

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 544.23:543.427.4

**СТЕКЛОВИДНЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ САХАРОЗЫ:
ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© 2001 Л.П.Экспериандова*, И.И.Фокина*, В.Д.Паникарская*, А.Б.Бланк*

С целью оптимизации условий предложенного нами ранее оригинального способа изготовления органического стекловидного излучателя для рентгенофлуоресцентного анализа изучены механизм и кинетика образования карамели, а также ее физико-химические свойства. При помощи термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что для образования карамели из сахарозы необходимо некоторое избыточное количество воды. При этом карамелизация протекает с последовательным отщеплением двух молекул воды. Получаемые излучатели отвечают требованиям рентгенофлуоресцентного анализа.

Ранее [1] для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) растворов был предложен способ изготовления излучателя на основе доступного и дешевого пищевого продукта – желатина. Однако такие излучатели оказались непригодными для рентгеновских измерений в вакууме.

В соответствии с требованиями РФА, излучатели должны иметь гладкую поверхность, как, например, неорганические стекловидные излучатели на основе метабората или метафосфата лития [2,3]. Это качество обеспечивает низкий уровень погрешностей и высокую достоверность результатов, однако процесс изготовления таких излучателей трудоемок и требует специальных навыков.

Известно, что при термической обработке сахара в пищевой промышленности получается карамель, представляющая собой прозрачное стекло. Мы изучили возможность использования аналогичного процесса с целью изготовления стекловидных излучателей для РФА растворов [4,5]. Такие излучатели имеют поверхность, подобную неорганическим стеклам, но получать их значительно проще и быстрее. К тому же, как будет показано в настоящей работе, такие излучатели устойчивы в вакууме. Отметим также низкую стоимость и доступность необходимого для их изготовления сырья, в качестве которого можно использовать обычный сахар [6].

Поскольку превращения сахаров при воздействии температуры исследованы недостаточно [7], целью работы явилось выяснение условий образования карамели, установление механизма и кинетики этого процесса, а также изучение свойств, необходимых для получения качественных излучателей.

О механизме карамелизации сахарозы в водных растворах судили по результатам калориметрических и термогравиметрических (METTLER, TA-3000) измерений. Использовали пищевой сахар (ГОСТ 21-94) или сахарозу квалификации хч. Температуру поверхности нагретой электроплитки и непосредственно реакционной смеси измеряли при помощи термопары «хромель-алюмель», холодный спай которой находился в емкости со льдом.

Сахароза является дисахаридом. При инверсии она распадается на смесь α -глюкозы и α -фруктозы, образуя инвертный сахар, содержащий кроме указанных соединений продукты реверсии (конденсации) [8]. Инверсия может быть вызвана кипячением с водой, обработкой кислотами или некоторыми солями, а также действием микроорганизмов. Нами было показано, что карамель образуется при нагревании смеси сахарозы и воды в интервале их массовых соотношений от 3:1 до 1:3 при содержании посторонних солей (CsI или KNO_3) до 30 % масс в диапазоне рН раствора от 2 до 9. В растворе, имеющем рН меньше 2 и больше 9, смесь обугливается еще до начала карамелизации и не твердеет

* Институт монокристаллов НАН Украины. Пр. Ленина, 60, 61001, Харьков, Украина

при охлаждении. В оптимальных условиях расплавленная и застывшая карамель имеет светло-желтый цвет.

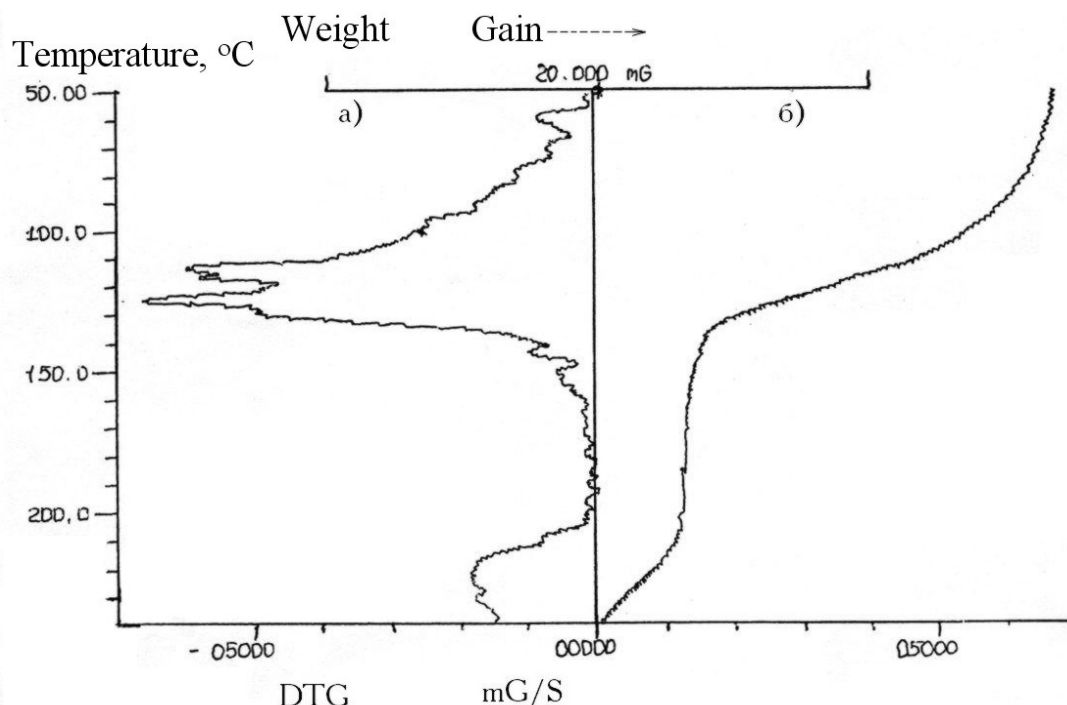


Рис.1. Термогравиметрический анализ раствора сахарозы в открытом тигле:
а – дифференциальная кривая; б – интегральная кривая.

Известно, что карамелизация сопровождается дегидратацией молекул компонентов, входящих в состав инвертного сахара [7]. При проведении термогравиметрического анализа (ТГА) раствора сахарозы в открытом тигле мы обнаружили, что на интегральной кривой (рис.1б) имеются два перегиба, а на соответствующей дифференциальной кривой (рис.1а) – три пика. При нагревании до 100 °С происходит постепенное уменьшение массы, по-видимому, за счет испарения избыточной воды. В интервале температур от 110 до 130 °С в изменении массы на дифференциальной кривой наблюдается два резких пика, а при температуре >210 °С – третий пик.

На кривой (рис.2), полученной при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), примерно при этих же температурах (130-140 °С) также имеются два пика, которым соответствует суммарное поглощение тепла ($\Delta H=53.58$ Дж/ г), а также пик при 178 °С ($\Delta H=37.7$ Дж/ г). Первые два пика (рис. 1а и 2) соответствуют процессу карамелизации, когда от молекулы сахарозы последовательно отщепляются две молекулы воды (различие в температурах, соответствующих указанным пикам на кривых ТГА и ДСК, может быть связано с разными условиями выполняемых измерений). При этом образуется продукт светло-желтого цвета, вероятно, высокомолекулярный карамелан – в отличие от карамелина (отщепление 7 молекул) и карамелена (отщепление 8 молекул), имеющих коричневую окраску; более сильное и длительное нагревание приводит к образованию черно-коричневых гуминовых веществ [7]. Третий пик на кривой ДСК (рис.2) при температуре 178 °С соответствует плавлению карамельной массы. При нагревании >200 °С происходит разложение карамели с образованием летучих соединений, что можно видеть из кривой ТГА.

Заметим, что нагревание в таких же условиях сухой сахарозы не приводит к образованию карамели. При этом на кривой ДСК (на рисунке не показана) наблюдается только один пик ($t=188$ °С, $\Delta H=133.16$ Дж/ г), соответствующий плавлению сахарозы. На дифференциальной кривой ТГА (рис.3а) при нагревании сахарозы в условиях, аналогичных нагреванию карамели, наблюдается только один пик при $t=210-215$ °С, соответствующий разложению расплавленной сахарозы. Отсутствие на кривой ДСК низкотемпературных пиков, соответствующих дегидратации и образованию карамели, свидетельствует о том,

что для протекания процесса карамелизации необходимо некоторое количество воды. В кондитерской промышленности карамельную массу готовят путем уваривания сахарного сиропа в вакуумном варочном аппарате при температуре 110-120 °С до влажности 1-3%.

Карамелизация – процесс сложный и многостадийный. Кроме карамели образуются пировиноградный альдегид, ангидриды, оксиметилфурфурол, продукты реверсии, а также левулиновая, молочная и муравьиная кислоты [7,9]; последние являются катализаторами инверсии сахарозы, ускоряющими процесс карамелизации. Строение многих продуктов карамелизации еще не выяснено. Некоторые исследователи считают, что карамели – это циклические полимерные эфиры (лактоны) [9]. Такое строение полимера согласуется со сладким вкусом карамели [10] (наличие большого числа карбоксильных групп в боковых цепях) и ее окраской (кетонные хромофорные группы).

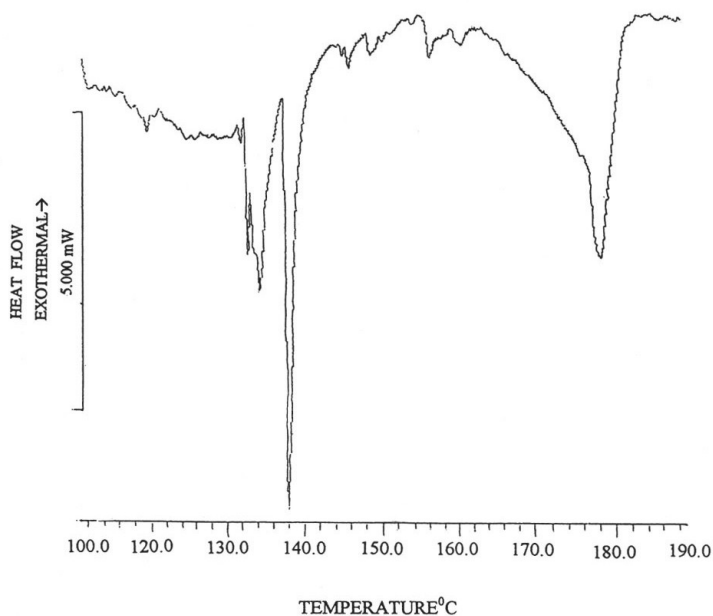


Рис.2. Кривая, полученная при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии раствора сахарозы.

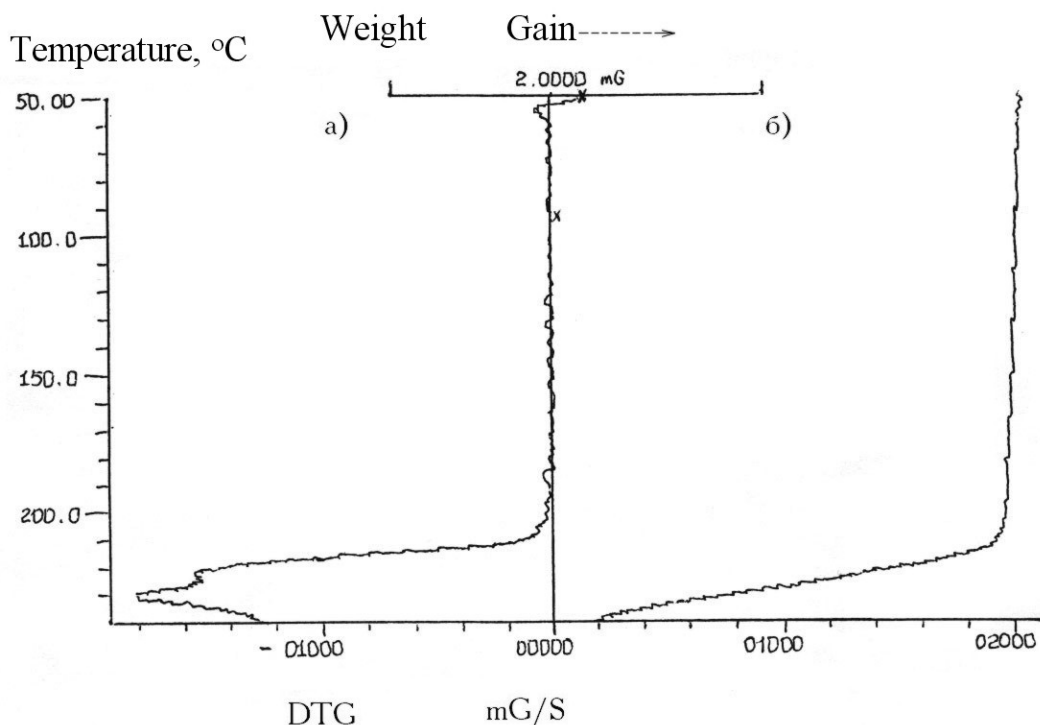


Рис. 3. Термогравиметрический анализ сухой сахарозы в открытом тигле:
а – дифференциальная кривая; б – интегральная кривая.

Изучением структурно-механических свойств карамели занимались, в основном, исследователи в области пищевой промышленности. Данных по этим вопросам, как отмечают Никифорова и Зубенко [7], в литературе очень немного, хотя они были бы полезны для улучшения условий формования, охлаждения и обработки карамельной массы. Соколов-

ский [11], изучая физико-химические основы производства карамели, отмечал, что условия, отвечающие устойчивости аморфных веществ, определяются кинетикой кристаллообразования. Он указывал, что чем быстрее происходит процесс охлаждения карамельной массы, тем менее вероятна ее последующая кристаллизация. Действительно, если карамель рассматривать как расплав веществ [7], в котором соединения типа "первичных продуктов изменения сахаров" (ангидриды сахаров и продукты конденсации), вклиниваясь между молекулами сахарозы, не позволяют им образовывать кристаллическую решетку, то сахароза в этой массе даже при температуре 110-140 °С уже находится в переохлажденном метастабильном состоянии ($t_{пл} \approx 190$ °С). При медленном охлаждении расплава успевают образоваться центры кристаллизации, и карамельная масса закристаллизовывается. Основным условием стойкости карамели является ее быстрое охлаждение до 90-85 °С.

Нами установлено, что прозрачная стекловидная карамельная масса получается, если небольшой объем (3-5 мл) водного раствора сахарозы при соотношении масс сахарозы и воды 1:1 нагревать, непрерывно перемешивая, в открытой посуде при температуре нагревающей поверхности электроплитки 250-300 °С в течение 2-5 мин (температура реакционной смеси при этом достигает 130-150 °С); горячий сироп охлаждают, быстро выливая его на гидрофобную поверхность. Отметим, что при медленном нагревании указанной смеси вся вода постепенно испаряется, сахароза высыхает и карамель не образуется.

Карамельная масса обладает высокой гигроскопичностью. Так, установлено [7], что при хранении карамели в помещении с относительной влажностью 60-70 % и температуре 18-22 °С прирост влаги через 2 дня составляет 2-2.5 %, а через 30 дней поверхность засахаривается или становится липкой и теряет первоначальную форму. Мы показали, что при хранении карамели в эксикаторе над оксидом фосфора (V) или плавленным CaCl_2 она не изменяется в течение длительного времени (более месяца).

Чтобы изготовить из карамели излучатель для РФА, горячий сироп, приготовленный из равных массовых частей анализируемого водного раствора и сухой сахарозы, выливают в формировочное кольцо, лежащее на гладкой массивной фторопластовой пластине или стекле, накрытом тонкой фторопластовой пленкой; после начала застывания карамели открытую ее поверхность покрывают тонкой фторопластовой пленкой и придавливают. Через 1-2 мин снимают пленку, вынимают затвердевший излучатель из кольца и подвергают РФА. Так как точность РФА зависит от качества излучателя, было изучено влияние на него материала формировочного кольца. Лучшим оказался фторопласт, так как полиэтиленовые кольца при соприкосновении с горячим сиропом размягчаются и деформируются; алюминиевые кольца недостаточно гидрофобны и происходит прилипание к ним карамели.

Поверхность карамели, бывшая в контакте с фторопластовой пластиной, по степени шероховатости похожа на неорганическое стекло, традиционно используемое в практике РФА, и отвечает требованиям, предъявляемым к качеству рабочей поверхности излучателя. Эти излучатели гомогенны (аналитические сигналы с обеих сторон излучателя практически одинаковы), они не выделяют в вакууме летучих соединений, поэтому годятся для проведения РФА в длинноволновой части рентгеновского спектра, требующего использования вакуума, а также устойчивы к действию рентгеновского излучения ($I=20$ мА, $U=25$ кВ), поэтому пригодны для многократного использования.

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой Харьковской академии технологии и организации питания – профессору Юрию Алексеевичу Савгире – за помощь при обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Экспериандова Л.П., Макаровская Я.Н., Бланк А.Б., Паникарская В.Д., Колотий О.Д. Вестн. Харьк. ун-та. 1999. №437. Химия. Вып.3(26). С.148-152.
2. Blank A.B., L.P.Eksperiandova. (A review). X-Ray Spectrometry. 1998. V.27. P.147-160.
3. Бланк А.Б., Экспериандова Л.П. Пробоподготовка в рентгенофлуоресцентном анализе. Препринт ИМК-98-1. 1998. Харьков: Ин-т монокристаллов НАН Украины. 46 с.
4. Экспериандова Л.П., Бланк А.Б., Потапова І.І., Макаровська Я.М Патент 32417А України, МК G 01 N 23/ 223. Спосіб виготовлення скловидного випромінювача для рентгенофлуоресцентного аналізу. 96072732; заявл. 29.07.96; опубл. 31.08.98. Бюл. №4. 4 с.

5. Eksperiandova L.P., Blank A.B., Fokina I.I. Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V.361. P.287-288.
6. Khan R. Adv. Carbohydrate Chem. 1976. V.33. P.236.
7. Никифорова В.Н., Зубенко А.В. Физико-химические основы производства сахарных кондитерских изделий. 1969. М.: Пищевая промышленность. 280 с.
8. Общая органическая химия. В 12 томах. Пер. с англ. Под ред. Н.К.Кочеткова. Т.11. 1986. М.: Химия, 736 с.
9. Давидянц С.Б. Химия и жизнь. 1980. №3. С.44-48.
10. Hough L., Phadnis S. Nature. 1976. V.263. P.800.
11. Соколовский А.Л. Физико-химические основы производства карамели. 1961. М.: Пищепромиздат, 132 с.

Поступила в редакцию 27 сентября 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). L.P.Eksperiandova, I.I.Fokina, V.D.Panikarskaya, A.B.Blank. Glassy radiating elements on the base of sacchrose: preparation and physical-chemical properties.

To optimize the conditions for proposed earlier our original method of obtaining organic glassy specimens for X-ray fluorescence analysis, the mechanism and kinetics for caramel formation as well as its physical-chemical properties were studied. By means of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry the necessity of some excess of water for caramel formation from saccharose is shown; the caramelization in an aqueous solution proceeds through successive detachment of two water molecules. The obtained specimen satisfies to requirements of X-ray fluorescence analysis.