

Metóda GS2-6 (2001)

Stanovenie redukujúcich cukrov v bielom cukre a plantážnom bielom cukre upravenou titračnou metódou podľa Ofnera

oficiálna metóda (1)

1 Rozsah

Touto metódou sa stanovuje redukčná sila roztokov bielych cukrov s obsahom redukujúcich látok, napr. invertného cukru, v slabo alkalickom roztoku vínanového komplexu s iónom Cu^{2+} (2, 3, 4, 5, 6).

2 Oblasť použitia

Metóda je použiteľná na biely cukor a plantážny biely cukor s obsahom redukujúcich cukrov do 0,089 % (všeobecná trieda 2).

3 Definovanie pojmov

3.1 Redukujúce cukry – sú mono- a oligosacharidy s obsahom voľných aldehydových alebo ketónových skupín, ktoré majú redukujúci účinok na určité oxidačné činidlá.

3.2 Invertný cukor – je ekvimolárna zmes glukózy a fruktózy.

3.3 Redukujúce látky – predstavujú súbor redukujúcich cukrov a iných látok nachádzajúcich sa v cukorných produktoch, s definovanou redukujúcou silou voči činidlám používaným na stanovovanie redukujúcich cukrov. Podobne ako v prípade redukujúcich cukrov sa ich množstvo väčšinou vyjadruje ako ekvivalentné množstvo invertného cukru, t.j. množstvo invertného cukru, ktoré má za daných reakčných podmienok tú istú redukujúcu silu.

4 Princíp metódy

Komplex, ktorý sa vytvorí medzi iónmi Cu^{2+} a vínanom sodno-draselným, sa redukujúcimi cukrami redukuje na jednomocný Cu^+ , ktorý sa vyzráža ako Cu_2O . Vyzrážaný Cu_2O sa potom stanoví jodometrickou titráciou. Cu_2O sa v kyslom prostredí oxiduje nadbytkom jódu na Cu^{2+} a zvyšok jódu sa spätne titruje tiosíranom sodným.

Reakcia medzi redukujúcimi cukrami a komplexom Cu^{2+} nie je stechiometrická. Vzniknuté množstvo Cu_2O závisí od stanovených reakčných podmienok, ktoré je z tohto dôvodu potrebné striktne dodržiavať.

Zistilo sa, že 1 ml 0,01615 mol/l roztoku jódu je ekvivalentný 1 mg redukujúcich cukrov (po započítaní redukujúceho efektu sacharózy) (7).

Úprava pôvodnej Ofnerovej metódy A. Emmerichom spočíva v prijatí týchto charakteristík metódy Berlínskeho inštitútu:

- množstvo medi v Ofnerovom činidle je zvýšené o 40 %, aby sa zväčšil merací rozsah metódy z menej než 20 mg na 25 až 30 mg,

- pracuje sa so slepou vzorkou, pri ktorej sa stanoví vplyv nečistôt činidla,
- pracuje sa so studenou vzorkou, pri ktorej sa stanoví vplyv iných redukujúcich látok vo vzorke ako sú redukujúce cukry, tieto látky tvoria Cu_2O pri reakcii s jódou pri izbovej teplote.

Jednou z najdôležitejších výhod Ofnerovej metódy v porovnaní s metódou Berlínskeho inštitútu je sacharózová korekcia, ktorá počíta s redukujúcou silou sacharózy – ide o redukujúcu silu 1 mg na každých 10 g sacharózy (8). To je polovičná hodnota, aká sa používa pri korekcii v metóde Berlínskeho inštitútu, pričom je stálejšia a spoľahlivejšia.

5 Chemikálie a materiál

UPOZORNENIE A BEZPEČNOSTNÉ OPATRENIA

Používatelia tejto metódy by sa pred prácou s tu uvedenými chemikáliami mali oboznámiť s platnou legislatívou týkajúcou sa zdravia a bezpečnosti pri práci.

Používajte iba destilovanú vodu alebo vodu porovnateľnej kvality. Všetky používané chemikálie by mali mať analytický alebo vyšší stupeň čistoty, pokiaľ nie je uvedené inak.

5.1 Aktívne uhlie – práškové.

5.2 Malé kúsky pemzy.

5.3 Dodekahydrát hydrogénfosforečnanu sodného $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

5.4 Ľadová kyselina octová, $\rho_{20} \approx 1,05$ g/ml.

5.5 Roztok kyseliny octovej, približne 5 mol/l.

5.6 Tetrahydrát vínanu sodno-draselného (Rochellova alebo Seignettova soľ), $\text{KOOCH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

5.7 Pentahydrát síranu meďnatého, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

5.8 Uhličitan sodný bezvodý, Na_2CO_3 .

5.9 Rozpustný škrob.

5.10 Kyselina chlorovodíková, približne 1 mol/l.

5.11 Kyselina chlorovodíková, približne 2 mol/l.

5.12 Upravený Ofnerov roztok. Do 1000 ml odmernej banky odvážte 7,0 g pentahydrátu síranu meďnatého (5.7), 10,0 g uhličitanu sodného (5.8), 300 g vínanu sodno-draselného (5.6) a 50 g hydrogénfosforečnanu sodného (5.3). Soli rozpustite približne v 900 ml vody (aby sa všetky zložky rozpustili, môžete v prípade potreby roztok mierne zahriať). Roztok zohrievajte po dobu 2 hodiny vo vriacom vodnom kúpeli. Ochlaďte na izbovú teplotu a doplňte po značku. Pridajte približne 10 g aktívneho uhlia (5.1) a 5 - 10 minút miešajte. Roztok prefiltrujte (6.11).

5.13 Roztok jodičnanu draselného 0,01667 mol/l. Pred použitím sušte jodičnan sodný 3 hodiny pri 100 °C. Odvážte 3,5667 g

jodičnanu draselného KIO_3 . Navážku preneste do 1 000 ml odmernej banky, rozpustite vo vode a doplňte vodou po značku.

5.14 Roztok škrobu (indikátor jódu). V 100 ml nasýteného roztoku chloridu sodného rozpustite 1 g rozpustného škrobu. Roztok niekoľko minút udržiavajte vo vare.

5.15 Jodid draselný, KI

5.16 Tiosíran sodný, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

5.17 Jód, I_2 .

5.18 Roztok tiosíranu sodného, 0,1 mol/l. Odvážte 24,818 g tiosíranu sodného (5.16). Preneste ho do 1000 ml odmernej banky, rozpustite v 400 ml destilovanej vody a doplňte po značku. Alternatívne je možné použiť ampule (komerčné roztoky), napr. Merck Art. 1.09950.

5.19 Roztok tiosíranu sodného, 0,0333 mol/l. Roztok tiosíranu sodného o koncentrácii 0,1 mol/l zriedte trojnásobne vodou a štandardizujte jodičnanom draselným. Rozpustite 2 g jodidu draselného v 10 ml vody. Pridajte 5 ml roztoku kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii približne 2 mol/l (5.11) a 10,0 ml roztoku jodičnanu draselného o koncentrácii 0,01667 mol/l (5.13). Erlenmeyerovu banku zakryte sklíčkom, jemne pretrepte a roztok nechajte na tmavom mieste približne po dobu 30 minút. Vzniknutý jód titrujte roztokom tiosíranu sodného (5.19), kým sa kompletne neodfarbí, tesne pred bodom ekvivalencie pridajte 1 ml škrobového indikátora (5.14). Vypočítajte hodnotu faktora f_T roztoku tiosíranu sodného:

$$f_T = \frac{30,96}{V_T}$$

V_T = objem (ml) titrovaného roztoku tiosíranu sodného.

POZNÁMKA – f_T je korekčný faktor na úpravu spotrebovaného objemu roztoku jódu voči experimentálne zistenej hodnote 0,01615 mol/l, pre ktorú 1 ml zodpovedá 1 mg redukujúcich cukrov.

5.20 Roztok jódu 0,05 mol/l. V 1 000 ml odmernej banke rozpustite 53 g jodidu draselného (5.15) v 50 ml destilovanej vody. Do tejto banky preneste 12,690 g jódu (5.17), rozpustite a doplňte po značku vodou. Roztok chráňte pred svetlom. Alternatívne môžete na prípravu použiť ampule (komerčné roztoky), napr. Merck Art. 1.09910.

5.21 Roztok jódu 0,01667 mol/l. Trojnásobne zriedte roztok jódu o koncentrácii 0,05 mol/l (5.20) vodou a štandardizujte ho roztokom tiosíranu sodného o koncentrácii 0,0333 mol/l (5.19). Odpipetujte 25,0 ml roztoku jódu 0,01667 mol/l do 300 ml Erlenmeyerovej banky. Pridajte 5 ml roztoku kyseliny octovej o koncentrácii 5 mol/l (5.5). Po jemnom premiešaní roztoku späťne titrujte roztokom tiosíranu sodného o koncentrácii 0,0333 mol/l (5.19). Tesne pred dosiahnutím bodu ekvivalencie pridajte 1 ml škrobového indikátora (5.14). Vypočítajte faktor jódového roztoku f_i :

$$f_i = \frac{V_T \cdot f_T}{25}$$

V_T = objem titrovaného roztoku tiosíranu sodného (ml),

f_T = korekčný faktor roztoku tiosíranu sodného.

6 Prístrojové vybavenie

6.1 Analytické váhy – s rozlíšením 0,1 mg.

6.2 Presné váhy – s rozlíšením 0,1 g.

6.3 Byrety – s objemom 50 ml.

6.4 Erlenmeyerove banky – s objemom 300 ml.

6.5 Odmerné banky – 1000 ml a 200 ml.

6.6 Pipety – s objemom 1 ml, 15 ml a 50 ml.

6.7 Krycie sklíčka – na zakrytie Erlenmeyerových baniek.

6.8 Bunsenov horák, trojnožka a drôtená sieťka.

6.9 Vriaci vodný kúpeľ.

6.10 Vodný kúpeľ so studenou tečúcou vodou.

6.11 Filtračný papier.

7 Postup

7.1 Príprava vzorky. Roztok pripravený na analýzu by nemal obsahovať viac ako 25 mg invertného cukru v 50 ml. Túto požiadavku spĺňa 40 g bieleho cukru rozpusteného vo vode na výsledný objem 200 ml.

7.2 „Hodnota za horúca“. Zmiešajte 50 ml pripraveného roztoku (7.1) s 50 ml Ofnerovho roztoku (5.12). K zmesi pridajte niekoľko kúskov pemzy (5.2).

a) Zmes priveďte do varu za 4 - 5 minút zahriatím na Bunsenovom horáku, trojnožke a drôtenej sieťke. Varte presne 5 minút. Var začína, keď celým povrchom zahrievaného roztoku unikajú početné bubliny pary. Zmes schlaďte vo vodnom kúpeli so studenou tečúcou vodou. Zmes by mala dosiahnuť izbovú teplotu po približne 10 minútach.

b) Pridajte 1 ml koncentrovanej kyseliny octovej (5.4). Ďalej pridávajte roztok jódu (5.21), kým farba roztoku nedostane typický jódový nádych. Nadbytkom jódu sa vzniknutý oxid meďný rozpustí. Zaznamenajte tento objem ako V_1 .

Do roztoku pridajte 15 ml roztoku kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii 1 mol/l (5.10) tak, že ju budete prilievajú po stene banky, aby sa do roztoku zmyli všetky zvyškové kvapôčky. Banku zakryte hodinovým sklíčkom a jemne ňou pohybuje 2 minúty, kým sa vyzrážaný Cu_2O úplne nerozpustí.

Vzorku titrujte roztokom tiosíranu sodného o koncentrácii 0,0333 mol/l (5.19). Tesne pred dosiahnutím bodu ekvivalencie pridajte 1 ml roztoku škrobu. Zaznamenajte tento objem ako V_2 .

Kroky (a) a (b) opakujte s ďalším pripraveným roztokom zmiešaným s Ofnerovým činidlom. Zaznačte priemernú hodnotu objemov spotrebovaných roztokov jódu a tiosíranu V_1 a V_2 získaných v uvedených dvoch pokusoch.

7.3 „Hodnota za studena“. Zmiešajte 50,0 ml pripravenej vzorky (7.1) s 50,0 ml Ofnerovho roztoku (5.12).

Vzorku nechajte pri izbovej teplote 10 minút.

Opakujte krok (b) v 7.2. Poznačte si hodnoty V_3 a V_4 pre objemy jódu a tiosíranu sodného.

7.4 „Hodnota slepej vzorky“. Zmiešajte 50 ml vody s 50 ml Ofnerovho roztoku (5.12). Opakujte kroky (a) a (b) zo 7.2. Poznačte si hodnoty V_5 a V_6 pre objemy jódu a tiosíranu sodného. *POZNÁMKA – Je dôležité, aby čas, ktorý uplynie medzi pridaním roztoku jódu a začiatkom spätnej titrácie, bol rovnaký pri hodnote za studena aj za tepla.*

8 Vyjadrenie výsledkov

8.1 Výpočet výsledkov

Pridané množstvo jódu „za horúca“ = V_1 .

Pridané množstvo tiosíranu „za horúca“ = V_2 .

Pridané množstvo jódu „za studena“ = V_3 .

Pridané množstvo tiosíranu „za studena“ = V_4 .

Pridané množstvo jódu pre „slepú vzorku“ = V_5 .

LISTY CUKROVARNICKÉ a ŘEPAŘSKÉ

Pridané množstvo tiosíranu pre „slepú vzorku“ = V_6 .

Korigovaná spotreba roztoku jódu o koncentracii 0,01667 mol/l:

- vypočítaná „hodnota za horúca“ $A = [(V_1 \cdot f_I) - (V_2 \cdot f_T)]$,

- vypočítaná „hodnota za studena“ $B = [(V_3 \cdot f_I) - (V_4 \cdot f_T)]$,

- vypočítaná „hodnota za horúca“ $A = [(V_5 \cdot f_I) - (V_6 \cdot f_T)]$,

pričom f_I je faktor roztoku jódu vypočítaný v bode 5.21 a sacharózová korekcia D predstavuje 0,1 ml roztoku jódu na 1 g sacharózy v reakčnej zmesi.

$$\text{invertný cukor (mg/kg)} = \frac{(A - B - C - D) \cdot 1000}{s}$$

kde s = množstvo vzorky v 50 ml pripraveného roztoku (7.1).

8.2 Vzorový výpočet. Odvážilo sa 40 g bieleho cukru a rozpustilo na výsledný objem roztoku 200 ml. 50 ml tohto roztoku obsahuje 10 g sacharózy.

Množstvo jódového roztoku pridaného na stanovenie hodnoty „za horúca“ je 20,00 ml.

Množstvo spotrebovaného roztoku tiosíranu sodného je 18,80 ml.

Množstvo roztoku jódu pridaného na stanovenie hodnoty „za studena“ je 20,00 ml.

Množstvo spotrebovaného roztoku tiosíranu sodného je 19,90 ml.

Množstvo roztoku jódu pridaného k slepej vzorke je 20,00 ml.

Množstvo spotrebovaného roztoku tiosíranu sodného je 20,00 ml.

Vypočítaná hodnota f_T je 1,029.

Vypočítaná hodnota f_I je 1,031.

$$A = [(20,00 \cdot 1,031) - (18,80 \cdot 1,029)] = 1,27$$

$$B = [(20,00 \cdot 1,031) - (19,90 \cdot 1,029)] = 0,14$$

$$C = [(20,00 \cdot 1,031) - (20,00 \cdot 1,029)] = 0,04$$

$$D = 10,0 \cdot 0,1 = 1,00$$

Množstvo redukujúcich cukrov je (mg/kg):

$$\frac{(1,27 - 0,14 - 0,04 - 1,00) \cdot 1000}{10} = 9,0$$

8.3 Presnosť (1). Pre biele cukry a plantážne biele cukry obsahujúce 0,007% až 0,089% redukujúcich cukrov by absolútny rozdiel medzi dvoma výsledkami získanými za podmienok opakovateľnosti nemal byť vyšší ako 0,006%. Absolútny rozdiel medzi dvoma výsledkami získanými za podmienok reprodukovateľnosti by nemal byť vyšší ako 0,011%.

9 Literatúra

1. *Správa z 23. zasadania ICUMSA*, 2002, s. 310.
2. BROWNE C. A., ZERBAN F. W.: *Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis*. Wiley, New York, 1941, s. 837.
3. JACKSON R. F., McDONALD E. J.: *J. A. O. A. C.*, 26, 1943, s. 462.
4. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists*, 1955, A.O.A.C., Washington, 548, 901.
5. *Správa z 11. zasadania ICUMSA*, 1954, s. 20.
6. *Správa z 15. zasadania ICUMSA*, 1970, s. 147.
7. SCHNEIDER F. (ed.): *Sugar Analysis: ICUMSA Methods*, 57, 1979.
8. *Správa z 15. zasadania ICUMSA*, 1970, s. 132.

Preložila Alžbeta Korčeková