

2. ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΣ ΤΙΤΛΟΣ

Η αιθυλική αλκοόλη είναι προϊόν της αλκοολικής ζύμωσης των φυσικών υδατανθράκων. Εκτός της αιθυλικής αλκοόλης, ένας σημαντικός αριθμός μόνο και πολύ-αλκοολών, προέρχονται από τα σταφύλια ή παράγονται από την ζύμωση.



Οι ανώτερες αλκοόλες, είναι υπεύθυνες για μερικά από τα πιο πολύπλοκα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των οίνων. Οι μονοαλκοόλες που υπάρχουν στα κρασιά είναι άχρωμες ενώσεις, διαφέρουν στο ιζώδες: από την χαμηλότερη σε ιζώδες μεθανόλη μέχρι την υψηλότερου ιζώδους 2-φαινυλαιθανόλη.

Επίσης διαφέρουν και στον οργανοληπτικό τους χαρακτήρα: από τη σχεδόν άοσμη μεθανόλη - στην ευχάριστη γλυκιά μυρωδιά της 1-προπανόλης, ενώ η μυρωδιά της 1-βουτανόλης είναι περισσότερο διεισδυτική και βαριά. Η 2-φαινυλ-αιθανόλη δίνει αρωματικούς τόνους τριαντάφυλλου.

Οι πολυαλκοόλες είναι περισσότερο ιζώδεις με αμυδρό έως καθόλου άρωμα ενώ οι πολυαλκοόλες των σακχάρων με 6- άνθρακες είναι στερεές σε κανονική θερμοκρασία.

ΟΙ ΠΙΟ ΣΗΜΑΤΝΤΙΚΕΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ ΠΟΥ ΥΠΑΡΧΟΥΝ ΣΤΟΝ ΟΙΝΟ ΕΚΤΟΣ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

| Μονοαλκοόλες | Πολυαλκοόλες |
|--|---------------------------|
| Μεθανόλη | Γλυκερόλη |
| 1-Προπανόλη | 2,3 Βουτανοδιόλη |
| 1-Βουτανόλη | D-Σορβιτόλη |
| 2-Μεθυλ-1-προπανόλη (ισοβουτυλ-1αλκοόλη) | D-Μαννιτόλη |
| 2-Μεθυλ-1-βουτανόλη | 1,2,3,4,5,6,-κυκλοεξανόλη |
| 3-Μεθυλ-1-βουτανόλη (ισοαμυλ-αλκοόλη) | |
| 1-Εξανόλη | |
| 2-Φαινυλ-αιθανόλη | |

Σύμφωνα με τον ορισμό του αλκοολικού τίτλου,όπως είδη έχουμε αναφέρει προσδιορίζονται οι όγκοι (lt ή ml) άνυδρης αιθυλικής αλκοόλης σε 100 όγκους (lt ή ml) οίνου, στους 20°C.

Τα ομόλογα της αιθανόλης, καθώς επίσης και οι αιθυλ-εστέρες συμπεριλαμβάνονται στον αλκοολικό τίτλο, αφού λόγω πτητικότητας βρίσκονται στο απόσταγμα του οίνου.

Για τον προσδιορισμό της αλκοολικής περιεκτικότητας, των οίνων ή των γλευκών σε ζύμωση, εφαρμόζονται οι κοινοτικές μέθοδοι, ανάλογα με το είδος του προϊόντος και της επιζητούμενης ακρίβειας.

2.1Η αρχή των μεθόδων περιλαμβάνει

2.1.1 Για την περίπτωση των οίνων:

Απόσταξη του οίνου, αφού προηγουμένως καταστεί αλκαλικός με εναιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου και προσδιορισμό του % v/v αλκοολικού τίτλου στους 20°C.

Το μείγμα 95 % αιθυλικής αλκοόλης και 5% νερό, χαρακτηρίζεται σαν αζεοτροπικό αφού δεν μπορεί να διαχωριστεί με την απόσταξη.

Η πυκνότητα της αιθυλικής αλκοόλης στους 20°C = 0,78924 g/ml.

Μέθοδος αναφοράς :Προσδιορισμός της πυκνότητας του αποστάγματος με τη μέθοδο της ληκύθου.

Συνήθεις μέθοδοι :

Προσδιορισμός του αλκοολικού τίτλου του αποστάγματος με αραιόμετρο

Προσδιορισμός του αλκοολικού τίτλου του αποστάγματος με διαθλασίμετρο.

Για την περίπτωση γλευκών με χαμηλή αλκοολική περιεκτικότητα εφαρμόζουμε την χημική μέθοδο προσδιορισμού.

Προσδιορισμός αιθανόλης με ενζυματικές αντιδράσεις(φασματοφωτομετρικά)

2 Συσκευή Απόσταξης

α) σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 1 lt με εσφυρισμένο στόμιο

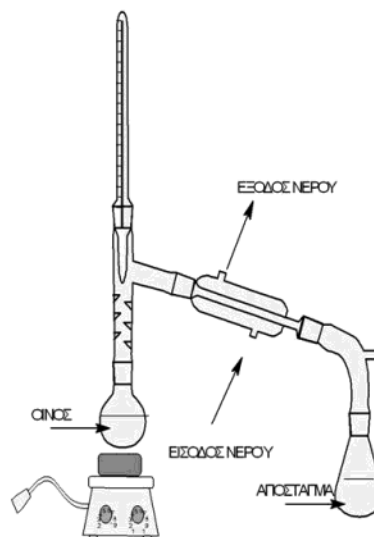
β) επανορθωτική στήλη ύψους 20 cm ή άλλη διάταξη που επιτρέπει τη επαναροή και τον συνεχή εμπλουτισμό του αποστάγματος με τα πτητικότερα συστατικά.

γ) πηγή θερμότητας: πρέπει να αποφεύγεται η πυρόλυση των εκχυλισματικών ουσιών του οίνου.

δ) ψυκτήρας: κάθετος ή πλάγιος γυάλινος σωλήνας ο οποίος περιβάλλεται από εξωτερικό γυάλινο σωλήνα μέσα στον οποίο κυκλοφορεί κρύο νερό κατά αντιροή .

ε) στην κατάληξη του ψυκτήρα τοποθετείται η ογκομετρική φιάλη η οποία περιέχει λίγα ml απιονισμένου νερού.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε αποστακτική συσκευή αρκεί να ανταποκρίνεται στη εξής δοκιμή: υδροαλκοολικό μείγμα 10 % v/v αποστάζεται διαδοχικά 5 φορές. Μετά την 5^η απόσταξη το μείγμα πρέπει να έχει αλκοολικό τίτλο τουλάχιστον 9,9 % v/v, δηλαδή κατά τη διάρκεια της απόσταξης δεν πρέπει να υπάρχει απώλεια μεγαλύτερη από 0,02 % .



2.3 Τεχνική της απόσταξης

1) Προεργασία δείγματος: Απομακρύνουμε το CO₂ από δείγμα οίνου (250 ml), με ανάδευση ή με χρήση αντλίας κενού.

2) Χρησιμοποιούμε ογκομετρική φιάλη (200ml) και γεμίζουμε προσεκτικά (χωρίς φυσαλίδες) μέχρι τη χαραγή.

3) Σημειώνουμε τη θερμοκρασία του οίνου την στιγμή της συμπλήρωσης της ογκομετρικής φιάλης.

4) Αδειάζουμε την ογκομετρική φιάλη με τον οίνο στη σφαιρική φιάλη της αποστακτικής συσκευής. Ξεπλένουμε με αποσταγμένο νερό (τρεις φορές-συνολικά με 60 ml) τη ογκομετρική φιάλη και ενσωματώνουμε τις εκπλήξεις με τον οίνο.

5) Προσθέτουμε 10 ml εναιώρημα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, για την εξουδετέρωση των οξέων και μάλιστα των πτητικών (σειράς του οξικού), και μικρά τεμάχια ελαφρόπετρας (για ήπιο βρασμό).

6) Το απόσταγμα συλλέγεται στην ίδια ογκομετρική φιάλη που χρησιμοποιήθηκε για τον οίνο, μέχρι συμπλήρωσης των $\frac{3}{4}$ περίπου του όγκου της. Ελέγχεται η θερμοκρασία του αποστάγματος.

7) Η συμπλήρωση στον όγκο της ογκομετρικής φιάλης γίνεται με αποσταγμένο νερό και στη ίδια θερμοκρασία με τη θερμοκρασία πλήρωσης της φιάλης με τον οίνο. (εξομοίωση όγκων οίνου-αποστάγματος του).

2.4 Διαθλασιμετρικός προσδιορισμός αιθυλικής αλκοόλης .

Η αιθυλική αλκοόλη στο απόσταγμα των οίνων μπορεί επίσης να μετρηθεί με διαθλασίμετρα .

Η αιθυλική αλκοόλη προκαλεί σημαντική μεταβολή του δείκτη διάθλασης. Επίσης η παρουσία στο απόσταγμα άλλων ουσιών, επηρεάζει τον δείκτη διάθλασης: (ισοαμυλική αλκοόλη, διοξείδιο του θείου, ισοβουτανόλη, οξικό οξύ, αμμωνία, μεθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα).

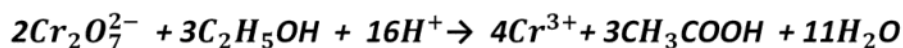
Ειδικά όργανα (διαθλασίμετρα) χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό με ελεγχόμενη θερμοκρασία.

Χρησιμοποιούνται ειδικοί πίνακες συσχετισμού του δείκτη διάθλασης και της πυκνότητας ή της αλκοολικής περιεκτικότητας. (πίνακας 11).

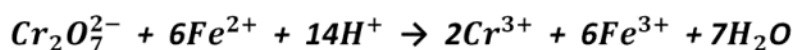
2.5 χημικός προσδιορισμός αιθυλικής αλκοόλης

Χρησιμοποιείται για γλεύκη με αλκοολικό τίτλο μικρότερο από 6% vol .
Απαιτείται προηγουμένως απόσταξη του γλεύκους κατά τη γνωστή διαδικασία.

Ο χημικός προσδιορισμός βασίζεται στη χρήση περίσσειας διχρωμικού καλίου (για την οξείδωση της αιθυλικής αλκοόλης σε ακεταλδευδη ή οξικό οξύ):



και στη συνέχεια τιτλοδότηση της περίσσειας του διχρωμικού καλίου με τη χρήση διαλύματος εναμμώνιου θεικού υποσιδήρου, παρουσία δείκτη ο-φαινανθρολίνης.



Οίνοι με μεγάλη περιεκτικότητα ακεταλδεύδης, προκαλούν μικρό σφάλμα στην εκτίμηση της αλκοολικής περιεκτικότητας (μικρότερο από 0,05 % σε αιθανόλη).

Γενικά τα πτητικά συστατικά του οίνου επηρεάζουν ελαφρά (θετικό σφάλμα) την εκτίμηση του αλκοολικού τίτλου με τη χημική μέθοδο προσδιορισμού.

Σε γενικές γραμμές τα αποτελέσματα της εκτίμησης του αλκοολικού τίτλου με τη χημική μέθοδο είναι συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα των άλλων μεθόδων προσδιορισμού.

2.5 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 3 (ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ)

2.5.1ΕΥΡΕΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟΣΤΑΓΜΑΤΟΣ ΟΙΝΟΥ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΗΣ ΛΗΚΥΘΟΥ.

ΕΥΡΕΣΗ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ ΤΙΤΙΛΟΥ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ.

ΟΡΓΑΝΑ

Αποστακτική συσκευή (όπως περιγράφεται : 2.2)

Χρησιμοποιούμε την ίδια λήκυθο (με τους ίδιους κωδικούς αριθμούς των εξαρτημάτων της) που χρησιμοποιήσαμε για τη μέτρηση της πυκνότητας.

Ογκομετρική φιάλη 250 ml

Θερμόμετρο 0 – 50°C.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Εναιώρημα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2M: Λαμβάνεται χύνοντας προσεκτικά 1 lt νερού (60 – 70°C) σε 120 g ενεργού μονοξειδίου του ασβεστίου (CaO).

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1) Ακολουθείστε τη διαδικασία που περιγράφεται πάρα πάνω (τεχνική απόσταξης 2.3).

2) Γεμίζετε προσεκτικά τη λήκυθο με απόσταγμα – Σημειώστε τη θερμοκρασία .

3) Ζυγίζετε τη γεμάτη με απόσταγμα λήκυθο – Σημειώστε το βάρος.

4) Από το βάρος της κενής ληκύθου να αφαιρέσετε 0,012 g (αφορά προσέγγιση στη διόρθωση του βάρους της ληκύθου από τη μάζα του αέρα).

5) Προσδιορίζεται, κατά τα γνωστά η πυκνότητα (d_t) και η φαινομενική πυκνότητα ($d_{t/20}$) σε θερμοκρασία (t), του αποστάγματος.

6) Από τον πίνακα (8) υπολογίστε τον αλκοολικό τίτλο του αποστάγματος οίνου:

α) αναζητείστε στον πίνακα (8.1 ή 8.2 ή 8.3), στην οριζόντια γραμμή, την ακέραιη τιμή της θερμοκρασίας (T) που είναι η αμέσως μικρότερη από την θερμοκρασία (t) του αποστάγματος.

β) αναζητείστε στην οριζόντια γραμμή που ορίζεται από την ακέραιη τιμή της θερμοκρασίας (T), την μικρότερη τιμή πυκνότητας έστω: (d^*), που είναι η αμέσως μεγαλύτερη από τη πυκνότητα (d_t).

γ) με τη βοήθεια της διαφοράς που βρίσκεται στον πίνακα, ακριβώς κάτω από τη από τη πυκνότητα (d^*), υπολογίζετε (με τη μέθοδο των τριών), την πυκνότητα (d_{20}), που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία (T).

δ) στη κορυφή της στήλης που ορίζει η (d^*), σημειώνετε τον ακέραιο αριθμό της αλκοολικής περιεκτικότητας.

ε) Υπολογίζετε τη διαφορά μεταξύ της πυκνότητας (d_{20}) και (d^*).

Z) την πάρα πάνω διαφορά τη διαιρούμε με τον αριθμό που βρίσκεται στον πίνακα, δεξιά της (d^*) και το αποτέλεσμα εκφράζει το δεκαδικό μέρος του αλκοολικού τίτλου.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Οι σταθερές της ληκύθου έχουν είδη προσδιορισθεί :

Το βάρος της κενής αέρα ληκύθου είναι $P=68,2304$ g.

Όγκος ληκύθου στους 20°C : $101,7616$ g

Το βάρος του φιαλιδίου αντίβαρου τη στιγμή της μέτρησης είναι:

$$A1 = 162,3030 \text{ g}$$

$$\text{Βάρος αντίβαρου : } A0 = 162,3012 \text{ g}$$

$$\text{Μεταβολή τη στιγμή της μέτρησης : } dA = 162,3030 - 162,3012 = +0,0018 \text{ g}$$

$$\text{Μάζα αποστάγματος στους } 20,50^{\circ}\text{C} : m(t)_{\text{αποστάγματος}} = 168,4047 \text{ g} - (68,2304 + 0,0018) = 100,1725 \text{ g}$$

$$\text{Φαινομενική πυκνότητα αποστάγματος : } d_{20.5/20} = \frac{100.1725}{101.7616} = \mathbf{0,984384}$$

Υπολογισμός του αλκοολικού τίτλου :

Στη γραμμή 20°C του πίνακα (8.1) των φαινομενικών πυκνοτήτων, η πιο μικρή τιμή πυκνότητας – η αμέσως μεγαλύτερη από τη τιμή **0,984384 (984,348)** , είναι η **0,98471 (984,710)** στη στήλη **10 % vol**. Άρα το ακέραιο μέρος του αλκοολικού τίτλου είναι 10 % vol.

$$\text{Η πυκνότητα στους } 20^{\circ}\text{C} \text{ είναι: } 984,384 + 0,24 \times 0,5 = 984,504$$

$$\text{Δηλαδή η } d_{20} = 0,984504 \text{ g/ml (984,504)}$$

$$\text{Το δεκαδικό μέρος του αλκοολικού τίτλου είναι : } 984,71 - 984,504 = 0,206$$

Τη διαφορά 0,206 τη διαιρούμε με τον αριθμό 1,19 που βρίσκεται στον πίνακα

$$\text{δίπλα από τη πυκνότητα } 984,71: \frac{0,206}{1,19} = 0,173.$$

Άρα ο αλκοολικός τίτλος είναι 10,17 % vol .

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Να βρεθεί η πυκνότητα του οίνου με τη μέθοδο της ληκύθου.

2.6 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 4 (ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΗΘΗΣ)

2.6.1 ΕΥΡΕΣΗ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ ΤΙΤΙΛΟΥ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΑΛΚΟΟΛΟΜΕΤΡΟΥ

ΟΡΓΑΝΑ

Αλκοολόμετρο: Το αλκοολόμετρο πρέπει να ανταποκρίνεται στις προδιαγραφές για τις συσκευές, που καθορίζονται από διεθνείς συστάσεις (αλκοολόμετρα και αραιόμετρα για αλκοόλη του ΟΙΜΛ) .

Θερμόμετρο βαθμονομημένο σε βαθμούς και δέκατα του βαθμού από 0 έως 50°C ελεγχόμενο με ακρίβεια 1/20 του βαθμού.

Ογκομετρικός κύλινδρος διαμέτρου 36 mm, και ύψους 320 mm, με δυνατότητα ρύθμισης της κατακόρυφου.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

1)Το απόσταγμα (2.3),φέρεται στον ογκομετρικό κύλινδρο (ελέγχεται ως προς την κατακόρυφο).

2)Εμβαπτίζεται το αλκοολόμετρο και το θερμόμετρο. Η ανάγνωση της θερμοκρασίας γίνεται ένα λεπτό μετά για την εξισορρόπηση των θερμοκρασιών (αλκοολομέτρου – αποστάγματος και θερμομέτρου).

3)Απομακρύνετε το θερμόμετρο και διαβάζετε τον φαινομενικό αλκοολικό τίτλο.

Επαναλαμβάνετε τη ανάγνωση 3 φορές και με τη βοήθεια μεγεθυντικού φακού.

Η θερμοκρασία του αποστάγματος πρέπει να είναι παραπλήσια της θερμοκρασίας περιβάλλοντος(διαφορά όχι μεγαλύτερη από 5°C).

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

- 1) Διορθώστε τον αλκοολικό τίτλο στους 20°C με τη βοήθεια των πινάκων (9).
- 2) Συγκρίνετε τα αποτελέσματα με αυτά της μεθόδου αναφοράς.

2.6.2 ΕΥΡΕΣΗ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ ΤΙΤΙΛΟΥ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΔΙΑΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ

ΟΡΓΑΝΑ

Διαθλασίμετρο που επιτρέπει μέτρηση τιμών δείκτη διάθλασης μεταξύ 1,330 και 1,346.

Ανάλογα με τον τύπο της συσκευής οι μετρήσεις γίνονται :

-Είτε στους 20°C με κατάλληλη διάταξη του οργάνου.

- Είτε στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (αποστάγματος) και στη συνέχεια με τη χρήση πινάκων διόρθωσης της θερμοκρασίας στους 20°C.

Ο πίνακας (11) δίνει τη σχέση τιμών μεταξύ δείκτη διάθλασης των καθαρών υδροαλκοολικών μειγμάτων και των αποσταγμάτων οίνων. Στη περίπτωση των αποσταγμάτων οίνων, λαμβάνονται υπόψη η επίδραση στο δείκτη διάθλασης των ανωτέρων αλκοολών και της μεθανόλης .

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

- 1) Καθαρίζετε επιμελώς τη γυάλινη επιφάνεια του διαθλασίμετρου.
- 2) Τοποθετήστε 2- 3 σταγόνες αποστάγματος οίνου, με γυάλινη ράβδο και φροντίζετε να καλύπτεται πλήρως η επιφάνεια του κρυστάλλου και με προσοχή προσαρμόζετε το πάνω εξάρτημα του οργάνου.
- 3)Στο δεξί οπτικό πεδίο του οργάνου παρατηρούμε τον κύκλο με τις δύο τεμνόμενες γραμμές (χιαστί) και με το κουμπί αριστερά του οργάνου φέρουμε την έγχρωμη επιφάνεια έτσι ώστε να διέρχεται από το κέντρο των δύο τεμνομένων γραμμών.
- 4) Με το κουμπί που βρίσκεται δεξιά του οργάνου, ρυθμίζεται η ευκρίνεια της διαχωριστικής επιφάνειας έτσι ώστε να είναι διακριτή η γραμμή της έγχρωμης επιφάνειας που διέρχεται από το κέντρο των τεμνομένων γραμμών του δεξιού οπτικού πεδίου του διαθλασίμετρου.

Οι μικρορυθμίσεις επαναλαμβάνονται μέχρι να πετύχουμε το καλύτερο διακριτό αποτέλεσμα.

5) Στο αριστερό οπτικό πεδίο του οργάνου διαβάζουμε την ένδειξη της τιμής του δείκτη διάθλασης.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Να βρεθεί η αλκοολική περιεκτικότητα του αποστάγματος (ΠΙΝΑΚΑΣ 11)

Να συγκρίνετε τα αποτελέσματα με τη μέθοδο αναφοράς.

2.6.3 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 5 (ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ)

ΟΡΓΑΝΑ

Αποστακτική συσκευή με υδρατμούς.

Ογκομετρικές φιάλες 100 ή 200 ή 250 ml.

Κωνικές φιάλες 250 με εσφυρισμένο πώμα.

Σιφώνια 1 , 10 , 20 ml.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1) Εμπειρικό διάλυμα διχρωμικού καλίου: 33,768 g $K_2Cr_2O_7$ (p.a) διαλύονται σε 1lt νερό. Το διάλυμα αυτό αντιστοιχεί στον διεθνή αλκοολικό τίτλο :

1 ml του διαλύματος αυτού οξειδώνει 7,8924 mg ή 0,01 ml αιθυλικής αλκοόλης

2) Διάλυμα εναμμώνιου θειικού υποσιδήρου $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$:

Σε 500 ml αποσταγμένου νερού διαλύονται 186,37 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ή 135,5 g άνυδρο) και προστίθενται 20 ml πυκνό θειικό οξύ. Ο όγκος συμπληρώνεται στο 1 lt.

Στο πρόσφατο διάλυμα, 2ml αντιστοιχούν με 1ml διαλύματος διχρωμικού καλίου.

Με την πάροδο του χρόνου το διάλυμα μεταβάλλεται και απαιτείται επανατιτλοδότηση σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η τιτλοδότηση γίνεται συνήθως μαζί με τον προσδιορισμό, στο δείγμα μάρτυρα που απαιτείται.

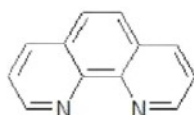
3) Διάλυμα θειικού οξέος: 500 ml πυκνό θειικό οξύ προστίθενται αργά και με συνεχή ανάδευση σε 400 ml αποσταγμένο νερό. Αφού κρυώσει το διάλυμα συμπληρώνεται ο όγκος στο 1 lt.

4) Διάλυμα συμπλόκου σιδήρου -ο-φαινανθρολίνης (**1,10-φαινανθρολίνη**)



Τα ιόντα Fe^{2+} παρέχουν χαρακτηριστικά έγχρωμα σύμπλοκα με βαθύ ερυθρό (αιματέρυθρο) χρώμα με 1,10-φαινανθρολίνη, ενώ δεν παρέχουν αντίστοιχη αντίδραση τα ιόντα Fe^{3+} .

Η αντίδραση είναι ειδική για τον Fe(II) και χρησιμοποιείται για τον φωτομετρικό προσδιορισμό του.



1,10-φαινανθρολίνη

0,695 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε 100 ml νερό και στο διάλυμα προστίθενται 1,485 g 1,10- ο-φαινανθρολίνης. Το διάλυμα διευκολύνεται με θέρμανση – διατηρείται για αρκετό χρονικό διάστημα.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ

Ο όγκος του δείγματος για απόσταξη υπολογίζεται έτσι ώστε ο αλκοολικός τίτλος του αποστάγματος να είναι 1 % έως 1,8 % vol.

| Εκτίμηση αλκοολικού τίτλου % vol | Όγκος δείγματος οίνου που θα χρησιμοποιηθεί V (ml) | Όγκος νερού που προστίθεται πριν την απόσταξη (ml) | Όγκος όπου πρέπει να συμπληρώνεται το απόσταγμα V''(ml) |
|----------------------------------|--|--|---|
| < 0,8 % vol | 200 | 0 | 100 |
| 0.8 έως 1,5 % vol | 100 | 20 | 100 |
| 1,5 έως 3,0 % vol | 50 | 70 | 100 |
| 3,0 έως 6,0 % vol | 25 | 100 | 100 |
| 6,0 έως 9,0 % vol | 20 | 100 | 100 |

| | | | |
|-----------------------|----|-----|-----|
| 9,0 έως 18,0 % vol | 20 | 200 | 200 |
| 18,0 έως 22 % vol | 20 | 200 | 250 |

Στη σφαιρική φιάλη της συσκευής φέρεται όγκος V του δείγματος και προστίθεται 10 ml διαλύματος Ca(OH)₂.

Ακολουθεί απόσταξη με υδρατμούς.

Το απόσταγμα συλλέγεται στην αντίστοιχη ογκομετρική φιάλη και συμπληρώνεται ο όγκος με αποσταγμένο νερό.

ΟΞΕΙΔΩΣΗ

Σε δύο κωνικές φιάλες των 250 ml με εσφυρισμένο πώμα, φέρονται από 20 ml διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ (γνωστού τίτλου) και 20 ml διαλύματος H_2SO_4 50% w/v.

Ακολουθεί ανάδευση και προσθήκη στη μια φιάλη: 10 ml αποστάγματος και ανάδευση ενώ στη άλλη 10 ml απ. νερό και ανάδευση (αποτελεί το μάρτυρα).

Οι φιάλες πωματίζονται, αφού διαβραχούν τα πώματα με π. θειικό οξύ και παραμένουν για μισή ώρα τουλάχιστον με ανάδευση κατά διαστήματα.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ

Η περίσσεια του $K_2Cr_2O_7$ ογκομετρείται με το διάλυμα του δισθενούς σιδήρου μέχρι το χρώμα να μεταβληθεί σε πράσινο – σκούρο πράσινο. Τότε προστίθενται σταγόνες από το διάλυμα του συμπλόκου ο- φαινανθρολίνης και συνεχίζετε την ογκομέτρηση μέχρι το χρώμα του διαλύματος να μετατραπεί σε ερυθρό – καστανέρυθρο.

Έστω A ml διαλ. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$: η κατανάλωση για το δείγμα και

B ml διαλ. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$: η κατανάλωση για το λευκό προσδιορισμό

V ml : ο όγκος του δείγματος

V'' ml : ο όγκος που συμπληρώνεται το απόσταγμα

$$\text{Τότε η \% v/v αλκοολική περιεκτικότητα} = \frac{2 \times V''(B-A)}{V \times B}$$

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

1) Με βάση την αρχική εκτίμηση του αλκοολικού τίτλου του αποστάγματος οίνου, να υπολογίσετε τη κατάλληλη αραιώση έτσι ώστε ο αλκοολικός τίτλος να γίνει μικρότερος από 1,8 % vol.

2) Να βρεθεί ο αλκοολικός τίτλος του οίνου με τη χημική μέθοδο (% vol)

3) Να συγκρίνετε το αποτέλεσμα του προσδιορισμού, με αυτό της μεθόδου αναφοράς.

ΕΞΗΓΗΣΗ ΤΗΣ ΣΧΕΣΗΣ :

Είναι γνωστό ότι 1 ml διαλ. $K_2Cr_2O_7$ οξειδώνει 7,8924 mg ή 0,01 ml $C_2H_2O_5$

Άρα τα B (ml) ανάγουν 20 ml $K_2Cr_2O_7$ τα οποία οξειδώνουν 0,2 ml $C_2H_2O_5$

$$\text{Τα } B - A \text{ (ml)} \quad \gg \quad \frac{0,2 \times (B - A)}{B}$$

Και τα $\frac{0,2 \times (B - A)}{B}$ ml $C_2H_2O_5$ περιέχονται σε 10 ml αποστάγματος

Τα 10 ml αποστάγματος όμως προέρχονται από $\frac{10 \times V}{V''}$ ml δείγματος οίνου

Άρα τα $\frac{10 \times V}{V''}$ ml δείγματος περιέχουν $\frac{0,2 \times (B - A)}{B}$ ml $C_2H_2O_5$

$$\text{Τα 100 ml} \quad \gg \quad ; = \frac{2 \times V''(B - A)}{V \times B} \text{ ml } C_2H_2O_5$$

Ο προσδιορισμός του NADH γίνεται φασματοφωτομετρικά στα 340 nm.

Για τον υπολογισμό της ποσότητας της αιθυλικής αλκοόλης στο δείγμα χρησιμοποιείται η πάρα κάτω σχέση:

$$C = \frac{V \times Mr}{e \times d \times v \times 2 \times 1000} \times \Delta A \text{ (g/lit)}$$

V: ο τελικός όγκος του αλκοολικού διαλύματος (αποστάγματος), μετά τη προσθήκη των αντιδραστηρίων στην κυψελίδα.

Mr: το μοριακό βάρος της αιθυλικής αλκοόλης (46 gr).

v: ο όγκος του αρχικού δείγματος που χρησιμοποιήθηκε.

d: το πάχος της κυψελίδας (χαλαζία).

e : ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης του NADH ($E_{340} = 6.3$)

ΔA : είναι η διαφορά απορρόφησης μεταξύ του δείγματος και του τυφλού διαλύματος.

ΟΡΓΑΝΑ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1. Φασματοφωτόμετρο (uv).
2. κυψελίδες χαλαζία (1cm).
3. ΚΙΤ για τον προσδιορισμό της αιθανόλης της εταιρίας Boehringer-Mannheim.
4. σιφώνια των 5 ml.
5. μικροπιπέτες των 50 μl και 100 μl.
6. χρονόμετρο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα αντιδραστήρια του ΚΙΤ περιέχουν:

A) Ρυθμιστικό διάλυμα KH_2PO_4/K_2HPO_4 Ph = 9.00.

B) Ταμπλέτες που περιέχουν: NAD 4 mgr - AL-DH (0.8)U και σταθεροποιητές. Κάθε ταμπλέτα διαλύεται σε 3 ml ρυθμιστικού διαλύματος.

Γ) ADH = 1.6 ml (7000) U και σταθεροποιητές.

Όλες οι αντιδράσεις γίνονται μέσα στις κυψελίδες του φασματοφωτομέτρου.

Είναι απαραίτητο στη αρχή να γίνει λευκός προσδιορισμός (τυφλό) με αποσταγμένο νερό αντί για το δείγμα. Οι ενδείξεις της απορρόφησης του τυφλού αφαιρούνται από τις ενδείξεις της απορρόφησης του δείγματος με την αιθυλική αλκοόλη.

Διαμορφώνουμε τον πάρα κάτω πίνακα:

| ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ | ΤΥΦΛΟ (κυψελίδα 1) | ΔΕΙΓΜΑ (κυψελίδα 2) |
|---|--------------------|---------------------|
| Αντιδραστήριο 2 | 3 ml | 3 ml |
| Αποσταγμένο νερό | 0,1 ml | — |
| δείγμα | — | 0,1 ml |
| <i>Γρήγορη ανάδευση και μετα 3 min μέτρηση της απορρόφησης στα 340 nm:</i> | | |
| A_1 | | |
| Αντιδραστήριο 3 | 0,05 ml | 0,05ml |
| <i>Γρήγορη ανάδευση και μετά 5 - 10 min μέτρηση της απορρόφησης στα 340 nm:</i> | | |
| A_2 | | |

Αφαιρούμε τις ενδείξεις ($A_2 - A_1$) σε κάθε δείγμα και στο τυφλό.

Η διαφορά των απορροφήσεων για το δείγμα και η διαφορά των απορροφήσεων για το τυφλό χρησιμοποιείται στη σχέση για τον υπολογισμό της ποσότητας αιθυλικής αλκοόλης στο δείγμα.

$$\Delta A = \Delta A_{\text{ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}} - \Delta A_{\text{ΤΥΦΛΟΥ}}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

$$(A_2 - A_1)_{\text{ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}} = 0,2 \quad \text{και} \quad (A_2 - A_1)_{\text{ΤΥΦΛΟΥ}} = 0,1$$

$$\text{Τότε : } (A_2 - A_1)_{\text{ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ}} - (A_2 - A_1)_{\text{ΤΥΦΛΟΥ}} = 0,2 - 0,1 = 0,1$$

$$\Delta A = 0,1$$

Και από τη σχέση:

$$C = \frac{V \times Mr}{e \times d \times v \times 2 \times 1000} \times \Delta A \quad \Leftrightarrow \quad C = \frac{3,15 \times 46}{6,3 \times 0,1 \times 2 \times 1000} \times 0,1 = 0,00115 \text{ g/l}$$

Η ποσότητα της αιθυλικής αλκοόλης που ανιχνεύεται με την ενζυματική μέθοδο κυμαίνεται από **0,5 μg - 6,0 μg**.

Για αυτό το λόγο τα δείγματα ίσως χρειαστούν αραιώση.

Τον συντελεστή της αραιώσης τον πολλαπλασιάζουμε με τη ποσότητα της αιθανόλης που βρέθηκε με βάση τη σχέση για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε αιθυλική αλκοόλη στο δείγμα.

Έχοντας υπόψη τη πυκνότητα της αιθυλικής αλκοόλης $d_{20} = 0,78924 \text{ g/ml}$, εκφράζουμε τη περιεκτικότητα της αιθυλικής αλκοόλης σε % v/v δηλαδή βρίσκουμε τον κτηθέντα αλκοολικό τίτλο του οίνου.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΘΕΜΑΤΑ

1) Να δώσετε τον ορισμό του αλκοολικού τίτλου ενός οίνου.

2) Ποια συστατικά του οίνου συμπεριλαμβάνονται στην αλκοολική του σύσταση.

3) Ποια σφάλματα προκύπτουν στον προσδιορισμό του αλκοολικού τίτλου όταν:

α) δεν εξουδετερώσαμε το δείγμα του οίνου που αποστάξαμε.

β) όταν η θερμοκρασία που οίνου είναι διαφορετική από αυτή του ιδίου όγκου αποστάγματος του.

γ) όταν δεν έχει απομακρυνθεί το διοξείδιο του άνθρακα από τον οίνο.

δ) όταν η μέτρηση της αλκοολικής περιεκτικότητας με το αλκοολόμετρο ληφθεί στο πάνω μέρος του μηνίσκου.

4) Η πυκνότητα ενός αποστάγματος οίνου με τη βοήθεια της ληκύθου είναι:

$$d_{20}^{23,5} = 0.98165 \text{ g/ml}$$

Να βρεθεί ο αλκοολικός τίτλος του αποστάγματος.

5) Οίνος έχει αλκοολικό τίτλο 12,3% vol. Να βρεθεί η πυκνότητα του αποστάγματος του.

6) 5ml οίνου φέρονται σε απόσταξη με υδρατμούς και συγκεντρώνονται 200 ml αποστάγματος. 10 ml αποστάγματος χρησιμοποιούνται στον χημικό προσδιορισμό της αλκοολικής περιεκτικότητας. Να βρεθεί ο αλκοολικός τίτλος του οίνου %vol.

Δίδονται: κατανάλωση για το δείγμα διαλ. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 19.1 ml

κατανάλωση για το λευκό προσδ. διαλ. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 22,5 ml

7) 40ml αποστάγματος οίνου αραιώνονται σε ογκομετρική φιάλη 200 ml, και μετρήθηκε η αλκοολική περιεκτικότητα: 4,8% vol. Να βρεθεί ο αλκοολικός τίτλος του οίνου.

Όνομα αρχείου: ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΣ ΤΙΤΛΟΣ
Κατάλογος: D:\Documents and Settings\nikolou\Τα έγγραφά μου\ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ
Πρότυπο: D:\Documents and Settings\nikolou\Application Data\Microsoft\Πρότυπα\Normal.dotm
Τίτλος:
Θέμα:
Συντάκτης: nikolou
Λέξεις - κλειδιά:
Σχόλια:
Ημερομηνία δημιουργίας: 2/4/2014 6:27:00 μμ
Αριθμός αλλαγής: 2
Τελευταία αποθήκευση: 2/4/2014 6:27:00 μμ
Τελευταία αποθήκευση από: nikolou
Συνολικός χρόνος επεξεργασίας: 3 Λεπτά
Τελευταία εκτύπωση: 2/4/2014 6:27:00 μμ
Στοιχεία εγγράφου όπως καταγράφηκαν την τελευταία φορά που εκτυπώθηκε πλήρως
Αριθμός σελίδων: 19
Αριθμός λέξεων: 3.648 (περίπου)
Αριθμός χαρακτήρων: 19.704 (περίπου)