

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТРУЕМЫХ КИСЛОТ В ВИНАХ, СОКАХ И БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ

О.Н. Шелудько¹, Н.К. Стрижов², Т.В. Гузик²

¹ГНУ Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства
и виноградарства Российской академии сельскохозяйственных наук
Российская Федерация, 350901, г. Краснодар, ул. 40-летия Победы, 39

²ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет»
Российская Федерация, 350072, Краснодар, ул. Московская, 2
nikolai.strizhov@yandex.ru

Поступила в редакцию 27 ноября 2013 г.,
после исправлений – 3 марта 2014 г.

Создана модельная установка для определения концентрации кислот электрохимическим методом. Установка состоит из источника стабилизированного тока, специальной трёхзвенной ячейки, что позволяет анализировать три пробы одновременно, и потенциометрического датчика, совмещенного с ПК, который регистрирует изменение сигнала (зависимость рН от времени электролиза) в автоматическом режиме. При необходимости анализ можно вести без разбавления пробы, путем добавки сухой соли хлорида калия, натрия или лития к 20-100 см³ непосредственно в анализируемый раствор. На основе анализа кривых титрования вин предложены количественные критерии оценки качества и подлинности вина.

Ключевые слова: устройство для автоматического титрования, потенциометрия, кулонометрия, трёхзвенная ячейка, кислоты, вина, соки.

Шелудько Ольга Николаевна – заведующая сектором технологии вин, коньяков и вторичных продуктов виноделия ГНУ СКЗНИИСиВ Россельхозакадемии, канд. хим. наук, доцент.

Область научных интересов – аналитическая химия в пищевой промышленности. Опубликовано более 50 работ, в том числе получено 2 патента РФ.

Стрижов Николай Константинович – профессор кафедры химии, метрологии и стандартизации ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», д-р хим. наук, профессор.

Область научных интересов – химия, пищевая промышленность, энергетика. Опубликовано более 100 работ, в том числе 14 авторских свидетельств.

Гузик Татьяна Владимировна – ассистент кафедры химии, метрологии и стандартизации ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет».

Область научных интересов – аналитическая химия объектов пищевой промышленности.

Опубликовано 12 работ, в том числе получен 1 патент.

ВВЕДЕНИЕ

Показатель кислотности является обязательным для подтверждения качества и идентификации многих пищевых продуктов. Диапазон его применения довольно широк – выявление фальсифицированной продукции, установления её возраста (жиров, масел, вин); вместе с другими показателями он может быть использован для установления места расположения виноградников в винах установленного места производства и идентификации продукции. В аграрном комплексе по кислотности почвы рассчитывают количество вносимой извести, необходимое для раскисления почвы и т.д.

Основными недостатками традиционных методов определения кислотности различных пищевых объектов являются субъективность определения точки конца титрования, изменение во времени концентрации растворов оснований и трудность автоматизации процесса титрования. Для устранения этих недостатков в работе [1] был предложен комплекс кулонометрического титрования органических и минеральных кислот с автоматической записью кривых титрования на базе анализатора жидкости «ЭКСПЕРТ – 001», персонального компьютера, источника стабилизированного тока и ячейки с серебряным анодом и графитовым (платиновым) катодом. Однако длительность единичного анализа

вместе с пробоподготовкой составляла 15–20 минут. Так как по нормативным требованиям необходимо провести два определения, то время анализа одного образца требует порядка 40 минут.

В связи со сказанным, целью данной работы было усовершенствование установки, предложенной в [1], путем применения трёхзвенной ячейки и разработка методик, позволяющих анализировать одновременно три пробы. Это необходимо для повышения экспрессности исследований различных объектов, в том числе пищевых, и достоверности расчетных специфических критериев для идентификации и оценки качества готовой продукции. Для выполнения цели были решены следующие задачи: оценить возможность применения трехзвенной ячейки для одновременного непрерывного потенциометрического титрования трёх проб кулонометрически генерированным основанием; разработать методологию эксперимента; провести математическую обработку полученных экспериментальных данных; рассчитать метрологические характеристики методики; показать возможность применения данной установки для определения кислотности вин, соков и безалкогольных напитков. По сравнению кривых титрования как индивидуальных кислот, так и проб виноградных вин, выбрать и рассчитать специфические критерии для оценки подлинности и качества готовой продукции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конструкция экспериментальной установки (ЭУ) приведена на рис. 1. Сокращение времени анали-

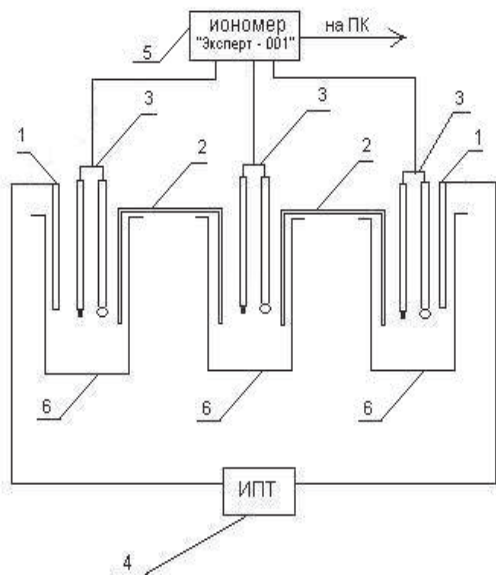


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – генераторные электроды (серебряные анод и катод); 2 – вспомогательные электроды (две серебряные пластины); 3 – измерительные (индикаторный электрод и электрод сравнения) электроды (стеклянный, хлорид-серебряный) для измерения рН раствора; 4 – источник питания постоянного тока Б5-49; 5 – иономер – рН-метр «Эксперт-001»; 6 – электрохимические ячейки, состоящие из химического стакана, магнитной мешалки и штатива с укрепленными электродами

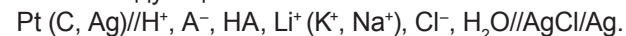
за в данной работе достигнуто одновременным титрованием трёх проб в трёх ячейках, соединённых последовательно и подключённых одновременно к одному источнику стабилизатора тока. В каждую ячейку помещали серебряный анод и серебряный катод. Для измерения рН во все ячейки погружали электроды (стеклянный и хлорид-серебряный). Стеклоэлектрод подключали к соответствующему каналу анализатора жидкости «ЭКСПЕРТ – 001», а хлорид-серебряные через специальный коммутатор подсоединяли к гнезду для электрода сравнения. Анализатор «ЭКСПЕРТ – 001» подключали к компьютеру. В ячейки помещали 50 см³ хлорида щелочного металла (отдельные опыты с LiCl, NaCl и KCl показали идентичность результатов) с концентрацией равной 1.0 моль/дм³ и аликвотную часть анализируемого раствора (1-2 см³).

Особенность ЭУ состоит в том, что титровальная установка включает специальную электролитическую ячейку, состоящую из серебряного анода и катода, без диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространство. При включении тока на катоде происходит восстановление ионов водорода (газообразный водород препятствует поглощению углекислого газа из воздуха раствором), а на аноде образуется плотный осадок хлористого серебра, который и играет роль диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространства. Именно такая ячейка значительно упрощает конструкцию, сокращает время на подготовительные операции и увеличивает точность титрования. Относительная погрешность 0.2 %, что ниже капельной ошибки.

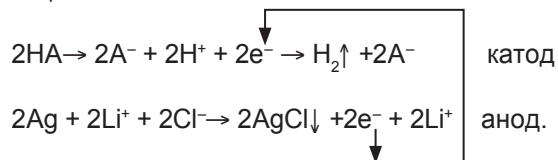
Электролиз проводили до появления четкого скачка рН на кривой титрования, записываемой прибором. Установка работала стабильно при значениях тока от 10 до 50 мА и позволяла анализировать растворы кислот с концентрацией от 10⁻⁵ до 5·10⁻³ моль·экв/дм³, проводя более 50 титрований без регенерации серебряного анода.

Рассмотрим работу установки на примере титрования одноосновной кислоты (НА) в одной из ячеек.

До начала титрования раствор в ячейке (//.....//) имеет следующий состав:



При включении тока на электродах протекает реакция

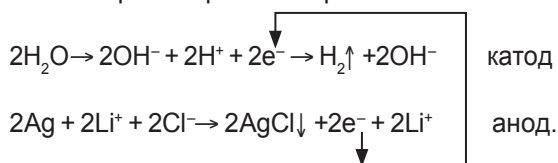


Электроны переносятся по внешней цепи от анода к катоду и вступают в электрохимическую реакцию с катионами водорода на поверхности катода с образованием молекулярного водорода, который самопроизвольно удаляется из ячейки. В растворе остается анион кислоты и появляется объёмный отрицательный заряд. Этот заряд

нейтрализуется на аноде путем переноса электрона от иона хлора к атому серебра на поверхности анода. Образование пленки из осадка AgCl на поверхности электрода препятствует переносу ионов серебра в раствор. В анодной части ячейки остаются только катионы щелочного металла Li⁺ (K⁺, Na⁺).

В результате электрохимических реакций на электродах из раствора удаляются ионы водорода и анионы хлора в эквивалентных количествах, а в ячейке остается соль титруемой кислоты, соответствующая катиону фонового электролита (хлорид лития – фоновый электролит расходуется в количествах, соизмеримых с количеством восстановившихся ионов водорода). Фактически происходит титрование кислоты, хотя и косвенным образом.

После оттитровывания всей кислоты на катоде происходит разложение воды по схеме и наблюдается скачок pH на кривой титрования:



Метод не требует применения стандартного раствора основания, наличия бюретки, исключает субъективные ошибки, концентрация раствора в ячейке остается постоянной. Фактически, в результате электродных реакций из раствора удаляется HCl, что приводит к изменению pH анализируемого раствора, а получаемая зависимость pH от времени электролиза (t) фактически идентична кривой титрования раствора основанием, поэтому в дальнейшем подобные зависимости будем называть кривыми титрования.

На рис. 2 приведены кривые титрования трёх одинаковых по объёму проб уксусной кислоты концентрацией, равной 1.20·10⁻³ моль/дм³ (рис. 2а), и трёх проб муравьиной кислоты концентрацией, равной 1.71·10⁻³ моль/дм³ (рис. 2, б), полученные при одинаковых условиях эксперимента.

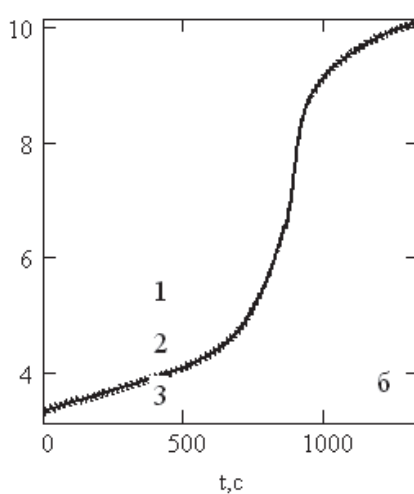
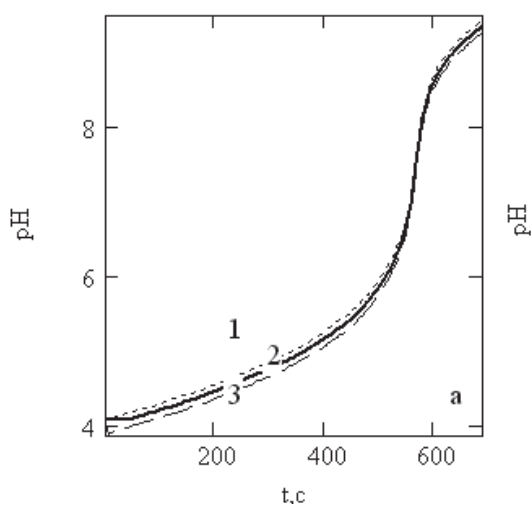


Рис. 2. Кривые одновременного титрования 50 см³ уксусной (а) и муравьиной (б) кислот током 10 мА в трёхзвенной ячейке: 1 (точки), 2 (сплошная), 3 (пунктир и точки) – номера измерительных каналов

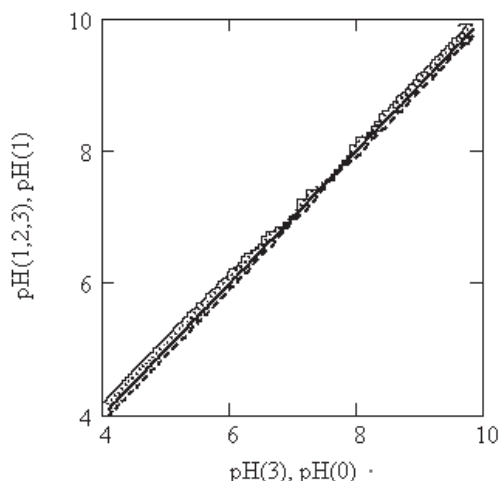


Рис. 3. Регрессионная зависимость отклонения значений pH для крив. 1, 2 и 3 из рисунка 1, а от среднего значения pH(0) и между крив. 1 и 3

Как видно из данных рис. 2, все три кривые титрования одинаковых проб модельных растворов уксусной кислоты близки на всем интервале кривых титрования (рис. 2, а), а для муравьиной кислоты практически совпадают между собой (рис. 2, б). Отклонение одной кривой титрования от средней не превышает 0.05 единицы pH на всём её протяжении. Коэффициент линейной регрессии R между средневзвешенной кривой (0) и между крайними значениями для уксусной кислоты равен R(1, 0), R(2, 0) = 0.9999; R(0, 3) = 0.9998 и R(1, 3) = 0.9994. Для муравьиной кислоты R = 0.9999 независимо от парной корреляции. Графически это показано на рис. 3 для кривой титрования уксусной кислоты.

Размах определяемых концентраций: для уксусной кислоты с·10³ моль/дм³ составляет 1.196-1.202; для муравьиной кислоты с·10³ моль/дм³ – 1.710-1.716. Из этих данных видно, что результаты одновременного титрования в многозвенной ячейке с применением многоканального анализатора обладают между собой достаточной прецизионностью в условиях повторяемости. Правильность полученных результатов определяли сравнением

Таблица 1

Определение содержания суммы титруемых кислот в пищевых продуктах ($n = 3$, $P = 0.95$, $t = 4.3$ (рассчитано по [3])

Исследуемый объект	Концентрация титруемых кислот (кислотность)		Концентрация титруемых кислот (кислотность), определяемая по методике из [4], см ³ 1 моль/дм ³ NaOH
	моль-экв./дм ³	в пересчёте на количество см ³ 1 моль/дм ³ NaOH, пошедшее на титрование 100 см ³ исследуемого объекта (в соответствии с [4])	
	Кулонометрия	Кулонометрия	
Яблочный сок	0.0635 ± 0.0003	6.35 ± 0.03	6.43 ± 0.12
«Пепси-кола»	0.0310 ± 0.0003	3.10 ± 0.03	3.05 ± 0.13
«Фанта»	0.0745 ± 0.0005	7.45 ± 0.05	7.50 ± 0.15
«Спрайт»	0.0099 ± 0.0005	0.99 ± 0.05	1.02 ± 0.11

данных кулонометрического титрования с результатами, полученными методом прямого титрования исходных растворов кислот, взятых для приготовления модельных.

Модельные растворы кислот готовили двухсоткратным разбавлением исходных: 0.240 ± 0.002 моль/дм³ раствора уксусной и 0.342 ± 0.003 моль/дм³ муравьиной кислоты (титрование раствором гидроксида натрия $c(\text{NaOH}) = 0.1$ моль/дм³ с фенолфталеином). С учётом разбавления рабочие концентрации составляли $(1.20 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ для уксусной кислоты и $(1.71 \pm 0.002) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ для муравьиной кислоты. Оценка правильности анализа (с учётом разбавления) при сравнении дан-

ных, полученных прямым титрованием и титрованием с кулонометрической генерацией основания находится в соответствии с требованиями нормативной документации ([3] (табл. 1)

Из рис. 4 по форме кривых титрования видно, что состав титруемых кислот неоднороден по силе, и по виду кривых титрования с помощью статистической обработки данных можно идентифицировать подлинность продукции. (Например, форма кривой на рис. 4, б свидетельствует о присутствии фосфорной кислоты, так как при данном разведении остальные кислоты титруются более плавно). По отклонению содержания титруемых кислот от

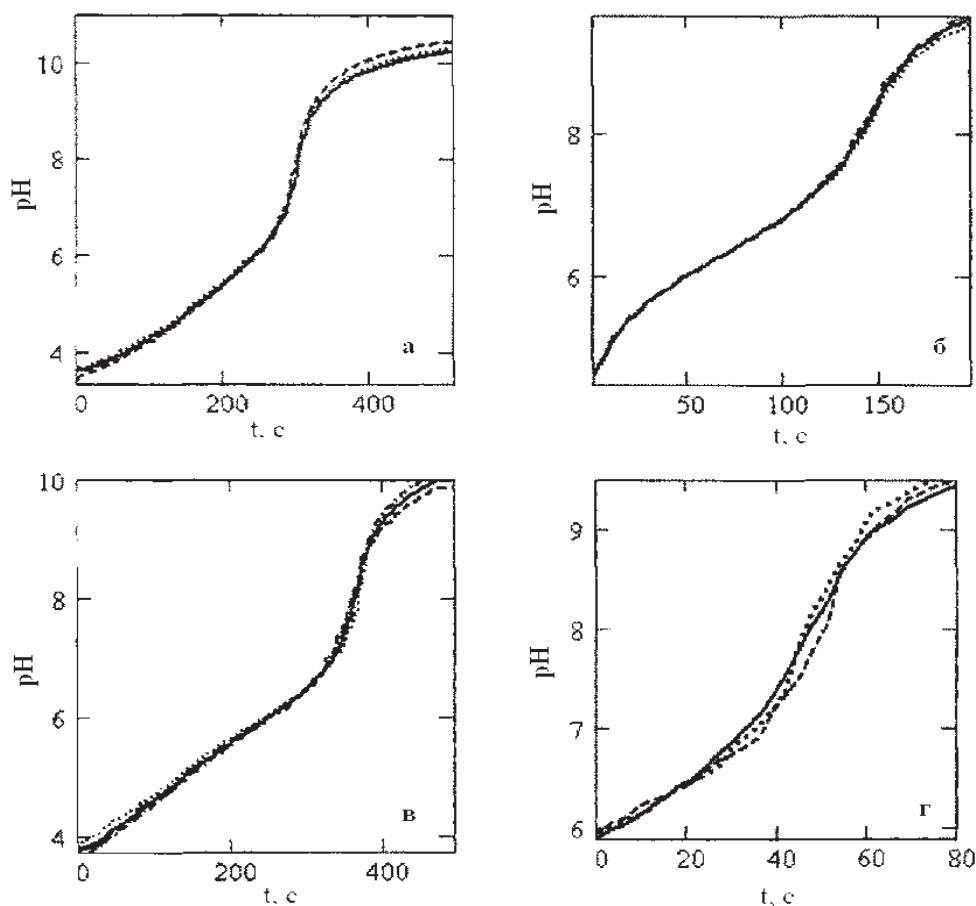


Рис. 4. Кривые титрования яблочного сока (а), пепси-колы (б), фанты (в) и спрайта (г)

стандартного значения можно определить степень фальсификации (разбавления) продукта.

Из правил проведения испытаний по [4-6] следует, что в для разных видов продукции точка титрования определяется по-разному (титрованием до $pH = 7.0$ для вин и виноматериалов, $pH = 8.1$ для соков, $pH = 9.0$ для безалкогольных напитков, что достаточно трудно выполнить при использовании индикаторов, особенно для темноокрашенных продуктов, или при титровании в присутствии фенолфталеина образцов, имеющих розовый или красный цвет). Предлагаемая методика устраняет этот недостаток, так как на подробно записанной кривой титрования значения точек конца титрования при заданном pH определяются однозначно. Одновременное титрование трёх и более проб на одной установке сокращает время единичного анализа в три и более раз соответственно. Предложенный метод титрования с добавлением сухого хлорида калия позволяет исключить разбавление пробы.

Следует отметить, что трёхканальное измерение pH можно провести и в одной ячейке с тремя индикаторными электродами и получить сразу три кривых титрования для одной пробы. Такой приём позволяет исключить случайную погрешность, связанную с калибровкой электрода и повышает точность анализа.

Методические указания. В три чистых высушенных стаканчика для титрования помещают точно по 50 см^3 1 моль/дм^3 раствора NaCl , погружают измерительные и генерирующие электроды. Включают измерение pH и перемешивают раствор воздухом, очищенным от углекислого газа, до полного удаления его из раствора (pH становится постоянным). Не прекращая продувки воздухом, в ячейку вносят точно по 1.00 см^3 анализируемого продукта и после стабилизации значения pH включают источник стабилизированного тока. Титрование ведут до полной нейтрализации. Результаты титрования ($pH - t$) заносятся программой ПК в таблицу с интервалом в 3 секунды. С помощью программного пакета Mathcad 2001i Professional по полученным результатам строят график зависимости pH от времени t , находят время, пошедшее на титрование, и определяют концентрацию кислоты (сумму титруемых кислот), моль/дм^3 . При необходимости найденное значение концентраций пересчитывают на размерность, требуемую по стандартам (табл. 1).

При анализе объектов с низким содержанием кислот объем пробы на одно титрование согласно стандартизированным методам равен 100 см^3 , что для двух параллельных определений требует достаточно большого объема объекта. Чтобы показать возможность титрования растворов с небольшим содержанием кислот (опыты на примере с уксусной и муравьиной кислотами, рис. 2), поступали следующим образом. Одновременно в три ячейки для титрования помещали 50 см^3 про-

бы. Добавляли навеску сухой соли хлорида щелочного металла ($2.9\text{-}3 \text{ г}$ для хлорида натрия) до ее концентрации в ячейке 1 моль/дм^3 (этот приём позволил исключить разбавление анализируемого раствора), перемешивали магнитной мешалкой или воздухом, свободным от двуокиси углерода, до полного растворения соли. Продолжая перемешивание, включали регистрацию pH и источник тока. Так как при использовании трёх каналов регистрации наблюдалась задержка сигнала от каждого последующего сигнала, то запись текущих значений pH проводили с интервалом в три секунды. Отсюда следует неопределенность в точности измерения количества электричества, равная $\Delta t \cdot 100 / t_k$, %, где Δt – время задержки сигнала, t_k – время, затраченное на титрование до точки эквивалентности. При $\Delta t = 3 \text{ с}$ и $t_k = 1000 \text{ с}$ относительная погрешность равна 0.3% . Концентрацию уксусной и муравьиной кислот определяли по формуле:

$$c = \frac{i \cdot t_k \cdot 1000}{F \cdot V} \quad (1)$$

где c – концентрация кислоты, моль/дм^3 ; i – сила тока, А; t_k – время, затраченное на титрование, с; F – число Фарадея, 96500 Кл/моль ; V – объем анализируемой пробы, 50 см^3 . При расчете концентраций учитывали разбавление пробы.

Обсуждение результатов.

На рис. 4 приведены кривые титрования образцов яблочного сока (а) и безалкогольных напитков: пепси-колы (б), фанты (в) и спрайта (г), взятых в торговой сети. Титрование проводили током 0.020 А в трёхзвенной ячейке. Результаты титрования (расчет кислотности) приведены в табл. 1. Так как по требованиям национального стандарта [4] кислотность (x) в безалкогольных напитках определяют объемом гидроокиси натрия $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль/дм}^3$, израсходованным на титрование 100 см^3 проанализированного продукта, в см^3 , то данные столбца 2 из табл. 1 пересчитывали в соответствии с требованиями стандартного метода [4] по формуле: $x = c \cdot 100$ (столбец 3). Для соков в соответствии с требованиями стандартизированной методики титруемая кислотность рассчитывается на содержание преобладающей кислоты (для яблочного сока – яблочная кислота) [5], однако для удобства сравнения результатов анализа, полученных разными методами, показатели кислотности приведены в единых единицах измерений согласно требованиям методики [4] для всех образцов, включая яблочный сок, и представлены как объем раствора гидроокиси натрия $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ моль/дм}^3$, пошедший на титрование 100 см^3 пробы (табл. 1, столбцы 3 и 4). Как видно из табл. 1, результаты, полученные по новой методике, совпадают с результатами стандартных методов. Следует отметить, что стандартный метод требует удаления углекислого

Таблица 2

Характеристики образцов вин

№ 1	Вино виноградное географического наименования сухое красное «Люсьен Риги», урожай 2009 г. (Франция)
№ 2	Вино виноградное географического наименования полусладкое белое «Люсьен Риги», урожай 2010 г. (Франция)
№ 3	Вино виноградное сухое белое «Люсьен Риги Шардоне», урожай 2009 (Франция)
№ 4	Вино виноградное столовое сухое розовое «Пино нуар», урожай 2010 (Россия)

Таблица 3

Критические точки из кривых титрования вин (табл. 2)

№	pH ₀	pH ₁	pH ₂	pH ₂ – pH ₁	t ₁ , с	t ₂ , с	(t ₂ – t ₁), с	c·10 ³ , моль/дм ³	c/c _{общ} , %
1	3.634	4.924	9.064	4.140	498	753	255	1.551	71.43
2	3.449	5.071	9.420	4.349	553	720	167	1.327	81.56
3	3.449	5.072	9.420	4.348	564	716	152	1.327	82.25
4	3.338	5.150	9.418	4.268	764	970	206	1.971	81.25

Таблица 4

Критические точки из кривых титрования модельных растворов индивидуальных кислот

Кислота	c·10 ³ , моль/дм ³	pH ₀	pH ₁	pH ₂	ΔpH ₂₋₁	t ₁ , с	t ₂ , с	Δt ₂₋₁ , с
Винная	1.770	2.891	4.326	10.090	4.883	1720	1778	53
	0.890	3.163	4.201	9.944	5.118	837	889	58
	0.538	3.284	4.219	9.981	5.407	491	549	53
Яблочная	1.790	2.891	4.944	9.862	4.918	1692	1822	130
	0.901	3.178	5.168	9.886	5.118	838	906	68
	0.549	3.388	5.182	9.779	4.597	503	559	56
Янтарная	2.250	3.768	5.753	8.810	3.057	1061	1117	56
	1.430	3.976	5.849	8.810	2.929	652	711	59
	0.893	4.136	5.849	8.762	2.913	385	450	65
Лимонная	1.981	3.395	5.819	9.948	4.129	904	1020	116
Молочная	1.569	3.449	4.677	9.407	4.730	680	834	153
Уксусная	2.097	3.956	5.260	9.549	4.289	971	1042	71

газа кипячением раствора и постоянного внесения поправки на отклонение концентрации гидроксида натрия от номинала. В нашем методе двуокись углерода удаляется продувкой, а концентрация ос-

нования определяется током генерации. Методика позволяет точно определять кислотность в темноокрашенных напитках без ошибки оператора на визуальную фиксацию перехода окраски индикатора.

Анализ форм кривых титрования для оценки качества продукции приведен в нашей работе [7]. Рассмотрим предложенный прием на примере титрования четырех образцов вин, наименования которых приведены в табл. 2, а кривые титрования представлены на рис. 5.

Из данного рисунка видно, что кривые титрования белых (2, 3) и розового (4) вина отличаются от аналогичной кривой для красного вина (1). Они начинаются при более низком начальном значении pH₀, то есть имеют более кислый вкус и заканчиваются при более высоком конечном значении pH₂. Значение pH₂ в винах всегда меньше, чем в модельных растворах винной и яблочной кислот. Чем эта величина меньше, тем больше свободных аминокислот содержится в вине (установлено нами отдельными опытами), следовательно, красные вина содержат больше аминокислот, что хорошо согла-

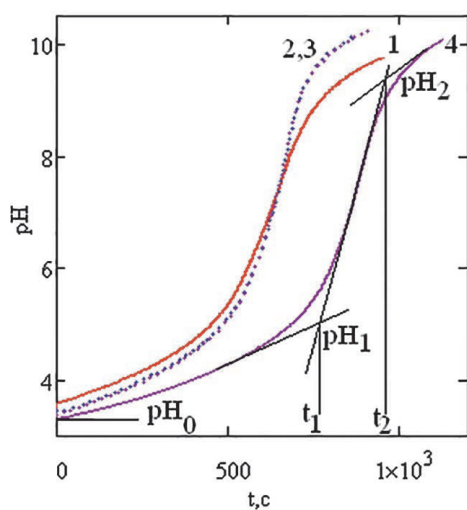


Рис. 5. Кривые титрования образцов вин, представленные в табл. 2

суется с данными анализа методом капиллярно-электрофореза. Величина pH_1 характеризует соотношение между винной и яблочной кислотами; чем ниже pH_1 , тем больше доля винной кислоты, что следует из сравнения данных для критических точек (критериев), приведённых в табл. 3 и 4 (данные получены для кривых титрования индивидуальных кислот). Важным критерием является разность между t_2 и t_1 : чем она больше, тем больше разнообразие присутствующих кислот в вине, что видно из данных табл.3 и 4. Анализ более 20 вин показал, что эта разность лежит в интервале 200-260 с для красных вин и 150-200 с для белых, что значительно больше, чем на кривых титрования моделей (табл. 3 и 4). Следует отметить, что при искусственном моделировании вина и модельных смесей кислот эта разность значительно меньше, что позволяет выявить долю подлинного вина, добавляемого в винные напитки.

В табл. 3 дано соотношение $c/c_{\text{общ}}$, которое получено следующим образом. По данным рис. 5 для кривой вина (1) построена зависимость $h-x$ (рис. 6), где h – соотношение числа молей ионов гидроксония к числу моль-эквивалентов суммы титруемых кислот в ячейке (c), а $x = 2t / (t_2 - t_1)$; где t – текущее время; $(t_2 - t_1) / 2$ – время, пошедшее на титрование до точки эквивалентности. На рис. 6 эта часть кривой показана сплошной линией.

По трём точкам ($h_0, h_{0,25}, h_{0,5}$) находятся параметры a и b характеристического уравнения $h(x) = h_0 + ax + bx^2$, по которому экстраполируется экспериментальная кривая рис. 6 до значения $h(x) = 0.5$ (данная часть кривой показана тонкой линией с точками). Это значение принимает винная и яблочная кислоты при концентрациях, соизмеримых с содержанием титруемых кислот в вине. На оси x находим величину отрезка a , который пропорционален содержанию солевой части кислот в вине, а b пропорционален содержанию титруемой части. Тогда, $c/c_{\text{общ}} = b \times 100 / (a + b)$, %.

Как видно из данных табл. 3, соотношение $c/c_{\text{общ}}$ для розового и белых вин больше, чем для красного, это связано с тем, что красные вина получают брожением на мезге, из которой в процессе брожения в виноматериал переходят катионы. Таким образом, для виноградных вин выбраны специфические критерии (табл. 3), которые можно использовать для оценки подлинности и качества вин.

ВЫВОДЫ

Впервые предложена трехзвенная электролитическая ячейка для одновременного исследования трех проб методом непрерывного потен-

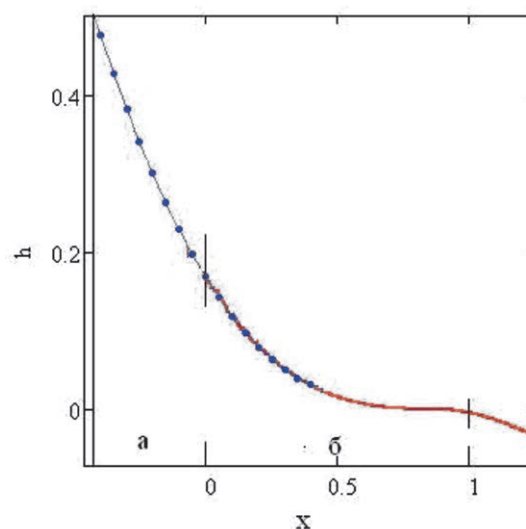


Рис. 6. Кривая титрования вина № 1 в координатах $h-x$ циометрического титрования кулонометрически генерированным основанием, что повысило в три раза экспрессность анализа и позволило усовершенствовать метод с использованием обычной кулонометрической ячейки. Разработана методология эксперимента. Показана возможность применения данной установки для определения кислотности вин, соков и безалкогольных напитков одновременно в трех пробах. В результате анализа кривых титрования индивидуальных кислот, так и проб виноградных вин, предложены специфические критерии, которые могут быть использованы для оценки подлинности и качества готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоматизация измерения концентрации кислот с использованием электрохимически генерированного основания / О.Н. Шелудько [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 10. С. 18-20.
2. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. М.: Химия, 1984. 168 с.
3. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2012. 59 с.
4. ГОСТ 6687.4 – 86. Напитки безалкогольные, квасы и сиропы. Методы определения кислотности. М.: Издательство стандартов, 1986. 3 с.
5. ГОСТ 25555.0 – 82. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения титруемой кислотности. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2010. 3 с.
6. ГОСТ Р 51621 – 2000. Алкогольная продукция и сырьё для её производства. Методы определения массовой концентрации титруемых кислот. М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2009. 4 с.
7. Шелудько О.Н. Информативность вида кривых потенциометрического титрования вина // Научные труды ГНУ СКЗНИИСив. 2013. Т. 4. С. 149-153.

IMPROVING ELECTROCHEMICAL METHOD FOR DETERMINATION OF TITRATABLE ORGANIC ACIDS IN WINES AND JUICES

O.N. Shelud`ko¹, N.K. Strizhov², T.V. Guzik²

¹State Scientific Organization North Caucasian Regional Research Institute of Horticulture and Viticulture of the Russian Academy of Agricultural Sciences
40 let Pobedy st., 39, Krasnodar, 350901, Russian Federation

²Kuban State Technological University
2 Moscow st., Krasnodar, 350072, Russian Federation
nikolai.strizhov @ yandex.ru

An apparatus for determining the concentration of acid by an electrochemical method. The installation consists of a DC source, a three-level special cells that allows to analyze three samples simultaneously and potentiometric sensor. The sensor signal is transmitted to the computer. PC detects the change in pH as a function of electrolysis time in the automatic mode. If desired, the assay can be conducted without sample dilution, addition of dry potassium chloride, sodium or lithium to 20 - 100 cm³ directly in solution.

Based on the analysis of the titration curves of wines developed quantitative criteria for assessing the quality and authenticity of the wine.

Keywords: device for automatic titration, potentiometry, coulometry, the three-tier cell, acid wines, juices.

REFERENCES

- Shelud`ko O.N., Strizhov N.K., Malyshev A.M., Kildishov P.G. [Automation measuring the concentration of acids using electrochemically generated base]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika Materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2008, vol. 74, no. 10, pp.18-20 (in Russian).
- Agasian P.K., Hamrakulov T.K. *Kulonometricheskii metod analiza* [Coulometric method of analysis]. Moscow, Himia Publ, 1984, 168 p. (in Russian).
- RMG 61 – 2010. *Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, precizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki* [RMG 61 – 2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation]. Moscow, Standartinform Publ., 2012. 59 p. (in Russian).
- GOST 6687.4 – 86. *Napitki bezalkogol'nye, kvasy, siropy. Metod opredeleniia kislotnosti* [State Standard 6687.4 – 86. Non-alcoholic drinks, kvasses and syrups. Method of acidity determination]. Moscow, Standart Publ., 1986. 3 p. (in Russian).
- GOST 25555.0 – 82. *Produkty pererabotki plodov i ovoshchei. Metody opredeleniia titruemoi kislotnosti* [State Standard 25555.0 – 82. Fruit and vegetable products. Methods for determination of titratable acidity]. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 3 p. (in Russian).
- GOST R 51621 – 2000. *Alkogol'naia produktsiia i syr'e dlia ee proizvodstva. Metody opredeleniia massovoi kontsentratsii titruemykh kislot* [State Standard 51621 – 2000. The alcohol production and raw material for it producing. Methods for determination of titrating acids]. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 4 p. (in Russian).
- Shelud`ko O.N. [Informativeness form potentiometric titration curves wine]. *Nauchnye trudy GNU SKZNIISiV* [Scientific works of State Scientific Organization North Caucasian Regional Research Institute of Horticulture and Viticulture of the Russian Academy of Agricultural Sciences], 2013, vol. 4, pp. 149-153 (in Russian).