеля, мелассы, сахарной свеклы), без привкуса и запаха посторонних веществ.

НОРМЫ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СПИРТЕ-СЫРЦЕ

Примесь	Спирт-сырец		
	из зерна, картофеля или из зерна и картофеля	из смеси зерна, картофеля, сахарной свеклы и мелассы	из мелассы
Альдегиды (в пересчете на уксусный), мг на 1 л безводного спирта	300	300	500
Эфиры (в пересчете на уксусноэтиловый), мг на 1 л безводного спирта	500	500	700
Сивушное масло в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (3:1), мг на 1 л безводного спирта	5000	5000	5000
Метиловый спирт в пересчете на безводный спирт, % об.	0,13	0,13	—

Аналитические показатели ректификованного спирта должны отвечать нормам, приведенным в табл. 38.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СПИРТА-РЕКТИФИКАТА

Показатели	Ректификованный спирт		
	I сорта	высшей очистки	экстра
Содержание этилового спирта (крепость), % об., не менее	96,0	96,2	96,5
Проба на чистоту с серной кислотой	Выдерживает		
Проба на окисляемость, мин при 20° С, не менее	10	15	20
Содержание альдегидов в пересчете на уксусный, мг на 1 л безводного спирта, не более	10	4	2

Показатели	Ректификованный спирт		
	I сорта	высшей очистки	экстра
Содержание сивушного масла в пересчете на смесь изометилового и изобутилового спиртов (3:1), мг на 1 л безводного спирта, не более . .	15	4	2
Содержание эфиров в пересчете на уксусно-этиловый, мг на 1 л безводного спирта, не более	50	30	25
Проба на метиловый спирт с фуксинсернистой кислотой .	Выдерживает		
Содержание свободных кислот (без CO ₂), мг на 1 л безводного спирта, не более . .	20	15	12
Содержание фурфурола . .	Не допускается		

СИВУШНОЕ МАСЛО

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Пробу сивушного масла отбирают пробником отдельно из трех слоев каждой цистерны. При отборе проб из бочек содержимое каждой из них тщательно перемешивают, а затем сифоном или пипеткой отбирают пробы от 5% мест партии, но не менее чем от трех бочек. Под партией понимают одновременно отгруженное заводом количество однородного сивушного масла. Пробу разливают в две чистые сухие склянки или бутылки емкостью 0,5 л и плотно закупоривают их пробками полиэтиленовыми или корковыми с пергаментной прокладкой; применение резиновых пробок не допускается. Одну из склянок или бутылок с пробой сивушного масла передают для анализа, а вторую хранят в течение двух месяцев на случай арбитражного анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТА И ПРОЗРАЧНОСТИ

В чистый сухой цилиндр диаметром 1,5—2 см из прозрачного бесцветного стекла наливают 25—50 мл сивушного масла и наблюдают на белом фоне прозрачность, цвет и оттенок в проходящем рассеянном свете.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ПЕРЕГОНКИ

Пределы перегонки (от температуры начала перегонки до 120° С) характеризуют содержание изоамилового, изобутилового, пропилового спиртов в сивушном масле.

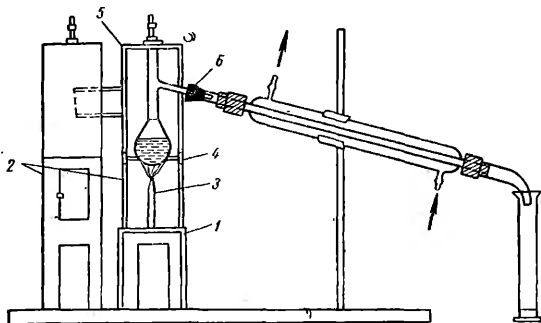


Рис. 64. Прибор для определения пределов перегонки сивушного масла:

1 — нижний кожух; 2 — дверка; 3 — спиртовка; 4 — полка; 5 — верхний кожух; 6 — вывод отводной трубки.

Чем меньше получается отогнанного масла при температуре до 120° С, тем больше содержится в нем указанных спиртов. Пределы перегонки определяют в приборе (рис. 64). Для соединения колбы с холодильником и для установки термометра применяют корковые и резиновые пробки. Стабильные условия перегонки создаются с помощью двух металлических кожухов. Нижний кожух представляет собой цилиндр, в верхней части которого приварено кольцо; на него помещают асбестовую сетку. Кожух крепится на штативе держателем.

Верхний кожух.— цилиндр с прорезью-щелью для вывода отводной трубки колбы с ручкой с противоположной стороны. Цилиндр открыт сверху и снизу и имеет диаметр на 3—5 мм меньше диаметра нижнего кожуха, так что он свободно, но плотно устанавливается на асбестовой сетке.

Ход определения. В колбу прибора наливают мерным цилиндром 100 мл исследуемого сивушного масла и помещают несколько капилляров или кусочков неглазурованного фарфора для равномерного кипения. Далее прибор соединяют и начинают обогрев колбы спиртовой или газовой горелки. В качестве приемника дистиллята служит тот же мерный цилиндр, которым отмеривали сивушное масло. Отсчет температуры ведут по термометру, установленному так, что верх его ртутного резервуара находится на одном уровне с отводной трубкой колбы. С началом перегонки вычисляют температурные поправки и устанавливают температурные пределы перегонки (при наблюдаемом давлении), которые соответствуют температурным пределам, принятым при давлении 760 мм рт. ст. Поправки определяют следующим образом: наблюдаемое давление приводят к 0° С, вычитая из показаний барометра: 2 мм рт. ст. при температуре окружающего воздуха 13—20° С; 3 мм рт. ст. при температуре окружающего воздуха 21—28° С; 4 мм рт. ст. при температуре окружающего воздуха 29—35° С. Для приведения температурных пределов перегонки к наблюдаемому давлению вносят поправку n , выраженную в градусах Цельсия, которую вычисляют по формуле

$$n = 0,001 (P - 760) (273 + t_1),$$

где P — наблюдаемое давление, приведенное к 0° С, мм рт. ст.;
 t_1 — температура предела перегонки при 760 мм рт. ст., 120° С.

Если атмосферное давление, при котором происходит перегонка, меньше 760 мм рт. ст., поправку в соответствии с полученным знаком вычитают из 120° С, в противном случае — прибавляют.

При использовании термометра, градуированного с погружением всей шкалы в исследуемую среду, температурный предел перегонки определяют, вычитая из 120° С поправку Δt , которую рассчитывают по формуле

$$\Delta t = 0,00016h (t_1 - t_2),$$

где h — высота выступающей над пробкой части столбика ртути, выраженная в градусах шкалы термометра;
 t_1 — температурный предел перегонки (120°C);
 t_2 — температура окружающего воздуха вблизи от середины столбика ртути, выступающего над пробкой, измеренная при перегонке другим термометром, $^\circ\text{C}$.

При использовании термометра, градуированного без погружения всей шкалы в исследуемую среду, температурная поправка Δt не вносится.

Перегонку ведут со скоростью 3—4 мл в минуту и немедленно прекращают, когда столбик ртути в термометре начнет подниматься выше предела температуры, найденного с учетом поправок h и Δt . В этот же момент убирают приемный цилиндр и отмечают количество отогнанной жидкости. Полученное число указывает процент отогнанного масла при температуре до 120°C .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ

Относительную плотность сивушного масла определяют денсиметром. В стеклянный цилиндр наливают сивушное масло и доводят температуру его до 20°C , выдерживая в водяной бане, затем в цилиндр опускают денсиметр, наблюдая, чтобы шейка прибора не смачивалась выше черты погружения и температура 20°C оставалась постоянной в течение всего времени определения. Денсиметр не должен касаться стенок и дна цилиндра. Отсчет производят по шкале денсиметра через 3—4 мин после его погружения; при отсчете глаз наблюдателя должен быть на уровне нижнего края мениска. Можно также определять относительную плотность пикнометром (см. с. 34).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показатель преломления определяют рефрактометром РЛ, НРФ-22, ИНФ-452 или ИРФ-1 при температуре 20°C . Предварительно поверхности призм рефрактометра промывают несколькими каплями спирта и вытирают досуха мягким полотенцем. После измерения поверхности призм снова промывают спиртом и вытирают насухо.

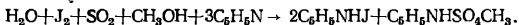
ПРОБА НА ЧИСТОТУ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

В пробирке смешивают 1 мл сивушного масла и 1 мл серной кислоты с относительной плотностью 1,835 и пос-

ле охлаждения прибавляют 1 мл дистиллированной воды. Если смесь остается прозрачной, то считают, что сивушное масло выдержало пробу на чистоту с серной кислотой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

Содержание воды в сивушном масле можно определить по методу Фишера. Этот метод основан на взаимодействии йода с водой и диоксидом серы в метанолаво-пиридиновой среде, в которой количественно протекает следующая реакция:



Применяемый для определения раствор (йод, диоксид серы, метиловый спирт и пиридин) называют раствором, или реактивом, Фишера. Выпускаемый реактив состоит из двух растворов в отдельных склянках: раствор I—жидкий диоксид серы (27 г) в пиридине (110 г) и раствор II—йод (75 г) в метиловом спирте (425 г). При смешении этих растворов в соотношении 1 : 2,17 обычно получают реактив Фишера с титром 3—5 мг/мл (т. е. 1 мл такого реактива эквивалентен 3—5 мг воды). Титр реактива Фишера определяют по стандартному раствору воды в метиловом спирте.

Приготовление стандартного раствора воды в метиловом спирте. В сухую мерную колбу на 1000 мл с притертой пробкой наливают 900 мл сухого (безводного) метилового спирта и помещают колбу в водный термостат (25° С). В этот же термостат помещают меньшую колбу, в которую налито 200 мл метилового спирта, затем отвешивают 15,0 г дистиллированной воды и вливают в первую колбу. Когда содержимое колбы примет температуру термостата, объем жидкости в колбе доводят до метки, добавляя метиловый спирт из меньшей колбы.

Определение титра реактива Фишера. 2—3 пробы по 25,0 мл сухого метилового спирта и 2—3 пробы по 10,0 мл стандартного раствора пипеткой переносят в сухие колбы и титруют реактивом Фишера. При приближении к конечной точке (о чем можно судить по уменьшению скорости исчезновения бурой окраски и слабому изменению оттенка «отработанного» реактива от канарееч-

но-желтого до хроматно-желтого цвета) реактив добавляют по 0,1—0,2 мл до тех пор, пока бурый цвет йода не перестанет исчезать.

Конечную точку титрования фиксируют по появлению в титруемом растворе избытка йода, обнаруживаемого по переходу желтой окраски раствора в красновато-коричневую. Титрование рекомендуется проводить в присутствии «свидетеля». Реактив Фишера чувствителен к действию воды, поэтому применение реактива и титрование им исследуемых растворов проводят в условиях, исключающих влияние влаги воздуха.

Примем следующие обозначения:

- V — средний объем реактива Фишера, требующийся на титрование 25 мл метилового спирта, мл;
- V' — объем реактива Фишера, требующийся на титрование 9,85 мл метилового спирта, рассчитанный по величине V (10 мл стандартного раствора, содержащего 0,15 мл воды и 9,85 мл метилового спирта), мл;
- V'' — средний объем реактива Фишера, требующийся для титрования 10 мл стандартного раствора воды в метиловом спирте, мл;
- $V'' - V'$ — объем реактива Фишера, требующийся на титрование g мг воды, введенной в 10 мл стандартного раствора, мл;

$$\frac{g}{V'' - V'} = T_{\text{Ф/Н}_2\text{О}} \text{ — масса воды, эквивалентная 1 мл реактива Фишера, мг.}$$

Ход определения. В колбу для титрования пипеткой переносят 10,0 мл исследуемого сивушного масла и титруют реактивом Фишера, определяя конечную точку титрования, как указано ранее.

Содержание воды в % об. x рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{T_{\text{Ф/Н}_2\text{О}} V_{\text{Ф}} \cdot 100}{\rho V_{\text{А}} \cdot 1000}$$

где $T_{\text{Ф/Н}_2\text{О}}$ — масса воды, эквивалентная 1 мл реактива Фишера, мг;

$V_{\text{Ф}}$ — объем реактива Фишера, израсходованный на титрование, мл;

ρ — плотность воды при температуре опыта;

$V_{\text{А}}$ — объем сивушного масла, взятый для титрования, мл;

1000 — коэффициент для перевода миллиграммов в граммы.

Сивушное масло должно удовлетворять следующим требованиям: внешний вид — прозрачная жидкость, при взбалтывании в ней не должна образоваться муть: цвет — от светло-желтого до красно-бурого; запах — свойственный сивушному маслу; без посторонних запахов; пределы перегонки — между температурой начала перегонки и 120°C должно перегоняться не более 50% объема; относительная плотность (d_{20}^{20}) — не более 0,837; показатель преломления (n_D^{20}) — не менее 1,395, проба на чистоту с серной кислотой — выдерживает.

СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ (ГОЛОВНАЯ ФРАКЦИЯ)

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу спирта этилового (головная фракция — прежнее название эфирно-альдегидная фракция) отбирают таким же образом, как и спирта этилового сырца или ректифицированного.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Содержание этилового спирта в головной фракции согласно стандарту определяют так же, как и в спирте этиловом сырце или ректифицированном. Такой метод определения дает только ориентировочные результаты. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах составлены для чистой бинарной смеси (этиловый спирт — вода), ими можно пользоваться с достаточной точностью и для водно-спиртовых растворов, содержащих 0,3—0,5% примесей. Большое содержание примесей, отличающихся по относительной плотности от этилового спирта, заметно влияет на результаты определения содержания этилового спирта.

Из всех примесей, содержащихся в головной фракции, на точность определения влияют главным образом сложные эфиры, относительная плотность которых 0,9—0,92. Наличие сложных эфиров занижает результаты определения содержания этилового спирта. Поэтому непосредственно спиртомером можно определить только видимое содержание этилового спирта (видимую крепость). Для определения истинного содержания этилового спирта не-

обходимо вносить поправку на содержание сложных эфиров. Согласно расчетным и экспериментальным данным УкрНИИСПа величина этой поправки составляет 0,27% об. на 1% уксусноэтилового эфира.

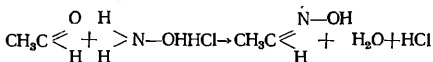
Поправку прибавляют к результатам, полученным при измерении спиртомером и получают истинное содержание этилового спирта в головной фракции.

Следует учитывать, что в данном случае необходимо пользоваться стеклянным спиртомером, так как цозолота металлического спиртомера может быть испорчена кислотами и другими примесями.

Пример. Показания стеклянного спиртомера 92,0 при температуре 18° С. Пользуясь таблицами для определения содержания этилового спирта, находим, что видимое содержание спирта в пробе головной фракции 92,48% об. Содержание сложных эфиров в пересчете на уксусноэтиловый эфир составляет 1,4%. Поправка на содержание эфиров равна $0,27 \cdot 1,4 = 0,38\%$ об. Действительное содержание спирта составит $92,48 + 0,38 = 92,86\%$ об.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЬДЕГИДОВ

Принцип метода. Содержание альдегидов в головной фракции определяют с помощью гидрохлорида гидроксилamina. Карбонильная группа альдегидов с гидроксилamiном образует оксим, а соляная кислота выделяется в свободном состоянии и может быть оттитрована 0,1 н. раствором гидроксида натрия



Соляная кислота выделяется в количестве, эквивалентном количеству гидроксилamina, вступившего в реакцию образования оксимов, а следовательно, и альдегидов, содержащихся в исследуемом продукте.

Реактивы: 1 н. раствор гидрохлорида гидроксилamina — 69,5 г гидрохлорида гидроксилamina растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Титр раствора устанавливают по нормальному раствору щелочи, пользуясь в качестве индикатора фенолфталеином;

смешанный индикатор — смесь равных объемов водных растворов 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и 0,25%-ного индигокармина;

раствор бромфенолового синего — 0,1 %-ный раствор индикатора в 20 %-ном спирте;

0,1 н. раствор NaOH; 0,1 н. раствор H₂SO₄.

Ход определения. 5—10 мл исследуемой головной фракции смешивают в конической колбе на 200—250 мл с 50 мл дистиллированной воды и нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH или H₂SO₄ в зависимости от реакции среды. В качестве индикатора пользуются бромфеноловым синим или смешанным индикатором; при использовании смешанного индикатора титруют до появления зеленой окраски, бромфенолового синего — до синего цвета. К нейтрализованному раствору добавляют 5—10 мл 1 н. раствора гидроксиламина и оставляют в покое на 15 мин при комнатной температуре. Выделившуюся в результате взаимодействия гидроксиламина с альдегидами соляную кислоту оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH. Количество исследуемой фракции для определения берут с таким расчетом, чтобы гидрохлорид гидроксиламина всегда оставался в избытке. Количество непрореагировавшего гидроксиламина должно быть не менее 0,07 г в условиях опыта (что соответствует 1 мл 1 н. раствора).

В данном определении применяют 1 н. раствор гидроксиламина, а титрование ведут 0,1 н. раствором NaOH. Следовательно, 1 мл 1 н. раствора гидроксиламина соответствует 10 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Если взято 5 мл 1 н. раствора гидроксиламина и на титрование израсходовано 40 мл 0,1 н. раствора NaOH, то это значит, что связалось с альдегидами $40 : 10 = 4,0$ мл гидроксиламина, а в избытке осталось $5 - 4 = 1$ мл 1 н. раствора гидроксиламина, т. е. достаточное количество. Если же на титрование расходуется больше щелочи, то определение необходимо повторить, уменьшив взятое для анализа количество исследуемого продукта или увеличив количество гидроксиламина.

Параллельно проводят контрольный опыт для определения количества 0,1 н. раствора NaOH, расходуемого на нейтрализацию свободных кислот во взятом объеме 1 н. раствора гидрохлорида гидроксиламина. Для этого 50 мл дистиллированной воды нейтрализуют, затем приливают взятый для определения объем гидроксиламина и после 15-минутного выдерживания титруют 0,1 н. раствором NaOH.

Содержание альдегидов C_a в пересчете на уксусный

(в г/л исследуемого продукта) рассчитывают по формуле

$$C_a = \frac{(a - b) \cdot 4,4 \cdot 100}{\rho C}$$

где a — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование выделившейся соляной кислоты, мл;
 b — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование в контрольном опыте, мл;
 ρ — объем исследуемой пробы головной фракции, мл;
 C — крепость исследуемой головной фракции, % об.;
4,4 — количество уксусного альдегида, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, мг;
 $\frac{100}{C}$ — коэффициент для пересчета на безводный спирт.

Пример. Для определения взято 10 мл головной фракции. На титрование соляной кислоты, выделившейся в результате реакции, израсходовано 20,2 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия, на титрование в контрольном опыте — 2,5 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Видимая крепость пробы — 92% об.

$$C_a = \frac{(20,2 - 2,5) \cdot 4,4 \cdot 100}{100 \cdot 92} = 8,5 \text{ г/л.}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОТ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Содержание кислот определяют после удаления кипячением углекислоты титрованием 0,1 н. раствором гидроксида натрия. Полученный раствор служит для определения содержания сложных эфиров путем омыления их едкой щелочью.

Реактивы: 0,1 н. раствор NaOH;
0,1 н. раствор H_2SO_4 ;
раствор бромтимолового синего — 0,1%-ный раствор в 20%-ном спирте.

Ход определения содержания кислот. К 5—10 мл исследуемой головной фракции прибавляют соответственно 95—90 мл ректификованного спирта, в котором предварительно определено содержание кислот и сложных эфиров. Полученную смесь выливают в колбу с притертым шариковым холодильником, добавляют 100 мл дистиллированной воды и кипятят в течение 30 мин. После кипячения смесь охлаждают до комнатной температуры, закрывая верхнюю часть холодильника трубкой с на-

тронной известью, затем снимают холодильник и титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии бромтимолового синего до появления не исчезающей в течение 1—2 мин голубой окраски. Содержание кислот C_k в пересчете на уксусную кислоту (в г/л безводного спирта) вычисляют по формуле

$$C_k = \frac{V \cdot 6 \cdot 100}{pC}$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на нейтрализацию кислот, мл;
 p — объем исследуемой пробы головной фракции, мл;
 C — крепость исследуемой головной фракции, % об.;
 6 — количество уксусной кислоты, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, мг;

$\frac{100}{C}$ — коэффициент для пересчета на безводный спирт.

При введении поправки на содержание кислот в ректификованном спирте, взятом для разбавления спирта головной фракции, формула примет следующий вид:

$$C = \frac{(V - V_1) \cdot 6 \cdot 100}{pC}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на нейтрализацию кислот в ректификованном спирте, взятом для разбавления, мл.

Ход определения содержания сложных эфиров. При содержании альдегидов в головной фракции более 5 г в 1 л необходимо предварительно превратить альдегиды в оксимы воздействием гидрохлоридом гидроксиламина. Для этого после определения содержания кислот к нейтрализованной пробе в коническую колбу добавляют 1 н. раствор гидроксиламина в количестве, необходимом для превращения альдегидов в оксимы. При наличии избытка гидроксиламина он будет взаимодействовать с хромофорной, хиноидной группой окрашенной формы индикатора и переводить ее в бесцветное лейкосоединение. Если при определении альдегидов было взято 10 мл головной фракции и израсходовано на титрование выделившейся в результате реакции соляной кислоты 17,7 мл 0,1 н. раствора NaOH (с учетом контрольного опыта), то 1 н. раствора гидрохлорида гидроксиламина на 10 мл головной фракции необходимо добавить $\frac{17,7}{10} = 1,77 \approx 1,8$ мл. Пос-

ле добавления гидроксилamina содержимое колбы выдерживают 15 мин при комнатной температуре.

Выделившуюся кислоту нейтрализуют 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора бромтимолового синего и добавляют в колбу 20 мл 0,1 н. раствора NaOH. Дальнейшее определение ведут так же, как и определение эфиров в ректифицированном спирте.

Содержание сложных эфиров C_3 в пересчете на уксусноэтиловый (в г на 1 л безводного спирта) вычисляют по формуле

$$C_3 = \frac{a \cdot 8,8 \cdot 100}{\rho C},$$

где a —объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на омыление сложных эфиров, мл;

8,8—количество уксусноэтилового эфира, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, мг;

остальные обозначения те же, что и в формуле для вычисления содержания кислот.

При введении поправок на содержание эфиров в ректифицированном спирте, взятом для разбавления головной фракции, формула примет следующий вид:

$$C_3 = \frac{(a - a_1) 8,8 \cdot 100}{\rho C},$$

где a_1 —объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на омыление эфиров в ректифицированном спирте, взятом для разбавления, мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

Содержание метилового спирта определяют таким же образом, как и в ректифицированном спирте. При исследовании головной фракции, выработанной из мелассы, определение метилового спирта производят без разбавления, в остальных случаях пробу разбавляют безметанольным спиртом, используя для этой цели ректифицированный спирт высшей очистки, выработанный из мелассы. Для сравнения интенсивности окраски применяют типовые растворы с содержанием метилового спирта 0,05 и 0,13% об. Интенсивность окраски сравнивают визуально или фотоэлектроколориметром.

При количественном определении содержания метилового спирта применяют для сравнения интенсивности окраски типовые растворы с содержанием метилового спирта от 0,1 до 1,5% об. (с интервалом через 0,1% об.).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СИВУШНОГО МАСЛА

Содержание сивушного масла определяют по методу УкрНИИСП с *пара*-диметиламинбензальдегидом (см. с. 373), предварительно превратив альдегиды в оксимы добавлением гидрохлорида гидроксилamina.

Реактивы: 1 н. раствор солянокислого гидроксилamina;

0,05%-ный раствор *пара*-диметиламинобензальдегида;

типовые растворы для определения содержания сивушного масла.

Ход определения. В мерную колбу на 100 мл наливают 25 мл исследуемой пробы, добавляют 1 н. раствор гидрохлорида гидроксилamina. Количество, необходимое для превращения альдегидов в оксимы, устанавливают на основании результатов, полученных при определении альдегидов. Раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и после тщательного перемешивания выдерживают 15 мин при комнатной температуре, 0,5 мл приготовленного раствора помещают в чистую сухую мерную колбу на 50 мл, добавляют 10 мл раствора *пара*-диметиламинобензальдегида, перемешивают, погружают в кипящую водяную баню и выдерживают точно 20 мин и быстро охлаждают в проточной воде. Содержимое колбы переливают в пробирку из бесцветного стекла с притертой пробкой и сравнивают визуально интенсивность окраски исследуемого раствора и типовых растворов, обработанных таким же образом (следует учесть, что исследуемый раствор разбавлен в четыре раза).

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Спирт этиловый (головная фракция) должен удовлетворять следующим требованиям: внешний вид — прозрачная жидкость без посторонних частиц и без осадка, цвет — бесцветный, слегка желтоватый, или зеленоватый; запах — свойственный эфирам и альдегидам. Аналитические показатели приведены в табл. 39.

В спирте этиловом (головная фракция), полученном при переработке картофеля, содержание метилового спирта допускается до 2,5% об., из смешанного сырья

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СПИРТА ЭТИЛОВОГО

Составные части	Нормы для головной фракции	
	из мелассы	из крахмалсодержащего сырья
Этиловый спирт (видимая крепость), % об., не менее	92	92
Альдегиды в пересчете на уксусный, г на 1 л безводного спирта, не более	35	10
Кислоты в пересчете на уксусную, г на 1 л безводного спирта, не более	1,0	1,0
Эфиры в пересчете на уксусноэтиловый, г на 1 л безводного спирта, не более	30	30
Сивушное масло в пересчете на смесь изоамнилового и изобутилового спиртов (3:1), г на 1 л безводного спирта, не более	1,0	2,0
Метиловый спирт, % об., не более	0,05	1,5

(крахмалистого и сахарной свеклы) — 6% об. Головная фракция с повышенным содержанием метилового спирта допускается к приемке по соглашению сторон.

ЖИДКАЯ УГЛЕКИСЛОТА**ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ**

Для анализа отбирают 5% общего количества баллонов партии, но не менее чем 3 баллона. За партию принимают количество жидкой углекислоты, выработанной в течение одних суток или отправленной одному потребителю в течение 1—2 суток.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАПАХА И ВКУСА

Запах и вкус определяют органолептически. Углекислый газ выпускают через слегка открытый вентиль баллона и определяют наличие или отсутствие постороннего запаха в зоне струи газа.

Для определения вкуса в стакан наливают 200 мл чистой питьевой воды, охлаждают ее до 10° С и пропуска-

ют через нее сильную струю углекислого газа в течение 20 мин. Затем воду пробуют на вкус. Она должна быть приятной, слегка кисловатой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕКИСЛОТЫ (ДВУОКСИ УГЛЕРОДА)

Принцип метода. Метод основан на реакции углекислого газа с гидроксидом калия. Определенный объем пробы углекислого газа приводят в соприкосновение с

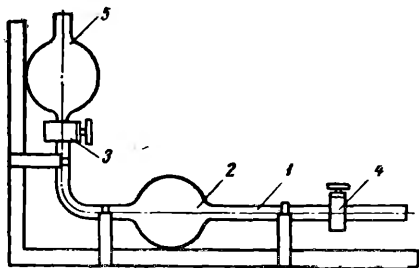


Рис. 65. Прибор для определения содержания углекислоты.

раствором гидроксида калия, а затем измеряют объем CO_2 , поглощенного гидроксидом калия.

Ход определения. Содержание углекислоты определяют в специальном приборе (рис. 65), представляющем собой изогнутую под прямым углом бюретку 1 на 100 мл с расширением трубки в эллипсоидный сосуд 2 и двумя кранами 3 и 4, ограничивающими емкость бюретки. Над краном 3 бюретка заканчивается сосудом 5 на 125 мл с широким горлом и меткой на 105 мл. Бюретка укреплена на деревянных дощечках, соединенных под прямым углом.

Перед анализом бюретку промывают и высушивают, конец бюретки 1 при открытых кранах 3 и 4 соединяют резиновой трубкой с редукционным вентилем у баллона. Через бюретку, поставленную вертикально, пропускают газ в течение 4—5 мин для промывки прибора углекислотой, затем закрывают кран 3, потом 4, и прибор отде-

ляют от баллона. При вертикальном положении бюретки осторожно, но быстро открывают на 1—2 с кран 3, уравнивая давление внутри бюретки с атмосферным. Бюретку ставят горизонтально, в сосуд наливают до метки (105 мл) 30%-ного раствора гидроксида калия и постепенно открывают кран 3 так, чтобы углекислота не прорывалась через жидкость в сосуде 5 пузырьками.

Раствор гидроксида калия, растворяя CO_2 , заполняет бюретку. Когда уровень раствора в сосуде 5 перестанет понижаться, закрывают кран 3, поворачивают бюретку краном 4 вверх и по делениям отсчитывают объем CO_2 , поглощенного KOH , и объем оставшихся газов (N_2 , C_2 , CO и др.). Для лучшего и полного поглощения углекислоты прибор в конце анализа поворачивают, закрыв предварительно кран 3, так, чтобы весь сосуд бюретки 2 омылся раствором гидроксида калия. При определениях температуры испытуемого газа и прибора должны быть одинаковы. Допустимое расхождение при двух параллельных определениях $\pm 0,1\%$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТОЙ, АЗОТИСТОЙ КИСЛОТ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ОКИСЛЯЕМОСТИ)

Метод основан на реакции окисления примесей перманганатом калия в кислой среде. По изменению окраски раствора перманганата калия определяют наличие веществ, окисляемых им.

В поглотитель Полежаева (рис. 66) наливают 5 мл дистиллированной воды; 0,1 мл 0,1 н. раствора перманганата, 1—2 капли серной кислоты и в течение 15 мин пропускают 0,75 л пищевого углекислого газа со скоростью 3—4 пузырька в 1 с. Технический углекислый газ пропускают в течение 5 мин. Сохранение розовой окраски раствора укажет на отсутствие сернистой, азотистой кислот и других примесей, окисляемых перманганатом калия. Некоторое изменение оттенка допускается.

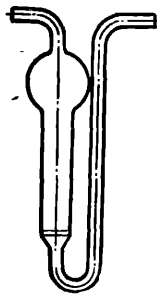


Рис. 66. Поглотитель Полежаева.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЛИЧИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ И ГЛИЦЕРИНА

Баллон с анализируемым газом кладут в горизонтальное положение, на выпускной штуцер вентиля надевают мешок из неплотной ткани, открывают вентиль и выпускают большой струей небольшое количество газа. Углекислый газ при быстром расширении охлаждается и превращается в твердое состояние. Кусочек полученного сухого льда кладут на чистую фильтровальную бумагу. После испарения углекислого газа в случае наличия в нем минеральных масел или глицерина на бумаге остается жирное пятно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

Баллон с анализируемым газом опрокидывают вентилем вниз. Через 15 мин под вентиль подставляют сухой взвешенный химический стакан на 200—300 мл и, осторожно открывая вентиль, собирают в него воду, вытекающую из баллона. Стакан с водой взвешивают и вычисляют содержание воды в процентах к массе углекислоты в баллоне; до анализа закрытый баллон взвешивают и из полученной величины вычитают массу тары, указанную на стенке баллона.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАКА И МОНОЭТАНОЛАМИНА

Принцип метода. Определение наличия аммиака и моноэтанолamina основано на том, что при растворении их в подкисленной воде реакция становится нейтральной или слабощелочной и окраска метилового оранжевого изменяется от оранжевой до желтой.

Ход определения. В поглотитель с пористой пластинкой (рис. 67) наливают 0,1 мл 0,01 н. раствора серной кислоты, 5 мл дистиллированной воды, 1 каплю раствора метилового оранжевого и отмечают уровень жидкости. Одновременно в пробирку такого же диаметра, как и поглотитель, наливают 5 мл дистиллированной воды, 1 каплю раствора метилового оранжевого и используют ее для сравнения окраски. Через раствор в поглотителе пропускают углекислый газ (пищевую углекислоту) из баллона — 30 л в течение 30 мин. Технический углекислый газ пропускают в течение 15 мин в количестве

15 л. В присутствии аммиака или моноэтаноламина раствор в поглотителе приобретает окраску, одинаковую с окраской раствора в контрольной пробирке. При отсутствии в углекислом газе аммиака или моноэтаноламина исследуемый раствор в поглотителе остается оранжевым.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Определение основано на том, что сероводород при взаимодействии с ацетатом свинца образует черный осадок сульфида свинца.

Ход определения. В коническую колбу на 150 мл наливают 100 мл дистиллированной воды, 2 мл 5%-ного раствора ацетата свинца и через полученный раствор в течение 10 мин пропускают 0,5 л пищевой углекислоты со скоростью 3—4 пузырька в секунду. Технический углекислый газ пропускают 5 мин. Если образующийся при этом осадок не окрашивается и не темнеет, то сероводорода в исследуемом газе нет.

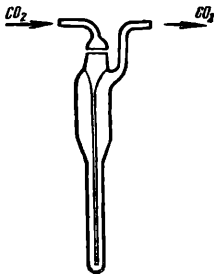


Рис. 67. Поглотитель с пористой пластинкой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Определение наличия соляной кислоты основано на реакции с нитратом серебра, в результате которой образуется муть или осадок хлорида серебра.

Ход определения. В поглотитель Полежаева (см. рис. 66) вводят из бюретки 0,1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, 5 мл дистиллированной воды и подкисляют азотной кислотой, затем из баллона пропускают углекислый газ—0,75 л за 15 мин со скоростью 3—4 пузырька в секунду. Технический углекислый газ пропускают в течение 5 мин. При отсутствии соляной кислоты раствор в поглотителе не должен давать опалесценции.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

К жидкой углекислоте предъявляют следующие требования: содержание CO_2 (% об.) в сварочной углекис-

лоте I сорта не менее 99,5, II сорта — 99,0, в пищевой 98,5 и в технической 98. В жидкой углекислоте не должно быть минеральных масел и глицерина, сероводорода, соляной, сернистой и азотистой кислот и органических соединений, аммиака и моноэтаноламина. Сварочная углекислота не должна содержать воды; в пищевой и технической углекислоте ее может быть не более 0,10% масс. Насыщенная пищевой углекислотой чистая питьевая вода температурой не выше 10°С должна быть без запаха и обладать приятным, слегка кисловатым вкусом.

ХЛЕБОПЕКАРНЫЕ ПРЕССОВАННЫЕ ДРОЖЖИ **ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ**

Среднюю пробу дрожжей отбирают от партии, выработанной за сутки или отправляемой потребителям. При числе ящиков в партии до 4 включительно (а также при массе партии до 50 кг) пробы берут из каждого ящика; при числе ящиков в партии более 4 отбирают пробы от 5% ящиков, но не менее чем из 4 и не более чем из 20 ящиков. Масса отдельных проб должна быть не менее 40 г, а общая масса средней пробы — не менее 200 г (независимо от числа ящиков). При однородности проб по внешнему виду их смешивают и отбирают среднюю пробу 100 г. При неоднородности проб каждую из них анализируют отдельно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТА, КОНСИСТЕНЦИИ, ВКУСА И ЗАПАХА

Цвет, консистенцию, вкус и запах дрожжей определяют органолептически.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Влажность хлебопекарных дрожжей определяют методом высушивания до постоянной массы (стандартный метод), методом ускоренного высушивания и высушиванием в приборе К. Н. Чижовой.

Метод высушивания до постоянной массы

Взвешивают на аналитических весах в тарированной бюксе около 1,5 г измельченных дрожжей (протертых через сетку с отверстиями диаметром 2—3 мм или раскро-

шепных пожом). Высушивание проводят в сушильном шкафу при 105° С. Первое взвешивание производят через 4 ч после начала высушивания, последующие — через каждый час высушивания. Перед взвешиванием бюксу охлаждают в эксикаторе. Высушивание считают законченным, если разница в массе между двумя взвешиваниями не превышает 0,001 г.

Метод ускоренного высушивания

В тарированной бюксе взвешивают на технических весах навеску измельченных дрожжей 5,00 г. Бюксу с навеской дрожжей высушивают в сушильном шкафу в течение часа при температуре 30° С, затем в течение 50 мин при температуре 130° С. После высушивания охлаждают в эксикаторе, взвешивают и по разнице в массе рассчитывают влажность.

Высушивание в приборе К. Н. Чижовой

В бумажный пакет отвешивают навеску измельченных дрожжей (протертых через сетку с отверстиями диаметром 2—3 мм) — 5,00 г. Дрожжи в пакете осторожно встряхивают, чтобы они равномерно распределились по всей внутренней поверхности его. Пакет с дрожжами высушивают при температуре 160—162° С в течение 7 мин. После высушивания его охлаждают в эксикаторе 2—3 мин, взвешивают и рассчитывают влажность.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ

Кислотность дрожжей определяют путем титрования 0,1 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Реактивы: 0,1 н. раствор NaOH;
раствор фенолфталеина.

Ход определения. Отвешивают на технических весах в фарфоровой чашке или в стакане 10,00 г дрожжей, растирают их с 50 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии 3—5 капель фенолфталеина до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение нескольких секунд. Кислотность дрожжей C_k пересчитывают на уксусную кислоту (в мг) по формуле

$$C_k = \frac{V \cdot 6 \cdot 100}{10} = 60V,$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;
 G — количество уксусной кислоты, соответствующее 1 мм 0,1 н. раствора NaOH, мг.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТОЙКОСТИ ДРОЖЖЕЙ ПРИ ХРАНЕНИИ

Стойкость дрожжей определяют при хранении в холодильной камере при температуре от 0 до $+4^{\circ}\text{C}$ или в термостате при 35°C (ускоренный метод). Для определения стойкости дрожжей при хранении в холодильной камере от каждой партии одной даты выработки берут бруски, соответствующие массе единицы расфасовки данной партии, укладывают в применяемую для отправки тару и помещают в холодильную камеру, в которой поддерживают температуру от 0 до $+4^{\circ}\text{C}$.

На этикетке бруска дрожжей отмечают час и дату начала хранения. За пробой ведут наблюдение 10 сут; в течение этого срока ежедневно отмечают в журнале органолептические показатели дрожжей. Через 10 сут хранения определяют кислотность дрожжей. Если органолептические показатели и кислотность через 10 сут соответствуют ГОСТу, то дрожжи считают стойкими.

Для определения стойкости дрожжей в термостате при температуре 35°C завернутый в бумагу брусок массой 0,5 или 1 кг помещают в термостат при 35°C и хранят до тех пор, пока дрожжи не станут мягкими. Время в часах, прошедшее от момента помещения дрожжей в термостат до размягчения, характеризует их стойкость.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДЪЕМНОЙ СИЛЫ

Под подъемной силой дрожжей подразумевается их способность разрыхлять и поднимать тесто. Чем быстрее дрожжи поднимают тесто, тем лучше их качество. Применяют два метода определения подъемной силы дрожжей: по времени подъема теста, приготовленного в определенных условиях, на заданную высоту (стандартный метод) либо по времени всплывания шарика теста.

Стандартный метод

Стандартный метод предусматривает замес теста из муки II сорта с добавлением 1,8% дрожжей и сбрасывание полученного теста при 35°C до достижения высоты подъема 70 мм. Определение подъемной силы по стан-

дартному методу производят следующим образом. 280 г пшеничной муки II сорта помещают в термостат при 35°C на 2 ч; затем подогревают до 35°C 160 мл 2,5%-ного раствора чистой поваренной соли; 5 г исследуемых прессованных дрожжей, взвешенных на технических весах, смешивают в фарфоровой чашке с 15—20 мл приготовленного раствора поваренной соли до исчезновения комков. Полученную дрожжевую суспензию быстро выливают в дежу лабораторной тестомесильной машины. Оставшийся раствором соли ополаскивают фарфоровую чашку из-под дрожжей и выливают его в ту же дежу; затем в дежу насыпают 280 г согретой муки, замешивают тесто машиной при частоте вращения 135 об/мин в течение 5 мин. Через 5 мин тестомесильную машину останавливают, вынимают из дежи тесто, придают ему форму батона и сейчас же переносят в металлическую форму, также предварительно нагретую в термостате при температуре 35°C и смазанную растительным маслом. Форма представляет собой в продольном и поперечном разрезах трапеции следующих размеров (внутри): верхние основания 14,3 и 9,2 см, нижние основания 12,6 и 8,5 см, высота 8,5 см. После заполнения формы тестом на длинные борта ее навешивают поперечную металлическую перекладину, которую опускают в форму на 1,5 см; затем форму переносят в термостат с постоянной температурой 35°C . Тесто выдерживают до тех пор, пока оно не поднимется до соприкосновения с нижним краем перекладки, т. е. на 70 мм. Отмечают продолжительность этого подъема, считая с момента внесения теста в форму, и по ней определяют подъемную силу дрожжей. (Продолжительность подъема теста обратно пропорциональна подъемной силе дрожжей.)

При отсутствии тестомесильной машины тесто замешивают вручную, соблюдая указанный режим его приготовления.

Определение подъемной силы по времени всплывания шарика теста (метод А. И. Островского)

За показатель подъемной силы дрожжей при определении этим методом принимают время в минутах, прошедшее с момента опускания шарика теста в воду до его всплывания. Шарик всплывает тем скорее, чем быст-

рее увеличивается его объем в результате накопления углекислого газа, вызываемого дрожжами. Относительная плотность свежезамешенного теста около 1,4. В процессе брожения величина эта уменьшается и, когда она станет меньше единицы, шарик всплывает. Для определения 6,25 г дрожжей размешивают с водой в ступке стеклянной палочкой. Полученную суспензию количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят водой до метки и энергично взбалтывают. Из колбы набирают пипеткой 5 мл дрожжевой суспензии в фарфоровую ступку, добавляют 7 г пшеничной муки II сорта, замешивают тесто в течение 1 мин, переносят его на ладонь и придают ему форму шарика. Шарик опускают в химический стакан на 200—250 мл наполненный водой температурой 32° С, помещают стакан в термостат с такой же температурой. Замечают время опускания шарика в воду и время его подъема и находят подъемную силу в минутах. Хорошие дрожжи поднимают шарик за 14—20 мин. Если до подъема шарика проходит более 24 мин, качество дрожжей считают неудовлетворительным.

Определение подъемной силы дрожжей по времени всплывания шарика теста занимает меньше времени, чем определение стандартным методом, проще в выполнении и требует меньшего расхода муки. Этим методом пользуются только для внутрипроизводственного контроля, при определении соответствия дрожжей ГОСТу применяют стандартный метод.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ α -ГЛЮКОЗИДАЗНОЙ И ЗИМАЗНОЙ АКТИВНОСТИ

Принцип метода. α -Глюкозидазную и зимазную активность выражают временем (в мин), необходимым для выделения 10 мл углекислого газа при сбраживании 5%-ного раствора сахара прессованными дрожжами, прибавленными в количестве 2,5% по отношению к объему сахарного раствора. При определении α -глюкозидазной активности пользуются раствором мальтозы, зимазной активности — раствором глюкозы или сахарозы. Препарат мальтозы должен содержать не более 0,5% глюкозы. Для определения пользуются микрогазометром системы И. К. Елецкого стеклодувной работы. Этот микро-

газомер (рис. 68) состоит из стакана, чашки, мерной грубки, газоотводной трубки и трехходового крана. Стакан и чашка соединены при помощи шлифованной поверхности. Трехходовой кран служит для соединения газоотводной трубки со стаканом и с внешней средой. Размеры отдельных частей микрогазомера в мм следующие:

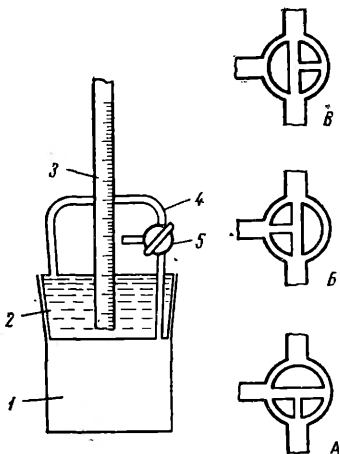


Рис. 68. Микрогазомер системы И. К. Елецкого:

1 — стакан; 2 — чашка; 3 — мерная трубка;
4 — газоотводная трубка; 5 — трехходовой кран,

диаметр стакана (внутренний) 50, высота 60, диаметр чашки (внешний) 50, высота 25, внутренний диаметр мерной трубки 8, высота 150—200, диаметр газоотводной трубки 3—4.

Перед началом работы чашку заполняют насыщенным раствором поваренной соли, подкрашенным метиленовой синью. Раствор наливают до нулевой точки измерительной трубки. Шлифованные поверхности чашки и

стакана смазывают вазелином. Измерительную трубку градуируют с точностью до 1 мл. Высоту 1 мл на измерительной трубке h (в мм) вычисляют по формуле

$$h = \frac{1000 \cdot 4}{\pi D^2},$$

где D — диаметр измерительной трубки, мм.

При $D = 8$ мм получим

$$h = \frac{1000 \cdot 4}{3,14 \cdot 64} = 20.$$

Ход определения. 0,5 г прессованных дрожжей помещают в стаканчик микрогазометра, наливают 10 мл водопроводной воды температурой 35°C и размешивают дрожжи в воде. К полученной дрожжевой суспензии добавляют 10 мл 10%-ного раствора сахара (мальтозы, глюкозы или сахарозы) и быстро закрывают стаканчик манометрической крышкой, предварительно переводя трехходовой кран в положение A (см. рис. 68). Затем кран переводят в положение B для выравнивания давления внутри прибора с атмосферным. После этого кран переводят в положение B и газометр помещают в термостат при 35°C . Наблюдают за временем выделения 10 мл углекислоты, т. е. отмечают время, в течение которого солевой раствор в измерительной трубке поднимется до уровня 10 мл. По окончании определения кран на газоотводной трубке переводят в положение B , чтобы жидкость в трубке опустилась, и разъединяют манометрическую трубку и стаканчик. Из стаканчика выливают жидкость, ополаскивают его водой и вытирают досуха.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

Прессованные хлебопекарные дрожжи должны удовлетворять следующим требованиям: цвет — сероватый с желтоватым оттенком, на поверхности бруска не должно быть темных пятен, консистенция — плотная, дрожжи должны легко ломаться и не мазаться; запах — свойственный прессованным дрожжам, не допускается плесневый запах и другие посторонние запахи; вкус — свойственный прессованным дрожжам; влажность — не более 75%; подъемная сила — не более 75 мин; кислотность 100 г дрожжей (в пересчете на уксусную кислоту) в день

выработки заводом — не более 120 мг, после 12 суток хранения или транспортировки при температуре от 0 до 1° С — не более 360 мг; стойкость при температуре 35° С — не менее 48 ч; α -глюкозидазная активность для дрожжей хорошего качества — не более 100 мин, удовлетворительного качества — не более 160 мин; зимазная активность для дрожжей хорошего качества — не более 60 мин, удовлетворительного — не более 80 мин; дрожжи, вырабатываемые на спиртовых заводах, имеют зимазную активность 25 мин.

ДРОЖЖИ КОРМОВЫЕ СУХИЕ ОТБОР СРЕДНЕГО ОБРАЗЦА

Средний образец отбирают за каждую смену при упаковке дрожжей из каждого пятого мешка и от каждой отправляемой потребителям партии. Партией считают одновременно отгружаемое количество дрожжей, оформленное одним удостоверением о их качестве. От партии до 10 мешков пробу отбирают из каждого третьего мешка; при более крупных партиях — до 100 мешков — от 5% мешков, но не меньше чем от трех мешков, в партии более 100 мешков — от 3% мешков, но не меньше чем от 10 мешков.

Пробы отбирают деревянным щупом с разной глубины мешка по 200—300 г в железные или стеклянные банки с плотной крышкой. Отобранные пробы тщательно перемешивают; придают им форму квадрата и далее поступают так, как описано на с. 105, пока в двух треугольниках не остается около 1 кг. Средний образец помещают в равных количествах в две чистые сухие банки и плотно закрывают пробками. Одну банку передают для анализа, а другую хранят 2 месяца на случай арбитражного анализа.

Перед анализом дрожжи измельчают и просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТА, ЗАПАХА И ВКУСА

Цвет, запах и вкус дрожжей определяют органолептически.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ

Влажность кормовых дрожжей определяют методом высушивания до постоянной массы. В сухой тарированной бюксе отвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. 4—5 г дрожжей и ведут высушивание в сушильном шкафу при температуре 100—105° С. Первое взвешивание производят через 3 ч от начала высушивания, последующие через каждый час. Перед взвешиванием бюксу с навеской охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры в течение 20—30 мин. Высушивание считают законченным, если разница между двумя взвешиваниями составляет не более 0,02 г. Содержание влаги вычисляют так, как и при исследовании зерна (см. с. 110).

Разница между двумя параллельными определениями не должна превышать $\pm 5\%$ отн.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛЫ

Содержание золы определяют сжиганием навески исследуемых дрожжей в присутствии спиртового раствора ацетата магния. Этот раствор ускоряет сжигание, а также связывает фосфор, образующийся при сжигании, и тем самым уменьшает его потери.

Приготовление спиртового раствора ацетата магния. 16,1 г ацетата магния растворяют в 900 мл 95%-ного этилового спирта-ректификата, добавляют 2—3 кристаллика йода, переливают раствор в мерную колбу на 1000 мл и доливают ее до метки тем же спиртом. Содержимое колбы тщательно перемешивают. Раствор должен иметь стойкую желтую окраску, если же он обесцвечивается, добавляют еще 1—2 кристаллика йода.

Ход определения. В предварительно прокаленном и взвешенном тигле взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г 0,5—0,8 г дрожжей и добавляют 3 мл спиртового раствора ацетата магния. Смесь выдерживают 3—5 мин, чтобы раствор пропитал навеску дрожжей. Затем смесь зажигают, тигель переносят в муфельную печь и прокаливают 60—80 мин, после чего охлаждают в эксикаторе 35—40 мин, взвешивают и повторно прокаливают.

Прокаливание и охлаждение повторяют до получения

постоянной массы. Последующие прокаливания ведут 40—45 мин. Из массы золы вычитают массу окиси магния, соответствующую введенному количеству ацетата магния. Эту массу находят сжиганием в муфельной печи 3 мл применяемого для анализа раствора.

Содержание золы C_3 (в %) в пересчете на сухое вещество рассчитывают по формуле

$$C_3 = \frac{0.9(C - C_1) 100}{a(1 - 0.01w)},$$

где C — масса золы, г;

C_1 — масса золы, соответствующая 3 мл спиртового раствора ацетата магния, г;

a — навеска дрожжей, г;

w — содержание влаги в дрожжах, %.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ

Навеску дрожжей 3,00 г переносят без потерь в коническую колбу, добавляют 50 мл теплой дистиллированной воды и настаивают в течение 30 мин. Содержимое колбы перемешивают и периодически встряхивают, а по окончании настаивания фильтруют через бумажный фильтр. 20 мл полученного фильтрата наливают в фарфоровую чашку, прибавляют несколько капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором NaOH до появления розовой окраски.

Кислотность C_K (в мг уксусной кислоты на 100 г дрожжей) рассчитывают по формуле

$$C_K = \frac{V \cdot 6 \cdot 100}{1,2} = 500V,$$

где V — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;
6 — количество уксусной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, мг;

1,2 — масса дрожжей, соответствующая 20 мл фильтрата, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОМАГНИТНЫХ ПРИМЕСЕЙ

1 000 г дрожжей рассыпают на гладкой поверхности (стекле) ровным слоем толщиной около 5 мм. Магнитные примеси извлекают из дрожжей подковообразным магнитом грузоподъемностью не менее 12 кг. Магнит медленно проводят вдоль и поперек рассыпан-

ных дрожжей так, чтобы вся их поверхность была охвачена полюсами магнита. Периодически сдувают с магнита приставшие дрожжи, а частицы металломагнитных примесей снимают пинцетом и собирают на часовое стекло.

Полноту снятия частиц металла проверяют, осматривая полюса магнита через лупу. Извлечение металломагнитных примесей повторяют три раза. Перед каждым извлечением дрожжи перемешивают и разравнивают тонким слоем. Снятые с магнита примеси рассматривают под лупой на листе гладкой, лучше глянцевой белой бумаги. Частицы, вызывающие сомнение, помещают в тигель и раздавливают оплавленной стеклянной палочкой, затем высыпают их на бумагу и притягивают примеси магнитом.

Собранные вместе металломагнитные примеси взвешивают на аналитических весах и полученную массу выражают в миллиграммах на 1 кг дрожжей. По окончании извлечения примесей магнитную подкову замыкают железной пластинкой толщиной не менее 10 мм, покрывающей всю площадь полюсов магнита.

Для определения размера частиц металломагнитных примесей их помещают на измерительную сетку. Для установления размера частиц под лупой (с увеличением в 5—10 раз) металломагнитные примеси перемещают с помощью деревянного острья так, чтобы они располагались наибольшим линейным измерением параллельно одной из сторон квадрата сетки.

Если два определения дают результаты с отклонениями более $\pm 10\%$ (относительных), то пробу дрожжей отбирают третий раз и полученный результат является окончательным.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО И ИСТИННОГО БЕЛКА

Общим белком (сырым протеином) называют белок, определенный по содержанию в дрожжах общего азота; содержание общего азота умножают на коэффициент пересчета 6,25 и получают содержание сырого протеина. Истинным белком называют белок, осаждаемый раствором сульфата меди и гидроксида натрия, в полученном

осадке определяют содержание азота и также умножают его на коэффициент 6,25.

Определение содержания азота производят по методу Кьельдаля. Навеску дрожжей около 0,6 г, отвешенную в бюксе на аналитических весах, переносят в колбу Кьельдаля. Взвешивают бюксу с остатком дрожжей и по разности определяют величину навески. В колбу добавляют 20 мл х.ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835, 0,5 г сульфата меди и 5 г сульфата калия. Содержание колбы перемешивают и далее поступают как при определении азота в мелассе (см. с. 184). При проведении перегонки в приемную колбу берут 50 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 .

Пример. Навеска дрожжей 0,6440 г. В приемную колбу взято 50 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 ; на титрование избытка кислоты израсходовано 18,2 мл 0,1 н. раствора $NaOH$.

Содержание азота C_N составит

$$C_N = \frac{0.0014 (50 - 18.2) 100}{0.644} = 6.91\%.$$

Сырого протенна будет содержаться

$$6.91 \cdot 6.25 = 43.2\%.$$

При влажности дрожжей 9,2% содержание сырого протенна на сухое вещество составит

$$\frac{43.2 \cdot 100}{100 - 9.2} = 47.0\%.$$

Для определения количества истинного белка взвешивают в химическом стаканчике на 150 мл на аналитических весах навеску дрожжей около 0,6 г, обливают ее 25 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. Содержимое стакана хорошо перемешивают и для осаждения белков добавляют 20 мл раствора сульфата меди (60 г/л), 25 мл раствора гидроксида натрия (12,5 г/л) и оставляют на 2—3 ч, чтобы жидкость над осадком стала прозрачной.

Осветленную жидкость сливают через фильтр, а осадок промывают несколько раз горячей дистиллированной водой, промывные воды сливают через фильтр, переносят осадок на фильтр и еще 2—3 раза промывают горячей дистиллированной водой. Воронку с фильтром и осадком немного подсушивают в сушильном шкафу,

затем фильтр с осадком переносят в колбу Кьельдаля, добавляют 20 мл х. ч. серной кислоты, 0,5 г сульфата меди, 5 г сульфата калия и определяют содержание азота. Количество азота в осадке, умноженное на 6,25, соответствует содержанию в дрожжах истинного белка.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

По внешнему виду кормовые дрожжи представляют собой чешуйки или порошок. Цвет дрожжей от светло-коричневого до темно-коричневого, вкус и запах—свойственный дрожжам, не допускается посторонний привкус и запах. Влажность дрожжей не более 12%. Содержание общего белка (сырого протеина) в пересчете на абсолютно сухое вещество в дрожжах, выращенных на барде, не менее 45%, в дрожжах, выделенных из мелассной барды, не менее 43%; содержание истинного белка не менее 35%; содержание золы (в пересчете на абсолютно сухое вещество) не более 14%, кислотность не более 900 мг уксусной кислоты на 100 г дрожжей, содержание металломагнитных примесей с размером частиц до 2 мм включительно не более 30 мг на 1 кг, содержание металлических частиц с режущими краями более 2 мм не допускается.

ВОДКА

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Среднюю пробу водки отбирают из доводного чана и на конвейере перед сдачей в отпускное отделение от каждой партии. Под партией понимают количество водки одного наименования, изготовленное одним заводом, зформленное одним удостоверением о качестве и предназначенное к одновременной сдаче-приемке. Пробу отбирают в количестве 1 л из разных мест партии. Одну часть пробы—0,5 л—передают для анализа в лабораторию, а вторую хранят в течение месяца на случай арбитражного анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНЕШНЕГО ВИДА

Водку осматривают на наличие посторонних взвешенных частиц, мути, осадка и налета на внутренней стороне бутылки, а также на качество укупорки и на-

клеянки этикеток, отбирая от проверяемой партии не менее 1% продукции. Результат проверки распространяют на всю партию.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Органолептические показатели водки определяют в светлом, хорошо проветренном помещении, воздух которого не содержит посторонних запахов. Для определения цвета и прозрачности в одинаковые по высоте и диаметру пробирки наливают по 10 мл: в одну — исследуемой водки, в другую — дистиллированной воды. Столбы жидкостей в пробирках в проходящем свете (в штатив-камере) должны иметь одинаковые цвет и прозрачность.

Для определения вкуса и запаха около 50 мл исследуемой водки наливают в сосуд на 100—150 мл с притертой пробкой и тотчас же после предварительного сильного перемешивания испытывают водку на вкус и запах. При наличии эталонов рекомендуется проводить сравнительную дегустацию водок. Одновременно допускается дегустирование не более 5 образцов водки, соблюдая такую последовательность, при которой образцы заведомо лучшего качества испытываются вначале.

Органолептическую оценку водки, как и ректифицированного спирта, производят по десятибалльной системе по следующим показателям: цвет и прозрачность, аромат и вкус.

Высшая оценка в 10 баллов присваивается водке при безукоризненной прозрачности (2 балла); при характерном аромате и отсутствии выделяющегося запаха спирта или других посторонних веществ (4 балла); при однородном вкусе и отсутствии жгучего, горьковатого или сладковатого привкуса спирта (4 балла).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОТЫ НАЛИВА

Водку из бутылки осторожно переливают по стенке в чистую, предварительно ополоснутую исследуемой водкой мерную колбу. После слива и выдержки бутылки над воронкой мерной колбы в течение 30 с проверяют объем слитой водки при 20°С. Недолив количественно определяют введением в мерную колбу до метки дополнительного количества водки пипеткой, градуированной на десятые доли миллилитра.

Перелив количественно определяют отсасыванием из мерной колбы до метки избыточного количества водки при помощи пипетки, градуированной на десятые доли миллилитра. При определении полноты налива за нормальную температуру принимают 20°C . При проверке полноты налива уровень нижнего края мениска водки должен совпадать с меткой на колбе.

Если объем водки был измерен при другой температуре, то вносят поправку на термическое сжатие или расширение разливаемого напитка и по полученному объему судят о правильности налива водки. По специальным таблицам (см. Инструкцию по теххимическому контролю ликерно-водочного производства М., Пищепромиздат, 1960, с. 214—222) находят поправочный коэффициент. При температуре выше 20°C найденный коэффициент (в мл) следует прибавить к тому количеству миллилитров изделия, которое следует наливать при 20°C . Для температуры ниже 20°C найденный коэффициент вычитают. Т.е. это — когда идет разливание, когда в лаборатории измеряем полноту колбы, то к

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДИМОГО И ИСТИННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА Идентификация: при 20°C — вычитают поправку, а при $t^{\circ} < 20^{\circ}\text{C}$ — прибавляют

Видимое и истинное содержание спирта в водке определяют, как и в водно-спиртовой смеси (сортировке): видимое содержание непосредственно спиртомером, истинное — в дистилляте после перегонки и разбавления водой до первоначального объема (см. с. 343). Согласно ГОСТу определяют истинное содержание спирта после перегонки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ

В коническую колбу на 200 мл отмеривают 100 мл исследуемой водки, добавляют две капли раствора метилового красного (1 г метилового красного растворяют в 300 мл спирта и 200 мл дистиллированной воды) и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода желтого оттенка окраски в розовый. Число миллилитров 0,1 н. раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование 100 мл водки, определяет ее щелочность.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЬДЕГИДОВ

Содержание альдегидов определяют непосредственно в водке или в ее дистилляте, полученном при опреде-

лении истинной крепости водки, с доведением крепости образца или его дистиллята до 40% об. Определение производят колориметрическим методом, сопоставляя интенсивность окраски исследуемой водки или ее дистиллята и типового раствора альдегидов после добавления фуксинсернистого реактива (см. с. 369).

Реактивы (готовят в цехе чистых реактивов Московского опытного завода ВНИИПрБ): фуксинсернистый реактив I;

типовой раствор для определения содержания альдегидов (раствор с содержанием 3,2 мг уксусного альдегида в 1 л 40%-ного этилового спирта, что соответствует содержанию 8 мг уксусного альдегида в 1 л безводного спирта).

Ход определения. В пробирку для колориметрирования вливают пипеткой 10 мл исследуемой водки или ее дистиллята, а в другую такую же пробирку — 10 мл типового раствора уксусного альдегида и далее поступают так же, как и при определении альдегидов в спирте (см. с. 370). Интенсивность окрасок сравнивают визуально на белом фоне или с помощью фотоэлектроколориметра в кюветах с длиной грани 20 мм при зеленом светофильтре. Образующаяся при этом окраска не должна быть интенсивнее окраски типового раствора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СИВУШНОГО МАСЛА

Содержание сивушного масла в водке определяют колориметрическим методом, сопоставляя интенсивность окраски исследуемой водки или ее дистиллята и типового раствора изоамилового и изобутилового спиртов после добавления салицилового альдегида в сернокислой среде (см. с. 371).

Реактивы (готовятся в цехе чистых реактивов Московского опытного завода ВНИИПрБ): 1%-ный раствор салицилового альдегида в бессивушном и безальдегидном спирте;

серная кислота х. ч. с относительной плотностью 1,835;

типовой раствор для определения содержания сивушного масла — раствор с содержанием 3,2 мг уксусного альдегида и 1,6 мг изоамилового (75%) и изобутилового (25%) спиртов, что соответствует содержанию 8 мл ука-

занного альдегида и 4 мг изоамилового и изобутилового спиртов в 1 л безводного спирта.

Ход определения. Берут узкогорлые колбы на 70 мл. В одну из них отмеривают точно 5 мл исследуемой водки или ее дистиллята, в другую 5 мл типового раствора для определения сивушного масла. Прибавляют в каждую колбу по 0,2 мл 1%-ного раствора салицилового альдегида и по 10 мл х. ч. серной кислоты с относительной плотностью 1,835. Далее поступают так, как и при определении сивушного масла в спирте (см. с. 372). Интенсивность окраски сравнивают визуально на белом фоне или фотоэлектроколориметром в кюветах с длиной грани 20 мм при зеленом светофильтре. Образующаяся при этом окраска не должна быть интенсивнее окраски типового раствора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Содержание сложных эфиров определяют омылением их гидроксидом натрия после предварительной нейтрализации содержащихся кислот.

Реактивы:

10%-ный раствор хлорида бария $BaCl_2$;

раствор бромтимолового синего (0,1%-ный раствор в 20%-ном растворе спирта);

0,05 н. и 0,1 н. растворы гидроксида натрия;

0,1 н. раствор серной кислоты.

Ход определения. В перегонную колбу наливают 200 мл исследуемой водки, добавляют для осаждения гидрокарбонатов 10 мл 10%-ного раствора хлорида бария — $BaCl_2 \cdot H_2O$. Это предупреждает воздействие гидрокарбонатов водки на эфиры при нагревании. Смесь перемешивают и подвергают перегонке с прямоточным холодильником. Собрав около 160 мл дистиллята, объем его доводят дистиллированной водой до 200 мл и кипятят в течение 15 мин в колбе с обратным холодильником; затем охлаждают до 20° С, закрывая верхнюю часть холодильника трубкой с натронной известью.

После охлаждения снимают холодильник, добавляют в колбу 10 капель бромтимолового синего и титруют 0,05 н. раствором $NaOH$ до появления голубой окраски, не исчезающей при взбалтывании в течение 1—2 мин.

К содержимому колбы прибавляют 10 мл 0,1 н. раствора NaOH и кипятят с обратным холодильником в течение часа. Охладив пробу, с теми же предосторожностями, как указано выше, приливают в нее из бюретки 10 мл 0,1 н. раствора серной кислоты и избыток ее оттитровывают 0,05 н. раствором NaOH. Число миллилитров 0,1 н. раствора NaOH, израсходованное на омыление эфиров, пересчитывают на уксусноэтиловый эфир (в мг на 1 л безводного спирта) C_3 по формуле

$$C_3 = \frac{8,8 \cdot 5 \cdot 100V}{C}$$

- где 8,8— количество уксусноэтилового эфира, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, мг;
 5— коэффициент для пересчета на 1 л (взято 200 мл);
 V— объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на омыление эфиров, мл (величину V находят по формуле, приведенной на с. 369);
 C— содержание спирта в исследуемой водке, % об.

ПРОБА НА МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ

Пробу на метиловый спирт осуществляют по методу Дениже (см. с. 376).

Реактивы: типовой раствор для определения метилового спирта — 40%-ный раствор этилового спирта с содержанием 0,05 и 0,03% об. метилового спирта в пересчете на безводный спирт (0,05 — для водки, приготовленной из ректифицированного спирта высшей очистки, и 0,03% — для водки, приготовленной из ректифицированного спирта экстра);

остальные реактивы те же, что и при определении метилового спирта в этиловом спирте (см. с. 376).

Ход определения. В пробирки для колориметрирования отмеривают по 0,2 мл: в одну — дистиллята исследуемой водки, полученного при определении истинного содержания в ней спирта, а в другую — типового раствора метилового спирта для исследования водки. Дальнейшее определение проводят так же, как и в спирте (см. с. 376). Водка считается выдержавшей пробу, если ее окраска будет слабее окраски типового раствора или одинакова с ней.

Водка должна удовлетворять следующим требованиям: внешний вид и цвет—прозрачная бесцветная жидкость без посторонних частиц и помутнений; вкус—присущий водке, без постороннего привкуса, для водки «Экстра» — мягкий, без постороннего привкуса; аромат — характерный водочный; отклонения от нормы показателя крепости при проверке на предприятии-изготовителе не должны превышать для одной бутылки $\pm 0,2\%$ об., для 20 бутылок $\pm 0,1\%$ об. Допускаются следующие отклонения налива от номинального объема (в мл не более): для бутылок емкостью 0,25 л $\pm 2,5$, для бутылок 0,5 л $\pm 4,0$ мл. Среднее отклонение при проверке 25 бутылок не должно превышать для бутылок емкостью 0,25 л $\pm 1,0$ мл, емкостью 0,5 л $\pm 2,0$ мл. Щелочность 100 мл водки — не выше 3,5 мл 0,1 н. раствора HCl, содержание альдегидов в пересчете на уксусный (в мг на 1 л безводного спирта) — не более 8; содержание сивушного масла в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (в мг на 1 л безводного спирта) не более 4; содержание эфиров в пересчете на уксусноэтиловый (в мг на 1 л безводного спирта) — не более 3. Водка должна выдерживать пробу на метиловый спирт с фуксинсернистой кислотой.

ЛИКЕРО-ВОДОЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Пробы ликеро-водочных изделий отбирают из купажных и напорных чанов и на конвейере перед сдачей в отпускное отделение; ликеры, предназначенные для выдержки, отбирают также при закладке на выдержку и по окончании ее. Кроме того, отбирают среднюю пробу от каждой однородной партии. Однородной партией считают изготовленное одним предприятием любое количество продукции одного наименования в однородной таре, одного купажа, оформленное одним удостоверением о качестве и предназначенное к одновременной сдаче-приемке.

Средний образец партии составляют из разных мест партии и из разных ящиков. Содержимое бутылок сливают в одну банку, перемешивают и отбирают среднюю пробу — 2 л. Разливают ее в 4 чистые бутылки по 0,5 л.

Две бутылки направляют в лабораторию для анализа, а две бутылки хранят в течение месяца на случай арбитражного анализа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНЕШНЕГО ВИДА

Ликеро-водочные изделия осматривают на наличие в них посторонних взвешенных частиц, мути, осадка, а также на качество укупорки и наклейки этикеток: от проверяемой партии более 50 дал — отбирают 1% продукции, но не менее 100 бутылок; от партии менее 50 дал — из расчета 1 бутылка от ящика, но не менее 10 бутылок; при партии менее 100 бутылок осматривают всю партию.

Результаты проверки распространяют на всю партию.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТА И ПРОЗРАЧНОСТИ

В пробирку из бесцветного стекла наливают 10 мл исследуемого изделия и определяют цвет и прозрачность в проходящем свете или на световом экране.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВКУСА И АРОМАТА

Вкус и аромат определяют в светлом, хорошо проветренном помещении, воздух которого не содержит посторонних запахов. Около 50 мл исследуемого изделия наливают в дегустационный бокал, перемешивают содержимое бокала вращением и сейчас же испытывают изделие на вкус и аромат.

Органолептическую оценку ликеро-водочных изделий, как и ректификованного спирта, производят по десятибалльной системе. Высшая оценка 10 баллов присваивается ликеро-водочным изделиям при безукоризненной прозрачности и соответствии цвета изделия окраске, установленной по эталону-образцу (2 балла); при выраженном округленном аромате изделия, соответствующем аромату плодово-ягодного или ароматического сырья, из которого изделие приготовлено и при отсутствии выделяющегося запаха спирта и отдельных веществ, входящих в состав изделия (4 балла); при приятном характерном вкусе изделия и превалирующем вкусе основных видов сырья, из которого изделие приготовлено, а также отсутствии во вкусе жгучести спирта и привкуса отдельных, не характерных для изделия, веществ (4 балла).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОТЫ НАЛИВА

Полноту налива ликеро-водочных изделий определяют таким же образом, как и водки (см. с. 418).

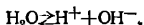
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Содержание спирта в экстрактивных веществах определяют так же, как и в спиртованных соках и морсах (см. с. 348).

Определение содержания сахара, кислот и цветности производят так же, как и в купаже ликеро-водочных изделий. С.360.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Окислительно-восстановительным (ОВ) потенциалом раствора называют разность потенциалов, которая возникает между платиновым электродом, погруженным в этот раствор, и нормальным водородным электродом при условии, что эти два электрода составляют гальванический элемент. ОВ-потенциал является показателем окислительно-восстановительной способности раствора и характеризует направленность протекающих в нем окислительно-восстановительных процессов. Обозначают ОВ-потенциал символом E_h и выражают в вольтах. Вода, как известно, в очень небольшой степени подвергается электролитической диссоциации по уравнению



Наряду с электролитической диссоциацией происходит и частичная диссоциация по уравнению



Следовательно, кроме ионов водорода и гидроксила, вода всегда содержит в небольших количествах водород и кислород, причем соотношение их вполне определенное. В водных растворах это соотношение нарушается: если в растворе содержится восстановитель, то восстанавливающего водорода будет больше, а окисляющего кислорода меньше, чем в чистой воде; при наличии в воде окислителей концентрация водорода будет меньше, а кислорода — больше, чем в чистой воде.

Следовательно, восстановительную способность раствора можно выразить концентрацией в нем водорода $[H_2]$, а окислительную — концентрацией кислорода $[O_2]$. Величины $[H_2]$ и $[O_2]$ связаны константой диссоциации:

$$\frac{[H_2][O_2]}{[H_2O]} = \text{const.}$$

значение которой является величиной постоянной. Увеличение концентрации водорода $[H_2]$ сопровождается уменьшением концентрации кислорода $[O_2]$, и наоборот. Поэтому восстановительную и окислительную способность раствора можно охарактеризовать величиной концентрации водорода $[H_2]$, подобно тому как кислотность и щелочность выражают величиной концентрации водородных ионов (H^+).

Ввиду того что концентрация водорода в растворе очень мала, принято выражать ее через десятичный логарифм с обратным знаком, обозначаемым $гH_2$, т. е. $гH_2 = -\lg [H_2]$. Значение $гH_2$ может изменяться от нуля до 42,6. Чем меньше значение $гH_2$, тем больше восстанавливающая способность раствора.

Величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от концентрации водорода $[H_2]$, т. е. от величины $гH_2$ и от концентрации водородных ионов (pH). Зависимость между этими величинами выражается формулой

$$гH_2 = \frac{Eh}{0,029} + 2pH.$$

Окислительно-восстановительный потенциал является показателем, отражающим характер процессов, протекающих при выдержке ликеров. Величину ОВ-потенциала определяют потенциометрическим методом.

Определение основано на изменении электродвижущей силы гальванического элемента, в котором в качестве одного полуэлемента взят гладкий платиновый электрод, погруженный в исследуемый раствор, а в качестве другого — насыщенный каломельный электрод. В таком элементе насыщенный каломельный электрод при данной температуре имеет постоянный потенциал и значение электродвижущей силы элемента будет изменяться в зависимости от потенциала полуэлемента, состоящего из

гладкого платинового электрода, погруженного в исследуемый раствор. Потенциал же этого полуэлемента изменяется в зависимости от хода окислительно-восстановительных реакций в исследуемом растворе. Определение следует проводить в атмосфере углекислого газа.

ОВ-потенциал можно определить, пользуясь лабораторными рН-метрами ЛП-58, ЛПМ-60 и др. Методика определения изложена в инструкциях, прилагаемых к приборам.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА

По внешнему виду ликеро-водочные изделия должны быть прозрачными, без посторонних включений. Каждое изделие должно соответствовать определенным органолептическим показателям. МРТУ и рецептуры предусматривают в каждом изделии определенное содержание спирта (в % об.) и сахара (г/100 мл), а для ряда изделий также содержание экстрактивных веществ и кислот в пересчете на лимонную кислоту (г/100 мл). По содержанию спирта, сахара, экстрактивных веществ и кислот в ликеро-водочных изделиях допускаются отклонения, указанные в табл. 40.

Таблица 40

ДОПУСТИМЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ЛИКЕРО-ВОДОЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Изделия	Содержание спирта, % об.	Содержание экстрактивных веществ (общего экстракта и сахара), г/100 мл	Кислотность в пересчете на лимонную кислоту, г/100 мл
С содержанием экстрактивных веществ и сахара, г/100 мл от 32 и более	±0,5	±0,8	±0,03
	±0,5	±0,6	±0,03
	±0,5	±0,3	±0,03
С повышенной естественной кислотностью вносимых полуфабрикатов	—	—	±0,2
Настойки горькие и бальзамы	±0,2	—	—

Допускаемые отклонения полноты налива от номинального объема (в мл) приведены в табл. 41.

Т а б л и ц а 41
ДОПУСКАЕМЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ
ПОЛНОТЫ НАЛИВА

Емкость бутылок, л	Сладкие изделия	Горькие изделия
0,25	$\pm 3,0$	$\pm 2,5$
0,5	$\pm 5,0$	$\pm 4,0$
0,75	$\pm 6,0$	—

Среднее отклонение при проверке 25 бутылок не должно превышать: для бутылок емкостью 0,5 л со сладкими изделиями $\pm 3,0$ мл, с горькими изделиями $\pm 2,0$ мл; для бутылок емкостью 0,25 л со сладкими изделиями $\pm 2,0$ мл, с горькими изделиями $\pm 1,0$ мл.

Приложение

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЕ НАЗВАНИЯ НЕКОТОРЫХ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

Химическая формула	Название	
	современное	ранее принятое
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Сульфат алюминия	Серноокислый алюми- ний
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Хлорид меди	Медь хлорная
Cu_2O	Гемиксид меди	Закись меди
$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	Ортофосфат меди	Медь фосфорнокис- лая трехзамещенная
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Сульфат меди	Медь серноокислая
$Fe(OH)_2$	Гидроксид железа (II)	Гидрат закиси желе- за
$Fe(OH)_3$	Гидроксид железа (III)	Гидрат окиси железа
$HONH_2 \cdot HCl$	Гидрохлорид гидро- ксиламина	Гидроксиламин соля- нокислый
H_3PO_4	Ортофосфорная кис- лота	Фосфорная кислота
$HgBr_2$	Бромид ртути	Ртуть бромная
HgJ	Йодид ртути (I)	Ртуть йодистая
HgJ_2	Йодид ртути (II)	Ртуть йодная
$Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$	Нитрат ртути (II)	Ртуть (II) азотнокис- лая
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	Оксалат калия	Калий щавелевокис- лый
$K_2Cr_2O_7$	Дихромат калия	Калий двуххромово- кислый
$KMnO_4$	Перманганат калия	Калий марганцово- кислый
KJ	Йодид калия	Калий йодистый
KJO_3	Йодат калия	Калий йодноватоки- слый
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	Гексацианоферрат (II) калия	Калий железистоси- неродистый (желтая кровяная соль)
KH_2PO_4	Дигидроортофосфат калия	Калий фосфорнокис- лый однозамещенный
KOH	Гидроксид калия	Кали едкое
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Сульфат магния	Магний серноокислый
Na_2CO_3	Карбонат натрия	Натрий углекислый (углекислая сода)
$NaHCO_3$	Гидрокарбонат нат- рия	Натрий двууглекис- лый (бикарбонат нат- рия, двууглекислая сода)
$NaHSO_3$	Гидросульфит натрия	Бисульфит натрия

Химическая формула	Название	
	современное	ранее принятое
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Гидроортофосфат натрия	Натрий фосфорно-кислый двузамещенный
NaOH $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Гидроксид натрия Ортофосфат натрия	Натр едкий Натрий фосфорно-кислый трехзамещенный
$\text{KOOC}(\text{CHON})_2\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Тартрат калия-натрия	Калийнатриевая соль винной кислоты (сеньетовая соль)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Диэтилдитиокарбомат натрия Сульфит натрия	Натрий диэтилдитиокарбоминиовокислый Натрий сериистокислый
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Тиосульфат натрия	Натрий сериоватистокислый
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфид натрия Сульфат гидразина	Натрий серистый Гидразин сериокислый
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Сульфат аммония-железа (III)	Железоаммонийные квасцы
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Сульфат аммония-железа (II)	Аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора)
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Дигидроортофосфат аммония	Аммоний фосфорнокислый одиозамещенный
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Молибдат аммония	Аммоний молибденовокислый
P_2O_5	Гемипентооксид фосфора	Фосфорный ангидрид
SO_2	Диоксид серы	Сернистый ангидрид
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Сульфат цинка	Цинк сернокислый

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии. М., «Высшая школа», 1968. 280 с.

Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. М., «Химия», 1968. 388 с.

Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Изд. 6-е, исправленное. Л., «Химия», 1971, 823 с.

Инструкция по технокимическому контролю ликерно-водочного производства. М., Пищепромиздат, 1960. 378 с.

Инструкция по технокимическому контролю спиртового производства. М., «Пищевая промышленность», 1967. 392 с.

Кольшикин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли (справочник) Л., «Химия», 1972. 57 с.

Методы биохимического исследования растений. Под ред. А. И. Ермакова. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. Л., «Колос», 1972. 456 с. Авт.: А. И. Ермаков, В. В. Арасимович, М. И. Смирнова-Иконникова, Н. П. Ярош, Г. А. Луковникова.

Румишский Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента. М., «Наука», 1971. 192 с.

Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах. М., Изд-во стандартов. 1972. 364 с.

Унифицирование методов определения активности ферментных препаратов производственного назначения. Киев, УкрНИИТИ, 1967. 92 с.

Унифицированные методы анализа вод. Под общей редакцией Ю. Ю. Лурье. Изд. 2-е, исправленное. М., «Химия», 1973. 376 с.

Фертман Г. И. Разведение и укрепление спиртов. М., Пищепромиздат, 1952. 140 с.

Введение	3
Глава I. Организация химико-технологического контроля на спиртовых и ликерно-водочных заводах	
Общие сведения о химико-технологическом контроле	7
Устройство химической лаборатории	7
Штат лаборатории	9
Планы-графики работы лаборатории	10
Техника безопасности при работе в лаборатории	11
Глава II. Лабораторные приборы и их применение	
Сушильный шкаф	26
Прибор для определения влажности конструкции К. Н. Чи- жовой	27
Электровлагомер	28
Устройство электровлагомера	28
Определение влажности зерна с помощью электровлаго- мера	32
Пикнометр	34
Устройство пикнометра	34
Определение относительной плотности пикнометром	35
Сахаромер	35
Устройство сахаромера	36
Определение содержания сухих веществ сахаромером	37
Проверка сахаромеров	39
Спиртомеры	39
Устройство металлического спиртомера	39
Устройство стеклянного спиртомера	41
Определение содержания спирта спиртомерами	42
Пользование таблицами к спиртомерам	44
Поляриметр	50
Вращение плоскости поляризации и удельное вращение	50
Устройство поляриметра	51
Шкалы поляриметров	55
Поляриметрические трубки и пользование ими	57
Схема сахариметра	59
Установка сахариметра	61
Пользование сахариметром	62
Рефрактометр	63
Рефрактометр лабораторный РЛ-2	66
Рефрактометр пищевой лабораторный РПЛ-3	68
Погружной рефрактометр ИРФ-1	70
Интерферометр	72
pH-метр	75

Иономер	78
Фотоэлектроколориметр	80
Принцип устройства	80
Оптическая схема фотоэлектроколориметра ФЭК-М и пользование прибором	81
Построение калибровочного графика для фотоэлектро- колориметра	85
Спектрофотометр	86
Цветомер	90
Пурка	91
Картофельные весы	93

Г л а в а III. Сырье и вспомогательные материалы

Зерно	99
Отбор средней пробы (среднего образца)	99
Составление исходного и среднего образца	103
Отбор среднесуточной пробы зерна, поступающего в про- изводство	105
Анализ среднего образца зерна	105
Определение органолептических показателей	107
Определение влажности	107
Определение засоренности	113
Определение крахмалистости	115
Определение содержания пентозанов	140
Определение природы	146
Определение энергии и способности прорастания	146
Определение жизнеспособности	149
Определение кислотности	150
Оценка качества	151
Картофель	152
Отбор средней пробы	152
Определение крахмалистости и загрязненности	153
Оценка качества	154
Меласса	154
Отбор средней пробы	154
Предварительная оценка мелассы по внешним признакам	155
Определение общей щелочности или кислотности	155
Определение активной кислотности	156
Определение содержания сухих веществ	157
Определение содержания сахарозы	162
Определение содержания инвертного сахара	168
Определение содержания раффинозы	177
Определение цветности	181
Определение общего содержания азота	183
Определение содержания усвоенного азота	187
Определение содержания азота аминокислот	189
Определение содержания глютаминовой кислоты мето- дом электрохроматографии на бумаге	192
Определение содержания летучих кислот	197
Определение содержания золы	199
Определение содержания фосфора	201
Определение содержания диоксида серы	207

Оценка качества	208
Сахарная свекла	209
Отбор средней пробы	209
Определение засоренности	209
Определение содержания сахарозы	210
Оценка качества	215
Вода	215
Отбор <u>средней пробы</u>	215
Определение физических свойств	216
Определение содержания взвешенных веществ	217
Определение содержания растворенных веществ	218
Определение щелочности	218
Определение жесткости	220
Определение содержания хлоридов (по методу Мора)	225
Определение окисляемости	226
Определение минерального масла	234
Оценка качества	236
Фруктово-ягодное сырье	236
Отбор средней пробы	236
Определение содержания нерастворимых веществ методом Ф. В. Церевитинова	237
Определение содержания экстрактивных (растворимых сухих) веществ	238
Определение общей кислотности	239
Оценка качества	240
Эфирномасличное сырье	240
Отбор средней пробы	240
Определение содержания эфирных масел	241
Оценка качества	245
Сахар-песок и сахар-рафинад	246
Отбор средней пробы	246
Определение внешнего вида, привкуса, запаха и чистоты раствора	246
Определение влажности	247
Определение содержания золы	248
Определение содержания сахарозы	249
Определение содержания ферропримесей	250
Определение содержания редуцирующих веществ	250
Оценка качества	251
Лимонная кислота	252
Отбор средней пробы	252
Определение содержания лимонной кислоты	252
Определение содержания золы	253
Оценка качества	254
Эфирные масла	254
Отбор средней пробы	254
Определение органолептических показателей	254
Определение наличия воды	255
Определение показателя преломления	255
Определение относительной плотности	255
Определение кислотного числа (к. ч.)	255
Определение эфирного числа (э. ч.)	256

Оценка качества	257
Красители	257
Определение содержания химически чистого красителя в индигокармине	257
Определение содержания красящих веществ в энокра- сителе	258
Формалин	260
Отбор средней пробы	260
Определение содержания формальдегида	260
Активный уголь	261
Отбор средней пробы	261
Определение влажности	262
Определение содержания золы	262
Определение рН водной вытяжки	262
Определение массы 1 л	262
Определение пористости по ацетону	263
Определение зернения	264
Определение активности по адсорбции уксусной кисло- ты из спиртовых растворов (метод ВНИИПрБ)	264
Оценка качества	266
Фильтрующие материалы	266
Отбор средней пробы	266
Определение влажности	266
Определение содержания целлюлозы	267
Определение содержания жира	267
Определение разбухания и разрыхления	267
Определение сухого остатка вытяжки	268
Определение привкуса	268
Микроскопическое исследование	268
Оценка качества	268
Катионнты	268
Отбор средней пробы	269
Определение фракционного состава	269
Определение влажности	269
Определение обменной емкости в динамических усло- виях	269
Определение насыпной массы	273
Оценка качества	273
Стеклопосуда	273
Отбор средней пробы	273
Определение внешнего вида, цвета, качества стекла и вы- работки бутылок	274
Определение качества отжига	274
Определение термической устойчивости	275
Определение водоустойчивости	276
Оценка качества	277

Глава IV. Полупродукты и отходы спиртового производства

Замоченное зерно	279
Отбор пробы	279
Определение влажности	279

Зслепый солод	280
Отбор средней пробы	280
Определение влажности	281
Определение количества проросших и заплесневелых зерен	281
Определение амилолитической способности	281
Определение декстринолитической способности	288
Оценка качества	293
Солодовое молоко	294
Определение качества дробления солода	294
Определение концентрации	294
Культуры плесневых грибов	294
Отбор средней пробы	294
Определение амилолитической способности	295
Определение декстринолитической способности	299
Определение α -глюкозидазой (мальтазной) способности (метод УкрНИИППа)	302
Определение глюкоамилазной способности (метод УкрНИИППа)	305
Определение протеолитической способности (метод Лейляна — Фольгарда в модификации УкрНИИППа)	310
Оценка качества	313
Затор	314
Отбор средней пробы	314
Определение содержания сухих веществ	314
Определение полноты осахаривания по йоду	314
Определение общей и активной кислотности	315
Оценка качества	315
Меласная рассиропка	315
Отбор средней пробы	315
Определение содержания сухих веществ	316
Определение общей и активной кислотности	316
Оценка качества	316
Дрожжи и зрелая бражка	316
Отбор средней пробы	316
Определение видимого и истинного отбродов	317
Определение кислотности	317
Определение содержания спирта	317
Определение содержания несброженных сахаров	320
Определение содержания несброженных растворимых углеводов в зерно-картофельной зрелой бражке (метод ВНИИПрБа)	327
Определение общего содержания несброженных растворимых углеводов и нерастворенного крахмала	330
Определение содержания несброженного сахара в меласной зрелой бражке	331
Оценка качества	338
Барда и лютерная вода	339
Отбор средней пробы	339
Определение содержания спирта	339
Определение содержания сухих веществ	341
Определение общей и активной кислотности	341

Определение содержания редуцирующих веществ . . .	342
Определение содержания общего и формольнотитруемого азота . . .	342
Глава V. Полуфабрикаты ликерио-водочного производства	
Водιο-спиртовая смесь (сортировка) . . .	343
<u>Отбор средней пробы</u> . . .	343
Определение содержания этилового спирта . . .	343
Определение сухого (плотного) остатка . . .	344
Определение содержания взвешенных частиц . . .	344
Определение активности угля для установления времени выключения угольного фильтра на регенерацию . . .	346
Спиртованные соки, морсы, настои и ароматные спирты . . .	348
<u>Отбор средней пробы</u> . . .	348
Органолептическая оценка . . .	348
Определение содержания спирта . . .	348
Определение содержания экстрактивных (растворимых) сухих веществ . . .	349
Определение содержания сахара . . .	351
Определение кислотности и содержания летучих кислот . . .	354
Определение содержания эфирных масел . . .	356
Оценка качества . . .	360
Купаж ликерио-водочных изделий . . .	360
<u>Отбор средней пробы</u> . . .	360
Определение органолептических показателей . . .	360
Определение содержания спирта и экстрактивных веществ . . .	361
Определение содержания сахара . . .	361
Определение содержания кислот . . .	365
Определение цветности . . .	365

Глава VI. Товарная продукция

Спирт этиловый сырец и ректификованный . . .	366
<u>Отбор средней пробы</u> . . .	366
Определение органолептических показателей . . .	367
Определение содержания этилового спирта . . .	367
Определение содержания кислот . . .	368
Определение содержания сложных эфиров . . .	368
Определение содержания альдегидов . . .	369
Определение содержания сивушного масла . . .	371
Определение содержания метилового спирта . . .	375
Определение фурфурола . . .	381
Проба на чистоту с серной кислотой (проба Савалля) . . .	381
Проба на окисляемость (проба Ланга) . . .	383
Определение содержания азотистых соединений . . .	385
Оценка качества . . .	386
Сивушное масло . . .	388
Отбор средней пробы . . .	388
Определение цвета и прозрачности . . .	389
Определение пределов перегонки . . .	389
Определение относительной плотности . . .	391
Определение показателя преломления . . .	391
Проба на чистоту с серной кислотой . . .	391

	Определение содержания воды	392
	Оценка качества	394
Спирт этиловый (головная фракция)		394
	Отбор средней пробы	394
	Определение содержания этилового спирта	394
	Определение содержания альдегидов	395
	Определение содержания кислот и сложных эфиров	397
	Определение содержания метилового спирта	399
	Определение содержания сивушного масла	400
	Оценка качества	400
Жидкая углекислота		401
	Отбор средней пробы	401
	Определение запаха и вкуса	401
	Определение содержания углекислоты (двуокиси углерода)	402
	Определение сернистой, азотистой кислот и органических соединений (окисляемости)	403
	Определение наличия минеральных масел и глицерина	404
	Определение содержания воды	404
	Определение аммиака и моноэтаноламина	404
	Определение сероводорода	405
	Определение соляной кислоты	405
	Оценка качества	405
Хлебопекарные прессованные дрожжи		406
	Отбор средней пробы	406
	Определение цвета, консистенции, вкуса и запаха	406
	Определение влажности	406
	Определение кислотности	407
	Определение стойкости дрожжей при хранении	408
	Определение подъемной силы	408
	Определение α -глюкозидазной и зимазной активности	410
	Оценка качества	412
Дрожжи кормовые сухие		413
	Отбор среднего образца	413
	Определение цвета, запаха и вкуса	413
	Определение влажности	414
	Определение содержания золы	414
	Определение кислотности	415
	Определение содержания металломагнитных примесей	415
	Определение содержания общего и истинного белка	416
	Оценка качества	418
Водка		418
	Отбор средней пробы	418
	Определение внешнего вида	418
	Определение органолептических показателей	419
	Определение полноты налива	419
	Определение видимого и истинного содержания этилового спирта	420
	Определение щелочности	420
	Определение содержания альдегидов	420
	Определение содержания сивушного масла	421
	Определение содержания сложных эфиров	422
	Проба на метиловый спирт	423
	Оценка качества	424
		439

Ликеро-водочные изделия	424
Отбор средней пробы	424
Определение внешнего вида	425
Определение цвета и прозрачности	425
Определение вкуса и аромата	425
Определение полноты и алива	426
Определение аналитических показателей	426
Определение окислительно-восстановительного потен- циала	426
Оценка качества	428
Приложение. Сопоставительные названия некоторых хи- мических реактивов	430
Список рекомендуемой литературы	432

**ГРИГОРИЙ ИСААКОВИЧ ФЕРТМАН
МАРК ИОСИФОВИЧ ШОЙХЕТ**

**Химико-технологический контроль спиртового
и ликерно-водочного производства**

Редактор *Л. А. Пригыкина*

Художник *М. В. Носов*

Худож. редактор *С. Р. Нак*

Технич. редактор *Т. С. Пронченкова*

Корректор *В. Б. Грачева*

Т-15336. Сдано в набор 30/V 1974 г. Подписано к печати 17/X 1974 г. Формат 84×108¹/₃₂. Бумага тип. 3. Объем 13,75 п. л.=23,10 усл. п. л. Уч.-изд. л. 23,75. Тираж 8500 экз. Заказ 214. Цена 1 р. 04 к.

Издательство «Пищевая промышленность»
113035, Москва, М-35, 1-й Кадашевский пер., 12

Владимирская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
Гор. Владимир, ул. Покровская, д. 18-6