

对我国制糖工业中还原糖分析方法的述评

潘允鸿 徐祖健

摘 要

在糖品分析中广泛应用兰——艾农法测定还原糖。为了要获得准确和可靠的测定结果,分析人员必须严格地控制分析条件。为此,我们评述影响准确性的一些操作因素,例如样液处理,加热温度和时间,费林氏试剂的容量和蔗糖分校正值等。恒容法是在原来的兰——艾农法基础上加以改良的操作步骤,它的优点主要是简化计算和操作迅速。虽然恒容法的准确度与原来的兰——艾农法相同,但前者的标准偏差低于后者。所以我们建议应该试行采用恒容法,并且逐渐地推广为正式规定方法。在糖品分析中的奥夫奈尔法由于蔗糖分校正值较低和准确度较高而适用于低还原糖含量的样品。因此,我们建议该法在我国作为测定白砂糖中还原糖的正式规定方法。

一、前 言

制糖工业分析中,还原糖分是一个重要的测定项目。我国75年出版的《甘蔗制糖化学管理统一分析方法》和《甜菜制糖化学管理统一分析方法》中规定,甘蔗糖厂从原料至最终糖蜜等样品的还原糖测定采用兰——艾农法(即四甲基蓝法),而甜菜糖厂在同样的情况下则采用奥夫奈尔法。至于甘蔗和甜菜糖厂的白砂糖产品中所含的还原糖分,均采用计量查表法或计时查表法测定。

从七十年代以来,糖品分析方法国际委员会(简称ICUMSA)连续推荐了近十种还原糖测定方法。其中包括兰——艾农法、奥夫奈尔法、兰——艾农恒容法、克奈特——阿连法、埃默利希法以及酶法等。以现阶段的实用情况出发,本文对当前国内外使用较多的还原糖测定方法进行了讨论和比较,并在我国现有的测定方法基础上,寻求一些简化、准确、可靠的分析步骤。

二、如何提高兰——艾农法测定的准确性

兰——艾农法是国内外流行最广的一种还原糖测定方法。它适用于还原糖含量较高(10%

固溶物以上)的样品的分析,特别是在甘蔗糖厂中得到广泛地应用。兰——艾农法属于强碱性铜盐溶液(即费林试剂)类型的铜还原法。由于该法的化学反应比较复杂,必然受到各种因素的影响。因此在进行操作时各种条件都必须严格加以控制。但事实上,往往由于分析工作者对本法操作的关键和影响因素重视不够,以致不易取得满意的测定结果。为此,我们有必要就影响兰——艾农法测定操作中一些主要因素加以分析和讨论。

(一) 样品的澄清处理方法

在制糖工业中,大多数样品都含有不同程度的杂质,它们会干扰还原糖的基本反应和测定操作。目前在我国采用兰——艾农法测定还原糖时,一般均用中性醋酸铅作澄清剂。铅盐无疑地会与样品中某些杂质(例如蛋白质,还原性非糖物质等)形成沉淀物,必须再经过滤分离,以便排除杂质干扰的影响。但是对于所加入的澄清剂用量,没有明确规定,一般均由分析人员自己掌握。这样加入的铅盐不可能恰好等于沉淀干扰物质所需的用量,往往使溶液中存在过剩的铅盐,它可与还原糖生成糖与铅化合物(特别是果糖),从而降低还原糖的还原能力。因此,必须进行脱铅处理,否则测定的还原糖含量肯定偏低。即使这样,澄清和脱铅处理后的两次过滤操作,也会造成还原糖的损失。我们从实践经验中体会到:

1. 用铅盐处理样品缺乏一致性,不可能彻底消除误差来源;
2. 耗费时间较多,操作步骤麻烦,而又不可能排除由此而产生的一切不可靠性。

我们认为对糖厂的大部分样品来说,可以不必采用铅盐澄清处理。对于杂质较多,颜色很深的样品(例如废蜜),可按古巴——美国糖业公司实验室长期以来所采用的处理方法,即不加铅盐,而是用硅藻土和一次过滤的方法。但采用这种方法时,应当考虑到,在没有铅盐或防腐剂存在的情况下,糖蜜经稀释后容易变质,因此不能放置过久,应当及时地进行测定。

如果测定的样品非用铅盐处理不可时,则必须在铅盐处理后,将样液中过剩的铅离子除去。用磷酸钠和磷酸氢二钠都能彻底除去铅离子,用草酸钾加磷酸钠溶液亦能取得相同的效果。另外采用粉状草酸钠亦可以脱铅。但切不可使用硫酸钠和碳酸钠,因为它们会导致过低的测定结果。

在样品的处理中值得注意的是脱钙处理,这一点往往为人们所忽视。(早在1923年曾经有人提出:“即使少量的钙盐,也会使还原糖沉淀的氧化亚铜量显著地减少。”)应该看到,钙离子能与葡萄糖或果糖形成稳定的络合物,使还原反应速度减慢,出现还原糖含量偏低的结果。克服的办法是加入粉状草酸钠或草酸钾溶液,随即过滤脱钙。这样,即使滤液中稍有草酸盐也不会对沉淀的结果产生明显的影响。

近几年ICUMSA提出应用EDTA脱钙。原因是EDTA与钙生成的络合物比与己糖形成的络合物更加稳定,而且可以不用过滤,溶液的颜色较浅便于终点判断。

(二) 加热的温度和时间

兰——艾农法规定测定操作时必须使反应混合液处于加热至沸腾的状态,否则反应缓慢,且会受到烧瓶内空气中的氧影响而造成很大的偏差。一般应控制煮沸时间为2分钟,然后进行测定。通过测定纯还原糖溶液的实验,说明加热的温度和时间对结果影响很小。而在测定含有过量蔗糖的溶液时,由于蔗糖在碱性介质中具有微弱的还原作用,以致反应条件对它的还原值产生了明显的影响。从表(一)实验数据可以看出蔗糖的还原能力随煮沸

时间延长而增加,滴定时所费的样液毫升数就会逐渐减少,实际计算出的还原糖含量则偏高。

表(一)不同加热时间, 滴定20毫升费林试剂时所费的两种样液毫升数

每40毫升样液含有的糖品重量	加 热 的 煮 沸 时 间 (分)				
	2	4	6	8	10
1. 转化糖100毫克	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2
2. 转化糖100毫克 + 蔗糖10克	35.0	34.0	32.0	31.8	30.5

因此,在制糖工业分析中,采用兰——艾农法测定还原糖时,必须严格控制加热煮沸时间为2分钟,又在沸腾情况下续加滴定至终点的操作必须在1分钟内完成,这样测定的结果最佳。所以从开始沸腾至滴定终点为止的整个沸腾时间必须严格控制在3分钟之内。另一方面,从开始加热至沸腾的时间应该愈短愈好。因此,在ICUMSA会议上曾经建议试制一种合理的加热设备,以供应用。

(三) 费林试剂的用量

目前所用的兰——艾农法一般规定费林试剂的用量有10毫升和25毫升两种。我国制糖工业分析多数采用前者,它相当于0.2克/100毫升的标准转化糖溶液25.64毫升,即51.28毫克的转化糖。而后者则相当于0.5克/100毫升的标准转化糖溶液24.80毫升,即124毫克的转化糖。从这两者的标定结果可以看出,同样浓度的费林试剂对不同浓度的转化糖液作用的结果是有差异的($0.5/0.2 \approx 124/51.28$)。这种差异也会在正常的测定操作中,随着混合液的总量的变化而反映出来。因此,在计算结果时,必须查阅相应的还原糖检索表(可在《糖品分析》中查到),不可混淆套用。同时,这也是兰——艾农法不能以化学当量计算结果的原因之一。

(四) 样液中蔗糖分的影响

上面已经述及样液中含有蔗糖对测定会有影响,并且在现有的还原糖检索表中已将这一因素考虑在内,但兰——艾农法的蔗糖分校正因数比其他方法都要高,这主要是由于费林试剂是一种强碱性铜盐溶液,在此条件下蔗糖表现出较快的还原反应速度之故。尽管煮沸时间只有2分钟,但它所显示的数值比在弱碱性铜盐溶液中的数值高1~2倍左右,见表(二)。

从表中可以看出,碱性溶液的pH值对蔗糖的校正值有影响,从而影响测定的结果。因此,在配制费林试剂时,氢氧化钠的用量也应要求准确,并且在氢氧化钠试剂中以不含碳酸盐为宜。

表(二) 在不同的铜盐试剂中100克蔗糖产生的还原值

试 剂 名 称	时间(分)	还原值(克)
费林试剂(强碱型)	2	0.172
勒夫试剂(弱碱型)	6	0.054
密勒试剂(弱碱型)	6	0.120
奥氏试剂(弱碱型)	6	0.093

三、改进的兰——艾农恒容法

兰——艾农恒容法是在原来的兰——艾农法基础上经过改良的方法。早在60年代,英国海关实验室已经提出这个方法,并在一些甘蔗制糖的国家开始应用。而至今在我国尚未受到

重视和试用。这种方法当初提出的最终容量恒定在60毫升，而目前ICUMSA提议为75毫升。它的特点是在滴定结束时，反应混合液总容积要保持恒定，即采用预检的方式来确定加多少蒸馏水量，使滴定终了的总容积为75毫升。因而费林试剂的浓度以及参与反应样液的浓度都是恒定的。为此，不必考虑溶液容积对测定的影响，从而使计算大为简化。我们从实践中感到本法的操作易于掌握，滴定终点也较易判断。(具体操作方法参阅《制糖工业分析》或《糖品分析》)

通过对三个糖蜜样品的测定得出的标准偏差列于表(三)。

表(三) 兰——艾农法
与恒容法标准偏差的比较

样品序号	兰——艾农法	恒 容 法
糖蜜样品1	14.27±0.26%	14.22±0.19%
糖蜜样品2	16.57±0.46%	16.47±0.28%
糖蜜样品3	16.66±0.26%	16.58±0.15%

从表(三)可以看出，用恒容法测定比兰——艾农法测定的标准偏差较低。恒容法具有较可靠的准确性。因此，我们建议应进一步结合我国情况对恒容法进行研究，并逐步推广为一种正式规定的测定还原糖方法。

采用恒容法的另一个优点，就是样品可以不经澄清处理，而只需脱钙便可。脱钙剂可用草酸钾溶液或 EDTA 溶液。但采用草酸钾需要进行过滤处理，而采用 EDTA 则可省去过滤操作，终点仍然容易判断。根据实验总结：使用 4 克/100 毫升的 EDTA 溶液脱钙时，倘若用量少于 4 毫升，脱钙效果较差；超过4毫升增加到 8 毫升时，发现溶液出现乳白状态，影响滴定终点的判断，所以宜把 EDTA 溶液用量限制在 4 毫升为度。

使用恒容法测定含有蔗糖的样品时(这是糖厂绝大部分样品的实际情况)，蔗糖分的影响应予以校正，其校正值可参阅《糖品分析》第73页，也可用下列公式求得：

$$f = 1 - 0.0292 S^{2/3}$$

式中 f = 蔗糖分校正值
S = 蔗糖分数值

四、 白砂糖中还原糖分的测定方法

目前，我国白砂糖的还原糖分测定是采用计时查表法或计量查表法的，这两个方法均属于兰——艾农法的范畴。从实际使用情况来看，它们都难以得到准确的结果。同一样品，不同的操作者测得的数据差异甚大。国外产品一般为精炼糖，其还原糖含量较低，采用较为先进的克奈特——阿连法或埃默利希法可得到满意的结果。但在我国，由于受到试剂和仪器等条件的限制，这些方法目前尚不适用。为此，有必要选择一种比较符合我国实际情况的白砂糖的还原糖测定方法。

表(四) 不同测定方法对每 100 克蔗糖(原有含还原糖分为0.2毫克/10克蔗糖)所表示的转化糖克数(即蔗糖分校正值)

测定方法*	转 化 糖(克)
奥夫奈尔法	0.010
柏林学院法	0.034
勒夫—舒尔法	0.030

* 均属弱碱性介质类型

通过系统的分析和比较，我们认为采用奥夫奈尔法测定白砂糖的还原糖是比较合适的。奥夫奈尔法所用的原理是在弱碱介质中进

行还原二价铜的反应。混合液的 pH 值在 10 左右,在这种情况下,蔗糖的还原性大大减少。并且这是目前在若干种弱碱性铜盐方法中蔗糖分校正值最低的一种,如表(四)所示。

从奥夫奈尔法与勒夫——舒尔法比较可以看出, 后者的蔗糖分校正值为 3.0 毫克/10 克蔗糖, 相当于奥夫奈尔法的三倍。

德国 Brunswick 糖业研究所审定奥夫奈尔法蔗糖分校正值为 0.1 毫克还原糖/10 克蔗糖(相当于0.01%), 并且指出奥夫奈尔法的蔗糖分校正值与蔗糖分成正比, 这样, 蔗糖对测定的影响就很容易校正。一般可在操作中以每克蔗糖从滴定时所费的碘液中扣除 0.1 毫升计算结果。可以根据 N/30 碘液滴定结果进行比较(见表(五))予以证明。

表(五)

已知转化糖重量(毫克)		0	2	4	6	8	10
N/30 碘液 毫升数	奥夫奈尔法 不加蔗糖	—	1.7	3.8	5.8	7.8	9.8
	奥夫奈尔法 加蔗糖10克	1.1	2.8	5.0	7.0	9.1	11.4
差 值		1.1	1.1	1.2	1.2	1.3	1.6
平 均		1.3					

从平均值可知基本上符合每克蔗糖相当于 0.1 毫升的校正值。

奥夫奈尔法比较准确, 它用于我国甜菜糖厂测定其他物料的还原糖分已有多年历史, 大家对它比较熟悉, 便于推广。因此, 我们认为可以组织有关单位对奥夫奈尔法进行共同研究并逐步使之完善, 以便将这个作为测定白砂糖中还原糖分的正式方法。

五、结 束 语

通过对国内外有关还原糖测定方法的分析研究, 我们主张在我国制糖工业分析中, 当前首先应当严格控制兰——艾农法的操作条件, 提高测定的准确度, 再逐步改用兰——艾农恒容法以取代现有的兰——艾农法。我们建议组织有关单位对奥夫奈尔法进行共同研究, 以便使之成为我国测定白砂糖中还原糖分的标准方法。

参 考 文 献

- [1] ICUMSA 17th Session, Proc. Montreal 1978, Subject 14, Reducing Sugar.
- [2] ICUMSA 16th Session, Proc. Ankara 1974, Subject 14, Reducing Sugar.
- [3] ICUMSA 15th Session, Proc. London 1970, Subject 14, Reducing Sugar.
- [4] "ICUMSA Methods of Sugar Analysis". F. Schneider, 1978, chap. 2
"Reducing sugar, Invert Sugar, Monosaccharide"
- [5] "Cane Sugar Handbook" 10th Ed. P. Meade and J. C. P. Chen. Chap. 23,
"Chemical Methods in Sugar Analysis"
- [6] "Sugar Chemistry" R. S. Shallenberger and G. G. Birch. 1975 Chap. 4,

Intrinsic Chemical Reaction of the Sugar.

[7] I.S.J., Vol. 12, 1960; and Vol. 12, 1974.

[8] "Food Chemistry", L.W. Aurand and A.E. Words. 1973, p 54—57

[9] 黑龙江省甜菜糖业科学研究所主编,《甜菜制糖化学管理统一分析方法》,轻工业出版社,1975。

[10] 广东省甘蔗糖业食品科学研究所主编,《甘蔗制糖化学管理统一分析方法》轻工业出版社,1975。

[11] 华南工学院等合编,《制糖工业分析》,轻工业出版社,1981。

[12] 糖品统一分析方法国际委员会编,王律均、潘允鸿、徐祖健译,《糖品分析》轻工业出版社,1982。

A Review of the Reducing Sugar Analytical methods for Sugar industry in our country

Pan Yun-hong Xu Zu-jian

Abstract

The Lane-Eynon method has been widely applied to determine the reducing sugar in sugar analysis. In order to obtain accurate and reliable results in determination, the analytical condition must be exactly manipulated by the analyzer. For this reason, we make a review of some operative factors such as the preparation of sample solution, heat temperature and time, volume of Fehling's reagent and sucrose correction etc., all influencing accuracy. The Constant volume method is based on the original Lane-Eynon method and being modified as an operating procedure, its advantage is mainly simplified calculation and quick operation. Although the accuracy of the Constant volume method may be identical with the original Lane-Eynon procedure, but the standard deviation of the former is lower than the latter. Therefore, we recommend that the Constant volume method should be tentatively adopted and gradually developed into an official method. The Other method due to lower sucrose correction and higher accuracy is suitable for the sample of low reducing sugar content in sugar analysis, thus, in our country, we recommend this procedure as an official method for determination of reducing sugar in white sugar.