



# Oznaczanie polaryzacji w produktach cukrowniczych metodą w bliskiej podczerwieni (NIR)

**Dr inż. Krystyna Lisik**  
**Mgr inż. Paulina Bąk**



## WSTĘP

### 1. Polarymetryczne oznaczanie sacharozy

### 2. Klasyczne odczynniki klarujące

- ✓ zasadowy octan ołowiu
- ✓ płyny Herlesa (płyn 1-azotan ołowiu, płyn 2 – wodorotlenek sodu)

### 3. Ochrona środowiska

- ✓ środki klarujące niezawierające związków ołowiu – siarczan glinu, odczynniki Carreza (roztwór I – octan cynku, roztwór II – żelazocjanek potasu)
- ✓ **polaryzacja w bliskiej podczerwieni (NIR)**



## WSTĘP

Metoda pomiaru polaryzacji w **bliskiej podczerwieni (NIR)** jest to obiecujący system pomiarowy dla przemysłu cukrowniczego, szeroko wprowadzany w świecie jako alternatywa do zastąpienia tradycyjnej metody z użyciem środków zawierających związki ołowiu.



## CEL BADAŃ

Zastosowanie metody w **bliskiej podczerwieni (NIR)** do oznaczenie polaryzacji w roztworach cukrowniczych bez dodatku odczynników klarujących.

Wyniki badań porównano z oznaczeniem polaryzacji z klarowaniem za pomocą zasadowego octanu ołowiu.

## METODYKA BADAŃ

### Materiał do badań stanowił:

- ✓ sok surowy
- ✓ sok gęsty
- ✓ syrop 1
- ✓ syrop 2
- ✓ melas

### Oznaczenia

Zgodnie z „Przepisami kontroli fabrykacji w cukrowniach”

1. Zawartość substancji suchej – metoda refraktometryczna
2. Zawartość sacharozy – metoda polarymetryczna

## Zawartość substancji suchej

Refraktometr ABBEMAT Dr Kernchen, dokładność  $\pm 0,02\%$

- ✓ sok surowy – bezpośrednio z roztworu
- ✓ sok gęsty – z roztworu 1:1
- ✓ syrop 1 i 2 – z roztworu 1:1
- ✓ melas – z roztworu 1:1



## Zawartość sacharozy

Metody:

- ✓ z klarowaniem za pomocą zasadowego octanu ołowiu,
- ✓ w bliskiej podczerwieni (NIR) bez dodatku odczynników klarujących.



## Zawartość sacharozy

Masy naważek badanych produktów oraz ilości dodawanego odczynnika klarującego

<b>Badany produkt</b>	<b>Naważka badanego produktu</b>	<b>Ilość zasadowego octanu ołowiu</b>
Sok surowy	52 g/100 ml	10 ml
Sok gęsty	13 g/100 ml	1 ml
Syrop 1 i 2	13 g/100 ml	5 ml
Melas	13 g/100 ml	5 ml

## Zawartość sacharozy

Pomiar polaryzacji – automatyczny sacharymetr  
SUCROMAT VIS/NIR Dr Kernchen, dokładność  $\pm 0,01^{\circ}\text{Z}$

- ✓ Metoda z klarowaniem zasadowym octanem ołowiu, pomiar w świetle widzialnym (VIS) o długości fali 589 nm, tj. w świetle żółtej linii sodowej.
- ✓ Metoda w **bliskiej podczerwieni (NIR)** bez klarowania, pomiar w świetle o długości **fali 880 nm.**

Wszystkie oznaczenia wykonano w dwóch powtórzeniach.

## Zestawienie wyników badań (Wartości średnie z dwóch powtórzeń)

Produkt	Bx [%]	Klarowanie zasadowym octanem ołowiu		Bez klarowania NIR	
		Ck <sub>Pb</sub> [%]	Cz <sub>Pb</sub> [%]	Ck [%]	Cz [%]
Sok surowy	15,1	13,36	88,48	13 – 15	-
Sok gęsty	68,4	64,09	93,70	63,75	93,20
Syrop 1	69,4	60,32	86,92	59,76	86,11
Syrop 2	71,8	54,42	75,79	53,90	75,07
Melas	82,2	51,64	62,82	54 – 62	-

**Średnie zawartości sacharozy i obliczone różnice między zawartością sacharozy uzyskaną bez klarowania (NIR) i z zastosowaniem zasadowego octanu ołowiu**

Produkt	Klarowanie zasadowym octanem ołowiu	Bez klarowania NIR	
	Ck <sub>Pb</sub> [%]	Ck [%]	Δ [%]
Sok surowy	13,36	–	–
Sok gęsty	64,09	63,75	–0,34
Syrop 1	60,32	59,76	–0,56
Syrop 2	54,42	53,90	–0,52
Melas	51,64	–	–

$$\Delta = Ck - Ck_{Pb}$$

## Statystyczna analiza wyników – test istotności **różnic** ANOVA

### *Test polega na analizie wariancji*

$$F = \frac{\text{Wariancja zawartości sacharozy oznaczonej bez klarowania (NIR)}}{\text{Wariancja zaw. sacharozy oznaczonej przy użyciu zasadowego octanu ołowiu}}$$

### **Wielkość F może osiągnąć wartości:**

- ✓  $F \leq 1$  – różnice pomiędzy uzyskanymi wynikami są **statystycznie nieistotne**
- ✓  $F > 1$  – należy porównać z wartością krytyczną rozkładu  $F_{KR}$  (odczytaną z tablic) dla określonego poziomu istotności (0,05) i danej liczby stopni swobody (1; 2)

### **Można w tym przypadku otrzymać dwa wyniki:**

- ✓  $F > F_{KR}$  – porównywane dane **różnią się** między sobą
- ✓  $F < F_{KR}$  – różnice między danymi są **statystycznie nieistotne**

## Porównanie zawartości sacharozy otrzymanej **w bliskiej podczerwieni (NIR)** z zaw. sacharozy z użyciem zasadowego octanu ołowiu - test ANOVA

Produkt	Odczynnik klarujący	Ck [%]	Statystyka
Sok gęsty	zasadowy octan ołowiu NIR	Ck <sub>Pb</sub> = 64,09 Ck = 63,75	F = 578 F > F <sub>KR(0,05;1;2)</sub>
Syrop 1	zasadowy octan ołowiu NIR	Ck <sub>Pb</sub> = 60,32 Ck = 59,76	F = 156,8 F > F <sub>KR(0,05;1;2)</sub>
Syrop 2	zasadowy octan ołowiu NIR	Ck <sub>Pb</sub> = 54,42 Ck = 53,90	F = 26 F > F <sub>KR(0,05;1;2)</sub>

$F_{KR}$  – odczytane z tablic przy danym poziomie istotności i stopniach swobody

$$F_{KR(0,05;1;2)} = 18,51$$

Z danych literaturowych wynika, że przy oznaczaniu polaryzacji bez klarowania w **bliskiej podczerwieni (NIR)** istotne znaczenie ma przygotowanie próbki do pomiaru zapewniające idealną klarowność przesącza.

Do sączenia należy stosować:

1. odpowiednią bibułę filtracyjną (np. Whatman 91),
2. dodatek środka ułatwiającego filtrację (np. ziemię okrzemkową),
3. **specjalny zestaw do sączenia pod próżnią**, aby czas filtracji był możliwie krótki.

*Kuczejda M., Ramirez S. i Yilmaz S.: NIR polarimetry/sample preparation for sucrose measurement and assessment of an automated system for colour, turbidity and ash determination. International Sugar Journal 2005, 107 (1277), 302-307.*



W zasadzie nie należy oczekiwać otrzymania dokładnie takich samych wyników w obu metodach. Związane jest to z innym składem chemicznym polaryzowanych próbek. W metodzie **z klarowaniem** usuwane są nie tylko substancje barwne, ale także pewne ilości niecukrów optycznie czynnych. Natomiast w metodzie **bez klarowania** skład chemiczny próbki jest nie zmieniony.

Różnice będą tym większe, im niższa jest jakość badanych produktów.



## Podsumowanie

- ✓ Wykonane badania potwierdziły, że polaryzację w **soku gęstym i syropach** można oznaczać bez klarowania metodą w **bliskiej podczerwieni (NIR)**. Jednakże analiza statystyczna wykazała, że uzyskane różnice w porównaniu z oznaczaniem zawartości sacharozy z klarowaniem octanem ołowiu **są statystycznie istotne**.
- ✓ W **soku surowym i w melasie** oznaczenie polaryzacji bez klarowania w bliskiej podczerwieni (NIR) nie dało pozytywnych wyników.

## Podsumowanie

- ✓ Należy przypuszczać, że na uzyskane wyniki miała wpływ zarówno masa produktu wzięta do oznaczenia, przygotowanie próbki do pomiarów polarymetrycznych, jak również ilość wykonanych powtórzeń niezbędnych do przeprowadzenia analizy statystycznej.
- ✓ Metoda oznaczanie polaryzacji w **bliskiej podczerwieni (NIR)** jest korzystna dla środowiska naturalnego, jest mniej czasochłonna i nie wymaga użycia żadnych reagentów w porównaniu z metodą z zastosowaniem środków klarujących zawierających związki ołowiu.

## Podsumowanie

- ✓ Badania nad oznaczaniem polaryzacji bez dodatku odczynników klarujących metodą w **bliskiej podczerwieni (NIR)** powinny być nadal kontynuowane.