

DETERMINING THE RELAXATION OF AQUEOUS-ALCOHOLIC SYSTEMS UNDER ELECTROCHEMICAL ACTIVATION OF SOFTENED WATER

O. Kuzmin

National University of Food Technologies

Key words:	ABSTRACT
<p><i>Aqueous-alcoholic mixture</i> <i>Na-cationization</i> <i>Electrochemical activation</i> <i>¹H NMR spectroscopy</i> <i>Hydroxyl protons</i> <i>Relaxation</i></p> <hr/> <p>Article history: Received 15.01.2015 Received in revised form 12.02.2015 Accepted 01.03.2015</p> <hr/> <p>Corresponding author: O. Kuzmin E-mail: kuzmin_ovl@ukr.net</p>	<p>The aim of this publication is to study the mechanisms of the equilibrium state of aqueous-alcoholic mixtures at key stages of the production of vodka using electrochemical activation of technological water at the stage of Na-cationization softening. We have experimentally established the dependence rate of achievement of thermodynamic equilibrium and character of aqueous-alcoholic systems, through rational waveforms of hydroxyl group of ethanol's protons and water through stabilization of their positions. The study has proved that steady equilibrium is characterized by the presence of combined unitary signal EtOH+H₂O in hydroxyl group ($\Delta\delta=0$ ppm). Unsteady equilibrium is characterized by the presence of two separate signals of EtOH and H₂O in hydroxyl group. Methods: ¹H NMR-spectroscopy; methods of evaluation of physicochemical and organoleptic characteristics of water, ethanol, aqueous-alcoholic mixtures, vodkas.</p>

ВСТАНОВЛЕННЯ РЕЛАКСАЦІЇ У ВОДНО-СПИРТОВИХ СИСТЕМАХ У ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ЗМ'ЯКШЕНОЇ ВОДИ

О.В. Кузьмін

Національний університет харчових технологій

У статті досліджено механізм встановлення рівноважного стану горілок при створенні водно-спиртових сумішей у процесі електрохімічної активації технологічної води на стадії Na-катіонітного зм'якшення. Експериментально доведено залежність швидкості і характеру встановлення термодинамічної рівноваги — релаксації водно-спиртових систем при стабілізації гідроксильної групи протонів етанолу та води. Методи: ¹H ЯМР-спектроскопія, методи оцінки фізико-хімічних й органолептичних показників.

Ключові слова: водно-спиртова суміш, Na-катіонування, електрохімічна активація, ¹H ЯМР-спектроскопія, гідроксильні протони, релаксація.

З моменту отримання перших ^1H ЯМР спектрів води й етанолу минуло більше 60 років, однак дослідження спектрів води й етанолу як зрозумілих з аналітичної точки зору речовин залишаються актуальними [1—11].

Розглянемо комплекс питань, пов'язаних з міжмолекулярним протонним обміном. Гідроксильний протон етанолу може обмінюватися з вільними іонами H^+ в матриці, які генеруються привнесеною водою або слідовими кількостями кислоти [7, 10—11]. Швидкість обміну пропорційна числу вільних іонів H^+ [11], тому фактичне розташування центру сигналу залежить від наявності альтернативного обмінного місця (води), а також від різниці в хімічних зрушеннях протонів двох середовищ [9].

Проведення комплексу технічних рішень на основних етапах виробництва горілки за рахунок електрохімічної активації (ЕХА) технологічної води дозволить вивчити механізм встановлення рівноважного стану водно-спиртових сумішей (ВСС) за рахунок стабілізації положення ОН-протонів етанолу та води з використанням ^1H ЯМР-спектроскопії. Оскільки така інформація в літературі відсутня, **метою дослідження** є вивчення механізму встановлення термодинамічної рівноваги — релаксації ВСС на основних етапах створення горілки при застосуванні ЕХА на стадії Na -катіонітного зм'якшення технологічної води для прогнозування якості кінцевого продукту.

Матеріали і методи. Для проведення досліджень використовували такі прилади, матеріали та сировину:

- дозатор (15); ампули 5 мм (400 МГц) із зразками (16); капіляри із дейтероацетоном (ДАЦ) (17); ампули із капіляром (18) (рис. 1,б);
- вода питна (0.0) за ГОСТ 2874-82 «Вода питна. Гігієнічні вимоги і контроль за якістю» з характеристиками (табл. 1);
- вода, зм'якшена за рахунок Na -катіонування (1.0) згідно із СОУ 15.9-37-237:2005 «Вода підготовлена для лікєро-горілкичного виробництва. Технічні умови»; вода, зм'якшена після ЕХА – католіт (1.1); аноліт (1.2) (табл. 1);
- спирт етиловий ректифікований (СЕР) класу «Люкс» (2.0) (табл. 2) за ДСТУ 4221:2003 «Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови»;
- ВСС на СЕР класу «Люкс» та воді, зм'якшеній за рахунок Na -катіонування (3.0); ВСС на католіті (3.1); ВСС на аноліті (3.2) (табл. 3);
- ВСС на СЕР та воді, зм'якшеній за рахунок Na -катіонування після обробки активним вугіллям (АВ) (ДСТУ 4256:2003 «Горілки і горілки особливі. Технічні умови») (4.0); ВСС на католіті після АВ (4.1); ВСС на аноліті після АВ (4.2) (табл. 4).

Таблиця 1. Характеристика води

Найменування показника	Вода питна (0.0)	Вода зм'якшена (1.0)	Католіт (1.1)	Аноліт (1.2)
Сухий залишок, мг/дм ³	874,0	695,0	866,0	534,0
Водневий показник, од. рН	6,91	7,18	11,08	2,43
ОВП, мВ	+269,0	+288,0	+44,0	+451,0
МК кальцію, мг/дм ³	104,342	0,000	0,000	0,000
МК магнію, мг/дм ³	22,835	0,000	0,000	0,000
МК натрію, мг/дм ³	91,966	266,131	380,009	156,626
Твердість загальна, ммоль/дм ³	8,04	0,05	0,15	0,90
Лужність загальна, ммоль/дм ³	5,38	4,12	10,85	0,00

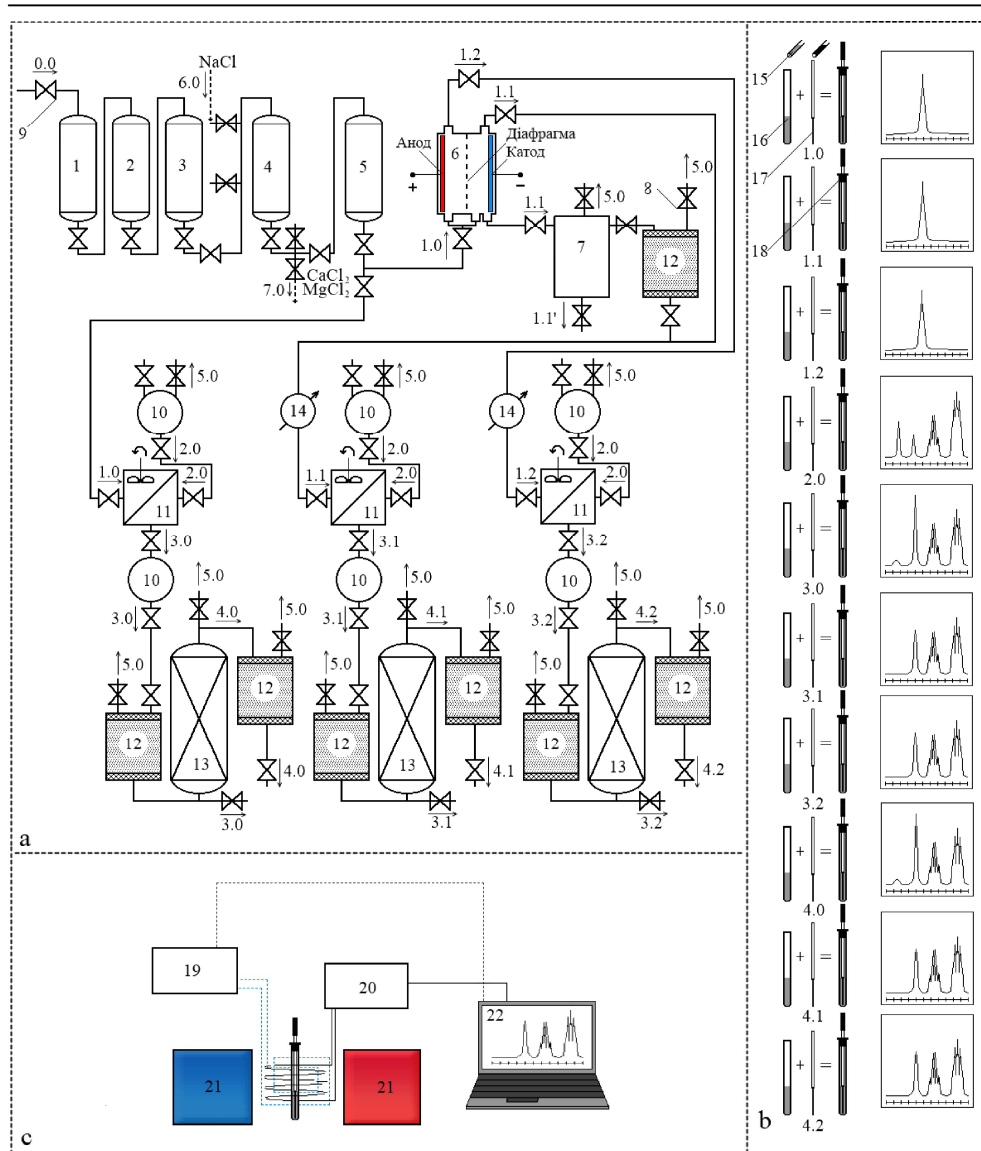


Рис. 1. Схема проведення дослідження:

a — принципова схема експериментального стану; b — схема пробопідготовки для ^1H ЯМР дослідження; c — блок-схема ^1H ЯМР спектрометра; 0.0—7.0 — потоки; 1—14 — технологічне обладнання; 15—22 — лабораторне обладнання

Таблиця 2. Характеристика СЕР класу «Люкс»

№ п/п	Найменування показника	Значення
1	Об'ємна частка етанолу, при $T=293\text{ K}$, %	96,37
2	МК альдегідів, мг/дм^3	1,28
3	МК сивушних масел, мг/дм^3	1,47
4	МК естерів, мг/дм^3	1,30
5	Об'ємна частка метанолу, %	0,0022

Таблиця 3. Характеристика ВСС

Найменування показника	ВСС на зм'якшеній воді (3.0)	ВСС на зм'якшеній воді — католіті (3.1)	ВСС на зм'якшеній воді — аноліті (3.2)
Об'ємна частка етанолу, %	39,90	39,95	39,91
МК альдегідів, мг/дм ³	1,31	1,43	1,80
МК сивушних масел, мг/дм ³	1,41	1,20	1,26
МК естерів, мг/дм ³	1,41	1,42	1,55
Об'ємна частка метанолу, %	0,0020	0,0021	0,0022
Водневий показник, од. рН	7,84	11,75	3,10
ОВП, мВ	-35	-174	+146
Лужність, см ³	2,40	2,40	0,00
Дегустаційна оцінка, бали	9,49	9,42	9,51
Зовнішній вигляд	безбарвна рідина		
	без осаду	із слабким осадом	
Запах	різкий спиртовий		
Смак	гіркуватий, пом'якшений	кисло-гіркий, пом'якшений	важкуватий, пом'якшений

Таблиця 4. Характеристика ВСС після обробки АВ

Найменування показника	ВСС на зм'якшеній воді після АВ (4.0)	ВСС на зм'якшеній воді — католіті після АВ (4.1)	ВСС на зм'якшеній воді — аноліті після АВ (4.2)
Об'ємна частка етанолу, %	39,81	39,80	39,82
МК альдегідів, мг/дм ³	1,72	2,22	4,54
МК сивушних масел, мг/дм ³	1,34	1,44	1,57
МК естерів, мг/дм ³	1,82	1,60	3,52
Об'ємна частка метанолу, %	0,0023	0,0024	0,0024
Водневий показник, од. рН	9,14	10,45	3,12
ОВП, мВ	+122	+92	+360
Лужність, см ³	2,3	2,4	0,0
Дегустаційна оцінка, бали	9,63	9,65	9,61
Зовнішній вигляд	безбарвна рідина без осаду		
Запах	характерний спиртовий		
Смак	М'який, насичений, з кислуватим присмаком	помірно пекучий, з кислуватим присмаком	небагато дратівливий, з кислуватим присмаком

Методи. ¹Н ЯМР-спектроскопія; методи оцінки фізико-хімічних та органолептичних показників води, СЕР, ВСС і горілок.

Методика ¹Н ЯМР дослідження: за допомогою дозатора (15) в ампулу (16) задається досліджуваний зразок. Необхідний для роботи системи LOCK'a — дейтерієвої стабілізації ЯМР спектрометра ДАЦ — зовнішній стандарт, який відокремлений від досліджуваної речовини, вноситься до ампули (16) в капілярі спеціальної форми (17); відповідно до методики запису ¹Н ЯМР спектрів записується спектр зразка в ДАЦ (18) та обробляється за допомогою програми Bruker TopSpin v2.6.

Апаратура. Для проведення ^1H ЯМР дослідження використовували Фур'є ЯМР-спектрометр Bruker Avance II — 400 МГц (рис. 1,с) (19—22).

На рис. 1,а приведено принципову схему експериментального стану із діафрагмовим електрохімічним реактором.

Вода питна (0.0) через відкритий кран (9) поступає на лінію підготовки технологічної води, яка складається з таких елементів:

- механічний фільтр (1) із поліпропіленового волокна з рейтингом фільтрації 5 мкм, який видаляє із води механічні домішки розміром більше 5 мкм (пісок, іржу, окалини, тверді частинки);

- багат шаровий фільтр (2) із АВ, полімерним сорбентом і поліпропіленом, який забезпечує очищення від активного хлору, заліза і зважених часток;

- механічний фільтр (3) із рейтингом фільтрації 1 мкм, який видаляє із води механічні домішки, що знаходяться у формі зважених різною мірою дисперсності часток розміром більше 1 мкм;

- фільтр із гранулами іонообмінної смоли катіонного типу (4). Установа обладнана механізмами автоматичної регенерації іонообмінної смоли NaCl (6.0) та зливом водного концентрату з CaCl_2 та MgCl_2 (7.0);

- бар'єрний фільтр (5), який призначений для контрольної фільтрації зм'якшеної води перед подачею на установку зворотного осмосу з рейтингом затримання часток 1 мкм.

На лінії підготовки ЕХА зм'якшена вода потрапляє до електрохімічного реактора (6), анодний і катодний простір якого розділений пористою перегородкою — діафрагмою, яка проникна для іонів і непроникна для продуктів електролізу. При чому надходження електронів у воду відбувається біля катода, а видалення електронів з води — біля анода, що призводить до утворення в катодній камері — католіта (1.1), а в анодній — аноліта (1.2).

Для зливу та фільтрації концентрату католіту (1.1') є додаткова лінія з приймальною ємністю (7), пісочним фільтром (12) і повітряними кранами (8) — для виділення повітря (5.0).

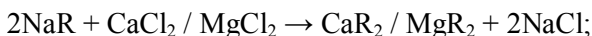
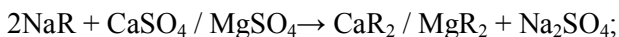
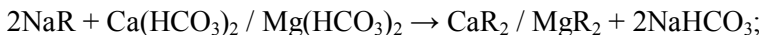
Процес ЕХА призводить до підвищення температури води до $T_{1.1-1.2}=310$ К, що для виготовлення ВСС є неприпустимим, тому потоки води (1.1, 1.2) додатково охолоджуються за допомогою чилера (14).

На лінії підготовки ВСС із напірних ємностей (10) до сортувальних ємностей (11) додається СЕР (2.0), а потім — вода (1.0—1.2), де вони перемішуються за допомогою швидкохідних пропелерних мішалок з асинхронним електродвигуном Vemat VTB80B-8. У процесі перемішування відбувається стискування (контракція) загального об'єму ВСС із виділенням теплоти. Після перемішування за допомогою аналізатора щільності «Anton Paar DMA 4500» визначається міцність ВСС, при відхиленні від заданої її коригують, повторно перемішують і проводять відбір проб (3.0—3.2).

Після перемішування ВСС потрапляє до напірних ємностей (10), де фільтрується на пісочних фільтрах (12) та обробляється АВ у адсорберах (13). З метою звільнення від дрібних часток вугілля ВСС (горілку) знову фільтрують і проводять відбір проб (4.0—4.2). Характеристика основних етапів і режимів виробництва горілки представлена у табл. 5.

У процесі Na-катіонування виконуються такі операції: фільтрування (зм'якшення), розпушення, регенерація, відмивання.

Зм'якшення води від солей твердості відбувається за рахунок натрій-катіонного обміну між іонами Na^+ у катіоніті (КУ-2-8) та іонами Ca^{2+} та Mg^{2+} у воді. Завдяки різниці концентрацій цих іонів катіоніт сорбує із води Ca^{2+} та Mg^{2+} та віддає у воду еквівалентну кількість Na^+ . На відміну від кальцію та магнію, натрій не утворює осаду, а має у воді добре розчинні з'єднання:



де NaR — катіоніт у формі Na; R — високомолекулярна частина (радикал), в порах якої містяться функціональні групи з рухомими катіонами натрію.

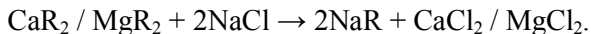
Розпушування катіоніту проводиться перед регенерацією для усунення гідродинамічної нерівномірності шару катіоніту, злежування матеріалу, видалення частинок, що подрібнилися, і забезпечення якнайповнішого обмивання зерен матеріалу при регенерації.

Таблиця 5. Характеристика основних етапів і режимів виробництва горілки

Етап	Найменування режиму виробництва	Значення
Na-катіонування	$T_{0,0}$ — температура питної води на лінії 0.0, К	288
	F — площа перерізу шару катіоніту (площа фільтрування), м^2	$3,12 \cdot 10^{-3}$
	Q — витрата води через катіонітний фільтр, $\text{м}^3/\text{с}$	$8,67 \cdot 10^{-6}$
	W — швидкість фільтрування, м/с	$2,78 \cdot 10^{-3}$
	$d_{\text{ср.к.}}$ — середній розмір зерен катіоніту КУ-2-8, м	$0,78 \cdot 10^{-3}$
	$E_{\text{п}}$ — обмінна ємність катіоніту КУ-2-8, г-екв/ м^3	1200
	$T_{1,0}$ — температура води на лінії 1.0, К	292
ЕХА води	$\tau_{1,1-1,2}$ — час обробки води ЕХА, с	3000
	I — сила струму, А	1,692
	U — напруга живлення, В	220
	P — потужність споживання, Вт	372
	$T_{1,1-1,2}$ — температура води ЕХА (катодит, аноліт) на лініях 1.1—1.2, К	310
Охолодження	$T_{1,1-1,2}$ — температура води після охолодження на лініях 1.1—1.2, К	292
Перемішування ВСС	$T_{2,0}$ — температура спирту на лінії 2.0, К	288
	τ_2 — час перемішування ВСС, с	1200
	n_1 — частота обертання валу, об/с	11,5
Фільтрація і обробка ВСС АВ	T_3 — температура ВСС, К	296
	$d_{\text{ср.п.}}$ — середній розмір часток кварцового піску, м	$0,5 \cdot 10^{-3}$
	$d_{\text{ср.АВ}}$ — середній розмір часток АВ, м	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	τ_3 — час обробки ВСС АВ, с	3600
	W_0 — середня швидкість потоку у порових каналах шару АВ, $\text{м}^3/\text{с}$	$4,35 \cdot 10^{-4}$

Регенерація катіоніту відбувається при досягненні заданої межі обмінної ємності — виснаженні Na-катіоніту. Катіоніт відновлюють 6...10 % водним

розчином NaCl. Унаслідок відносно великої концентрації іонів Na⁺ в регенераційному розчині відбувається заміна поглинених ними раніше катіонів Ca²⁺ і Mg²⁺ по реакціях:



Відмивання катіоніту призначене для видалення з нього продуктів регенерації й отримання води необхідної якості.

Іонний обмін характеризується еквівалентністю, тому з води віддаляються іони з меншою еквівалентною масою (Ca²⁺, Mg²⁺), а їх місце займає іон Na⁺ із більшою еквівалентною масою. Згідно із рівняннями Na-катіонування, одна молекула кальцію із молекулярною масою Mr_{Ca}=40,078 а.о.м. заміщується на дві молекули натрію з Mr_{Na2}=22,989·2=45,978 а.о.м., що призводить до збільшення масової частки Na у воді на 12,83%; магній із Mr_{Mg}=24,305 а.о.м. заміщується на натрій з Mr_{Na2}=45,978 а.о.м., що призводить до збільшення масової частки Na у воді на 47,14%.

При початковій МК кальцію у питній воді (табл. 1) МК_{Ca}=104,342 мг/дм³ відбувається видалення МК_{Ca}=0 мг/дм³ під час Na-катіонування та збільшення МК натрію до величини МК_{Na}=(104,342·12,83%)+104,342=117,729 мг/дм³ (згідно з розрахунками). При початковій МК магнію у питній воді МК_{Mg}=22,835 мг/дм³ відбувається видалення МК_{Mg}=0 мг/дм³ під час Na-катіонування та збільшення МК_{Na}=(22,835·47,14%)+22,835=33,599 мг/дм³. При початковій МК натрію у питній воді МК_{Na}=91,966 мг/дм³ в процесі Na-катіонування після обчислень для з'якшеної води МК_{Na}=91,966+117,729+33,599=243,294 мг/дм³. Фактичне значення для з'якшеної води МК_{Na}=266,131 мг/дм³ (табл. 1). Відхилення між розрахунковими та фактичними значеннями складає 9,39 %, що може бути пов'язано із залишком загальної твердості води після Na-катіонування — 0,05 ммоль/дм³, що неможливо при МК_{Ca}=0 мг/дм³ та МК_{Mg}=0 мг/дм³. Варто зазначити, що це пов'язано з похибками вимірювання цих показників.

Результати і обговорення. При виробництві горілок на СЕР класу «Люкс» технологічна вода повинна відповідати вимогами СОУ 15.9-37-237:2005 та мати такі характеристики: сухий залишок — не більше 350 мг/дм³; водневий показник — від 6,0 до 8,0 од. рН; твердість загальна — не більше 0,1 ммоль/дм³; лужність загальна — від 1,0 до 2,0 ммоль/дм³; ОВП — не нормується.

Завдяки проведеним дослідженням встановлено, що вода після Na-катіонування має підвищений рівень рН=7,18 порівняно з водою питною (рН=6,91), а також підвищений ОВП=+288,0 мВ порівняно з водою питною (ОВП=+269,0 мВ). Зразки аноліту і католіту характеризуються зміною рівня рН і ОВП порівняно з первинними значеннями: при анодній ЕХА водневий показник має більш кислотну реакцію (рН=2,43); ОВП — збільшений до позитивних (окислювальних) значень (ОВП=+451 мВ); при катодній — рівень рН=11,08 має більш лужну реакцію; ОВП=+44,0 мВ.

На рис. 2,а представлено залежність водневого показника від ОВП для води, ВСС, ВСС після АВ без обробки та після ЕХА. При цьому можна спостерігати три області зразків: а₀ — без обробки (1.0 — вода з'якшена за рахунок Na-катіонування; 3.0 — ВСС на воді з'якшеної; 4.0 — ВСС на воді з'якшеної після обробки АВ); а₁ — зразки на католіті; а₂ — зразки на аноліті.

Можна стверджувати, що в процесі створення горілки відбувається релаксація ВСС за показниками — рівень рН та ОВП, які у даному випадку є «маркерами» стабілізації. Значення рН та ОВП прагнуть до переходу у стаціонарну область значень, які не будуть зазнавати критичних змін на всьому «життєвому циклі» готового продукту при дотриманні оптимальних умов зберігання, хоча в реальних умовах зберігання відбувається незначне підвищення рівня рН та зниження ОВП, що залежать від взаємодії продукту зі склотарою, в якій продукт зберігається.

При застосуванні вимог СОУ 15.9-37-237:2005 у наших дослідженнях, за допомогою залежності водневого показника від ОВП (рис. 2, b) знайдено раціональні пропорції технологічної води після Na-катіонування, що дозволить розширити робочий діапазон її використання.

Водневий показник води зм'якшеної після ЕХА — аноліт, має такі раціональні пропорції:

$$\frac{Na_{pH}}{NaA_{pH}} = \frac{(7,18 - 6) \cdot 100}{(7,18 - 2,43)} = 24,8\%; \quad (pH=6; \text{ОВП}=+330 \text{ мВ}). \quad (1)$$

Водневий показник католіту має такі раціональні пропорції:

$$\frac{Na_{pH}}{NaK_{pH}} = \frac{(8 - 7,18) \cdot 100}{(11,08 - 7,18)} = 21,0\%; \quad (pH=8; \text{ОВП}=+240 \text{ мВ}). \quad (2)$$

Незначна зміна величини загальної лужності при Na-катіонуванні (4,12 ммоль/дм³) порівняно з питною водою (5,38 ммоль/дм³) є основним недоліком цього процесу, тому в процесі ЕХА на аноліті відбувається зниження лужності до 0 ммоль/дм³, а після ЕХА (католіт) — підвищення лужності до 10,85 ммоль/дм³. Зважаючи на це, за допомогою аноліту можна додатково підкислити воду для зниження загальної лужності води.

Отже, електрохімічні реакції, які відбуваються в анодній і катодній камерах діафрагмового електролізера, призводять до зміни усієї системи міжмолекулярних взаємодій, при цьому різні зарядові стани молекул в аноліті та католіті призводять до відмінностей в електронному розподілі, що позначається на значеннях хімічних зрушень гідроксильних протонів.

На рис. 3 зображено одномірні ¹H ЯМР спектри гідроксильних протонів досліджуваних речовин з урахуванням хімічного зрушення.

У дослідженнях використовували СЕР класу «Люкс» з об'ємною часткою етанолу — 96,37 % та води — 3,63%, тому ¹H ЯМР спектри ОН-протонів СЕР представлено двома роздільними сигналами етанолу EtOH та води H₂O (рис. 3, a). Компонента EtOH — симетричний синглет з розширеною основою і вершиною правильної форми з хімічним зрушенням δ_{EtOH}=5,65 м.ч. Компонента H₂O — синглет із δ_{H₂O} =4,85 м.ч. Різниця в хімічних зрушеннях між EtOH і H₂O складає Δδ=0,80 м.ч.

¹H ЯМР спектр води зм'якшеної за рахунок Na-катіонування (рис. 3, b1) представлено у вигляді синглета з розширеною основою і вершиною неправильної форми та δ_{H₂O} =4,65 м.ч. ¹H ЯМР спектри води зм'якшеної за рахунок Na-катіонування після ЕХА: аноліт — синглет із δ_{H₂O} =(4,56; 4,54) м.ч. (рис. 3, b2); католіт — синглет із δ_{H₂O} =(4,23; 4,22) м.ч. (рис. 3, b3).

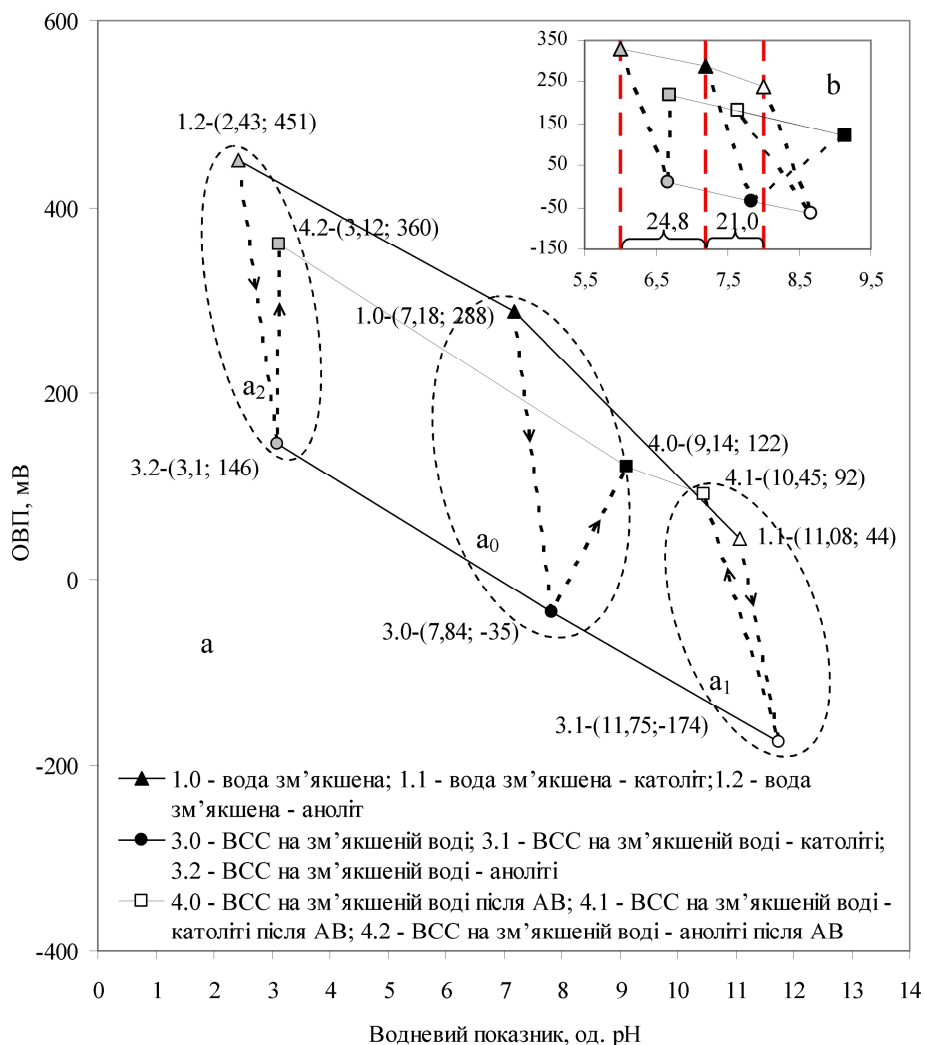


Рис. 2. Залежність водневого показника від ОВП: а — експериментальні дані; б — передбачувані дані у межах вимог НД; а₀ — область зразків без обробки (контроль); а₁ — область зразків після ЕХА (католіт); а₂ — область зразків після ЕХА (аноліт)

Стосовно води зм'якшеної за рахунок Na-катіонування аноліт має зміщення гідроксильного протону у «сильне поле» на середню величину $\Delta\delta=0,10$ м.ч., католіт — має зміщення у «сильне поле» на $\Delta\delta=0,425$ м.ч.

У процесі змішування СЕР класу «Люкс» (рис. 3, а) з водою зм'якшеною за рахунок Na-катіонування (рис. 3, b1) утворюється ВСС (рис. 3, с1), ¹Н ЯМР спектри якої представлено одним сумарним синглетом — EtOH+H₂O з розширеною основою і вершиною правильної форми та $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}}=4,41$ м.ч. Різниця в хімічних зрушеннях між EtOH і H₂O складає $\Delta\delta=0,0$ м.ч.

При створенні ВСС (рис. 3, с2) на СЕР класу «Люкс» (рис. 3, а) з анолітом (рис. 3, b2) протонні спектри представлені одним сумарним синглетом — EtOH+H₂O з $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}}=(4,76; 4,75)$ м. ч. Форма сигналу EtOH+H₂O — викрив-

лена гаусова, з розширеною основою і певною асиметрією вершини, яка має один головний високопольний пік та один додатковий низькопольний пік. При створенні ВСС (рис. 3, с3) на католіті (рис. 3, b3) протонні спектри характеризуються сумарним синглетом EtOH+H₂O з $\delta_{\text{EtOH+H}_2\text{O}} = (4,82; 4,81)$ м. ч.

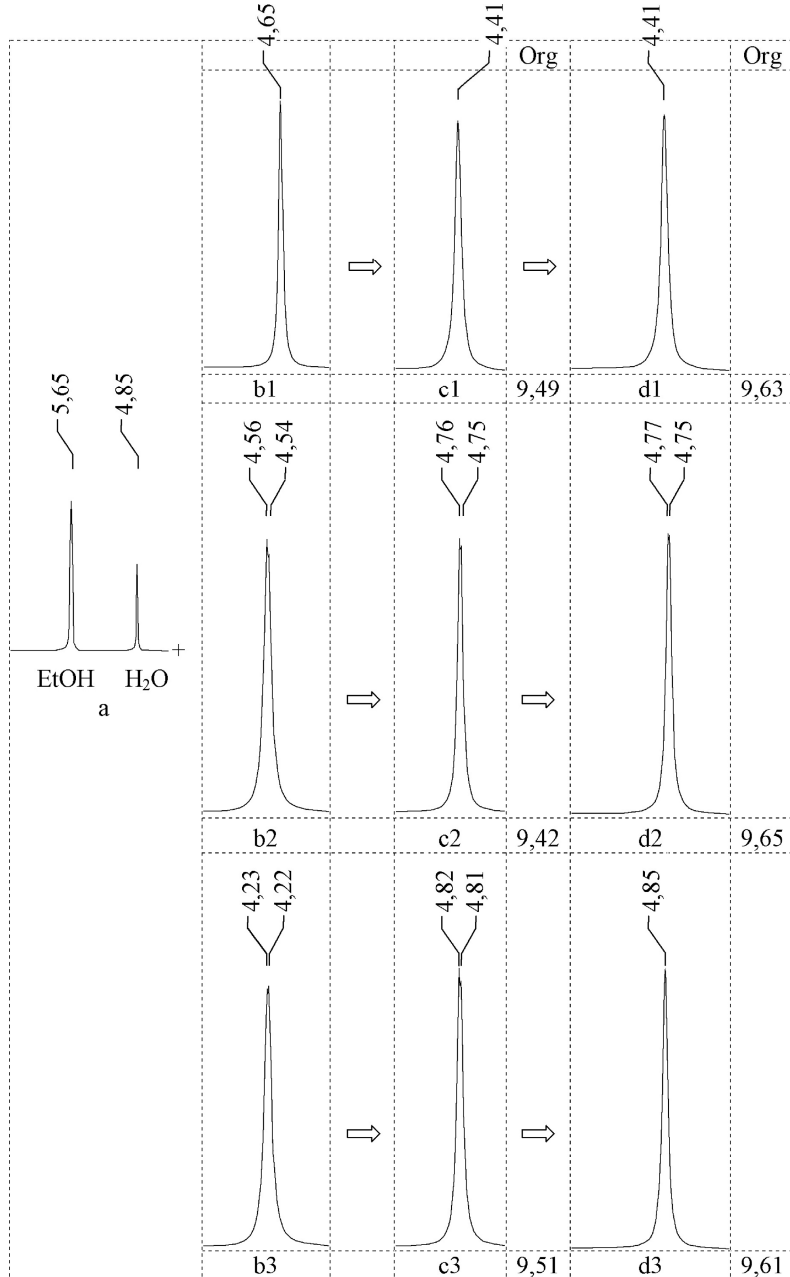


Рис. 3. ¹H ЯМР спектри гідроксильних протонів: а — СЕР; б — води зм'якшеної за рахунок Na-катіонування; с — ВСС на СЕР та воді зм'якшеній; d — ВСС після обробки АВ; в процесі: 1 — без обробки (контроль); 2 — ЕХА (анодіт); 3 — ЕХА (катодіт)

Можна зробити попередній висновок, що в процесі створення ВСС на воді зм'якшеній за рахунок Na-катіонування з рівнем рН=7,18 і СЕР класу «Люкс» отримана ВСС має рівень рН=7,84, що характеризує пониженою концентрацію іонів гідроксонію H_3O^+ відносно іонів гідроксилу OH^- . При постійній концентрації спирту у ВСС (об'ємна частка етанолу — 39,94 %) і термостатуванні системи при ^1H дослідженнях ($T=296,5 \text{ K}$) відбувається миттєва структуризація системи, протонний обмін настільки швидкий, що спостерігається тільки один загальний сигнал гідроксильних протонів етанолу (EtOH) і води (H_2O), хоча з певною асиметрією.

За рахунок ЕХА при створенні ВСС на аноліті з рівнем рН=2,43 і СЕР класу «Люкс» отримана ВСС має рівень рН=3,10, що характеризує кисле середовище, ВСС на католіті з рівнем рН=11,08 має сильно лужне середовище (рН=11,75). Ці полярні співвідношення концентрацій H_3O^+ до OH^- для аноліту та католіту призводять до перебудови структури в системі спирт/вода, тому протонний обмін прискорюється і також спостерігається тільки один загальний сигнал рухливих протонів $\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}$ несиметричної форми. При цьому ЕХА води інтенсифікує окислювально-відновні реакції при створенні ВСС за рахунок збільшення МК альдегідів та естерів (табл. 3). Альдегіди представлені ацетальдегідом, який утворюється за рахунок окислення етанолу киснем. Естери представлені етилацетатом, утвореним за рахунок окислення киснем частини ацетальдегіду до оцтової кислоти та взаємодії частини оцтової кислоти з етанолом до утворення етилацетату.

Після обробки АВ ВСС на воді зм'якшеній за рахунок Na-катіонування (рис. 3, d1), отримана горілка характеризується одним сумарним сигналом гідроксильних протонів $\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}$, представленим у вигляді симетричного синглету з хімічним зрушенням $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}}=4,41 \text{ м.ч.}$ У процесі обробки АВ ВСС на аноліті (рис. 3, d2), ^1H ЯМР спектри OH -групи характеризуються сумарним піком — $\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}$ з хімічним зрушенням $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}}=(4,77; 4,75) \text{ м.ч.}$ Форма сумарного сигналу — викривлена гаусова з розширеною основою і вершиною, яка має один головний високопольний пік і додатковий низькопольний пік. У процесі обробки АВ ВСС на католіті (рис. 3, d3), яка характеризується сумарним піком — $\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}$, представленим у вигляді симетричного синглету з $\delta_{\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}}=4,85 \text{ м.ч.}$

Згідно з ДСТУ 4256:2003, горілка із СЕР класу «Люкс» повинна відповідати таким показникам: МК альдегідів у перерахунку на оцтовий альдегід — не більше 4 мг/дм^3 ; МК сивушного масла у перерахунку на суміш пропілового, ізобутилового та ізоамілового спиртів — не більше 4 мг/дм^3 ; МК естерів у перерахунку на оцтово-етилловий естер — не більше 5 мг/дм^3 ; об'ємна частка метилового спирту — не більше 0,01 %; лужність — від 0,5 до $3,5 \text{ см}^3$.

Хоча вода зм'якшена за рахунок Na-катіонування та вода зм'якшена після ЕХА не відповідають усім вимогам нормативної документації, горілка, створена на цієї воді (табл. 4), умовно відповідає вимогам ДСТУ 4256:2003, окрім лужності та МК альдегідів — для горілки на аноліті. При цьому є суттєві зміни рівня рН та ОВП у ВСС на католіті після обробки АВ. При первинному рН=11,75 для ВСС, після обробки АВ ВСС на католіті рівень рН=10,45, при цьому первинне ОВП=−174 мВ, після обробки АВ ВСС на католіті ОВП=+92 мВ.

Можна стверджувати, що на етапі обробки АВ ВСС на воді зм'якшеній за рахунок Na-катіонування та ЕХА відбувається релаксації ВСС, яка проізоходить до повернення значень рН і ОВП до нових рівноважних значень за одночасної стабілізації гідроксильних груп протонів етанолу та води через усуспільнення сигналів.

За зовнішнім виглядом усі три зразки після фільтрації й обробки ВСС АВ — рідини безбарвні та без осаду. Згідно з ДСТУ 4256:2003, термін придатності горілок складає 24 місяця, тому нами були проведено додаткові дослідження зразків на їх стабільність у процесі зберігання. Так, за оптимальних умов зберігання впродовж двох місяців сталися зміни у зовнішньому вигляді: горілка на воді зм'якшеній за рахунок Na-катіонування — безбарвна рідина без осаду; горілка на аноліті — безбарвна рідина з великою кількістю сіруватого осаду; горілка на католіті — безбарвна рідина з невеликою кількістю сірого осаду. Тобто в процесі зберігання горілок проявилися усі невідповідності, які були пов'язані з водою питною та водою питною після ЕХА вже на етапі створення ВСС.

Висновки

На підставі проведеного дослідження встановлена принципова відмінність поведінки ВСС та горілок, які приготовлені на воді зм'якшеній за рахунок Na-катіонування, та води, що пройшла обробку ЕХА. Систем із несталою рівновагою не виявлено. Система спирт/вода зі сталою рівновагою та високою мірою узагальнення протонів, а також характерними для неї швидкостями обміну, характерна для ВСС із СЕР класу «Люкс» і води зм'якшеної за рахунок Na-катіонування, а також води, яка пройшла ЕХА у діафрагмовому електродізері.

Отже, у процесі дослідження отримані експериментальні докази залежності швидкості і характеру встановлення термодинамічної рівноваги за рахунок релаксації водно-спиртових систем за одночасної стабілізації гідроксильної групи протонів води й етанолу.

Література

1. *Albert K.* On-line LC-NMR and related techniques / Klaus Albert. — Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2002. — 290 p.
2. *Methods for structure elucidation by high-resolution NMR. Application to organic molecules of moderate molecular weight* / [edited by Gy. Batta, K.E. Köver, Cs. Szantaz, Jr.]. — Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo: Elsevier, 1997. — 357 p. (Analytical spectroscopy library — volume 8).
3. *Holzgrabe U.* NMR spectroscopy in pharmaceutical analysis / U. Holzgrabe, I. Wawer, B. Diehl / [edited by B. Diehl]. — Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2008. — 501 p.
4. *Meusinger R.* NMR-Spektren richtig ausgewertet: 100 Übungen für Studium und Beruf / Reinhard Meusinger. — Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer, 2010. — 191 p.
5. *Signal treatment and signal analysis in NMR* / [edited by D.N. Rutledge]. — Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo: Elsevier, 1996. — 548 p. (Data handling in science and technology — volume 18).
6. *Becker E.D.* The development of NMR / Edwin D. Becker, Cherie L. Fisk, C.L. Khetrpal // Encyclopedia of nuclear magnetic resonance: 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. — 6490 p. — V. 1 — P. 1—154.
7. *Becker E.D.* Hydrogen bonding / Edwin D. Becker // Encyclopedia of nuclear magnetic resonance: 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. — 6490 p. — V. 4. — P. 2409—2414.

8. *NMR quantum information processing* / [Oliveira I.S., Bonagamba T.J., Sarthour R.S. and other]. — Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2007. — 250 p.
9. *Richards S.A. Essential practical NMR for organic chemistry* / S.A. Richards, J.C. Holerton. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. — 216 p.
10. *Abraham R.J. Modelling ¹H NMR spectra of organic compounds: Theory, applications and NMR prediction software* / Raymond J. Abraham, Mehdi Mobli. — Wiltshire: John Wiley & Sons Ltd, 2008. — 380 p.
11. *Arnold J.T. Early perceptions in nuclear magnetic resonance (NMR)* // Encyclopedia of nuclear magnetic resonance: 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. — 6490 p. — V. 1 — P. 192—198.

УСТАНОВЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СИСТЕМАХ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ УМЯГЧЕННОЙ ВОДЫ

О.В. Кузьмин

Национальный университет пищевых технологий

В статье исследован механизм установления равновесного состояния водок при создании водно-спиртовых смесей в процессе электрохимической активации технологической воды на стадии Na-катионитного умягчения. Экспериментально доказана зависимость скорости и характера установления термодинамического равновесия — релаксации водно-спиртовых систем за счет стабилизации гидроксильной группы протонов этанола и воды. Методы: ¹H ЯМР-спектроскопия, методы оценки физико-химических и органолептических показателей.

Ключевые слова: водно-спиртовая смесь, Na-катионирование, электрохимическая активация, ¹H ЯМР-спектроскопия, гидроксильные протоны, релаксация.