

RELAXATION OF AQUEOUS-ALCOHOLIC SYSTEMS UNDER THE PROCESS OF ELECTROCHEMICAL ACTIVATION OF DEMINERALIZED WATER

O. Kuzmin

National University of Food Technologies

Key words:	ABSTRACT
<p><i>Aqueous-alcoholic mixture</i> <i>Demineralization</i> <i>Electrochemical activation</i> ¹H NMR spectroscopy <i>Hydroxyl protons</i> <i>Relaxation</i></p> <hr/> <p>Article history: Received 23.02.2015 Received in revised form 12.03.2015 Accepted 05.04.2015</p> <hr/> <p>Corresponding author: O. Kuzmin E-mail: kuzmin_ovl@ukr.net</p>	<p>The aim of the publication is to study the mechanisms of the equilibrium state of aqueous-alcoholic mixtures at key stages of the creation of vodka using electrochemical activation of demineralized water. We have experimentally established the dependence rate of achievement of thermodynamic equilibrium and its character for aqueous-alcoholic systems, through rational waveforms hydroxyl group protons of ethanol and water, to stabilize 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. The methods are: ¹H NMR-spectroscopy; methods of evaluation of physicochemical and organoleptic characteristics of water, ethanol, aqueous-alcoholic mixtures, vodkas.</p>

РЕЛАКСАЦІЯ ВОДНО-СПИРТОВИХ СИСТЕМ У ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ДЕМІНЕРАЛІЗОВАНОЇ 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 демінералізації зворотним осмосом. 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 та органолептичних показників.

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

Постановка проблеми. На сьогодні ^1H ЯМР-спектроскопія є найбільш перспективною серед спектроскопічних методів завдяки своїй простоті та повноті інформації, особливо при проведенні досліджень у лікєро-горілочному виробництві.

З моменту отримання перших ^1H ЯМР спектрів води й етанолу (рис. 1) минуло багато років, але й сьогодні проводяться дослідження [1—5], в яких наведено спектри води й етанолу як зрозумілих з аналітичної точки зору речовин. Ці досить прості речовини мають велике різноманіття деталей, які займають заслужене місце як у працях [6—11], так і представляють інтерес для наших досліджень [12—17].

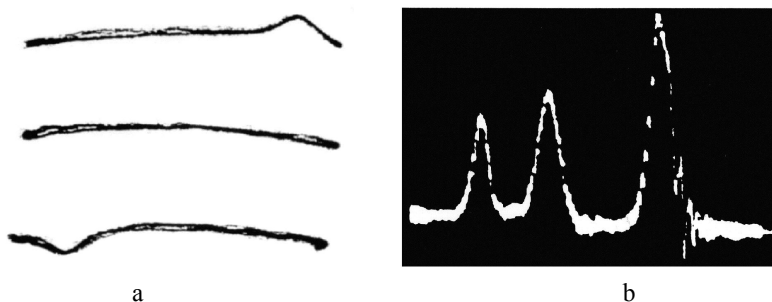


Рис. 1. ^1H ЯМР спектри: а — H_2O ; б — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: протони гідроксильної (ОН), метиленої (CH_2) і метильної (CH_3) груп

Розглянемо комплекс питань, які пов'язані з міжмолекулярним протонним обміном. Гідроксильний протон етанолу (EtOH) може обмінюватися з вільними іонами H^+ в матриці, які генеруються за рахунок дисоціації води або слідовими кількостями кислоти [7, 10—11]. Швидкість обміну пропорційна числу вільних іонів H^+ [11], тому фактичне розташування центру ^1H ЯМР сигналу, що в даному випадку є усередненим для рухливих форм протонів, залежить від різниці в хімічних зсувах протонів двох середовищ — спирту (EtOH) та води (H_2O) [9].

Нами також вивчалися питання міжмолекулярного протонного обміну при дослідженні механізму встановлення термодинамічної рівноваги гідроксильних протонів етанолу й води в процесі створення водно-спиртових сумішей (ВСС) [12—14], а також при створенні горілок і горілок особливих [15—17]. Завдяки ^1H ЯМР дослідженням виділено три групи зразків з урахуванням рівноваги гідроксильних груп протонів EtOH і H_2O : несталої, перехідної, сталої рівноваги. Стала рівновага характеризується наявністю об'єднаного унітарного сигналу $\text{EtOH}+\text{H}_2\text{O}$, нестала і перехідна — роздільними сигналами EtOH і H_2O . Характерною їх особливістю є те, що нестала рівновага характеризується наявністю EtOH , а перехідна — наявністю ледве помітного сигналу EtOH , що визначає перехід від сталої до несталої рівноваги.

При цьому невирішеними залишаються питання, пов'язані з розширенням можливих характеристик технологічної води завдяки використанню альтернативних методів обробки води, які також потребують більш детальної інформації стосовно умов встановлення термодинамічної рівноваги при створенні ВСС.

Мета статті. Дослідження механізму встановлення рівноважного стану горілок при створенні ВСС у процесі електрохімічної активації (ЕХА) технологічної води на стадії демінералізації зворотним осмосом для прогнозування якості кінцевого продукту.

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

- дозатор; ампули 5 мм (400 МГц) із зразками; капіляр із дейтероацетоном (ДАЦ);

- вода питна (0.0) за ГОСТ 2874-82 «Вода питна. Гігієнічні вимоги і контроль за якістю» з характеристиками (табл. 1);

Таблиця 1. Характеристика води

Найменування показника	Вода питна (0.0)	Пермеат (1.0)	Католіт (1.1)	Аноліт (1.2)
Сухий залишок, мг/дм ³	874,0	15,0	40,0	23,0
Водневий показник (рН), од. рН	6,91	5,75	6,36	3,71
Окисно-відновний показник (Е), мВ	+269,0	+393,0	+301,0	+403,0
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	11,604	20,917	0,000
Твердість загальна, ммоль/дм ³	8,04	0,02	0,37	0,05
Лужність загальна, ммоль/дм ³	5,38	0,15	1,00	0,00

- вода демінералізована зворотним осмосом — пермеат (1.0) згідно з СОУ 15.9-37-237:2005 «Вода підготовлена для лікєро-горілочного виробництва. Технічні умови»; вода демінералізована 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»;

Таблиця 2. Характеристика СЕР класу «Люкс»

Найменування показника	Значення
Об'ємна частка етанолу, при Т=293 К, %	96,37
МК альдегідів, мг/дм ³	1,28
МК сивушних масел, мг/дм ³	1,47
МК естерів, мг/дм ³	1,30
Об'ємна частка метанолу, %	0,0022

- ВСС на СЕР класу «Люкс» та пермеаті (3.0); ВСС на католіті (3.1); ВСС на аноліті (3.2) (табл. 3);

- ВСС на СЕР та пермеаті 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).

На рис. 2а наведено принципову схему експериментального стенду з діафрагмовим електрохімічним реактором.

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

Таблиця 3. Характеристика ВСС

Найменування показника	ВСС на пермеаті (3.0)	ВСС на Католіті (3.1)	ВСС на аноліті (3.2)
Об'ємна частка етанолу, %	39,92	39,94	39,96
МК альдегідів, мг/дм ³	1,80	1,79	1,65
МК сивушних масел, мг/дм ³	1,37	1,62	1,31
МК естерів, мг/дм ³	1,36	1,04	1,31
Об'ємна частка метанолу, %	0,0021	0,0021	0,0022
Водневий показник (рН), од. рН	7,60	7,21	4,30
Окисно-відновний показник (Е), мВ	-98	-46	+131
Лужність, см ³	0,40	0,40	0,00
Дегустаційна оцінка, бали	9,30	9,45	9,40
Зовнішній вигляд	безбарвна рідина		
	без осаду		слабкий осад
Запах	різкий спиртовий		
Смак	кисло-гіркий, пекучий	кисло-гіркий, пом'якшений	кисло-гіркий

Таблиця 4. Характеристика ВСС після обробки АВ

Найменування показника	ВСС на пермеаті після АВ (4.0)	ВСС на католіті після АВ (4.1)	ВСС на аноліті після АВ (4.2)
Об'ємна частка етанолу, %	39,82	39,83	39,80
МК альдегідів, мг/дм ³	1,47	1,23	1,79
МК сивушних масел, мг/дм ³	1,61	1,40	1,27
МК естерів, мг/дм ³	1,46	1,47	1,48
Об'ємна частка метанолу, %	0,0025	0,0025	0,0024
Водневий показник (рН), од. рН	7,73	8,38	6,99
Окисно-відновний показник (Е), мВ	+129	+191	+197
Лужність, см ³	0,3	0,3	0,0
Дегустаційна оцінка, бали	9,61	9,70	9,63
Зовнішній вигляд	безбарвна рідина без осаду		
Запах	характерний спиртовий		
Смак	помірно пекучий, жорсткуватий	м'який, «питний», нейтральний	помірно пекучий, із слабким гіркуватим присмаком

Методика ¹Н ЯМР дослідження:

- за допомогою дозатора (15) в ампулу (16) вноситься досліджуваний зразок (рис. 2б);

- необхідний для роботи системи LOCK'а — 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.

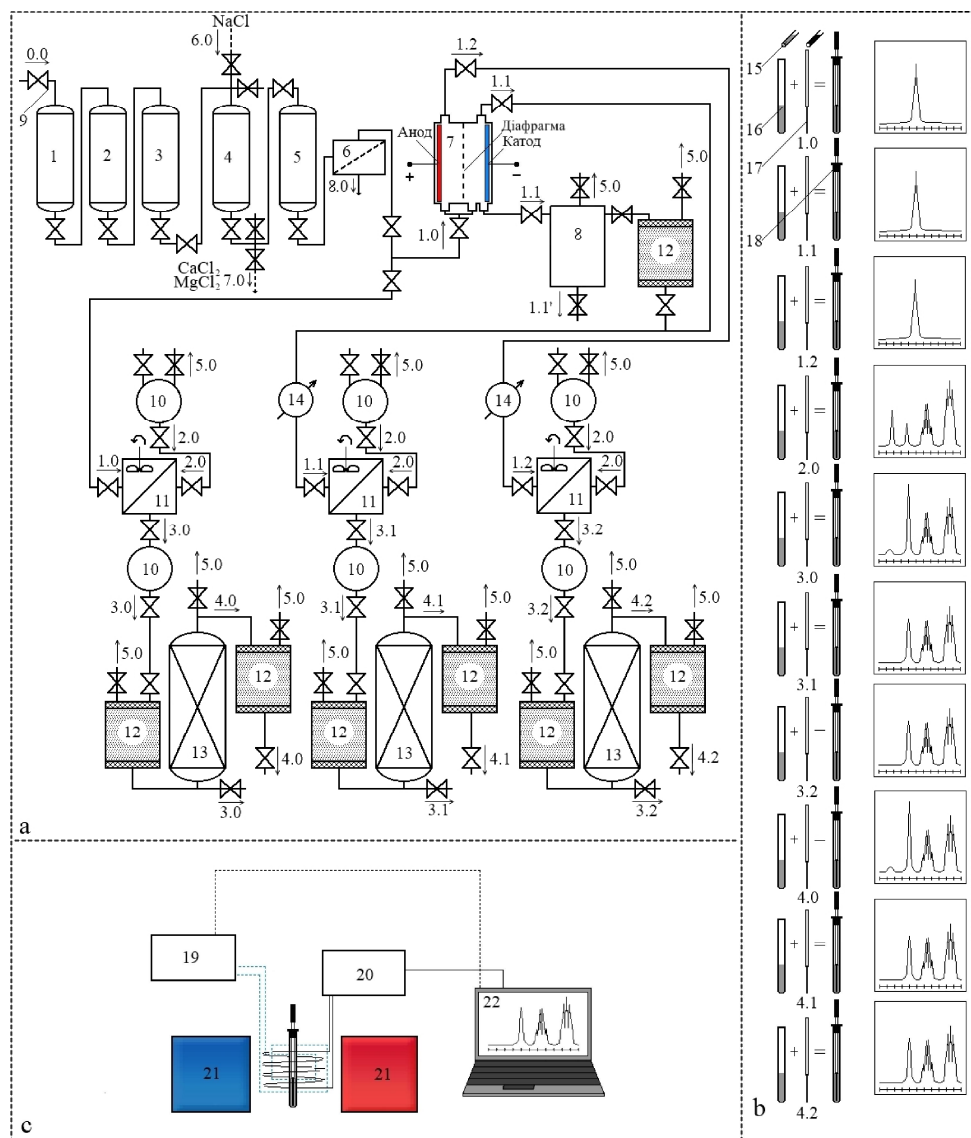


Рис. 2. Схема проведення дослідження: а — принципова схема експериментального стану; б — схема пробопідготовки для ^1H ЯМР дослідження; с — блок-схема ^1H ЯМР-спектрометра; 0.0—8.0 — потоки; 1—14 — технологічне обладнання; 15—22 — лабораторне обладнання

Для проведення ^1H ЯМР дослідження використовували Фур'є ЯМР-спектрометр Bruker Avance II — 400 МГц (рис. 2с) (19—22);

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 та рейтингом фільтрації 5 мкм, який видаляє з 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 завислих часток;

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

- фільтр із гранулами іонообмінної смоли катіонного типу КУ-2×8-На (4), який призначено для пом'якшення води за рахунок натрій-катіонного обміну між іонами Na^+ у катіоніті та іонами Ca^{2+} та Mg^{2+} у воді. Установа обладнана механізмом автоматичної регенерації іонообмінної смоли розчином NaCl (6.0) та подальшим зливом водного концентрату з CaCl_2 та MgCl_2 (7.0);

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

- установка мембранного фільтрування (6), яка призначена для демінералізації води за рахунок зворотного осмосу із поліамідною тонкоплівковою композитною мембраною TFC Filmtec TW-30-1812-50. У процесі робочого циклу установки зворотного осмосу, який проходить безперервно, відокремлювані від очищеної води — пермеату (1.0) солі скидаються з концентратом (8.0), утворюючи таким чином безперервні потоки.

На лінії підготовки ЕХА демінералізована вода потрапляє до електрохімічного реактора (7), анодний і катодний простір якого розділений діафрагмою, що проникна для іонів і непроникна для продуктів електролізу. Надходження електронів у воду відбувається біля катода, а видалення електронів із води — біля анода, що призводить до утворення в катодній камері — католіту (1.1), а в анодній — аноліту (1.2).

Для зливу та фільтрації концентрату католіту (1.1) є додаткова лінія з приймальною ємністю (8), пісочним фільтром (12) і повітряними кранами — для виділення повітря (5.0). Процес ЕХА призводить до підвищення температури води до $T_{1.1-1.2}=298\text{ K}$, 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 VTВ80В-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), після чого фільтрується на пісочних фільтрах (12) та обробляється АВ в 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.

Таблиця 5. Характеристика етапів і режимів виробництва горілки

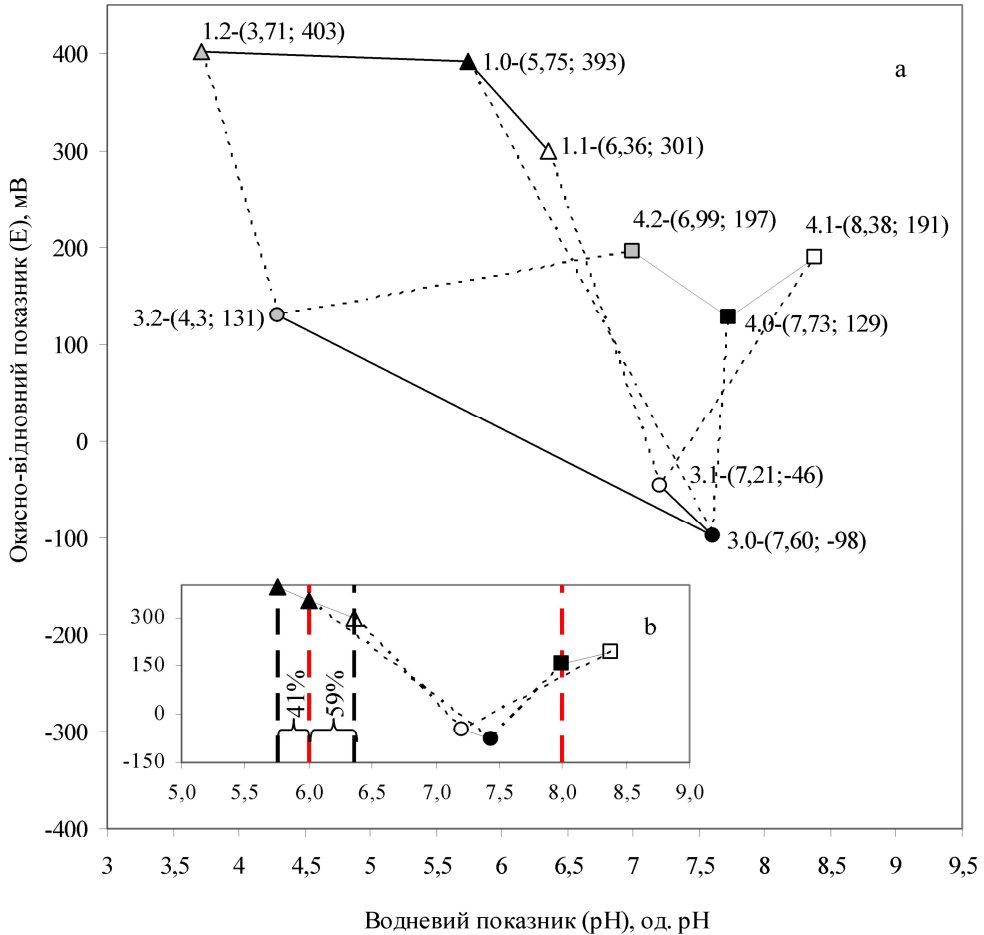
Етап	Найменування режиму виробництва	Значення
Демінералізація зворотним осмосом	$T_{0,0}$ — температура питної води на лінії 0.0, К	291
	Q — продуктивність, м ³ /с	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	p — робочий тиск, МПа	0,38
	$T_{1,0}$ — температура води на лінії 1.0, К	292
ЕХА води	$\tau_{1,1-1,2}$ — час обробки води ЕХА, с	3600
	I — сила току, А	0,033
	U — напруга живлення, В	220
	P — потужність споживання, Вт	7,26
	$T_{1,1-1,2}$ — температура води ЕХА (католіт, аноліт) на лініях 1.1—1.2, К	298
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	290
	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, м ³ /с	$4,35 \cdot 10^{-4}$
Витримування	τ_4 — час витримування горілки, с	$24 \cdot 60^2$

Результати і обговорення. При виробництві горілок на СЕР класу «Люкс» вода технологічна 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; МК натрію та калію — не більше 150 мг/дм³; окисно-відновний показник (ОВП) — не нормується.

Завдяки проведеним дослідженням встановлено, що вода демінералізована після зворотного осмосу має знижений рівень рН 5,75 порівняно з водою питною (рН 6,91), а також підвищене ОВП (E=+393,0 мВ) порівняно з водою питною (E=+269,0 мВ). Зразки аноліту й католіту характеризуються різким зрушенням рівня рН і ОВП порівняно з первинними значеннями: при анодній ЕХА водневий показник набуває більш кислотної реакції (рН 3,71); ОВП — збільшений до позитивних (окислювальних) значень (E=+403 мВ); при катодній — рівень рН 6,36 набуває нейтральних значень; E=+301,0 мВ.

На рис. 3а представлено залежність водневого показника від ОВП (залежність рН від E) для води демінералізованої, ВСС на воді демінералізованій, ВСС на воді демінералізованій після обробки АВ (БАУ-А) — до обробки ЕХА та після обробки ЕХА. При цьому можна спостерігати появу таких закономірностей на ділянках: (1.0; 3.0; 4.0) — без обробки ЕХА, де 1.0 — пермеат, 3.0 — ВСС на пермеаті, 4.0 — ВСС на пермеаті після обробки АВ; (1.1; 3.1; 4.1) — після обробки ЕХА — на католіті, де 1.1 — католіт, 3.1 — ВСС на католіті, 4.1 — ВСС на католіті після обробки АВ; (1.2; 3.2; 4.2) — після

обробки ЕХА — на аноліті, де 1.2 — аноліт, 3.2 — ВСС на аноліті, 4.2 — ВСС на аноліті після обробки АВ. Можна стверджувати, що значення рН та ОВП після обробки ВСС АВ прагнуть до переходу у стаціонарну область — область релаксації, яка не буде зазнавати критичних змін на всьому «життєвому циклі» готової продукції. Хоча в реальних умовах відбувається незначне підвищення рівня рН та ОВП завдяки взаємодії продукту зі склотарою в процесі зберігання.



- ▲ 1.0 - пермеат; 1.1 - католіт; 1.2 - аноліт
- 3.0 - ВСС на пермеаті; 3.1 - ВСС на католіті; 3.2 - ВСС на аноліті
- 4.0 - ВСС на пермеаті після АВ; 4.1 - ВСС на католіті після АВ; 4.2 - ВСС на аноліті після АВ

Рис. 3. Залежність водневого показника (рН) від ОВП (Е): а — експериментальні дані; б — передбачувані дані у межах вимог нормативної документації (НД)

Завдяки отриманим залежностям водневого показника від ОВП (рис. 3а), з урахуванням вимог СОУ 15.9-37-237:2005 встановлено раціональні пропорції

демінералізованої води (пермеату) стосовно води, обробленої ЕХА — католіту, аноліту (рис. 3b). При цьому отримані водні розчини при змішуванні пермеату (рН 5,75) з анолітом (рН 3,71) не задовольняють вимоги НД за водневим показником (рН 6—8), а призводять до ще більшого підкислювання демінералізованої води. При виготовленні технологічної води необхідно додаткове підлучування демінералізованої води з рН 5,75, яке можливо за допомогою використання католіту з рН 6,36.

Завдяки цьому можна знайти гранично допустимі значення (раціональні пропорції) католіту за водневим показником (K_{pH}) стосовно пермеату за водневим показником (P_{pH}) з урахуванням НД:

$$\frac{K_{pH}}{P_{pH}} = \frac{(6,36 - 6,00) \times 100}{(6,36 - 5,75)} = 59\%, \text{ (рН 6; } E = +355 \text{ мВ).}$$

Завдяки пропорції католіту до пермеату — 59:41 % задовольняються вимоги НД для відповідності нижньої границі рівня рН 6. Для розширення діапазону необхідно збільшити відсоток використання католіту — від 59 до 100 % стосовно пермеату, що призведе до зменшення величини пермеату від 41 до 0 % відповідно.

Можна зробити попередній висновок, що електрохімічні реакції, перебіг яких відбувається в анодній і катодній камерах діафрагмового електролізера, призводять до зміни всієї 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. 4 зображено одномірні ^1H ЯМР спектри гідроксильних протонів досліджуваних речовин з урахуванням їх хімічного зрушення (δ , м. ч.).

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 H_2O (рис. 4a). Компонента EtOH — симетричний синглет з розширеною основою і вершиною правильної форми з хімічним зрушенням $\delta_{\text{EtOH}} = 5,65$ м. ч. Компонента H_2O — синглет із $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,85$ м. ч. Різниця в хімічних зрушеннях між EtOH і H_2O складає $\Delta\delta = 0,80$ м. ч.

^1H ЯМР спектр води демінералізованої (рис. 4b1) представлено у вигляді синглета з розширеною основою і вершиною неправильної форми та $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,63$ м. ч. ^1H ЯМР спектри води демінералізованої після ЕХА: аноліт — синглет із $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = (4,53; 4,51)$ м. ч. (рис. 4b2); католіт — синглет із $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = (4,21; 4,20)$ м. ч. (рис. 4b3). Стосовно води демінералізованої за рахунок зворотного осмосу аноліт має зміщення гідроксильного протону у «сильне поле» на середню величину $\Delta\delta = 0,11$ м. ч., католіт — має зміщення у «сильне поле» на $\Delta\delta = 0,425$ м. ч.

У процесі змішування СЕР класу «Люкс» (рис. 4a) з пермеатом (рис. 4b1) утворюється ВСС (рис. 4c1), ^1H ЯМР спектри якої представлено двома сигналами гідроксильних протонів EtOH та H_2O . Компонента EtOH зображена у вигляді опуклості, яка знаходиться у «слабкішому полі» з $\delta_{\text{EtOH}} = 4,99$ м. ч., ком-

понента H_2O представлена у вигляді симетричного синглету із $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=4,38$ м. ч. Різниця в хімічних зсувах між EtOH і H_2O складає $\Delta\delta=0,61$ м. ч.

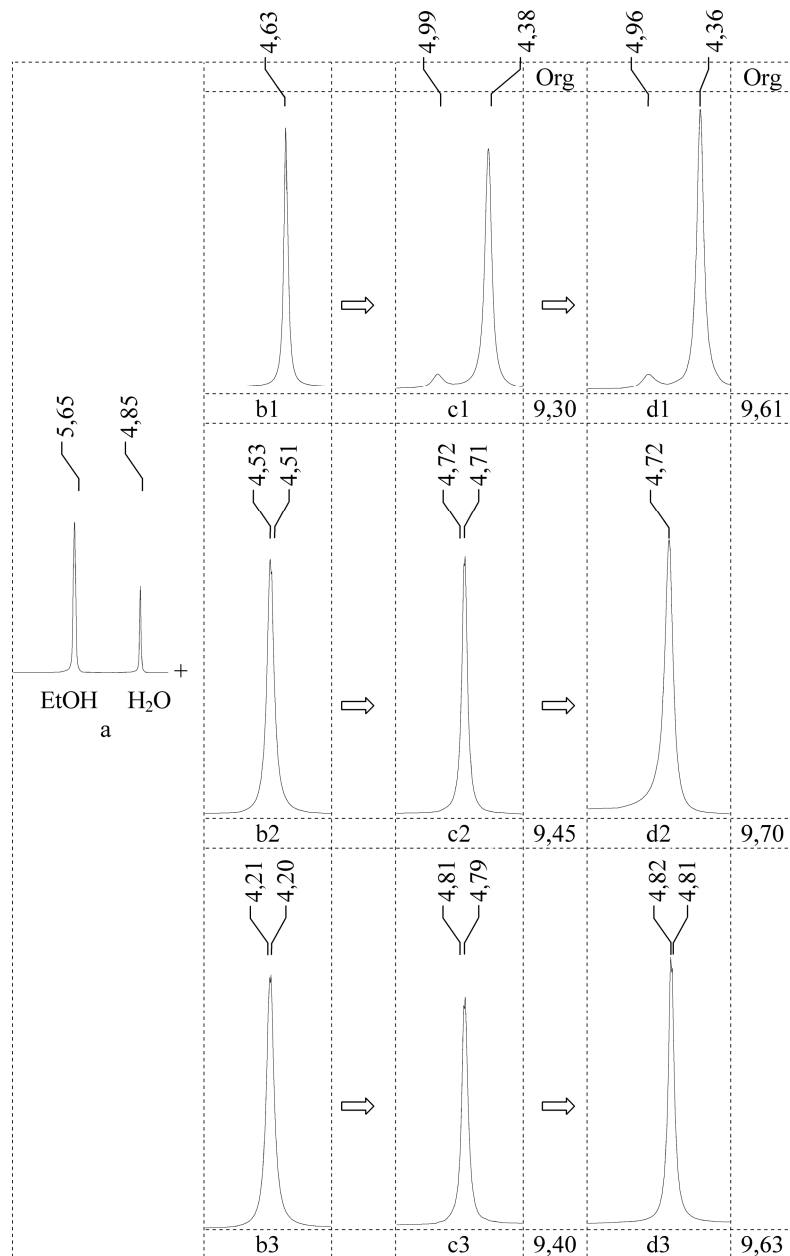


Рис. 4. ^1H ЯМР спектри гідроксильних протонів: а — СЕР; б — пермеату; с — ВСС на СЕР і пермеаті; d — ВСС після обробки АВ; в процесі: 1 — без обробки (контроль); 2 — ЕХА (аноліт); 3 — ЕХА (католіт)

При створенні ВСС (рис. 4с2) на СЕР класу «Люкс» (рис. 4а) з анолітом (рис. 4б2) протонні спектри представлені одним сумарним синглетом —

EtOH+H₂O з $\delta_{\text{EtOH+H}_2\text{O}}=(4,72; 4,71)$ м. ч. Форма сигналу EtOH+H₂O — викривлена гаусова з розширеною основою і певною асиметрією вершини, яка має один головний високопольний пік та один додатковий низькопольний пік. При створенні ВСС (рис. 4с3) на катоді (рис. 4б3) протонні спектри характеризуються сумарним синглетом EtOH+H₂O з $\delta_{\text{EtOH+H}_2\text{O}}=(4,81; 4,79)$ м. ч.

Можна зробити попередній висновок, що в процесі створення ВСС на пермеаті з рівнем рН 5,75 і СЕР класу «Люкс» отримана ВСС має рівень рН 7,60, що характеризує понижену концентрацію іонів гідроксонію H₃O⁺ стосовно іонів гідроксилу ОН⁻. При постійній концентрації спирту у ВСС (об'ємна частка етанолу — 39,92 %) і термостатуванні системи при ¹Н дослідженнях (Т=296,5 К), швидкість обміну EtOH знаходиться у проміжній області з можливістю роздільного спостереження сигналів.

За рахунок ЕХА при створенні ВСС на аноді з рівнем рН 3,71 і СЕР класу «Люкс» отримана ВСС має рівень рН 4,30, що характеризує кисле середовище. ВСС на катоді з рівнем рН 6,36 має нейтральне середовище (рН 7,21). Ці полярні співвідношення концентрацій H₃O⁺ до ОН⁻ для анолізу та катодізу призводять до перебудови структури в системі спирт/вода, тому протонний обмін прискорюється і також спостерігається тільки один загальний сигнал рухливих протонів EtOH+H₂O несиметричної форми.

Після обробки АВ ВСС на воді демінералізованої (рис. 4д1), отримана горілка характеризується двома сигналами гідроксильних протонів EtOH та H₂O. Компонента EtOH представлена у вигляді опуклості, яка знаходиться у «слабшому полі» із $\delta_{\text{EtOH}}=4,96$ м. ч., компонента H₂O представлена у вигляді симетричного синглету з $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=4,36$ м. ч. Різниця у хімічних зсувах між EtOH і H₂O складає $\Delta\delta=0,60$ м. ч. У процесі обробки АВ ВСС на аноді (рис. 4д2), ¹Н ЯМР спектри ОН-групи характеризуються одним сумарним піком — EtOH+H₂O, представленим у вигляді симетричного синглету з хімічним зсувом $\delta_{\text{EtOH+H}_2\text{O}}=4,72$ м. ч. У процесі обробки АВ ВСС на катоді (рис. 4д3), яка характеризується одним сумарним піком — EtOH+H₂O, представленим у вигляді симетричного синглету з $\delta_{\text{EtOH+H}_2\text{O}}=(4,82; 4,81)$ м. ч. Форма сумарного сигналу — викривлена гаусова з розширеною основою і вершиною, яка має один головний високопольний і додатковий низькопольний піки.

Згідно із ДСТУ 4256:2003 горілка із СЕР класу «Люкс» повинна відповідати таким показникам: МК альдегідів у перерахунку на оцтовий альдегід — не більше 4 мг/дм³; МК сивушного масла у перерахунку на суміш пропілового, ізобутилового та ізоамілового спиртів — не більше 4 мг/дм³; МК естерів у перерахунку на оцтово-етиловий естер — не більше 5 мг/дм³; об'ємна частка метилового спирту — не більше 0,01 %; лужність — від 0,5 до 3,5 см³.

Оскільки вода демінералізована за рахунок зворотного осмосу та вода демінералізована після ЕХА не відповідають усім вимогам СОУ 15.9-37-237:2005 за показниками: водневий показник; твердість загальна; лужність загальна, то горілка, створена на основі цієї води (табл. 4), умовно відповідає вимогам ДСТУ 4256:2003, окрім показника лужності. При цьому є суттєві зміни рівня рН та ОВП у ВСС після обробки АВ, які можна розглянути на прикладі катодізу: при первинному рН 7,21 для ВСС, після обробки АВ ВСС на катоді рівень рН 8,38, при цьому первинне E= -46 мВ, після обробки АВ

ВСС на католіті $E=+191$ мВ. Можна стверджувати, що обробка АВ ВСС на воді ЕХА та подальше витримання горілки перед розливом призводять до релаксації ВСС, за рахунок якої відбувається повернення значень рН і ОВП до нових рівноважних значень за одночасної стабілізації стану гідроксильних груп етанолу й води та усереднення 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 місяці, тому нами були проведено додаткові дослідження зразків на їх стабільність у процесі зберігання. Так, упродовж двох місяців при оптимальних умовах зберігання жодних змін у зовнішньому вигляді горілок не сталося (безбарвні рідини без осаду). Тобто в процесі зберігання горілок не були виявлені невідповідності, пов'язані з водою демінералізованою та водою демінералізованою після ЕХА вже на етапі створення ВСС.

Висновки

На підставі проведеного дослідження встановлена принципова відмінність поведінки ВСС і горілок, які приготовлені на демінералізованій воді за рахунок зворотного осмосу, та воді, що пройшла обробку ЕХА. Система з несталою рівновагою характерна для ВСС із СЕР класу «Люкс» і води, демінералізованій зворотним осмосом. Система спирт/вода зі сталою рівновагою та високою мірою узагальнення протонів, а також притаманними для неї швидкостями обміну, характерна для ВСС із СЕР класу «Люкс» і води демінералізованої, яка пройшла ЕХА в діафрагмовому електролізері.

Таким чином, завдяки проведеному дослідженню 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. *Holzgrave U.* NMR spectroscopy in pharmaceutical analysis / U. Holzgrave, 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. Hollerton. — 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.
12. *Kuzmin O.* ^1H NMR analysis of the aqueous-alcoholic mixtures, prepared with drinking water of south-eastern region of Ukraine / O. Kuzmin, V. Topol'nik, S. Sujkov // The advanced science journal. — 2013. — # 8. — P. 21—31.
13. *Kuzmin O.* ^1H NMR analysis of the aqueous-alcoholic mixtures, prepared with softened water using Na-cationization / [O. Kuzmin, V. Topol'nik, A. Fatiukha, G. Volkova] // The advanced science journal. — 2014. — # 7. — P. 9—14.
14. *Kuzmin O.* ^1H NMR analysis of the aqueous-alcoholic mixtures, prepared in demineralized by reverse osmosis water / [O. Kuzmin, V. Topol'nik, A. Fatiukha, G. Volkova] // The advanced science journal. — 2014. — # 8. — P. 235—240. (Special issue for China).
15. *Kuzmin O.* Eduction of unsteady equilibrium in vodkas by means of ^1H NMR spectroscopy / O. Kuzmin, V. Topol'nik // The advanced science journal. — 2014. — # 10. — P. 43—46.
16. *Kuzmin O.* Eduction of transitional equilibrium in vodkas by means of ^1H NMR spectroscopy / O. Kuzmin, V. Topol'nik // The advanced science journal. — 2014. — # 12. — P. 61—64.
17. *Kuzmin O.* Eduction of equilibrium state in vodkas by means of ^1H NMR spectroscopy / O. Kuzmin, V. Topol'nik, V. Myronchuk // Ukrainian journal of food science. — 2014. — V. 2 (2). — P. 220—228.

РЕЛАКСАЦИЯ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЕМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ 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 деминерализации обратным осмосом. 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, деминерализация, электрохимическая активация, ^1H ЯМР-спектроскопия, гидроксильные протоны, релаксация.