



005005449

Кильдишов Павел Геннадиевич

Потенциметрическое титрование органических кислот в вине
и виноматериалах с кулонометрической генерацией основания

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Специальность 02.00.02–аналитическая химия

– 8 ДЕК 2011

Краснодар – 2011

Работа выполнена в Кубанском государственном технологическом университете

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Николай Константинович Стрижов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Кононенко Наталья Анатольевна

кандидат технических наук

Марковский Михаил Григорьевич

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тверской государственный университет", г. Тверь

Защита состоится 27 декабря 2011 года в 14 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.101.16 в Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Автореферат разослан 15 ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук, доцент



Киселева Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из важнейших показателей качества сырья и готовой продукции пищевой промышленности является содержание титруемых органических и минеральных кислот. На большинстве пищевых предприятий содержание кислот определяют методами прямого или обратного титрования образцов растворами щелочей. При анализе окрашенных или мутных растворов применяют потенциметрическую индикацию конца титрования. Существенными недостатками применяемых методов является необходимость применять малоустойчивые растворы оснований и практическое отсутствие автоматизации процесса. Выпускаемые промышленностью устройства автоматического титрования не нашли широкого применения по ряду причин, основными из которых являются сложность обслуживания, затраты времени на подготовительные операции, необходимость приготовления и стандартизации растворов титранта, высокая стоимость и ряд других причин.

Потенциметрическое титрование с кулонометрической генерацией основания имеет существенное преимущество при проведении анализа, благодаря высокой прецизионности, возможности автоматизации процедуры определения, как основного компонента веществ, так и примесей в них. Основание генерируется непосредственно в момент титрования и поэтому устойчиво.

Однако известные методики не предполагают автоматической записи кривых титрования, а конец титрования определяется визуально с применением цветных индикаторов, либо по показаниям прибора, что фактически нивелирует прецизионность метода. В связи с этим работа по изучению возможностей автоматизированного кулонометрического тит-

рования для определения общего количества органических кислот в вине и виноматериалах является актуальной задачей аналитической химии.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Кубанского государственного технологического университета «Электрохимические и спектральные методы исследования в решении актуальных теоретических и прикладных вопросов технокимического и эколого-аналитического контроля» (г.р. № 01980001096), а также в рамках проекта РФФИ–Администрация Краснодарского края р2000 юг (№ 00-03-96017).

Цель работы. Разработка автоматического способа потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией основания для определения органических кислот в вине и виноматериалах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучить возможности кулонометрической генерации основания в ячейке для потенциометрического титрования кислот;
- разработать экспериментальную установку для потенциометрического титрования кислот и изучить её характерные особенности, оптимизировать условия проведения процесса титрования;
- изучить влияние силы тока электролиза и относительной ориентации генерирующих и индикаторных электродов на поляризацию стеклянного электрода, построить модельные кривые титрования ряда органических и неорганических кислот;
- исследовать возможность автоматизированной обработки кривых титрования;
- создать новые подходы к анализу кислотно-основных равновесий в сильно разбавленных растворах кислот и разработать на их основе новые методики определения содержания титруемых кислот в винах.

Научная новизна. Предложены новые подходы к анализу кислотно-основных равновесий в сильно разбавленных растворах кислот и на их основе разработаны новые методики определения содержания титруемых кислот в винах.

Для определения органических кислот в вине и виноматериалах предложен автоматический способ потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией основания.

Практическая значимость работы. Разработаны методики определения суммарного содержания титруемых кислот в вине и виноматериалах методом потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией титранта.

Показана возможность идентификации готовой продукции (вин и виноматериалов) на основе анализа кривых титрования суммы органических кислот в винах.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Обоснование кулонометрической генерации основания в ячейке для потенциометрического титрования кислот в модельных и реальных объектах и создание экспериментальной установки на их основе.
2. Обоснование и реализация новых подходов к анализу кислотно-основных равновесий в сильно разбавленных растворах кислот.
3. Оценка влияния силы тока электролиза и относительной взаимной ориентации, генерирующих и индикаторных электродов на поляризацию стеклянного электрода, изучение кривых титрования ряда органических и неорганических кислот.
4. Методики определения суммарного содержания титруемых кислот в вине и виноматериалах методом потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией титранта.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на: II Всероссийской научной конференции “Химия многокомпонентных систем на рубеже XXI века” (Махачкала, 2002), II международном симпозиуме “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии” (Краснодар, 2005), II Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России», (Краснодар, 2007).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 научных работ, в том числе одна статья в реферируемом журнале, рекомендованном ВАК, получен один патент РФ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав (обзора литературы, экспериментальной части, анализа результатов, заключения, выводов, библиографического списка и приложений). Работа представлена на 108 страницах машинописного текста, содержит 3 таблиц, 19 рисунков. Список литературы включает 116 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертации, дан краткий обзор современного состояния проблемы по оценке качества вин и вино-материалов, сформулированы цель и задачи работы, представлены защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор, посвященный современному состоянию контроля качества вин и вино-материалов, теории и практике применения кулонометрических методов анализа. Рассмотрены работы, посвященные потенциметрическому титрованию кислот основанием, генерированным кулонометрическим методом.

Во второй главе приводятся результаты экспериментальных исследований по разработке методик непрерывного потенциметрического

титрования кислот с кулонометрической генерацией титранта. Приведены, автоматически записанные, кривые титрования изученных кислот при различных концентрациях.

В третьей главе обсуждаются особенности потенциометрического титрования разбавленных растворов кислот основанием, генерированным кулонометрическим методом на основе анализа экспериментальных данных.

Четвертая глава посвящена практическому применению результатов работы, приведены экспериментальные данные по анализу ряда винноматериалов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны индивидуальные неорганические и органические кислоты (входящие в состав вин) для установления оптимальных условий потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией основания, а также ряд образцов вин и виноматериалов.

pH растворов в процессе титрования кулонометрически генерированным основанием измеряли с помощью прибора "Иономер И-130" в потенциометрической ячейке, состоящей из термостатированного стакана, стеклянного электрода марки "ЭВЛ-1М 3.1" и хлорид-серебряного электрода марки "ЭСЛ-43-07". Массовые концентрации титруемых кислот параллельно определяли электрофоретическим методом на приборе «Капель - 105Р» по разработанным в Северо-Кавказском НИИ садоводства и виноградарства (СКЗНИИСиВ, г.Краснодар) методикам. Математическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью математического пакета Mathcad-2001 i professional.

Особенности потенциометрического титрования основанием, генерированным кулонометрическим методом

При потенциометрическом титровании основанием, генерируемым кулонометрическим методом, точка эквивалентности определяется, как правило, по изменению окраски индикатора или по достижению определенного значения рН, при этом детального изучения процесса на всем протяжении титрования не проводится. Однако следует отметить, детальное изучение процессов, протекающих при непрерывной записи кривой титрования, представляет несомненный теоретический и практический интерес.

При включении тока генерации основания наблюдали поляризацию стеклянного электрода, что приводило к изменению измеряемого значения рН на величину потенциала поляризации. Этот потенциал пропорционален сопротивлению ячейки на участке между электродами (стеклянным и хлоридсеребряным) и зависит от их ориентации в поле между генерирующими ток электродами. При выключении тока потенциал стеклянного электрода изменялся в противоположную сторону на ту же величину.

Последнее наблюдение позволило получить истинный вид кривых титрования при внесении поправки на потенциал поляризации. Результаты экспериментов и особенности определений некоторых минеральных и органических кислот с учетом указанной поправки приведены на рис. 1–2.

Кривая титрования фосфорной кислоты, приведенная на рис.1, получена в описанной кулонометрической ячейке в растворе 1 моль/дм³ хлорида лития при токе электролиза 5 мА. Концентрацию фосфорной кислоты, с учетом фактора эквивалентности для первого и второго скачков, находили по формуле:

$$c_0 = t_k \cdot i \cdot 1000 / n \cdot F \cdot v;$$

где: c_0 – концентрация исходной кислоты, моль/дм³;

t_k – время пошедшее на титрование до соответствующей точки эквивалентности, с;

i – ток электролиза, А;

1000 – коэффициент пересчета, см³/дм³

$1/n$ – фактор эквивалентности, моль/моль

F – число Фарадея 96500, Кл/моль,

v – объем титруемого раствора, см³,

Точки эквивалентности для первой и второй ступеней на кривой титрования находили по пересечению касательных, показанных на рис.1–2. В этом случае расхождение в определении концентрации фосфорной и винной кислот минимальное, что видно из результатов определения H₃PO₄: по первому скачку найдено $6.520 \cdot 10^{-4}$, по второму $6.572 \cdot 10^{-4}$; среднее

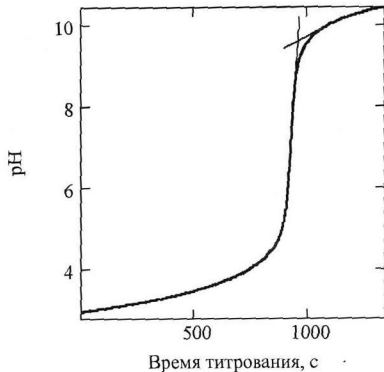
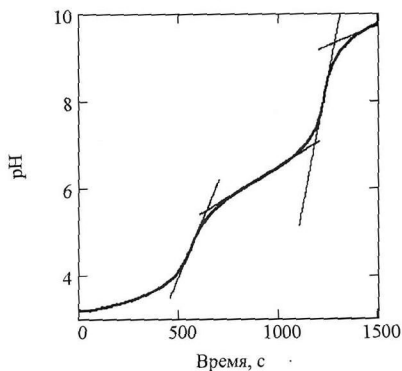


Рисунок 1 – Кривая титрования фосфорной кислоты
Рисунок 2 – Кривая титрования винной кислоты

значение - $6.546 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; относительная ошибка - 0.39%.

Как видно из рис. 1–2, на всех кривых наблюдается довольно большой интервал скачка титрования (2 единицы рН) на каждом скачке для фосфорной кислоты ($c = 6.546 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) и 6 единиц рН для вин-

ной ($c = 9.227 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), максимальная относительная ошибка менее 0.4 %.

Обычно скачок рН на кривой титрования объясняют тем, что после достижения точки эквивалентности следующая капля титранта вносит избыток щелочи. Интервал скачка зависит от силы и начальной концентрации титруемых кислот и по теоретическим расчетам не должен превышать 0.5 единицы рН для тех концентраций кислот, которые изучены в данной работе. Однако, в проведенных экспериментах, наблюдается довольно большой скачок.

Как показали наши экспериментальные исследования, при постоянной ионной силе раствора и низких концентрациях кислот ($c \leq 10^{-3}$, моль/дм³) происходит значительная диссоциация кислот до начала титрования (практически полная по первой ступени). Однако, по мере титрования с появлением в растворе солей кислоты происходит подавление диссоциации и дальнейший ход кривых похож на титрование слабой кислоты (рис.3). На рис. 3: x – относительное (по отношению к исходной концентрации кислоты, моль основания/моль кислоты) количество основания в данной точке кривой титрования; h – относительная концентрация измеряемого количества ионов водорода в каждой точке кривой титрования. $h = \frac{10^{-[pH]}}{c}$. В любой точке кривой титрования сумма $h + x$ (в дальнейшем S) равна единице для сильной кислоты, а для слабой кислоты до начала титрования должна быть близка к нулю, и постепенно приближаться к величине x по мере титрования.

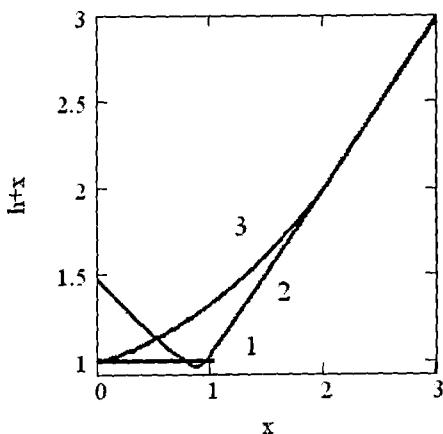
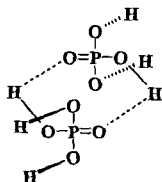


Рисунок 3 – Кривые титрования соляной ($1.89 \cdot 10^{-3}$, моль/дм³) (1), фосфорной (2) и винной (3) кислот.

Из работ, выполненных ранее в Кубанском государственном технологическом университете, следует, что эта зависимость хорошо соблюдается для одноосновных кислот и отличается для двухосновных. В случае титрования разбавленных растворов двухосновных кислот начальное значение S может приближаться к единице, либо превышать её. Как видно из рис. 3, для соляной кислоты $S = 1$ на всем протяжении. Для винной кислоты начальное значение S равно единице, следовательно, при диссоциации разбавленного раствора винной кислоты происходит практически полная диссоциация её по первой ступени. Изменение функции S для фосфорной кислоты, на первый взгляд необычно. До начала титрования $S = 1.5$, из чего следует вывод, что диссоциация по первой ступени прошла нацело и добавилась диссоциация по второй ступени (50%). Далее по мере титрования наблюдается прохождение параметра S через минимум, что совсем необычно (получается, что добавление эквивалента щелочи нейтрализует более одного эквивалента ионов гидроксония). Возникает следующий вопрос: если молекулы фосфорной кислоты диссоциируют полностью по первой ступени и на 50% по второй, то откуда берется второй

скачек на кривой титрования (рис.1) и каким образом добавление одного эквивалента основания приводит к связыванию большего числа протонов.

Для объяснения данного явления было предположено, что в сильно разбавленных растворах фосфорная кислота существует в виде прочного димера, строение которого можно изобразить схемой:



Согласно этой схеме, димер фосфорной кислоты содержит шесть кислотных протонов. Два протона находятся внутри кольца и практически не диссоциируют (разрыв кольца требует удвоенной энергии активации). Концентрация ионов водорода в растворе определяется равновесной диссоциацией четырех внешних протонов (из опыта следует, что три из них диссоциированы полностью). При нейтрализации первого внешнего протона появляющийся заряд на кислороде блокирует диссоциацию рядом стоящего протона, и основная диссоциация определяется оставшимися двумя эквивалентными протонами.

При нейтрализации одного из них, остается только два внешних протона, которые совместно титруются по второй ступени. После их нейтрализации остаются 2 внутренних протона, которые должны титроваться по третьей ступени, но в наших опытах этого скачка практически не видно, т.к. щелочь генерируется очень маленькими порциями. Этот механизм можно отобразить схемой, приведенной на рис. 4. Функция S для фосфорной кислоты отображает соотношение между различными частицами и проходит через минимум в точке, близкой к $x \cong 1$. Этой точке соответствует форма III (она единственна для сильнокислой и слабокислой среды). Для других точек, лежащих в интервале $0 < x < 2$, наблюдаются пары

одинаковых значений функции S до и после $x \cong 1$. Это говорит о том, что как в достаточно кислой, так и в слабокислой средах сосуществуют одинаковые по форме анионы фосфорной кислоты. (Частицы I, II (кислая среда) и частицы IV, V (слабокислая среда)).

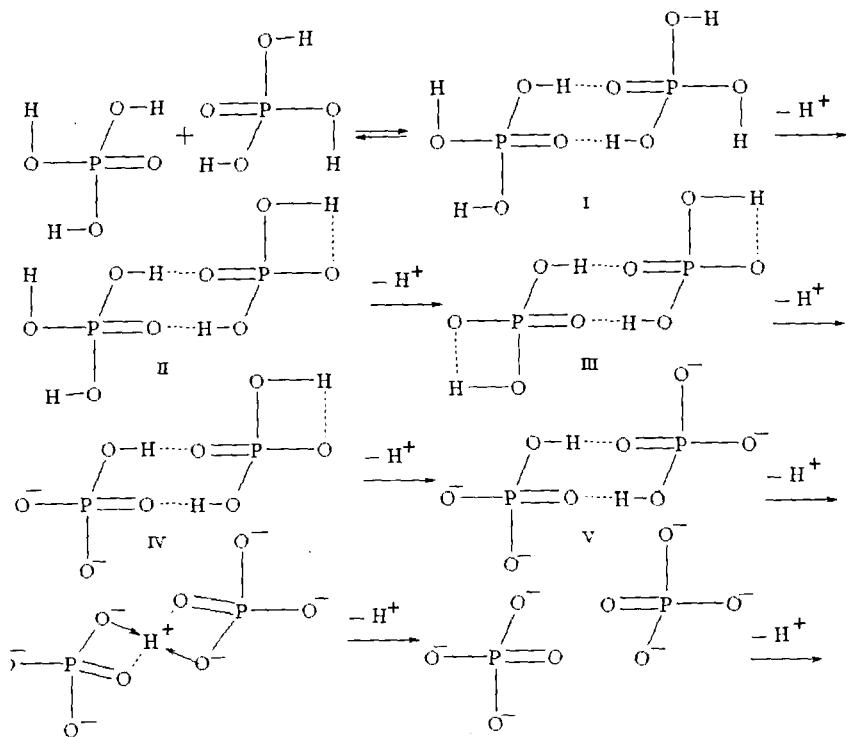


Рисунок 4— схема изменения свойств димеров фосфорной кислоты в процессе титрования

Для наглядности данные структуры приведены на рис. 5.

Из данных рис. 4 и 5 можно заключить, что протоны в частицах I и II находятся в динамическом равновесии и легко диссоциируют. Отрыв протона от частиц I, II приводит к образованию аниона III формально подобному аниону II. Эти анионы отличаются только природой противоположных по знаку ионов, а в остальном совпадают. Аналогично подобны

частицы I и VI. Частица III может принимать форму аниона IV, если один из протонов перейдет во внешнюю сферу. Очевидно, здесь действуют силы симметрии.

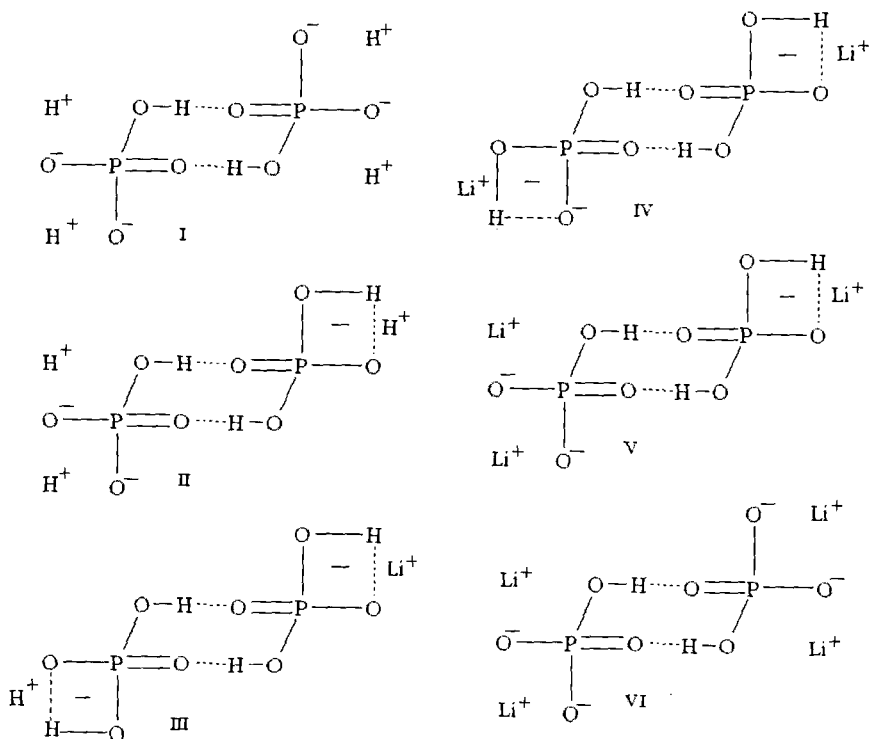


Рисунок 5 – Формальное строение анионов фосфорной кислоты в сильно-кислой (I, II, III; $0 < x < 1$) и слабокислой среде (IV, V, VI; $1 < x < 2$)

Влияние количества протонов на увеличение степени ионизации щавелевой кислоты можно объяснить резким повышением коэффициентов активности ионов водорода в растворах сильных кислот. Из справочных данных известно, что при концентрации сильной кислоты больше 1, коэффициент активности становится больше 1 и увеличивается в десятки раз при дальнейшем увеличении концентрации сильной кислоты. Свободные ионы гидроксония обладают значительно большей энергией, чем

протоны воды, последние, резонансно поглощая её, тоже переходят в ионную форму.

Значение $S = 1$ для растворов винной кислоты рядом авторов объяснено существованием последней в разбавленных водных растворах в виде димеров. Концевые карбоксильные группы диссоциируют легко, а внутренние, замкнутые в кольцо водородными связями, слабо, так как для их диссоциации необходимо приложить, как минимум двойную энергию активации.

Упрощенная математическая модель процесса диссоциации димера фосфорной кислоты и ее анализ

Для создания упрощенной математической модели процесса диссоциации димера фосфорной кислоты делаем допущение, что анионы пар частиц I,VI; II, IV и III,V формально подобны и, на основании этого, запишем следующие выражения.

$[H_2L_2^{-4}]$, $[H_3L_2^{-3}]$, $[H_4L_2^{-2}]$, – равновесные концентрации ионных форм кислоты, реально существующие в растворе, моль/дм³.

$$K_{a1} = [H_3L_2^{-3}] \cdot [H^+] / [H_4L_2^{-2}],$$

$$K_{a2} = [H_2L_2^{-4}] \cdot [H^+] / [H_3L_2^{-3}],$$

$$[H^+] + [K^+] - K_w/[H^+] = 4 \cdot [H_2L_2^{-4}] + 3[H_3L_2^{-3}] + 2 \cdot [H_4L_2^{-2}]$$

$$[H^+] + 2 \cdot c \cdot x - K_w/[H^+] = 4 \cdot [H_2L_2^{-4}] + 3[H_3L_2^{-3}] + 2 \cdot [H_4L_2^{-2}] \text{ – материальный баланс по водороду;} \quad (1)$$

$$c/2 = [H_2L_2^{-4}] + [H_3L_2^{-3}] + [H_4L_2^{-2}] \text{ – материальный баланс по кислоте.} \quad (2)$$

Сделав замену $y = [H^+] + 2 \cdot c \cdot x - K_w/[H^+]$, решением уравнений (1), (2), с использованием выражений для последовательных констант ионизации и заменим, получим выражения (3) и (4):

$$y = [H_2L_2^{-4}] \{4 + 3[H^+]/K_{a2} + 2[H^+]^2/K_{a1} \cdot K_{a2}\} \quad (3)$$

$$c/2 = [H_2L_2^{-4}] \{1 + [H^+]/K_{a2} + [H^+]^2/K_{a1} \cdot K_{a2}\} \quad (4)$$

Совместное решение уравнений (3) и (4) приведем к виду (5) в котором

$$Y = 2y/c:$$

$$Y\{1 + [H^+]/K_{a2} + [H^+]^2/K_{a1} \cdot K_{a2}\} = 4 + 3[H^+]/K_{a2} + 2[H^+]^2/K_{a1} K_{a2} \quad (5)$$

Проверку уравнения (5) проводили следующим образом. По данным кривых титрования растворов фосфорной кислоты 4-х концентраций были построены зависимости рН от Y (рис.6). На этой кривой, при одном и том же значении Y, находятся два значения рН. (одно лежит в кислой области, другое в более щелочной). В точке разворота функции, при приближении Y к 2, значение рН единственно. Данное наблюдение подтверждает высказанное ранее предположение об отсутствии в растворе молекулярной формы фосфорной кислоты и доказывает, что доминантной частицей является двухзарядный анион, который существует как двойная соль в кислой и слабокислой среде. В одном случае эта соль образуется с протоном, как противоионом, во втором с катионом лития.

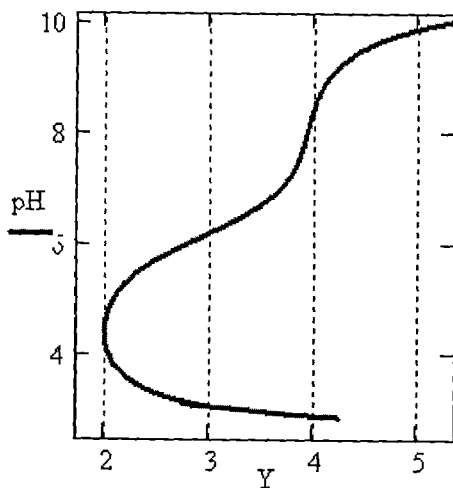


Рисунок 6 – Зависимость рН от Y

Так как двум концентрациям ионов водорода (рН) соответствует одно значение Y, можно записать два уравнения (5) для двух концентраций ионов водорода. Если теперь вычесть одно уравнение из другого, то после несложных преобразований, получим выражения (6) и (7).

$$(Y-4) = (Y-2)\Pi[H^+]/K_{a1}K_{a2} \quad (6)$$

$$(Y-4)\Sigma[H^+]/\Pi[H^+] = (3-Y)/K_{a2} \quad (7)$$

В точке поворота из уравнения (6) и (7) следует:

$$K_{a1}K_{a2} = (Y_{rev}-2)[H^+]^2/(Y_{rev}-4)$$

$$K_{a2} = (3-Y_{rev})[H^+]/2(Y_{rev}-4)$$

Для проверки уравнений (5) и (6) были найдены текущие значения $[H^+]_1$ и $[H^+]_2$ при соответствующих им постоянных значениях Y . На основе полученных данных были рассчитаны текущие координаты уравнений (6) и (7) и построены зависимости, показанные на рисунках (7,8).

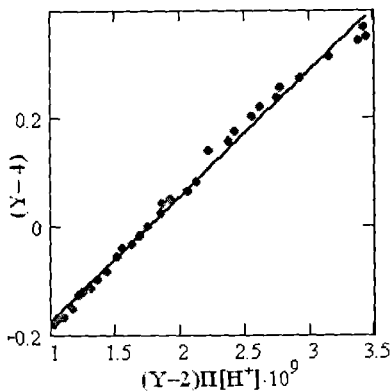


Рисунок 7– Зависимость (6), построенная по данным рис.5. Наклон прямой $1/K_{a1}K_{a2}$.

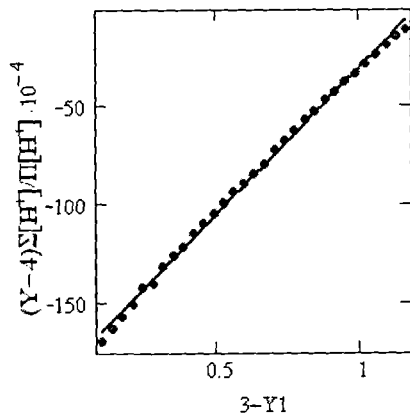


Рисунок 8– Зависимость (7), построенная по данным рис.5. Наклон прямой $1/K_{a2}$.

Линейные зависимости, приведенные на рис.7 и 8, подтверждают правильность предложенной феноменологической модели диссоциации фосфорной кислоты в разбавленных водных растворах при постоянной ионной силе. По наклону прямых определены величины констант ионизации димеров фосфорной кислоты: $K_{a1} = 5.1 \cdot 10^{-3}$, моль/дм³ и $K_{a2} = 6.7 \cdot 10^{-7}$, моль/дм³. В заключение отметим, что диссоциация третьей степени за-

труднена, так как кислотные протоны этой ступени связаны в кольцо. Поэтому, для отрыва одного из протонов требуется вдвое больше энергии, чем для отрыва протона от концевых групп. Подобные результаты получены нами при изучении диссоциации уксусной и муравьиной кислот в водных растворах. Было показано, что эти кислоты также связаны в димерные формы карбоксильными группами.

Определение суммарного количества титруемых кислот в вине и виноматериалах

На рис.9 приведены кривые титрования различных виноматериалов, взятых в торговой сети. Кривые были получены титрованием $1,0 \text{ см}^3$ виноматериала в ячейке, содержащей 50 см^3 $1,0 \text{ моль/дм}^3$ хлористого лития.

Точку конца титрования (время затраченное на титрование, t_k) находили двумя методами: при $\text{pH} = 7$ и в верхней точке пересечения касательных, как на рис. 1 и 2. Сравнение результатов определения суммы титруемых кислот титрованием с индикатором и потенциометрическим титрованием показали, что ошибка определения лежит в интервале, предусмотренном нормативами.

Как видно из кривых, по времени затраченному на титрование содержание титруемых кислот намного выше в плодovém вине и в вермуте. В плодové вино была добавлена лимонная кислота, для создания необходимого pH .

В отличие от кривой титрования винной кислоты, кривые титрования вин имеют две особенности: 1– скачок титрования лежит в более длинном временном интервале; 2– скачок титрования заканчивается в более кислой области. Первое наблюдение объяснено наличием в составе вин ряда более слабых, чем винная и яблочная кислоты, а окончание титрования в более кислой области – наличием влияния аминокислот. По-

следнее свойство было использовано Ястребовым М.А. для косвенного определения содержания суммы аминокислот в винах.

Для разработки способа оценки подлинности вин нами использована следующая особенность кривой титрования винной кислоты. Из рис. 3 видно, что в данных условия винная кислота диссоциирована на 50%. Подобная картина наблюдается и для яблочной кислоты. Для выяснения влияния винной и яблочной кислот на ход кривых титрования было проанализировано 14 образцов столовых сухих виноматериалов, приготовленных из сорта винограда Дунавский лозур. Показано, что наиболее

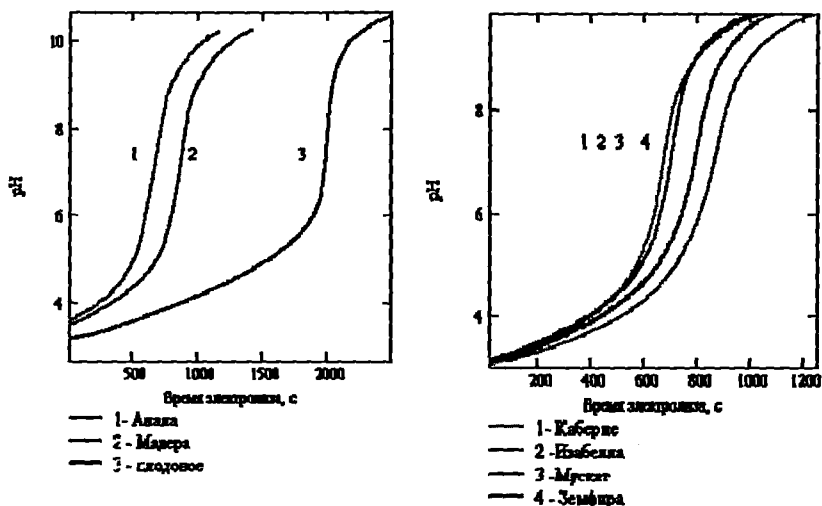


Рисунок 9– Кривые потенциметрического титрования различных вино-материалов основанием, генерированным кулонометрическим методом

существенный вклад в титруемую кислотность вносили концентрации винной (53.8%) и яблочной (32.3%) кислот. Доля остальных кислот не превышала 6 % в молярной шкале. Разность между суммой всех кислот, найденных с применением метода капиллярного электрофореза, и суммой титруемых кислот, установленной титрованием, небольшая (4.5 %). От-

дельными опытами было показано, что, при концентрации яблочной кислоты в ячейке меньше $0.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, она также полностью диссоциировала по первой ступени (50%). Суммарная доля винной и яблочной кислот в винах составляет 85–90%. Следовательно, нахождение суммы титруемых кислот является достаточно надежным и быстро определяемым критерием подлинности и качества вина. Так как ошибка в 4–5% составляет 0.01–0.02 единиц рН, а подобная точность вполне достижима на современных приборах и электродах.

Отношение доли продиссоциировавших кислот к общей их концентрации может служить одним из важных критерием подлинности вина. Для подтверждения этого положения нами разработана упрощенная экспресс методика определения содержания суммы органических кислот методом прямой титриметрии. Для этого рН-метр настраивается по двум условно-буферным растворам: 1 – 1 моль/дм³ раствор хлористого лития и 2 – 0.1 моль/дм³ раствор соляной кислоты в присутствии 0.9 моль/дм³ хлористого лития.. рН первого раствора принимается равным 7.00, а второго – 1.00. Данная настройка позволила значительно упростить расчеты. Порядок измерения: в ячейку помещают 20 см³ 1 моль/дм³ раствора хлористого лития и измеряют рН, значение которого должно лежать в пределах 7.00 ± 0.01 единицы. В противном случае проверяют, либо настройку рН-метра, либо раствор 1 моль/дм³ хлористого натрия на содержание углекислого газа. СО₂ можно удалить как кипячением раствора, так и продувкой азотом или очищенным от углекислого газа воздухом. Добавляют точно 1.00 см³ вина и измеряют рН. Как показали наши исследования в данных условиях винная, яблочная, лимонная кислоты ионизируются полностью по первой ступени и практически на диссоциируют по второй. Поэтому титруемую кислотность легко рассчитать по формуле:

$$c_{\text{тк}} = 10^{-\text{pH}} \cdot 21, \text{ моль/дм}^3 \text{ или } m_{\text{тк}} = 10^{-\text{pH}} \cdot 21 \cdot M_{\text{вк}}, \text{ г/дм}^3.$$

где: $c_{\text{тк}}$ – концентрация титруемых кислот в моль/дм³ двухосновной (винной) кислоты; $m_{\text{тк}}$ – концентрация титруемых кислот в г/дм³ в расчете на винную кислоту; $M_{\text{вк}}$ – молярная масса винной кислоты (150.088 г/дм³).

Анализ кривой титрования, полученной методом непрерывного титрования с кулонометрической генерацией основания, позволил разработать методику быстрого определения суммы титруемых кислот и способ косвенной оценки подлинности вин.

Способ идентификации подлинности вин.

По pH раствора вина в хлористом литии, до начала титрования, определяли концентрацию ионов водорода в ячейке (c , моль/дм³), численно равную молярной концентрации условной двухосновной кислоты. Концентрацию электрогенерированного основания (c' , моль/дм³) рассчитывали по точке эквивалентности. Отношение c/c' в отсутствии лимонной кислоты, должно быть близко к 0.5, в противном случае много меньше. С достаточной степенью вероятности можно утверждать, что в таких винах, как “Анапа” и “Мадера” содержится большое количество лимонной кислоты, так как $c/c' \ll 0.5$. (0.181 и 0.182 соответственно). В плодое вино была специально добавлена лимонная кислота, для создания необходимой величины pH. В остальных винах, хотя и наблюдается разница в pH, в c и c' , но соотношение c/c' остается близким к 0.5.

Таблица – Сравнительный анализ результатов титрования вин.

Вино	pH	$c \cdot 10^3$, моль/дм ³	c' , моль(эkv)/дм ³	c/c'
специальное «Анапа»	3.59	0.259	1.43	0.181
специальное «Мадера»	3.48	0.329	1.81	0.182
Плодое + лим. к.	3.15	0.708	4.13	0.171
Вино специальное десертное	3.17	0.679	1.32	0.514
Ароматизированное сладкое «Вермут розовый»	2.94	1.143	2.27	0.503
специальное «Портвейн 72»	3.18	0.655	1.30	0.504

столовое полусладкое «Земфира»	3.06	0.873	1.79	0.487
столовое полусладкое «Изабелла»	3.14	0.718	1.44	0.499
столовое полусладкое «Мускатное»	3.08	0.812	1.63	0.510
столовое сухое «Каберне»	3.17	0.671	1.40	0.478

Из таблицы видно, что соотношение c/c' для сухих и столовых вин близко к 0.5, следовательно, по данному критерию можно идентифицировать подлинность данных вин.

В заключении отмечено, что регистрируемые потенциометрические кривые титрования с кулонометрической генерацией основания позволяют оперативно и объективно определить массовую концентрацию титруемых кислот в виноматериалах.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность кулонометрической генерации основания в ячейке для потенциометрического титрования кислот в модельных и реальных объектах. Найдены оптимальные условия проведения процесса титрования кислот и генерации основания (концентрация титруемых кислот $\leq 10^{-3}$ моль/дм³, ток электролиза 5 – 20 мА, время электролиза 5– 20 мин.).

2. Изучено влияние силы тока электролиза и относительной ориентации генерирующих и индикаторных электродов на поляризацию стеклянного электрода, построены модельные кривые титрования ряда органических и неорганических кислот. Проведена оценка степени поляризации стеклянного электрода в ячейке во время титрования и разработаны способы учета этого эффекта.

3. Создана экспериментальная установка, позволяющая получить кривые титрования (практически непрерывные) сильно разбавленных растворов органических и неорганических кислот (с концентрацией \leq

$1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) в водных растворах электролитов с постоянной ионной силой. Данный прием позволил исключить необходимость титрования до заданного значения рН и значительно упростить математическую обработку результатов.

4. Предложены новые подходы к анализу кислотно-основных равновесий в сильно разбавленных растворах кислот. Показано, что фосфорная, щавелевая, янтарная, яблочная и винная кислоты, даже в сильно разбавленных водных растворах, находятся в виде димеров типа $[H_nA_2]$.

5. Разработаны оригинальные методики определения суммарного содержания титруемых кислот в вине и виноматериалах методом потенциометрического титрования с кулонометрической генерацией титранта, позволяющие также устанавливать подлинность сухих вин.

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. Кулонометрическое титрование кислот как метод определения фальсификации вин/Н.К. Стрижов, Н.М. Агеева, О.Н. Шелудько, П.Г. Кильдишов.// Материалы II Всеросс. симп. "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии" с междун. участием, Краснодар. 2005. С. 268.

2. Статистическая оценка результатов определения качества вина по содержанию органических кислот различными методами /Т.И. Гугучкина, О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, П.Г. Кильдишов // Материалы II Всеросс. конф. по аналитической химии "Аналитика России" с междун. участием, Краснодар. 2007. С. 418–419.

3. Оценка качества вина потенциометрическими методами/Т.И. Гугучкина, О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, П.Г. Кильдишов // Материалы II Всеросс. конф. по аналитической химии "Аналитика России" с междун. участием, Краснодар. 2007. С. 420–421.

12

4. Кулонометрическое титрование кислот как метод быстрой оценки фальсификации вина лимонной кислотой/ Т.И. Гутучкина, О.Н. Шелудько, Н.К. Стрижов, П.Г. Кильдишов.// Материалы II Всеросс. конф. по аналитической химии "Аналитика России" с междуна. участием, Краснодар. С. 421.

5. Шелудько, Н.К. Стрижов, А.М. Малышев, П.Г. Кильдишов. Автоматизация измерения концентрации кислот с использованием электрохимического основания./ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т.74, № 10, 2008. С. 18 – 20.

6. Патент РФ № 2384841. Способ идентификации подлинности вина. / Шелудько О.Н., Кильдишов П.Г., Стрижов Н.К., Федорович Н.Н. // Бюлл. 2010. №.8.

Кильдишов Павел Геннадиевич

Потенциометрическое титрование органических кислот в вине и виноматериалах с кулонометрической генерацией основания

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Бумага тип. № 2. Печать трафаретная.

Тираж 100 экз. Заказ № 922

350040 г.Краснодар ул. Ставропольская, 149,

Центр "Универсервис", тел. 21-99-551