

УДК 546.65; 541.49; 543.426.

С. В. Бельтюкова^{1,3}, **О. И. Теслюк**^{1,2}, **Е. О. Ливенцова**³

¹ Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, отдел аналитической химии и физико-химии координационных соединений, Люстдорфская дорога, 86, 65080, Одесса, Украина

² Одесский национальный университет, им. И. И. Мечникова, кафедра фармацевтической химии, ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса, Украина

³ Одесская национальная академия пищевых технологий, кафедра аналитической химии ул. Канатная, 112, 65039, Одесса, Украина

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКЕРА КАЧЕСТВА КОНЬЯКА — ВАНИЛИНА

Показана возможность определения маркера возраста и качества коньяка — ванилина в коньяках. Разработана простая и надежная методика количественного определения ванилина в коньяках методом тонкослойной хроматографии. В качестве проявляющего раствора предложено использовать хлорид тербий (III), что обуславливает появление на хроматографической пластинке сенсibilизированной люминесценции иона лантанида.

Ключевые слова: ванилин, люминесценция, тербий (III), тонкослойная хроматография, коньяк.

Одним из показателей подлинности и качества коньяка является наличие в нем фенольных и фурановых веществ. В связи с этим для определения подлинности коньяка проводят измерение молярного коэффициента поглощения разбавленных растворов коньяка при длине волны 280 нм, при которой имеют максимум светопоглощения полифенольные соединения [1]. Однако, в последнее время в торговую сеть появилось большое количество фальсификата, в который добавляют жженый сахар, экстракт чая, настои растительного сырья с высоким содержанием дубильных веществ, имеющих полосу поглощения в той же области спектра с $\lambda_{\max} = 280$ нм. Поэтому этот показатель не может быть использован для достоверного определения подлинности коньяка и метод УФ-спектрометрии является предварительным. Для окончательной стандартизации, количественной оценки вкусовых качеств и определения подлинности коньяка требуется индивидуальное определение маркеров возраста. В качестве таких маркеров могут быть использованы ванилин, сиреневый, кониферилловый, синаповый альдегиды [1]. Определение этих компонентов проводят обычно методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией [1–3]. Метод требует дорогостоящей аппаратуры и сложен в выполнении. Известны также и методы тонкослойной хроматографии, позво-

ляющие проводить качественную оценку содержания ароматических альдегидов в коньяках [4]. Однако они не дают количественной оценки содержания этих соединений.

Целью настоящей работы являлась разработка более простой, надежной и экспрессной методики определения одного из маркеров качества коньяка — ванилина методом тонкослойной хроматографии. В качестве проявляющего раствора предложено использовать хлорид тербия (III), что обуславливает появление на хроматографической пластинке сенсibilизированной люминесценции иона лантанида в присутствии ванилина, вследствие внутримолекулярной передачи энергии возбуждения от последнего к иону Tb (III).

Экспериментальная часть

В работе использовали стандартные растворы хлорида тербия ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 мг/мл), которые готовили из соответствующего оксида марки "ОСЧ" путем растворения его в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением её избытка упариванием. Концентрацию Tb (III) контролировали комплексонометрическим титрованием раствором комплексона III с индикатором арсеназо I в присутствии уротропина. Стандартные растворы ванилина ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1 мг/мл), готовили растворением точной навески препарата в этаноле. Использовали растворители (бензол, толуол, ацетон, метанол, этанол, этилацетат, диоксан), уксусную кислоту марки х. ч. Для хроматографирования применяли пластинки для тонкослойной хроматографии марки Sorbfil (сорбент силикагель; связывающее вещество — силиказоль, подложка — алюминиевая фольга), Silufol, фирмы Merk, СТХ — 1А.

Люминесценцию возбуждали излучением ртутно-кварцевой лампы СВД-120А со светофильтром УФС-2. Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрометра СДЛ-1.

Результаты и их обсуждение

Нами установлено, что ароматический альдегид — ванилин вступает во взаимодействие с ионами лантанидов, проявляя интенсивную люминесценцию с ионами Tb (III) в слое сорбента. В растворах люминесценция практически не обнаруживается. Сенсibilизированная люминесценция иона Tb (III) в присутствии ванилина использована нами при разработке методики определения указанного альдегида в коньяке.

С целью выбора оптимальных условий и режимов хроматографирования исследовали ряд неподвижных фаз, которые различаются по своим свойствам — Silufol, Silufol — UV 254, Sorbfil — UV 254, СТХ — 1А. Наилучшим оказалось применение хроматографических пластинок Silufol (фирмы Merk), на которых изображение пятен ванилина было более четким и пригодным для количественного анализа.

В качестве подвижной фазы были исследованы смеси растворителей кислотного, нейтрального и щелочного характера. Так, при ис-

пользовании смеси бензол: метанол: уксусная кислота в соотношении 100:50:1 и смеси бензол: диоксан: уксусная кислота (90:25:4) пятно ванилина на пластинке вытягивается, образуя "хвост". Наиболее оптимальной оказалась система нейтрального характера, в частности, бензол: этилацетат в соотношении 70:30. Подвижность (Rf) ванилина в этих условиях составила 0,57.

Исследование влияния объёма пробы, наносимого на пластинку показало, что наилучший результат достигается при нанесении пробы объёмом 1 мкл.

Интенсивность люминесценции Тб (III) на пятне хроматограммы зависит от концентрации иона лантанида в проявляющем растворе (таблица 1).

Таблица 1

Зависимость I_{люм} Тб (III) на хроматограмме от его концентрации (моль/л)

C _{Тб(III)}	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
I _{люм}	5	15	80	100

Наибольшая I_{люм} наблюдается при концентрации Тб (III) $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Интенсивность люминесценции сорбата зависит также от кислотности проявляющего раствора. Наибольшая I_{люм} Тб (III) на пластинке обнаруживается в присутствии уротропина 40%-ного (рН = 6,8 – 7,2). При значении рН = 4,0, создаваемом с помощью ацетатного буфера и при значениях рН = 9,2 – 9,5, создаваемом с помощью аммоний-аммиачного буферного раствора, I_{люм} Тб (III) на пластинке значительно уменьшалась (таблица 2).

Таблица 2

Зависимость I_{люм} Тб (III) на хроматограмме от рН проявляющего раствора

рН раствора	I _{люм} , отн. ед.
4,0	30
7,0	100
9,0	20

Методика выполнения анализа

Пробу коньяка 1 мкл наносят микрошприцем на линию старта пластинки размером 25 × 80 мм. Параллельно на пластинку наносят стандартный раствор ванилина. В качестве стандартного используют водно-спиртовой (в соотношении 60:40) раствор ванилина с концентрацией 10^{-2} моль/л. Пластинку подсушивают и помещают в хроматографическую камеру в подвижную фазу (0,4 см). В качестве подвижной фазы используют смесь бензола и этилацетата

в соотношении 70:30. Когда фронт растворителя достигнет высоты 75 мм, пластинку вынимают из камеры и отмечают положение фронта растворителя. Полученную хроматограмму высушивают и равномерно обрабатывают проявителем — раствором хлорида тербия ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и уротропина 40%-ного, после чего снова высушивают. Качественную индикацию ванилина на пластинке проводят по появлению зеленой люминесценции Tb (III) под люминесцентной лампой с $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм (светофильтр УФС-2), визуально сравнивая $I_{\text{люм}}$ пробы и стандарта. Количественное определение ванилина проводят по градуировочному графику, для построения которого поступают следующим образом. На пластинку наносят разные количества стандартного раствора ванилина в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и дальше проводят хроматографирование и проявление хроматограммы, как описано выше. Пластинку высушивают, потом из пластинки вырезают пятна с ванилином, помещают в кювету для твердых образцов, интенсивность люминесценции измеряют при $\lambda = 545$ нм, при $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм. По полученным данным строят градуировочный график в координатах: $I_{\text{люм}}$ Tb (III) — логарифм концентрации ванилина, по которому определяют содержание ванилина в коньяке.

Определение ванилина проведено в четырех образцах коньяка разных марок. Правильность анализа проверена методом добавок. Результаты определения приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты определения ванилина в коньяках

№ п/п	Марка коньяка	Добавка, мг/л	Найдено в пробе с добавкой, мг/л	Содержание ванилина, мг/л	S_f
1	«Юбилейный» (Шустов)	2,0	5,8	3,8	0,07
2	«Шустов» (3 звезды)	1,0	1,9	0,9	0,07
3	«Белый аист» (Молдова)	30,0	96,9	66,9	0,06
4	«Армянский» (3 звезды)	50,0	217,0	167,0	0,06

Содержание ванилина в коньяках "Юбилейный" (Шустов) и "Шустов" (3 звезды, 3 года выдержки) согласуется с данными, найденными в коньяках разных марок [3]. Согласно литературным данным [1, 3] содержание ванилина в коньяке возрастом до 5-ти лет не превышает 0,46–0,56 мкг/мл, в коньяках марочных и коллекционных с возрастом от 3-х до 20-ти лет колеблется от 1,3 до 6,4 мкг/мл. В коньяках "Белый аист" (Молдова) и "Армянский" (3 звезды) получены высокие показатели содержания ванилина, что не характерно для натуральных коньяков. Можно предположить, что в них был введен ванилин с целью фальсификации напитка.

Чувствительность определения ванилина в коньяке определена на образцах коньяка, не содержащих ванилин, с использованием добавок стандартных растворов ванилина и составляет 0,15 мкг/мл.

Точность и достоверность определения ванилина в коньяке проверена путем статистической обработки результатов определения.

При $n = 5$ и $P = 0,95$ величина относительного стандартного отклонения S_r составляет 0,06–0,07.

Выводы

Изучена возможность определения маркера качества и возраста коньяка — ванилина в коньяках. Разработана простая и надежная методика количественного определения ванилина в коньяках методом тонкослойной хроматографии. В качестве проявляющего раствора предложено использовать хлорид тербий (III).

Литература

1. Савчук С. А., Власов В. Н., Апполонова С. А. и др. Применение хроматографии и спектрометрии для идентификации подлинности спиртных напитков // Журн. аналит. химии. — 2001. — Т. 56, № 3. — С. 246–264.
2. Савчук С. А., Колесов Г. М. Хроматографические методы в контроле качества коньяков и коньячных спиртов // Журн. аналит. химии. — 2005. — Т. 60, № 8. — С. 848–868.
3. Паносян А. Г., Мамиконян Г., Торосян М. и др. Определение фенольных альдегидов в коньяках и винах методом капиллярного электрофореза: новые маркеры качества коньяка // Журн. аналит. химии. — 2002. — Т. 57, № 4. — С. 422–428.
4. Егоров И. А., Борисова Н. Б. Ароматические альдегиды коньячного производства. Труды ВНИИиВ "Магарач". — 1957. — Вып. 5. — С. 116–123.

С. В. Бельтюкова^{1,3}, **О. І. Теслюк**^{1,2}, **О. О. Лівенцова**³

¹ Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, відділ аналітичної хімії та фізико-хімії координаційних сполук, Люстдорфська дорога, 86, 65080, Одеса, Україна

² Одеський національний університет ім. І. І. Мечнікова, кафедра фармацевтичної хімії, вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса, Україна

³ Одеська національна академія харчових технологій, кафедра аналітичної хімії, Канатна, 112, 65033, Одеса, Україна

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МАРКЕРА ЯКОСТІ КОНЬЯКА — ВАНІЛІНА

Резюме

Показана можливість визначення маркера якості коньяку — ваніліну в коньяках. Розроблено проста й надійна методика кількісного визначення ваніліну в коньяках методом тонкошарової хроматографії. В якості розчину, того що проявляє, запропоновано використовувати хлорид тербію (III), що обумовлює появу на хроматографічній пластинці сенсibilізованої люмінесценції іону лантаніду.

Ключові слова: ванілін, люмінесценція, тербій (III), тонкошарова хроматографія, коньяк.

S. V. Beltykova^{1,3}, **O. I. Teslyuk**^{1,2}, **E. O. Liventsova**³

¹ A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of the NAS of Ukraine,
Department of Analytical Chemistry
and Physico-Chemistry of Coordination Compounds,
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

² Odessa National University,
Department of Pharmaceutical Chemistry,
Dvoryanskaya St. 2, Odessa, 65026, Ukraine

³ Odessa National Academy of Food Technologies,
Department of Analytical Chemistry,
Kanatnaya St., 112, Odessa, 65039, Ukraine

LUMINESCENT DETERMINATION OF THE MARKER OF COGNAC — VANILLINE QUALITY

Summary

The opportunity of determination of marker cognac — vanilline quality in cognacs has been demonstrated. The sample and reliable technique of quantitative determination of vaniline in cognacs by a thin-layer chromatography method has been developed. Terbium chloride (III) was proposed as a sensitized solution that causes sensibilized luminescence of lanthanide ion on the chromatographic plate.

Keywords: vanilline, luminescence, terbium (III), thin-layer chromatography, cognac.