



УКРАЇНА

(19) UA (11) 48782 (13) A

(51) 6 G01N24/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД  
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ  
ВЛАСНИКА  
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКОСТІ ВІЛЬНОЇ ТА ЗВ'ЯЗАНОЇ ВОДИ САХАРИДІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

1

2

(21) 2001128437

(22) 07 12 2001

(24) 15 08 2002

(46) 15 08 2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Українець Анатолій Іванович, Полумбрик Максим Олегович, Дегтярьов Леонід Сергійович

(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

(57) 1 Спосіб визначення кількості вільної та зв'язаної води сахаридів у водних розчинах, що включає фізико-хімічний метод, який відрізняється тим, що як фізико-хімічний метод використовують метод спінового зонда

2 Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що методом спінового зонда визначають час кореляції обертальної дифузії вільного радикала і його залежність від мольної частки сахариду

Винахід відноситься до органічної хімії, фізичної хімії. Визначення кількості вільної та зв'язаної води сахаридів у водних розчинах представляє великий інтерес для контролю процесів кристалізації цукридів в харчовій промисловості.

Аналогом є спосіб визначення кількості вільної (незв'язаної) та зв'язаної води методом калориметрії (Михайлик В. А. Калориметрическое исследование Сахаров и сахаросодержащих материалов // Пром. Теплотехніка -1998 -Т 20, №1 -с. 25-31). Метод калориметрії полягає у визначенні кількості тепла, що поглинається під час гідратації цукрида. Результати низькотемпературної диференціальної скануючої калориметрії свідчать, що кількість молекул води в гідратній сфері сахарози змінюється від 20 до 4 в межах концентрацій від 5,5 до 67,4%.

Найбільш близьким аналогом є спосіб визначення кількості вільної (незв'язаної) та зв'язаної води методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР) (Engelsen S B., du Penhoat C H., Perez S. Molecular relaxation of sucrose in aqueous solution. How a nanosecond molecular dynamics simulation helps to reconcile NMR data. J. Phys. Chem. -1995- v 99, № 36, p. 13334-13351). Визначення вільної та зв'язаної води за допомогою методу ЯМР полягає у визначенні часу релаксації протонів гідроксильних груп у водному розчині цукриду. Згідно з даними методу ЯМР-спектроскопії для 20% водного розчину цукрози перший прошарок вміщує 25 молекул води, розташованих навколо однієї молекули цукрози за температури 303 °C.

Недолік методу ЯМР полягає в наступному

Визначення часу релаксації пов'язане із швидким обміном протонів гідроксильних груп цукриду та протонів вільної та зв'язаної води. Проте розділити обмін гідроксильних груп протонів вільної та зв'язаної води практично неможливо. Тому результат, отриманий даним методом, має наближений характер. В методі калориметрії практично неможливо визначити залежність кількості незв'язаної та зв'язаної води (чисел гідратації) від температури, що є недоліком цього методу.

В основу винаходу поставлена задача створення зручного методу визначення кількості вільної та зв'язаної води у водних розчинах сахаридів.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб визначення кількості вільної та зв'язаної води у водних розчинах цукридів включає фізико-хімічний метод. Згідно винаходу в якості фізико-хімічного методу використовують метод спінового зонда, за допомогою якого визначають час кореляції обертальної дифузії вільного радикала ( $\tau$ ) і його залежність від мольної частки сахариду. Нами встановлено зв'язок між величинами часу кореляції обертальної дифузії спінового зонда (або показниками динамічної в'язкості розчинів) і молярною часткою зв'язаної води в розчинах сахарози, що дало змогу визначити кількість молекул води у відповідних гідратах сахарози.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими ознаками та технічним результатом полягає у наступному. Розроблено новий спосіб визначення кількості незв'язаної та зв'язаної води методом спінового зонда. Цим методом визнача-

(13) A

(11) 48782

(19) UA

ють час кореляції обертальної дифузії вільного радикала ( $\tau$ ) і його залежність від мольної частки сахариду. Отримані результати можуть бути використані для дослідження процесів кристалізації сахаридів.

На підставі експериментальних отриманих значень часу кореляції ( $\tau$ ) вільного нитроксильного радикала в розчинах сахарози нами отримані стехіометричні коефіцієнти зв'язаної сахарозою молекул води в залежності від концентрації (від 2 до 65%) і температури (від 5 до 50°C), а також досліджені термодинамічні параметри утворення відповідних гідратних структур.

Процес гідратації в розчинах сахарози ( $Sc$ ) можна представити таким чином



де  $n$  - визначає кількість молекул води, зв'язаної в надмолекулярній структурі. Літературні джерела дають підстави вважати, що означена рівновага практично повністю зміщена праворуч (Ахумов Е.И. Гидратация сахарозы в растворах // Журн. Прикл. Химии -1975 -Т 48, №2 с 458-460).

Загальний мольний об'єм ( $V$ ) води розчину цукрози складається з парціальних, що відповідають общему зв'язаної ( $v_{зв}$ ) і вільної ( $v_{вл}$ ) води, помножених на відповідні концентрації

$$V = v_{зв} \cdot c_{зв}^{H_2O} + v_{вл} \cdot c_{вл}^{H_2O} \quad (1),$$

де  $c_{зв}^{H_2O}$  і  $c_{вл}^{H_2O}$  - мольні частки зв'язаної і вільної води. Зазначимо, що частка зв'язаної води дорівнює мольній частці сахарози ( $c^{Sc}$ ), помноженої на стехіометричний коефіцієнт ( $n$ )  $c_{зв}^{H_2O} = n \cdot c^{Sc}$ , а сума мольних часток зв'язаної і

вільної води дорівнює одиниці  $c_{зв}^{H_2O} + c_{вл}^{H_2O} = 1$

Відомо, що добуток мольного об'єму на в'язкість розчину ( $\eta$ ) є сталою величиною ( $N$ )  $V\eta = N$  (Мельвин-Хьюз Э.А. Физическая химия 2 том. Изд. Ин. Лит. М.-1962). Приймаючи до уваги дане співвідношення, рівняння (1) за результатом множення на  $\frac{1}{N}$  перетворюється до

$$\frac{1}{\eta_{зг}} = \frac{1}{\eta_{зв}} \cdot c_{зв}^{H_2O} + \frac{1}{\eta_{вл}} \cdot c_{вл}^{H_2O} \quad (2),$$

де  $\eta_{зг}$  - в'язкість розчинів сахарози. Величини  $\eta_{зв}$  і  $\eta_{вл}$  - в'язкість води у зв'язаному і вільному станах, вони є сталими за даної температури. Можна очікувати, що перша - в'язкість води у зв'язаному стані - суттєво перевищує в'язкість вільної

води. Шляхом комбінації (2) і наведених співвідношень щодо суми концентрацій обох форм рідки і зв'язку з величиною мольної частки цукрози нескладно записати наступне співвідношення

$$1 - \frac{\eta_{вл}}{\eta_{зг}} = n \cdot c^{Sc} \left( 1 - \frac{\eta_{вл}}{\eta_{зг}} \right)$$

Враховуючи той факт, що  $\eta_{вл} \ll \eta_{зв}$ , а час кореляції обертальної дифузії ( $\tau$ ) стабільного радикала

$$\tau = \frac{3v^R f \eta}{4kT} \quad (3),$$

де  $v^R$  - об'єм, який займає радикал,  $f$  - коефіцієнт мікрів'язкості,  $k$  - стала Больцмана,  $T$  - температура, отримаємо

$$1 - \frac{\tau_{вл}}{\tau_{зг}} = n \cdot c^{Sc} \quad (4)$$

Дотичні до залежності першої частини рівняння від значення мольної частки цукрози дозволяють визначити кількість молекул ( $n$ ) зв'язаної води. Випадок такої залежності представлено фігурою 1

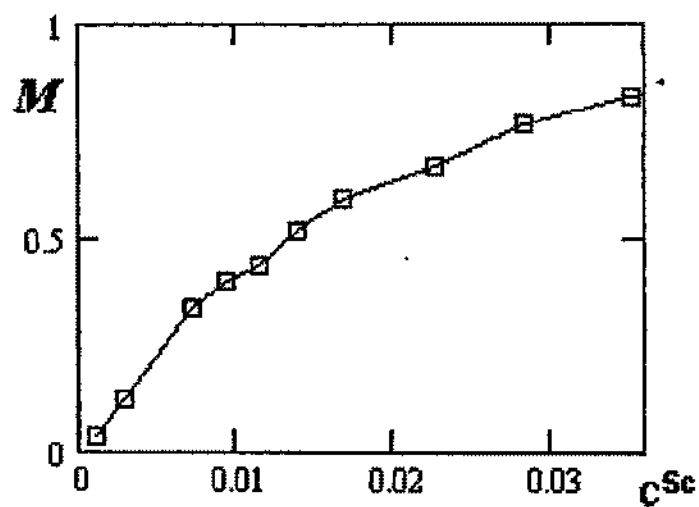
Приклад здійснення способу

Готуються водні розчини ссахарози концентрації (від 2 до 65%). До розчинів додається нитроксильний радикал (2,2,5,5-тетраметил-1-імідазоліл-4-карбонат натрію) в концентрації  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Знімаються спектри ЕПР зразків та води на спектрометрі "Varian-100" в межах температур від 5 до 50 °C. Аналіз ліній спектрів здійснюється за допомогою комп'ютерної програми "EWOIGHT". На основі отриманих значень часу кореляції обертальної дифузії будується графік

залежності. Залежність значень  $M = 1 - \frac{\tau_{вл}}{\tau_{зг}}$

(співвідношення 4) від мольної частки цукрози в розчині ( $c^{Sc}$ ) за температури, 293K наведена на фіг. 1. Проводиться аналіз графіку, з якого отримують значення чисел гідратації сахарози в водному розчині. Залежність кількості молекул води ( $n$ ,  $\pm 5\%$ ), зв'язаних сахарозою у надмолекулярних структурах, від концентрації сахарози в розчині ( $C$ , %) і температури наведена на фіг. 2

Даний спосіб може бути використаний для визначення чисел гідратації інших сахаридів. Отримані результати можуть бути використані для всебічного контролю процесів кристалізації сахаридів у харчовій промисловості.



Фиг. 1

C	T									
	278	283	288	293	298	303	308	313	318	323
2	38	37	37	37	36	35	36			
5	39.5	39	40	39	38	37	38			
12	37	36	36	35	34.5	33	34			
15	35	34	34	33	32	30.5	31			
18	31.5	31	29	28	28	26	26.5			
21	26	25	23	23	22.5	20	20.5			
24	22	21	20	19.5	19	18	18			
30	17	16	15	14	13.5	13	13			
35	16	16	15	12	12	11	11.5			
40	17	16	15	9	9	9	9			
45				6	6	6	6	5	7	5
50				4	4.5	4.5	4.5	3	3	3
55				3.5	4	4	3	1.5	1.5	1.5
60				4.5	5	5	2	1	1	1
65							3	2	2	2

Фиг. 2

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)  
 вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна  
 (044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»  
 вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна  
 (044) 216 – 32 – 71