

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Процессы созревания коньячных спиртов, коньяков и ряда вин связаны с окислением, протекающим с участием перекисей.

Г. Г. Агабальянц, Е. Л. Мнджсян и Ц. Л. Петросян (1) на основе аппарата П. В. Кочерга разработали метод определения перекисей в коньяках и винах. Этот метод позволяет определить перекиси, отвечающие окислительному потенциалу индигокармина, т. е. 0,26 вольт. Исследования перекисей коньячного спирта, проведенные Л. М. Джанполадяном и Ц. Л. Петросян, дали возможность выяснить многие вопросы, связанные с процессами окисления при выдержке коньячных спиртов.

В коньяках и коньячных спиртах, а также винах имеются перекиси с более высоким потенциалом окисления, чем индигокармина. Они могут быть определены полярографическим методом. Этот метод дает возможность при подборе соответствующего фона и различных значений рН определить одни перекиси в присутствии других.

Для определения структуроорганических перекисей полярографическим анализом М. Бернард (2) в качестве фона использовал 0,1N раствор сульфата калия, забуферованным до различных значений рН, и сделал вывод, что все перекиси делятся на два класса: а) перекиси, легко восстанавливающиеся при положительном потенциале, т. е. истинные перекиси; б) перекиси, восстанавливающиеся с большим трудом при потенциалах от минус 0,3 вольт до —1,1 вольт, т. е. гидро-

перекиси. К числу истинных перекисей отнесены: надуксусная, надбензойная кислоты, надбензоат третил-бутила, перекись циклогексана, кумола, пинена, эфира, гексана. А к числу гидроперекисей—перекись дибутила, ацетальдегида и перекись водорода.

Е. А. Кута, Ф. В. Куакебуш (3) изучали полярографические поведения 23-ех органических перекисей на фоне 0,1M раствора хлористого лития в смеси бензол-абсолютный этанол (1:1), изученные перекиси разбиты на 6 групп.

Наши исследования показали, что в спиртоводных растворах форма волны перекиси водорода становится более четкой и с увеличением концентрации спирта потенциал полу волны перекиси водорода сдвигается в более отрицательную сторону (от—1,15 до—1,2 вольта).

В спирто-водных растворах рН от 4 до 6 (из этого предела не выходит рН коньячных спиртов) величина потенциала полуволны перекиси водорода и гидроперекисей меняется от — 1,15 до — 1,2 вольта, следовательно необходимость применения буферных растворов отпадает.

Для определения гидроперекисей в качестве фона подбирали однонормальный спирто-водный раствор хлористого калия или бензол-этанольный (1:2) раствор хлористого лития. Методы отработывались на перекиси водорода.

1. Ход анализа с фоном хлористого калия. В колбу емкостью 50 мл вносят равное количество исследуемого коньячного спирта, 2N водного раствора хлористого калия. 10 мл смеси помещают в электролитическую ячейку и продувают в течение 10 минут водородом или другим инертным газом для удаления растворимого кислорода. Полярографируют в интервале —0,8 до —1,4 вольта. Содержание гидроперекисей в пересчете на перекись водорода определяют по градуировочной кривой, построенной по результатам полярографирования нескольких растворов с различными концентрациями перекиси водорода или методом добавок.

2. Ход анализа с фоном хлористого лития в бензол-этанольной смеси. В колбу емкостью 200 мл отмеряют мерной колбой 50 мл бензола, 100 мл ректификованного спирта (двойной очистки) и прибавляют хлористого лития из расчета 0,2—0,4 мол/л, взбалтывая, растворяют хлористый литий.

В колбу емкостью 25 мл отмеряют пипеткой 10 мл бензол-этанольной смеси и 5 мл испытуемой жидкости — коньячного спирта, смесь переносят в электролитическую ячейку и продувают 20 минут водородом или инертным газом для удаления растворимого кислорода.

Полярографирование производят на ртутном капельном электроде с частотой капания ртути по одной капле через три секунды в интервале от $-0,6$ до $-1,4$ вольт.

Приведем некоторые данные определения гидроперекисей в коньячных спиртах. Коньячный спирт 1960 г. при полярографировании на фоне хлористого калия дает волну при потенциале полуволны $-1,18$ вольт. После добавления перекиси водорода волна увеличилась при том же потенциале.

Количество гидроперекисей в коньячных спиртах возрастает по мере увеличения срока выдержки.

Количественное определение приводится на калибровочной кривой, составленной на основе полярограммы чистых растворов перекиси водорода.

По указанной калибровочной кривой определено количество гидроперекисей в различных коньячных спиртах: в коньячном спирте, выдержанном один год, — $1,7$ мг/л, два года — 2 мг/л, 10 лет — $4,7$ мг/л, 16 лет — $11,1$ мг/л, 59 лет — $23,5$ мг/л; таким образом, чем старше спирт, тем больше в нем перекисей.

Выводы. Нами разработан метод полярографического определения гидроперекисей в коньячных спиртах.

В результате полярографического исследования установлено, что в коньячных спиртах имеются гидроперекиси, потенциал полуволны которых равен $E_{1/2} = -1,15 \div -1,2$ вольт. Количество гидроперекисей в коньячных спиртах возрастает по мере увеличения срока выдержки.

Разработанные методы определения гидроперекисей могут быть использованы во многих объектах, в частности, для определения перекисей в коньячных спиртах и винах.