

В. К. ФЕРТМАН
Московский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
виноделия и виноградарства
«Магарач»

УНИФИКАЦИЯ ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА КОНЬЯЧНЫХ СПИРТОВ И КОНЬЯКОВ

Создание в последнее время ГОСТ-ов с жесткими техническими условиями на готовую продукцию способствует повышению качества этой продукции, но одновременно предъявляет повышенные требования к методике контроля.

Методы контроля должны быть точны и в то же время быстро и легко осуществимы в условиях заводских лабораторий. Методы контроля должны быть по возможности унифицированы с тем, чтобы в каждом частном случае аналитик пользовался по возможности одним методом, что приводит к сходимости результатов анализа различных лабораторий.

Между тем существующая методика контроля виноделия и, в частности, коньячного производства страдает в этом отношении большими недостатками. Утвержденные в 1950 г. временные технические условия на методы испытаний для коньячных спиртов имеют также недостатки и вызывали в свое время возражения в периодической печати со стороны химиков коньячного производства.

Лабораторией химии вина и контроля производства Московского филиала института «Магарач» проведена работа по унификации, уточнению и разработке новых методов технико-химического контроля коньячного производства, в результате которого было дано изменение к вновь изданному ГОСТу 5666—56 на методы испытания для коньяков и составлен проект новых технических условий на методы испытания для коньячных спиртов и коньяков.

В проект технических условий для коньячных спиртов и коньяков вошли следующие унифицированные, уточненные методы:

1. Для определения спирта рекомендуется в качестве основного метода определение спирта после отгонки дистиллята с применением стеклянного спиртомера класса 0,1. Этот метод не уступает по точности пикнометрическому, но более простой по выполнению и принят в промышленности.

Пикнометрический метод оставлен в проекте новых ВТУ в качестве второго метода в случае наличия небольшого количества исследуемого материала.

В таблице 1 приведено несколько сравнительных определений на различных крепостях пикнометром и стеклянным спиртомером.

Таблица 1

Наименование	Уд. вес пикнометр. дистиллята	Крепость в ‰ об.		Расхож- дения в ‰ об.
		пикнометри- чески	стеклянным спиртомером	
Водноспиртовая жид- кость	—	—	—	—
Крепостью примерно 10‰ об.	0,9863	10,19	10,20	0,01
Крепостью примерно 11‰ об.	0,9851	11,17	11,20	0,03
Крепостью примерно 14‰ об.	0,9816	14,27	14,31	0,04
Крепостью примерно 17‰ об.	0,9784	17,10	17,15	0,05
Крепостью примерно 19‰ об.	0,9782	19,21	19,20	0,08
Крепостью примерно 20‰ об.	0,9752	20,16	20,20	0,04
Коньяк 3 зв. Самтреста	0,9498	39,95	39,90	0,05
Коньяк Двин	0,9320	49,90	49,90	—

Из данных таблицы 1 видно, что расхождения между стеклянным спиртомером класса 0,1 и пикнометром на различных крепостях возможны только во втором десятичном знаке, что вполне удовлетворяет требования при существующих допусках для вин и коньяков. Для определения удельного веса рекомендуется пикнометрический метод. Результаты опреде-

ления удельного веса выражают с точностью до четвертого десятичного знака. Для пересчета удельного веса $\frac{20^0}{20^0}$ на

удельный вес $\frac{20^0}{40} \cdot \frac{20^0}{40^0}$ полученный удельный вес $\frac{20^0}{20^0}$

нужно умножить на коэффициент 0,99823.

Для определения общего экстракта рекомендуется более точный метод вычисления плотности раствора на основании удельного веса испытуемого коньячного спирта или коньяка и удельного веса дистиллята по формуле.

Для определения летучих кислот рекомендуется ускоренный микрометод (из 10 мл исследуемого вина) — метод Аршинара с поправкой на сернистую кислоту, в случае применения сульфитированных виноматериалов, взамен более длительного германского метода путем отгонки летучих кислот с водяным паром из 250 мл. вина.

По литературным данным, при проверке официального швейцарского метода простой отгонки Бидерманн получил на моделях виноградной водки очень заниженные количества с содержанием спирта 30, 50 и 70% об. и содержанием уксусной кислоты 50, 150 и 400 мг в 100 мл абс. спирта (см. табл. 2).

Таблица 2

Крепость водки в % об.	Количество отогнанной уксусной к-ты от первоначального содержания
30	2/3
50	1/2
70	1/3

При сравнении трех методов определения летучих кислот—Аршинара, Германского официального метода и метода дробной перегонки Матье на модельных водно-спиртовых растворах уксусной кислоты нами были получены следующие результаты:

Таблица 3

Содержание уксусной кислоты в модельных растворах	О п р е д е л е н о					
	методом	аршинара	германским	методом	дробной перегонки (Матье)	
	мг	%	мг	%	мг	%
1. 100 мг/100 мл	98,7	98,7	99,0	99,0	87,0	87,0
2. 150 мг/100 мл	149,8	99,8	149,2	99,0	123,0	82,0
3. 200 мг/100 мл	198,0	99,0	198,0	99,0	174,0	87,0

Из приведенных данных таблицы 3 видно, что по методу отгонки с водяным паром уксусная кислота отгоняется почти полностью—98,7—99%. Методом простой отгонки уксусная кислота отгоняется неполностью и возможно частичное пригорание.

Для определения сложных летучих эфиров рекомендует-ся более упрощенный и уточненный метод определения путем омыления щелочью без нагревания при комнатной температуре в течение 6 часов. Перед определением эфиров необходимо производить точную нейтрализацию свободных кислот—сернистой, уксусной и углекислоты, тоже переходящих в дистиллят во время перегонки, так как остаток кислот или избыток прибавленной при нейтрализации щелочи могут отразиться на результате анализа.

Кроме уточнения метода изложенного в ВТУ-318 нами проверялись и другие методики имеющиеся в литературе.

А. М. Фролов-Багреев и Г. Г. Агабальянц определяют сложные летучие эфиры в вине омылением щелочью без нагревания при комнатной температуре в течение 24 часов. По методу спиртовой промышленности омыление сложных летучих эфиров в этиловом спирте проводится без нагревания в течение одного часа при периодическом перемешивании 2—3 раз.

По официальным американским методам омыление сложных эфиров производится при нагревании на кипящей водяной бане в течение 2 часов с воздушным холодильником

(двухметровой стеклянной трубкой, вставленной в пробку колбы).

Точность указанных методов нами проверялась на типовых растворах с точно заданным количеством уксусноэтилового эфира. Типы приготавливались на 40%-ном растворе этилового спирта со следующим содержанием уксусноэтилового эфира: 100, 200, 300, 400 мг в 100 мл безводного спирта.

При омылении эфира с нагреванием и без нагревания получены результаты, приведенные в таблице 4.

Из приведенных данных таблицы 4 видно, что при омылении и нагревании не определяется полностью заданное количество эфира—происходят потери. По методу ВТУ-318 при нагревании в течение одного часа потери составляют 6—7% от исходного; по стандартному американскому методу при нагревании в течение двух часов потери достигают 10%.

При омылении без нагревания в течение одного часа, по методу спиртовой промышленности омыление проходит не полностью—на 64—72%. При омылении без нагревания в течение трех часов омыление проходит почти полностью—на 96—98% в течение 6 часов—полностью без потерь, и нет необходимости выдерживать 24 часа, как описано А. М. Фроловым-Багреевым и Г. Г. Агабальянцем.

Для определения альдегидов и ацеталей рекомендуется иодометрический метод института «Магарац», описанный Короткевичем А. В. («Виноградарство и виноделие Молдавии», № 1, 1950).

Перегонка коньяков и коньячных спиртов производится через холодильник непосредственно в раствор бисульфита. При определении альдегидов коньячные спурты и коньяки перед перегонкой нейтрализуются раствором щелочи, а затем добавляется буферный раствор с рН 9. При такой отгонке перегоняются в раствор бисульфита все альдегиды, перегоняющиеся с водно-спиртовой жидкостью. Далее производится иодометрическое титрование при подкислении соляной кислотой бисульфита в присутствии нескольких капель раствора крахмала до слабо-голубого окрашивания. Разрушение альдегидо-сульфитного соединения производится боратно-щелочным раствором (60 г борной кислоты и 80 г NaOH в

Таблица 4

Типовые растворы	Без нагревания при комнатной температуре													
	При нагревании													
	1 час. в мг	о/о	2 час. в мг	о/о	1 час. в мг	о/о	3 час. в мг	о/о	6 час. в мг	о/о	12 ч. в мг	о/о	24 ч. в мг	о/о
100 мг/100 мл	93,23	93,2	91,1	91,1	70,2	70,2	87,9	87,9	99,9	100	99,98	100	99,98	100
200 мг/100 мл	188,78	94,4	—	—	138,2	64,1	193,2	96,6	202,0	100	202,0	100	202,0	100
300 мг/100 мл	277,6	92,5	270,0	90,0	215,4	71,8	288,5	96,2	299,7	100	299,7	100	299,7	100
400 мг/100 мл	377,2	94,3	—	—	279,4	69,8	392,8	98,2	398,4	99,6	401,6	100	401,6	100

литре) в присутствии фенол-фталеина до слабого порозовения, после чего производится титрование 0,01 нормальным раствором иода до появления от одной капли слабо-фиолетового окрашивания. Реакция происходит весьма отчетливо.

При определении ацеталей перегонка коньячных спиртов и коньяков производится из новой пробы в кислой среде.

Точность вышеописанного метода «Магарач», метода, описанного ВТУ-318 и иодометрического метода, описанного в «Руководстве по техно-химическому контролю шампанского производства Г. Г. Агабальянца нами сравнивались на модельных растворах уксусного альдегида, получены следующие результаты:

Таблица 5

Типовые растворы уксусного альдегида мг/100 мл	По методу ВТУ - 318 мг/100 мл	Погреш- ность в %	По методу «Магарач» мг/100 мл	Погреш- ность в %	По методу Агабальянца мг/100 мл	Погреш- ность в %
50	40,0	20,0	47,08	5,90	48,95	2,11
40	32,30	19,63	36,70	8,29	39,03	2,43
30	22,97	23,44	27,03	9,89	28,91	3,64
25	19,00	24,0	22,51	9,96	23,63	5,49
15	11,42	23,90	13,42	10,54	14,17	5,55

Из приведенных данных таблицы 5 видно, что наиболее точные результаты на типовых растворах уксусного альдегида получены методом Г. Г. Агабальянца. Погрешность составляет 2,11—5,55%. По методу «Магарача» получена погрешность от 5,9 до 10,54% и худшие результаты получены по методу ВТУ-318—погрешность составляет 19,93—24%.

При сравнительной оценке методов на коньячных спиртах, коньяках и шампанских винах получены следующие результаты:

Для определения альдегидов в коньяках и коньячных спиртах наиболее применим метод «Магарача», которым определяются все альдегиды, переходящие при перегонке в дистиллят.

Для определения высших спиртов рекомендуется новый колориметрический метод с применением гидроксиламина для связывания уксусного альдегида, причем гидроксиламин остается в исследуемой среде.

Перед определением сивушных масел делается расчет содержания альдегидов в разбавленном растворе.

В случае, если содержание альдегидов превышает 50 мг в 100 мл исследуемой жидкости, делают дополнительное разбавление 40%-ым спиртом с таким расчетом, чтобы содержание альдегидов было не выше 50 мг в 100 мл.

Из дистиллята коньячного спирта или коньяка, после разбавления его дистиллированной водой до крепости 40% объемных (допускаются отклонения в крепости дистиллята в ту или другую сторону на 3%) набирают пипеткой 5 мл жидкости и переносят в пробирку с притертой пробкой. Одновременно берут типовые растворы сивушных масел также по 5 мл в пробирки с притертыми пробками. Затем добавляют 1 н раствор гидроксиламина в испытуемый раствор 1 мл, а в типовые растворы—в зависимости от содержания альдегидов. Если в 100 мл содержится альдегидов до 5 мг, то гидроксиламина добавляют 1 мл; 5—25 мг—0,75 мл, 25—50 мг—0,5 мл и добавляют воды до объема 1 мл. Гидроксиламин и воду следует вносить из микробюретки или градуированной пипетки на 1 мл так, чтобы общий объем в каждой пробирке был строго одинаков—6 мл.

Пробирки с испытуемым и типовым растворами закрывают притертыми пробками, растворы хорошо перемешивают и оставляют выстаиваться в течение 15 минут при комнатной температуре.

По истечении 15 минут из каждой пробирки отбирают пипеткой по 1 мл жидкости и переносят в конические колбочки емкостью в 60 мл, в которые предварительно было налито по

4 мл 40% спирта. После этого содержимое колбочек взбалтывают, и в каждую по стенке, во избежание перемешивания жидкости, приливают крепкую химически чистую серную кислоту (уд. вес 1,83—1,84) в количестве 10 мл и добавляют 15 капель 1%-ного раствора салицилового альдегида. Все колбочки одновременно взбалтывают осторожными колебаниями, после чего оставляют в покое в течение 20 минут. После выстаивания сравнивают окраски испытуемого раствора с окрасками типовой шкалы сивушных масел.

Содержание сивушных масел в испытуемом дистилляте будет соответствовать тому типовому раствору сивушных масел, окраска которого совпадает с окраской испытуемого дистиллята.

Если окраска в испытуемой жидкости будет соответствовать какой-то средней окраске между двумя типовыми растворами, то концентрацию сивушных масел надо принимать за среднее содержание между этими типовыми растворами.

Если при вышеуказанных разведениях окраска испытуемого раствора не 5 мл, а в два или три раза меньше и шкалы, вследствие высокого содержания сивушных масел в дистилляте коньяка или коньячного спирта, то следует брать испытуемого раствора не 5 мл, а в два или три раза меньше и добавлять 40% спирта до объема 6 мл.

В том случае, когда испытуемой жидкости бралось на анализ не 5 г, а меньше, содержание сивушных масел, которое было определено по типовой шкале, необходимо умножить на коэффициент соответствующего разведения.

Для определения метилового спирта в коньячных спиртах и коньяках в качестве основного метода рекомендуется уточненный нами колориметрический метод с фуксинсернистой кислотой и второй, параллельный метод—с хромотроповой кислотой, разработанный Ю. С. Чельцовой. Принцип метода основан на применении хромотроповой кислоты для открытия образующегося при окислении метилового спирта формальдегида. Хромотроповая кислота является чувствительным реактивом на формальдегид, в сильно кислых растворах она при нагревании образует в присутствии формальдегида окраски—

розовые при слабых и переходящие в розово-фиолетовые и красно-фиолетовые при более высоких концентрациях формальдегида.

Хромотроповая кислота по сравнению с фуксиносернистым реактивом обладает большей чувствительностью открывать метиловый спирт при его содержании в сотых и тысячных долях процента.

В пробирки емкостью 25 мл достаточно широкого диаметра (чтобы было возможно перемешивание) вносят по 0,2 мл испытуемого коньячного спирта или коньяка разбавленного до 40% объемных и типовых растворов метилового спирта. Затем во все пробирки добавляют по 4 мл 3%-ного раствора KMnO_4 , содержащего 12,5% фосфорной кислоты; перемешивают и оставляют в течение 3-х минут, при периодическом встряхивании.

По прошествии 3-х минут прекращают процесс окисления добавлением 2 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. встряхивают раствор несколько раз до растворения осадка перекиси марганца. Для полного обесцвечивания раствора прибавляют по каплям раствор бисульфита.

Из реакционной смеси каждой пробирки отбирают по 1 мл в другие чистые пробирки (белого стекла с плоским дном) и добавляют сначала по 1 мл серной кислоты, а по охлаждении смеси еще по одному мл концентрированной серной кислоты. Хорошо перемешивают, охлаждая до комнатной температуры, затем во все пробирки прибавляют по 2 капли раствора хромотроповой кислоты. Пробирки помещают в химический стакан с водой, нагревают до 60° и выдерживают при этой температуре в течение 15 минут.

По истечении указанного времени производят сравнение окрасок в испытуемых и типовых растворах. Окраски получаются красно-фиолетовые или розово-фиолетовые при содержании метилового спирта в количестве 0,1 и 0,05% и розовые и слабозеленые при меньшем количестве. При расчете учитывают произведенное разбавление испытуемого дистиллята коньяка или коньячного спирта.

Для определения железа рекомендуется колориметрический метод с сульфосалициловой кислотой по ГОСТ—5666—56 и второй параллельный колориметрический метод с роданистым аммонием, как наиболее чувствительным при колориметрировании по розовой окраске.

Необходимым условием при определении железа является постановка слепого опыта, т. е. определение содержания железа в применяемых реактивах; определяемое количество учитывается при расчете.

Для определения меди и свинца рекомендуется сероводородный метод по ГОСТ—5370—50 и второй без сероводородный метод путем осаждения тяжелых металлов тиокарбонатом аммония (разработанный И. С. Бухаровым и Ю. С. Чельцовой).

Тиокарбонат аммония ($\text{NH}_4\text{COSNH}_2$) дает при определенной кислотности среды тиокарбонаты металлов, легко переходящие (при нагревании) в сернистые соединения металлов. Тиокарбонатом аммония могут быть осаждены металлы первой группы.

250 мл коньячного спирта или коньяка выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане почти досуха. Затем прокаливают в этой же чашке в муфеле до красного каления. Золу, полученную после прокаливания, растворяют в 5 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1. Затем добавляют 1 каплю перекиси водорода и раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха. Осадок растворяют в 2 мл 10% раствора HCl и добавляют 3 мл воды, затем фильтруют в коническую колбу емкостью 100—150 мл через обычный бумажный фильтр и промывают 15 мл дистиллированной воды.

В полученный фильтрат прибавляют тиокарбонат аммония в количестве 300—500 мл. Добавление тиокарбоната производят постепенно в течение часа при охлаждении. Затем содержимое колбы нагревают в течение 40 минут на водяной бане, нагретой до температуры кипения. Раствор центрифугируют, сливают жидкость с осадка сульфата металла. Оса-

док в пробирке растворяют в 5—10 каплях смеси крепкой серной и азотной кислоты, взятых в соотношении 1:1.

После охлаждения в пробирку добавляют 0,5—1 мл дистиллированной воды и такое же количество спирта. Если после прибавления воды и спирта раствор останется прозрачным, то соли свинца не обнаружены (качественная реакция на свинец). При появлении в растворе мути или выпадения белого осадка его отделяют центрифугированием, а раствор (раствор А) собирают в маленькую фарфоровую чашку, смывают пробирку 1 мл дистиллированной воды, выливают в ту же чашку и выпаривают на водяной бане почти досуха. После чего охлаждают и добавляют 1—5 капель 25% раствора аммиака. Появление очень слабого голубого окрашивания указывает на наличие следов меди (меньше 0,1 мг) во взятых 100 мл коньячного спирта или коньяка. При более интенсивном окрашивании добавляют 1—2 мл дистиллированной воды и, если раствор оказывается мутным (от гидрата окиси железа), добавляют приблизительно такое же количество 25% раствора аммиака и отделяют осадок центрифугированием, сливая раствор в медный цилиндр объемом в 10 мл. Осадок пробирки промывают 1—2 раза небольшим количеством дистиллированной воды, содержащей небольшое количество аммиака (около 1%), присоединяя промывную жидкость к раствору в медном цилиндре; содержимое цилиндра добавлением дистиллированной воды доводят до определения (раствор Б). Часть или весь раствор Б, судя по качественной реакции, переносят для колориметрирования в пробирку с делениями. В другие пробирки, одинаковые с первой, наливают такое же количество типовых растворов меди. Далее во все пробирки наливают по 1 мл аммиака (25% раствор) и хорошо перемешивают; объемы испытуемого раствора и типовых растворов в пробирках должны быть одинаковыми. Интенсивность окрашивания испытуемого раствора сравнивают с окраской типовых растворов.

При сравнении интенсивности окрашивания испытуемого раствора с типовым раствором меди необходимо учитывать величину сгущения, которой подвергалась испытуемая проба

коньячного спирта или коньяка и величину разбавления типового раствора меди аммиаком перед колориметрированием.

К осадку сернистого свинца (раствор А, см. выше), оставшемуся в центрифужной пробирке, добавляют 1 мл насыщенного раствора уксуснокислого натрия, предварительно слабо подкисленного уксусной кислотой, нагревают в кипящей водяной бане 5—10 минут, добавляют 1 мл дистиллированной воды и фильтруют через маленький фильтр, смоченный предварительно дистиллированной водой, собирая фильтрат в мерный цилиндр объемом 10 мл. Пробирку и фильтр промывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды, собирая промывные воды в тот же цилиндр. К раствору в цилиндре добавляют дистиллированную воду до 10 мл и хорошо перемешивают, 5 мл раствора из цилиндра переносят в центрифужную пробирку, добавляют три капли двуххромовокислого калия (5% раствор) и хорошо перемешивают. Если раствор остается прозрачным в течение 10 минут, считают свинец необнаруженным. При наличии в растворе свинца появляется муть (качественная реакция). Присутствие свинца в коньячном спирте или коньяке не допускается.

Рекомендуется производить определение активной кислотности по общепринятой методике с использованием потенциометров «МОСКИП».

Определение титруемой кислотности рекомендуется производить ацидиметрическим методом в присутствии индикатора фенолфталеина. 100 мл дистиллированной воды нагревают до кипения, прибавляют 1 мл 1% раствора фенолфталеина и оттитровывают 0,05 нормальным раствором едкой щелочи до появления слабо-розовой окраски. Затем вносят 10 мл коньячного спирта или коньяка, вновь нагревают до начала кипения и титруют 0,05 нормальным раствором щелочи до появления слабо-розовой окраски. Определение активной и титруемой кислотности имеет значение для техно-химического контроля при хранении коньячных спиртов.

При выборе и рекомендации методов, внесенных в проект новых технических условий мы руководствовались соображениями дать наиболее быстрые и точные методы, удобные для проведения анализа в заводских лабораториях.