

### РАЗДЕЛ 3. НОВАЦИИ В ОБЛАСТИ ЭНОЛОГИИ, БЕЗОПАСНОСТИ И КАЧЕСТВА ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

УДК 543.541.45

#### ИНФОРМАТИВНОСТЬ ВИДА КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ВИНА

**Шелудько О.Н.**, канд. хим. наук

*Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства Россельхозакадемии (Краснодар)*

**Реферат.** Автоматическим потенциометрическим титрованием (с кулонометрической генерацией основания) получены кривые титрования виноградных столовых вин. По результатам анализа форм кривых титрования предложены способы определения суммарного содержания титруемых кислот, общих кислот и катионов металлов в виноградных винах.

**Ключевые слова:** титрование, виноградные вина, катионы металлов, фальсифицированная продукция

**Summary.** Automatic potentiometric titration (coulometric generation Foundation) received curves titration grape table wines. By results of the analysis of forms of titration curves suggests ways of determining the total content titruemyh acids, common acids and cations of metals in the vines.

**Key words:** titration, grape wine, metal cations, counterfeit products

**Введение.** Обеспечение безопасной пищевой продукции, в том числе винодельческой, является одной из важнейших и актуальных стратегических задач России. До сих пор остается нерешенной проблема фальсификации алкоголя. Наблюдается массовый обман потребителей посредством реализации недоброкачественных продуктов. [1]. В странах ЕЭС для выявления некачественной и фальсифицированной продукции используют комплекс или совокупность показателей, включающих определение относительной плотности, общего спирта, фактического спирта, сахара в исходном сусле, общего экстракта, приведенного экстракта, остаточного экстракта, редуцирующих сахаров, сахаров после инверсии, сахарозы, глюкозы, фруктозы, рН, общих титруемых кислот, винной, молочной, лимонной, глюконовой и яблочной кислот, общего и свободного диоксида серы, летучих кислот, катионов металлов – натрия, калия, кальция, магния, железа, анионов – хлоридов, фосфатов, сульфатов, а также глицерина, электропроводность продукта, зольность, щелочность золы. С помощью перечисленных показателей становится вполне реальной возможность установления подлинности или фальсификации продукции. Однако подобные анализы трудоемки и возможны только в специализированных лабораториях, имеющих соответствующее оборудование. Существующие отечественные методики оценки подлинности не всегда бывают достаточно информативны или также требуют трудоемкой пробоподготовки и использования дорогостоящей приборной базы. Поэтому проблема разработки информативных, прецизионных и легко воспроизводимых методик для объективной оценки подлинности вин остается актуальна.

Цель – показать возможности применения методики потенциометрического (с кулонометрической генерацией основания) титрования с записью кривых титрования для идентификации натуральных и фальсифицированных вин на основе оценки информативности экспериментальных данных.

**Объекты и методы исследований.** Объекты исследований – виноградные столовые сухие и с остаточным сахаром вина и виноматериалы отечественного и импортного производства.

В исследуемых образцах определяли титруемую кислотность (по ГОСТ Р 51621-2000), общее содержание винной, яблочной, янтарной, лимонной, молочной кислот, щелочных и щелочноземельных металлов (методом электрофоретического разделения на Капели 105 по разработанным в ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии методикам) и проводили потенциометрическое (с кулонометрической генерацией основания) титрование.

Установка для потенциометрического (с кулонометрической генерацией основания) титрования (рис. 1), состояла из ячейки, в которую помещали генераторные и индикаторные электроды, магнитной мешалки, источника тока Б5-49, анализатора жидкости ЭКСПЕРТ-001 с техническими характеристиками, обеспечивающими непрерывное измерение рН, компьютера, имеющего программное обеспечение. Генераторные электроды подключали к источнику постоянного тока. Индикаторные электроды включали в цепь анализатора жидкости (ЭКСПЕРТ-001). Измеряемый и преобразованный сигнал подавался на ЭВМ (персональный компьютер, в дальнейшем ПК) и обрабатывался. Особенность установки состояла в том, что в качестве анода применяли серебряную пластинку [2,3]. Это позволяло пользоваться бездиафрагменной ячейкой, что значительно упрощало конструкцию и сокращало время на подготовительные операции. При включении тока на катоде происходило восстановление ионов водорода, а на аноде образовывался плотный осадок хлористого серебра, который и играл роль диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространства. Относительная погрешность 0,2 %. Оптимальный режим процесса титрования устанавливали, как и в работе [3] на модельных растворах винной кислоты, с концентрацией близкой к ее возможному содержанию в анализируемых винах (виноматериалах). В качестве эталонного раствора использовали  $\approx 0,05$  М водный раствор винной кислоты, квалификации х.ч. Полученные результаты обрабатывали с помощью математического пакета Mathcad 2001i Professional.

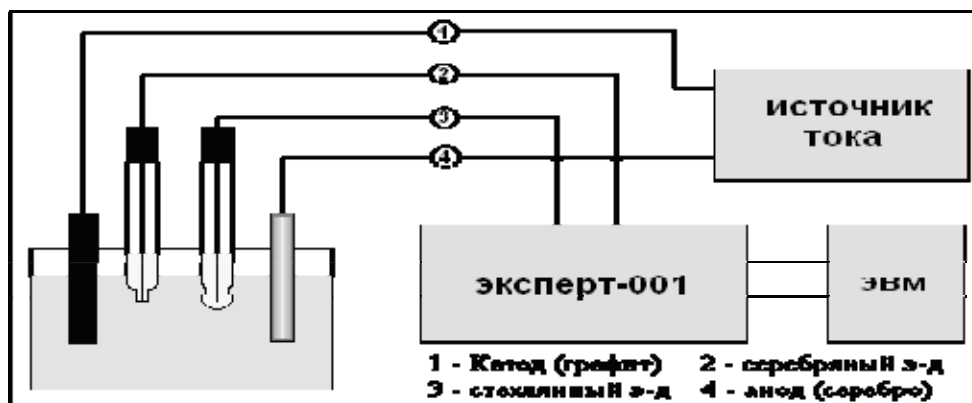


Рис. 1. Схема установки для автоматического потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией основания

В результате электрохимических реакций на электродах из раствора удаляются ионы водорода и анионы хлора в эквивалентных количествах, а в ячейке остается соль титруемой кислоты. По окончании реакции наблюдается скачок рН на кривой титрования.

Продолжительность анализа, включая подготовительные операции – не более 30 мин. Диапазон измеряемых концентраций с учетом разбавления от  $1,0 \text{ мг/дм}^3$  до  $1000 \text{ мг/дм}^3$ .

Выполнение измерений: В чистый, высушенный стаканчик для титрования помещали точно  $50 \text{ см}^3$   $1 \text{ моль/дм}^3$  раствора KCl, погружали измерительные и генерирующие электроды. Включали измерение рН и перемешивали раствор воздухом, очищенным от углекислого газа, до полного удаления его из раствора (рН становился постоянным  $\approx 7$ ).

Не прекращая продувки воздухом, в ячейку вносили точно 1.00 см<sup>3</sup> вина, дожидались стабилизации значения рН и включали источник стабилизированного тока. Титрование вели до полной нейтрализации. Результаты титрования (рН – t) программой ПК заносились в таблицу с интервалом в 1 секунду. По полученным данным с помощью программного пакета Mathcad 2001i Professional стоили кривую титрования (рис. 2) и проводили определение необходимых параметров.

Обработку результатов измерений выполняли, используя программное обеспечение, входящее в комплект анализатора жидкости, персонального компьютера, в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

Все результаты, полученные в результате обработки экспериментальных данных кривых потенциметрического (с кулонометрической генерацией основания) титрования, сравнивали с результатами методик национальных стандартов или аттестованных методик (капиллярный электрофорез).

**Результаты и обсуждение.** На кривой титрования пробы вина наблюдаются 4 скачка рН (рис. 2). До первого скачка – фиксировалось значения рН хлористого калия. При добавлении образца вина рН резко падал ( $\Delta pH_1$ ), и наблюдался первый скачек. Второй скачек ( $\Delta pH_2$ ) появлялся после включения тока, за счет поляризации раствора образовывались направленные упорядоченные структуры, что вызывало изменение потенциала на стеклянном электроде. При выключении тока потенциал стеклянного электрода снижался на ту же величину ( $\Delta pH_3$ ). Эти скачки пропорциональны силе тока, протекающего через раствор, и равны падению напряжения на участке между стеклянным и хлорсеребряным электродами.

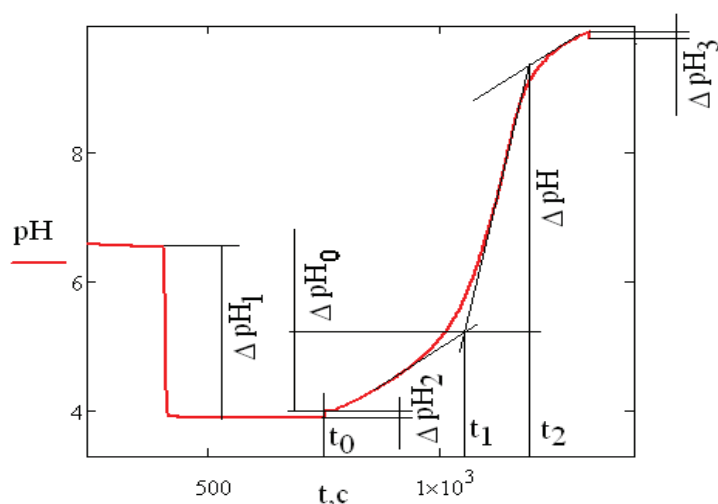


Рис. 2. Кривая титрования пробы вина

На рис.2:  $t_0$  – время начала титрования;  $t_1$ – время, прошедшее от начала титрования до начала резкого изменения рН при приближении к концу титрования;  $t_2$ – время завершения титрования.

Время, пошедшее на титрование, рассчитывали по формуле:

$$t_k = (t_2 - t_1) / 2 - t_0 \quad (1)$$

Содержание суммы титруемых кислот, г/дм<sup>3</sup>, в пересчете на винную, определяли по формуле:

$$m = (i \cdot t_k \cdot M \cdot 1/2) / F \cdot v \quad (2)$$

$m$  – концентрация суммы титруемых кислот, в пересчете на винную, полученная в ходе анализа, г/дм<sup>3</sup>;

$i$  – ток электролиза, мкА;  
 $t_k$  – время электролиза;  
 $M$  – молярная масса винной кислоты, г/моль;  
 $\frac{1}{2}$  – фактор эквивалентности;  
 $F$  – число Фарадея, 96500 кл/моль;  
 $v$  – объем титруемой пробы образца, 1.00 см<sup>3</sup>.  
 Определение общего содержания кислот, г/дм<sup>3</sup>.

Для определения общего содержания кислот кривые титрования строили в координатах  $h-x$ .

Здесь:  $h$  – относительное содержание моль-экв. ионов гидроксония в каждой точке кривой титрования на участке от  $t_0$  до  $t_2$  (рис.2), приходящихся на моль-экв. титруемых кислот;

$x$  – доля моль-экв. прогенерированного основания, приходящегося на моль-экв. титруемых кислот.

Величина  $h_0$  в точке  $x = 0$  определяет относительную концентрацию ионов гидроксония в ячейке с пробой вина, до начала титрования и косвенно зависит от суммарной концентрации ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

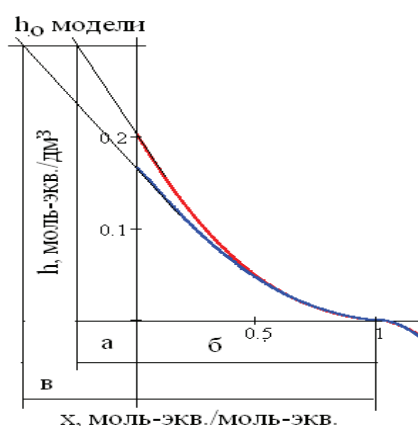


Рис. 3. Схема определения общего количества органических кислот и суммы катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Отдельными опытами установлено, что из вида кривых титрования винной и яблочной кислот, взятых с концентрациями близкими к их содержанию в пробе вина, следует, что винная кислота диссоциирует сильнее яблочной. Титрования модельных смесей винной и яблочной кислот показали, что при их постоянной концентрации в смеси и соотношении 2:1, 1:1 и 1:2, зависимости  $h-x$  практически одинаковы и могут быть применены для косвенного определения суммы всех кислот и их титруемой части. По виду кривые  $h-x$  занимают промежуточное положение между аналогичными кривыми для винной и яблочной кислот. Это можно объяснить тем, что винная и яблочная кислоты находятся в виде димеров и титруются как четырехосновные [4]. Димер винной кислоты, скорее всего, близок к линейному за счет отталкивания между спиртовыми гидроксильными группами, поэтому концевые карбоксильные группы легко диссоциируют. У яблочной кислоты димер может иметь изогнутую форму, что приводит к более сильному взаимодействию концевых карбоксильных групп и снижает диссоциацию. При титровании смеси винной и яблочной кислот происходит взаимное влияние карбоксильных групп каждой из кислот друг на друга, и как следствие не наблюдается отличия вида кривых титрования в зависимости от изменяемой доли каждой кислоты в смеси с общей постоянной концентрацией. Зависимость  $h-x$  модельной смеси была использована для нахождения общей и титруемой ки-

слотности. Для этого нами предложена следующая схема (рис.3): через ось  $h$  проводили горизонтальную линию на высоте равной  $h_0$  модельной смеси; линейные отрезки кривых титрования экстраполировали до пересечения с осью  $h_0$  и опускали перпендикуляры на ось  $x$ . Отрезки  $a$  и  $b$  соответствуют связанной части кислот. Отрезок  $b$  определяет титруемую часть кислот. Общее содержание кислот определяли по формуле:

$$c_{\text{общ}} = c \cdot (a+b)/b \text{ или } c_{\text{общ}} = c \cdot (v+b)/b \quad (3)$$

здесь:  $c$  – содержание суммы титруемых кислот в ячейке, определяемое по формуле:  $c = i \cdot t_k / F \cdot (V+v)$ ,

$$V = 50.00 \text{ см}^3 - \text{объем 1 моль/дм}^3 \text{ KCl в ячейке, } 50.00 \text{ см}^3;$$

или, в пересчете на массовую долю винной кислоты:

$$m_{\text{общ}} = m \cdot (a+b)/b \text{ или } m_{\text{общ}} = m \cdot (v+b)/b \quad (4)$$

Определение общего содержания катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Содержание металлов ( $c_m$ ) в моль-экв./дм<sup>3</sup> определяли по формуле:

$$c_m = (c_{\text{общ}} - c) \cdot (V+v) \quad (5)$$

или в пересчете на калий:

$$m(K) = c_m \cdot M_K \quad (6)$$

здесь:  $M_K$  – молярная масса калия, г/моль.

Определение подлинности вина.

По данным титрования определяли следующие критерии:  $\Delta m = m_{\text{общ}} - m$ ,  $h_0$ ,  $\Delta t = t_2 - t_1$ ,  $\Delta pH_0$ ,  $\Delta pH$ . Если все эти критерии вместе не выходят за значения рекомендуемых диапазонов, то можно говорить о подлинности вина.

Таблица 1 – Величины критериев, полученные на основе экспериментальных данных, рекомендуемые для оценки подлинности столовых сухих красных вин

Критерии оценки	$\Delta t, c$	$\Delta pH_0$	$\Delta pH$	$\Delta m$	$h_0$
Величина (x)	230.0	1.4	5.1	0.8	0.18
Диапазон отклонения ( $\pm \Delta x$ )	16	0.1	0.1	0.1	0.03

**Выводы.** Разработанная методика позволяет оперативно и объективно определить pH, массовую концентрацию титруемых и общих кислот в винах, суммарное содержание катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также выявить фальсифицированную продукцию.

#### Литература:

- 1 Разработки, формирующие современный уровень развития виноделия. – Краснодар: ГНУ Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства Россельхозакадемии, 2011. – 193 с.
- 2 Шелудько О.Н. Кулонометрическое титрование в виноделии. Определение титруемой кислотности. Влияние сорта винограда на кривые титрования/ Шелудько О.Н., Гугучкина Т.И., Стрижов Н.К., Брагина А.И. / Виноделие и виноградарство. 2009. № 4. С. 19-21.
- 3 Шелудько О.Н. Автоматизация измерения концентрации кислот с использованием электрохимически генерированного основания/ Шелудько О.Н., Стрижов Н.К., Малышев А.М., Кильдишов П.Г. / Западская лаборатория. Диагностика материалов 2008, Том 74, № 10, С. 18–20.
- 4 Шелудько, О.Н., О поведении гомологов янтарной кислоты и их солей в водных растворах / О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, Р.Р. Динисламов, М.А. Ястребов / Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2012. №2, С. 57–60.