

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИРТОВ В СПИРТНЫХ НАПИТКАХ В ВИДЕ ЭФИРОВ 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ НА БУМАГЕ

При спиртовом брожении сахара получают вместе со спиртом и углекислотой побочные продукты брожения, состоящие из альдегидов, эфиров, кислот, высших спиртов и др.

Одноатомные спирты, образовавшиеся при дезаминировании аминокислот, обладают характерным запахом, вкусом и составляют так называемые сивушные масла, являющиеся своеобразными побочными продуктами брожения.

Все спиртные напитки в своем составе имеют, кроме этилового спирта, и другие одноатомные спирты, которые играют определенную роль в формировании аромата и букета данного напитка. Содержание указанных спиртов (кроме этилового) в напитках незначительное—от 1 до 300 мг/л, что и затрудняет их раздельное определение физико-химическими методами, поэтому оно определяется суммарно, что не дает возможности вскрыть особенности отдельных вин, коньяков, пива и других напитков.

Различные компоненты в пределах групп могут оказывать самое разнообразное влияние на качество продукта, хотя общее содержание данной группы веществ указывается в допускаемых нормах.

Обычно применяемые методы группового анализа не дают и не могут дать представления о качестве данного напитка. Основное различие качества нужно искать в соотношении компонентов в отдельных группах, например, высших спиртов. Решение такого рода задач представляет большие

трудности по сравнению с групповым анализом. Эти трудности заключаются прежде всего в том, что содержание примесей в спиртных напитках незначительно.

Разделение спиртов в виде эфиров 3,5 динитробензойной кислоты с чистыми растворами спиртов

Ю. М. Старков и Р. И. Малышева (1957), применяя лабораторные ректификационные колонны, провели фракционированные выделения высших спиртов из всех полученных фракций, приготавливали 3,5-динитробензойные эфиры и их продукты присоединения к нафтиламиду. Температуру плавления полученных производных сравнивали с литературными данными.

И. А. Егоров и А. К. Родопуло (1962) разработали метод разделения 3,5-динитробензоатов спиртов коньяка методом распределительной хроматографии на бумаге.

Мы же поставили задачу разработать метод раздельного определения спиртов в спиртных напитках в виде эфиров 3,5-динитробензойной кислоты на бумаге.

Извлекая спирты из напитков с помощью хлороформа, превращали их в эфиры 3,5-динитробензойной кислоты. Полученные эфиры заносили на хроматографическую бумагу. В качестве подвижной фазы служил декалин, как проявитель использовали П-диметиламинобензолальдегид или — нафтиламин. При проявлении на белом фоне бумаги появляются желтые пятна эфиров спиртов.

Как литературные данные, так и наши исследования показали, что большое содержание в напитках этилового спирта (99,8—99,9%) по сравнению с другими спиртами затрудняет определение. С этой точки зрения решающее значение имел выбор растворителя, который извлекал бы из напитков не этиловый спирт, а остальные спирты. Таким растворителем является хлороформ, который хорошо извлекает другие спирты и почти не извлекает этилового спирта.

В свое время, основываясь на этих свойствах хлороформа, Розе разработал метод количественного определения высших спиртов. Как растворитель использовался также пентан и гексан.

Ход анализа. Предварительная обработка испытуемого образца.

Для освобождения от большого количества этилового спирта и увеличения концентрации исследуемых спиртов 250—300 мл напитка подвергается перегонке под вакуумом. После перегонки $\frac{1}{3}$ часть содержащейся в перегонной колбе жидкости переносится в делительную воронку и к ней добавляется 100 мл хлороформа. Смесь взбалтывается в течение двух-трех часов, после чего хлороформ отделяется. Этот процесс повторяется два-три раза. Собранный таким образом хлороформ, куда перешли содержащиеся в испытуемом напитке спирты, помещается в колбу Вюрца, и на водяной бане отгоняется хлороформ. Когда в колбе остается приблизительно 10 мл жидкости, отгонка прекращается, содержимое из колбы переносится в 100-миллилитровую колбу для приготовления эфиров 3,5-динитробензойной кислоты.

Получение эфиров 3,5-динитробензойной кислоты спиртов, содержащихся в напитках.

После отгонки хлороформа содержимое колбы переносится в 100-миллилитровую плоскодонную колбу, которая затем помещается в ледяную баню, в нее добавляется 0,1 мл пиридина, 1 мл бензола и 12 г K_2CO_3 . Колбу взбалтывают и прибавляют 0,5 г 3,5-динитробензолхлорид и 2 мл бензола, смешивают, а затем нагревают при 60—70° в течение 10—15 минут. После, в течение 20—30 минут, дают охладиться, иногда взбалтывают, потом прибавляют 30—40 мл безводного серного эфира и оставляют на 2—4 часа, часто взбалтывая. После истечения указанного срока эфир из колбы сливают в кристаллизатор, а в колбу наливают новую порцию эфира, и так повторяют два-три раза для полного извлечения полученных эфиров. Собирая все эфирные вытяжки, удаляют эфир, остаток растворяют в бензоле. Бензольный раствор эфиров 3,5-динитробензойной кислоты используется для хроматографии.

Проведение хроматографии на бумаге

На полоске хроматографической бумаги наносятся точки приготовленных эфиров, полученных из исследуемых напитков в бензольном растворе (вино, водка, пиво, коньячный спирт, коньяч и др.); наносятся также точки чистых препаратов эфиров спиртов (метчиков). В качестве подвижной фазы служит декалин. Хроматографическая бумага после занесения соответствующих точек пропитывается 50%-ным раствором диметилформамида в ацетоне. Пропитанную таким образом бумагу высушивают на воздухе до слабо влажного состояния, а затем выдерживают в хроматографической камере, в парах диметилформамида. Для разделения эфиров необходимо пользоваться нисходящей хроматографией.

После прохождения фронта растворителя бумагу высушивают и опрыскивают 0,5%-ным раствором П-диметиламинобензальдегида с 5 мл концентрированной соляной кислоты или с нафтиламином такого же раствора. На белом фоне бумаги появляются желтые пятна эфиров спиртов. В изучаемых образцах найдены от пяти до восьми спиртов (рис. 1, 2, 3): метиловый, этиловый, неизвестный, пропиловый, изобутиловый, изоамиловый, гексиловый, гептиловый.

Разработан метод раздельного определения спиртов в спиртных напитках в виде эфиров 3,5-динитробензойной кислоты на бумаге.

ԱՌԱՆՁԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ԽՄԻՉՔՆԵ-
ՐՈՒՄ ԹՂԹԻ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ
3,5 ԴԻՆԻՏՐՈՔԵՆՁՈԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԷՍԹԵՐԻ ՁԵՎՈՎ

(Ամփոփում)

Մինչև այժմ գոյություն ունեցող մեթոդները հնարավորություն են տալիս որոշելու սպիրտային խմիչքներում պարունակվող քսպիրտների (բացի էթիլ սպիրտից) ընդհանուր քանակը, որը հնարավորություն չի տալիս բացահայտելու առանձին սպիրտների դերը տվյալ խմիչքի համի և հոտի ձևավորման գործում:

Մշակված է նոր մեթոդ, որը հնարավորություն է տալիս թղթի քրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ սպիրտային խմիչքներում որոշել նրանց մեջ պարունակվող առանձին սպիրտները:

Մեթոդը հիմնված է սպիրտները 3,5 դինիտրոբենզոական թթուն էսթերների վերածելու և այնուհետև թղթի քրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ առանձին սպիրտների ներկայությունը որոշելու հիման վրա:

Կարևոր հանգամանք է նաև խմիչքներում պարունակվող սպիրտների անջատումը, այն կատարվում է քլորոֆորմի օգնությամբ՝ էքստրակցիայի ճանապարհով: