



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46418 (13) A

(51) 6 G01N33/14

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕГІДРООЦТОВОЇ КИСЛОТИ У ВИНАХ

1

2

(21) 2001074894

(22) 12 07 2001

(24) 15 05 2002

(46) 15 05 2002, Бюл. № 5, 2002 р

(72) Бельтюкова Світлана Вадимівна, Целік Олена
Іванівна, Теслюк Ольга Іванівна, Єгорова Алла
Володимирівна, Лівенцова Олена Олегівна, Кли-
ментій Лілія Валерівна(73) ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ О В БО-
ГАТСЬКОГО НАН УКРАЇНИ, ОДЕСЬКА ДЕРЖАВ-
НА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ(57) Спосіб визначення дегідрооцтової кислоти у
винах, що включає відбір проби і взаємодію її з
хімічним реагентом, який відрізняється тим, що
як реагент використовують цеоліт типу NaA, мо-
дифікований іонами тербію, а процес визначення
здійснюють в присутності триоктилфосфіноксиду

Винахід відноситься до аналізу вин на наяв-
ність в них антисептиків, конкретно-дегідрооцтової
кислоти

Відомо спосіб визначення дегідрооцтової ки-
слоти у винах, який оснований на виділенні кислоти
за допомогою екстракції з підкисленого розчину
вина сумішшю рівних частин діетилового і петро-
лейного етера. Після випарювання розчинника
екстракт розчиняють в невеликій кількості етанолу
і виділяють дегідрооцтову кислоту на пластинці
для тонкошарової хроматографії. Далі кислоту
ідентифікують в ультрафіолетовому світлі (див.
Сборник международных методов анализа и оцен-
ки вин и сусел, М., "Пищевая промышленность",
1993, с. 300 - 301).

Визначення здійснюють наступним чином:
100мл вина підкислюють 10мл 20%-го розчину
сірчаної кислоти і проводять три рази екстракцію
(по 50мл) сумішшю діетилового і петролейного
естерів 1 : 1. Етерні фракції об'єднують, промива-
ють 50мл води, додають натрій сірчаноокислий і
випарюють при 30 - 35°C. Сухий залишок розчи-
няють в 1мл етанолу.

Наносять 20мл цього розчину на лінію у ви-
гляді смуги шириною 2см або 10мкл у вигляді кру-
глої плями на хроматографічну пластинку. Пла-
стинку готують наступним чином: 10г порошку
поліаміду з флуоресцентним індикатором (напри-
клад поліамід ДС II UV 254 de Mecherey-Nagel)
сильно струшують з 60мл метанолу. При цьому
додають 10мл води і 10г силікагелю з флуоресце-
нтним індикатором (наприклад, Kieselgel GF 254
de Merck). Цю суміш наносять на 5 пластин (20 x
20см) шаром 0,25мм. Сушать при кімнатній темпе-

ратурі протягом 30 хвилин, а після цього в шафі
при 70°C протягом 10 хвилин.

Як етапон для порівняння на пластину нано-
сять 5мкл 0,2%-го спиртового розчину дегідрооц-
тової кислоти. Пластину опускають у рухому фазу
– суміш розчинників: бензин, ацетон, оцтова ки-
слота при співвідношенні 60 : 3 : 1. Після хромато-
графування пластини сушать при кімнатній темпе-
ратурі. Дегідрооцтова кислота, яка присутня у вині,
ідентифікується під ультрафіолетовою лампою
при 254nm.

Даний спосіб обрано прототипом.

Спільним у прототипа і винаходу, що заявля-
ється, є

- відбір проби,
- взаємодія проби з реагентом.

Але спосіб по прототипу є якісним і досить
тривалим, тому що потребує попереднього екстра-
кційного виділення дегідрооцтової кислоти і насту-
пного хроматографічного відокремлення її. Крім
того, необхідно готувати спеціальні пластини для
хроматографування і використовувати для екстра-
кційного і хроматографічного виділення достатньо
великої кількості токсичних органічних реагентів
(діетиловий і петролейний етер, ацетон).

Все це ускладнює виконання аналізу.

В основу винаходу поставлено задачу створи-
ти спосіб, в якому за рахунок заміни хімічного реа-
гента забезпечити спрощення аналізу, скорочення
тривалості способу та підвищення точності.

Поставлена задача вирішена в способі визна-
чення дегідрооцтової кислоти у винах, що включає
відбір проби і взаємодію її з хімічним реагентом
тим, що як реагент використовують цеоліт типу

(13) A
46418 (11)
UA (19)

NaA, модифікований іонами тербію, а процес визначення здійснюють в присутності триоктилфосфіноксиду. Новим у винаході, що заявляється, є використання у процесі визначення дегідрооцтової кислоти в винах цеоліту типу NaA, який модифікований іонами тербію, а також проведення визначення в присутності триоктилфосфіноксиду.

Досягнення вказаного технічного результату можна пояснити спідуючим:

Спрощення і скорочення тривалості аналізу, а також забезпечення можливості кількісного визначення дегідрооцтової кислоти стало можливим завдяки використанню сенсibilізованої люмінесценції іону тербію, яка відбувається внаслідок внутрішньо молекулярної передачі енергії збудження від молекули ліганда дегідрооцтової кислоти. Дегідрооцтова кислота має в ультрафіолетовій області спектру три смуги поглинання з максимумами при 205, 227 і 312 нм відповідно. Енергія триплетного рівня ліганду (21970 см^{-1}) значно вище енергії збудженого $^5\text{D}_4$ рівня тербію (20500 см^{-1}). Це робить можливим ефективне поглинання і наступну передачу енергії світлового збудження іону тербію (II).

Використання донорно-активної речовини триоктилфосфіноксиду (ТОФО) дозволяє збільшити жорсткість молекули комплексу Tb-дегідрооцтова кислота, а також знизити ступінь проникнення молекул води, які гасять люмінесценцію, у внутрішню сферу комплексу.

Використання цеоліту типу NaA, модифікованого іонами тербію (III), дозволяє виключити стадію попереднього виділення дегідрооцтової кислоти, тому що комплекс утворюється на поверхні цеоліту і реєстрація аналітичного сигналу (інтенсивності люмінесценції) здійснюється безпосередньо з поверхні сорбента (цеоліту).

Режими проведення визначення підібрані експериментально.

Максимум люмінесценції спостерігається при pH 6,9 - 7,1 (фіг 1), яке створюють додаванням 0,2 мл 4%-го розчину уротропіну. Вплив кількості триоктилфосфіноксиду показано на фіг 2, а саме максимум люмінесценції спостерігається при наявності $5 \cdot 10^3$ моль/л етанольного розчину ТОФО.

На фіг 3 показано, що для отримання найбільшої інтенсивності люмінесценції (J лям) достатньо сорбцію проводити протягом 15 хвилин.

Як впливає з фіг 4 оптимальна J лям спостерігається при висушуванні сорбату при 80 - 100°C протягом 1 години.

Приклад Кількісне визначення дегідрооцтової кислоти проводили за методом добавок (див Васильєв В.П. Аналитическая химия, М., "Высшая школа", 1989, т. 2, с. 8).

Для цього у три стаканчика вмістили по 0,5 мл аналізованого вина, у два стаканчика додали 0,1 мл і 0,2 мл стандартного розчину дегідрооцтової кислоти з концентрацією 0,1 мг/мл. В усі три стаканчики додали по 0,2 мл 4%-го розчину уротропіну, по 4 мл етанолу, по 0,5 мл $5 \cdot 10^2$ моль/л етанольного розчину ТОФО, по 60 мг цеоліту типу NaA, модифікованого іонами Tb(III) (46 мг тербію на 1 г цеоліту). Стаканчики установлювали на механічну мішалку і здійснювали сорбцію протягом 15 хвилин. Після цього сорбент відфільтровували, промивали 50%-ною водно-етанольною сумішшю і висушували при 80 - 100°C протягом 1 години. Інтенсивність люмінесценції сорбату Tb(III) вимірювали при $\lambda = 545 \text{ нм}$ на спектрометрі СДЛ-1. Паралельно готували розчин холостої проби, яка вміщувала усі компоненти, крім вина і дегідрооцтової кислоти. Вміст дегідрооцтової кислоти розраховували за методом добавок.

Чутливість визначення дегідрооцтової кислоти в винах визначена на модельних розчинах з використанням стандартних розчинів кислоти і складає 0,001 мг/мл.

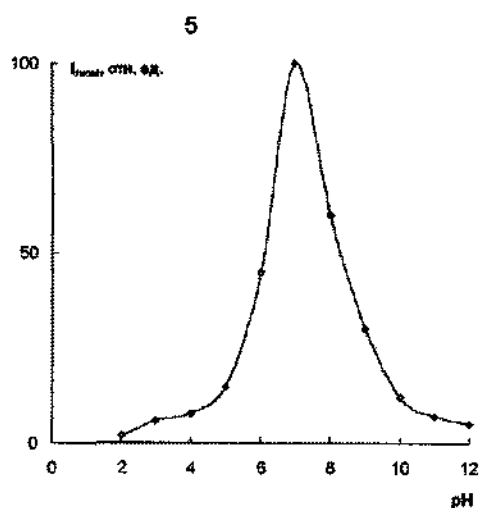
Таблиця

Результати визначення дегідрооцтової кислоти у винах методом "введено-знайдено" (мг/мл) ($n = 5$, $p = 0,95$)

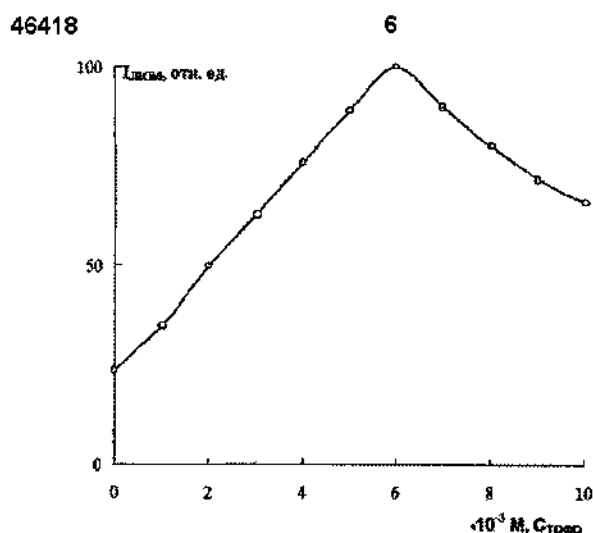
Введено	Знайдено	Sr
0,005	$0,005 \pm 0,003$	0,06
0,010	$0,0105 \pm 0,006$	0,06
0,020	$0,201 \pm 0,003$	0,01
0,040	$0,0401 \pm 0,004$	0,01

Точність і достовірність визначення дегідрооцтової кислоти у розчині перевірено шляхом статистичної обробки результатів визначення. При $n = 5$, $p = 0,95$ величина середнього статистичного відхилення Sr складає 0,06 - 0,08.

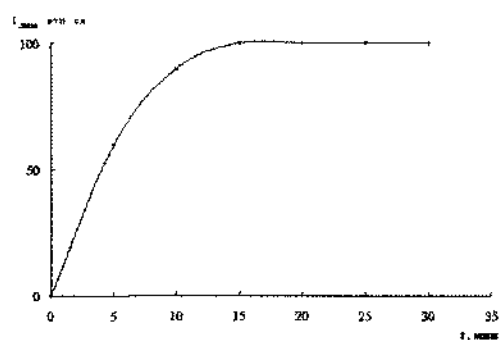
Результати визначення дегідрооцтової кислоти у вині були також перевірені методом "введено знайдено" (див таблицю). Отримані дані показали добру відтворюваність і правильність.



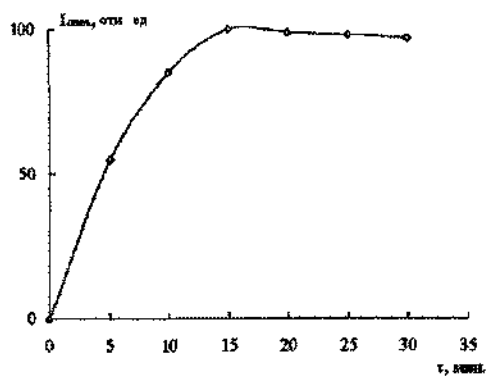
Фиг 1 Зависимость интенсивности люминесценции сорбата Tb(III) от pH раствора



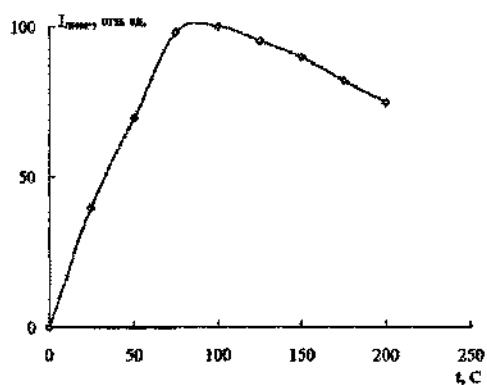
Фиг 2 Зависимость $I_{\text{лосв}}$ сорбата Tb(III) от количества ТОФО в растворе



Фиг 3 Зависимость интенсивности люминесценции сорбата Tb(III) от времени сорбции лиганда ($C_L = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)



а



б

Фиг 4 Зависимость интенсивности люминесценции сорбата Tb(III) от времени высушивания (а) и температуры высушивания (б), ($C_L = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71