

Polarografické stanovenie volného oxidu siričitého vo vínach

663.221 663.222

Doc. Ing. JÁN FARKAŠ, CSc., Ing. JOZEF KOVÁČ, Komplexný výskumný ústav vinohradnícky a vinársky, Výskumná stanica vinohradnícka a vinárska, Modra.

Kľúčové slová: víno, analýza, polarografia, voľný oxid siričitý, ortufová kvapková elektróda, katodická redukcia SO_2 , Britton-Robinsonov tlmičový roztok, reprodukovateľnosť, metóda, kontrola, biele víno, červené víno.

UVOD

Dôsledná kontrola obsahu oxidu siričitého vo vínach je podmienkou racionálneho využitia jeho redukčného a antimikrobiálneho účinku. V súvislosti s novou úpravou maximálnych dávok SO_2 vo vínach, ktorá je v platnosti od 1. 1. 1986, je otázka cieľavedomého sírenia a jeho kontroly o to na liehovejšia.

Ukazovateľom zabezpečenia dostatočnej účinnosti aplikovanej dávky oxidu siričitého je hodnota obsahu voľného SO_2 , ktorá zahŕňa časť disociovaných (HSO_3^- , SO_3^{2-}) a časť molekulový, resp. voľne hydratovaných ($\text{SO}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$) [1]. Viazaná časť celkového oxidu siričitého vo víne je v porovnaní s účinkom voľného SO_2 prakticky inaktivná.

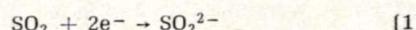
Na stanovenie SO_2 vo víne sa používa titračná alebo destilačná metóda. Najčastejšie sa používa jodometrická titrácia, ktorá sa robí buď priamo vo vzorke, alebo po oddestilovaní SO_2 zo vzorky. Stanovenie SO_2 modifikovali rôzni autori; je vhodná napr. metóda stanovenia SO_2 podľa Rebelleina [3]. Presnosť uvedených metód môže byť však ovplyvnená ľudským činiteľom a okrem toho neposkytujú záznam.

Dnešná vinárska veľkovýroba si vyžaduje zavádzanie objektívnych inštrumentálnych metód analýzy vína. Na priame, rýchle a presné stanovenie obsahu voľného oxidu siričitého v bielych i červených vínach je vhodná polarografická metóda. Polarografickú metódou stanovenia voľného SO_2 spolu so stanovením kyseliny 5-nitrofuryl-akrylovej uvádzajú Farkaš a Polonský [6, 7].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

1. Princíp metódy

Polarografické stanovenie voľného SO_2 je založené na elektródovom dejí:



Rovnica (1) je vyjadrením katodickej redukcie S^{4-} na S^{2-} .

Polovinový potenciál SO_2 pri pH 3,6 $E_{1/2} = -0,54$ V [2]. Polarografuje sa pri katodickom zapojení ortufovej kvapkovou elektródu od $-0,2$ V po $-1,0$ V pri citlivosti 1/30.

2. Použité chemikálie

1. Disiričitan draselný $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.
2. Britton-Robinsonov tlmičový roztok pri pH 3,29. Základný roztok na jeho prípravu: CH_3COOH (0,04 mol. l^{-1}), H_3PO_4 (0,04 mol. l^{-1}) a H_3BO_3 (0,04 mol. l^{-1}). K 100 ml tohto roztoku sa pridá 20 ml NaOH (0,2 mol. l^{-1}).
3. Roztok jódu (0,05 mol. l^{-1}).
4. Roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 mol. l^{-1}).
5. Indikátor — roztok škrobu.

3. Prístroje a pomôcky

Na polarografické analýzy bol použitý polarograf LP 55 so zapisovačom EZ 3. Ako zdroj sa použil stabilizovaný jednosmerný zdroj napäcia 4 V. Merania boli robené v Kalouskovej polarografickej nádobke s indikačnou ortufovou kvapkovou elektródu a porovnávacou nasýtenou kalomelovou elektródu.

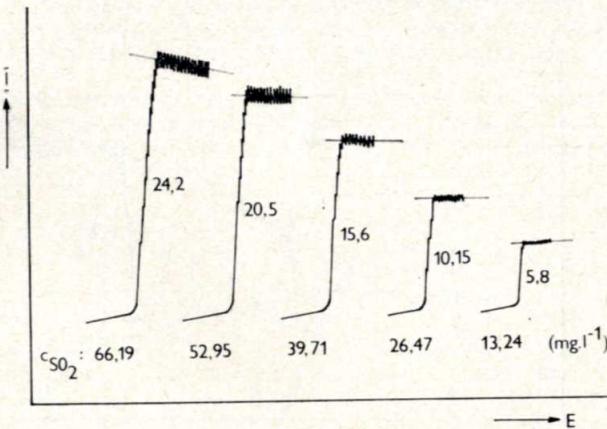
Pretože polarografické stanovenie SO_2 ruší prítomnosť kyslíka (polarograficky sa redukuje), odstraňuje sa prebublávaním prúdom dusíka, ktorý sa privádzá z tlakovnej fľaše prívodnou hadičkou do Kalouskovej nádoby.

4. Postup stanovenia

Pripraví sa základný elektrolyt — Britton-Robinsonov tlmičový roztok. 1000 ml tohto roztoku získame nasledov-

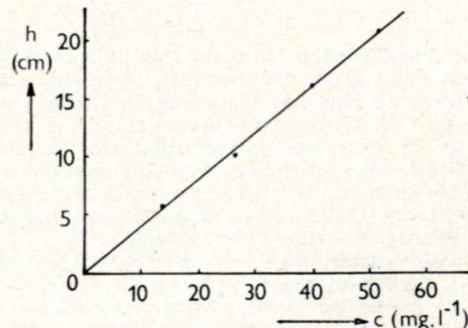
ným spôsobom: 2,313 ml 98 % kyseliny octovej, 3,696 ml 85 % H_3PO_4 a 2,473 g kyseliny boritej doplníme v 1000 ml odmernej banke destilovanou vodou po značku. Ďalej pripravíme roztok NaOH navážením 1,6 g NaOH do 200 ml odmernej banky. Zmiešaním týchto dvoch objemov získame tlmičový roztok o pH cca 3,3. Je zjavné, že uvedené teoretické množstvá reagencii nemožno prakticky presne nadávkovať, preto pH takto získaného roztoku upravíme prídavkom roztoku NaOH vždy na určitú hodnotu, napr. na 3,5 (hodnotu pH kontrolujeme na pH-metri). Získame tak dostatočnú zásobu základného elektrolytu na veľký počet meraní. Pretože pH vína je zväčša v rozmedzi 3—3,3, zmiešaním s tlmičovým roztokom dostávame vždy rovnakú výslednú hodnotu pH, pri ktorej SO_2 poskytuje dobre vyvinutú vlnu.

Pri vlastnom stanovení sa priamo pipetuje do Kalouskovej polarografickej nádoby 10 ml vzorky vína a 10 ml základného elektrolytu. Roztok sa nechá 3 minúty prebublať dusíkom a zaznamená sa vlna. Polarografuje sa pri rozsahu napr. $+1-3$ V od $-0,2$ V po $-1,0$ V. Zmeria sa jej výška a z kalibračnej krivky (obr. 2) sa odčíta priamo obsah voľného SO_2 .



Obr. 1. Polarografické záznamy voľného SO_2 pre zostrojenie kalibračnej krivky

I — veľkosť polarografického prúdu (mA), E — vkladaný potenciál (mV)



Obr. 2. Kalibračná krivka voľného SO_2

h — výška polarografickej vlny (cm), ktorá je úmerná veľkosti limitného difúzneho prúdu I (mA)
 c — koncentrácia voľného SO_2 (mg.l^{-1})

Konštrukcia kalibračnej krivky

Navážia sa určité presné množstvá $K_2S_2O_5$ o známom obsahu SO_2 .

Obsah SO_2 v $K_2S_2O_5$ možno určiť viacerými spôsobmi, vhodná je napr. metóda stanovenia obsahu SO_2 v $K_2S_2O_5$ podľa ČSN 65 3125. Postup je nasledovný: Do zábrusovej kužeľovej banky na 250 ml sa odpipetuje 50 ml 0,05 mol $\cdot l^{-1}$ roztoku jódnu. Do banky sa odváži asi 0,2 g vzorky $K_2S_2O_5$ a po jej rozpustení sa prebytok jódnu titruje 0,1 mol $\cdot l^{-1}$ roztokom $Na_2S_2O_3$, do svetložltej farby a po pridaní 2 ml roztoku škrabu do odfarbenia. Obsah SO_2 v $K_2S_2O_5$ sa určí zo vzťahu (ČSN 65 3125):

$$\% SO_2 = \frac{(50 - a) \cdot 0,3203}{b}$$

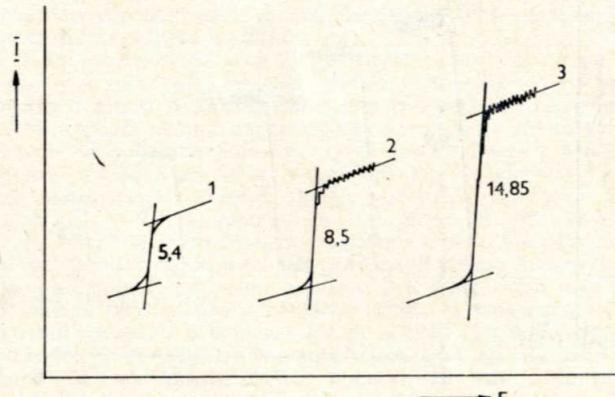
kde a je spotreba $Na_2S_2O_3$ ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$) v ml,
 b — navážka vzorky $K_2S_2O_5$ v gramoch.

Presne navážené množstvá $K_2S_2O_5$ sa rozpustia v známom objeme okyselenej destilovanej vody ($pH \approx 3,3$), 10 ml z každého takto získaného štandardného roztoku SO_2 sa pipetuje do Kalouskovej nádoby, prídaj sa 10 ml základného elektrolytu a po 3minútovom prebublaní s N_2 sa zaznamenajú odpovedajúce vlny, ktorých výšky sú úmerne známemu obsahu SO_2 (obr. 1).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na vyhodnotenie výsledkov meraní bola použitá metóda kalibračnej krivky, resp. priamky, pretože závislosť výšky polarografickej vlny od koncentrácie SO_2 je lineárna a možno ju vhodnou regresnou matematickou metódou upraviť do tvaru rovnice priamky.

Na obr. 3 sú typické polarografické záznamy analýzy vín s rôznym obsahom voľného SO_2 , vyhodnotené pomocou kalibračnej priamky.



Obr. 3. Polarografické záznamy analýzy vín s rôznym obsahom voľného SO_2

Záznam č. 1: Rulandské modré ($c_{SO_2} = 14,3 \text{ mg} \cdot l^{-1}$)

Záznam č. 2: Zoborské zlato ($c_{SO_2} = 24,3 \text{ mg} \cdot l^{-1}$)

Záznam č. 3: Neuburgské biele ($c_{SO_2} = 43,7 \text{ mg} \cdot l^{-1}$)

Metodu štandardného prídatku nie je možné použiť, pretože sa nedá určiť, aká časť SO_2 uvoľnená z $K_2S_2O_5$ sa po pridaní do vína naviaže a aká časť ostáva vo forme voľného SO_2 . Metóda kalibračnej krivky je výhodná, pretože po jej zostrojení možno uskutočniť veľký počet meraní. Stačí, ak sa pripraví základný elektrolyt vždy s rovnakou hodnotou pH, aké mal pri zostrojovaní kalibračnej krivky. Zistili sme totiž, že výška polarografickej vlny je značne závislá od pH roztoku.

Obsah voľného SO_2 , resp. navážku $K_2S_2O_5$ je postačujúce voliť v koncentračnom rozsahu do 50–60 mg $\cdot l^{-1}$ SO_2 . Vyššie koncentrácie SO_2 voľného vo víne sa vyskytujú zriedkavo a ak sa príležitostne vyskytne vyššia koncentrácia, vzorka sa dvojnásobne zriedi (viď vzorka č. 43 a 22 v tab. 1).

Porovnávali sme výsledky meraní, získané polarograficky a priamou titračnou jodometrickou metódou, ktorá

Tab. 1. Porovnanie obsahu voľného SO_2 v bielych a červených vínach, stanoveného polarograficky a jodometricky

| Vzorka vína | h (cm) | Obsah SO_2 v $\text{mg} \cdot l^{-1}$ stanovený | |
|-----------------|-----------|--|-------------------|
| | | polaro- graficky | jodo- metricky |
| Rizling vlašský | 10,30 | 29,5 | 31,0 |
| Bachthus | 10,50 | 30,1 | 30,0 |
| Veltlin zelený | 15,55 | 46,0 | 46,0 |
| Vzorka č. 43 | 2,20,3 | 121,5 | 115,0 |
| Vzorka č. 22 | 2,17,0 | 101,0 | 104,0 |
| Neuburg 82 | 14,85 | 43,7 | 44,0 |
| Zoborské zlato | 8,5 | 24,3 | 24,5 |
| Skalický rubín | 1,5 | 2,0 | — |
| Korunovačné | 2,1 | 4,0 | — |
| Rulandské modré | 5,4 | 14,3 | — |
| Rubeso | 3,45 | 8,1 | — |
| Frankovka | 13,6 | 39,8 | — |

sa na stanovenie SO_2 najčastejšie používa. Ak sa použili čerstvé alebo čerstvo ošťandardizované roztoky na titračné stanovenie, výsledky meraní boli vo veľmi dobrej zhode, ako to viďte z tab. 1. Pripomíname, že povolená chyba titračného stanovenia je $\pm 8\%$ zo stanovanovaného množstva. Porovnanie výsledkov oboch metód u červených vín sme nerobili, pretože priama titračná jodometrická metóda neposkytuje dosťačne presné výsledky, vzhľadom na problém s určením farebného prechodu indikátora v ekvivalentnom bode titrácie.

Výsledky polarografickej analýzy nie sú ovplyvnené interferenciou iných látok, titrovateľných jódom (napr. H_2S), pretože polivlnový potenciál v určitom systéme je kvalitatívou charakteristikou danej stanovanovej látky, t. j. SO_2 .

Určitý problém nastáva pri polarografickom stanovení SO_2 v muštoch a v nestočených mladých vínach, ktoré obsahujú veľké množstvo povrchovo aktívnych látok. V takomto prípade stačí prefiltrovať potrebné množstvo vzorky cez papierový filter a potom uskutočniť polarografické stanovenie. Povrchovo aktívne látky, ktoré sa do muštov dostávajú pri lisovaní, zabranujú vyvinutiu vlny, resp. vzrastu prúdu pri depolarizácii.

Polarografické stanovenie voľného SO_2 trvá cca 5 minút aj s vyhodnotením. Presnosť stanovenia je daná presnosťou pipetovania a odčítavania výšky polarografickej vlny a je v rozmedzí do 2–3 % zo stanovanovaného množstva.

ZÁVER

Bola vypracovaná polarografická metóda stanovenia voľného SO_2 vo vínach. Vzhľadom na to, že je rýchla, presná a poskytuje dokonale reproducibilný záznam, je vhodná pre sériove analýzy vo vinárskej veľkovýrobe ako aj pre účely vinárskeho výskumu. Polarografickú metódou možno priamo použiť na stanovenie voľného SO_2 aj v červených vínach.

Literatúra

- [1] KOVÁČ, J.: Vinohrad, **26**, 1986, s. 161.
- [2] HEYROVSKÝ, J. - ZUMAN, P.: Úvod do praktickej polarografie. Nakladatelstvá ČSAV, Praha, 1964, 224 s.
- [3] FARKAŠ J.: Biotechnológia vína. ALFA, Bratislava, 1983, 984 s.
- [4] FARKAŠ, J. et al.: Vypracovanie rýchlosťom určovania jednotlivých zákalov vína. [Záverečná správa], KVÚVV, Modra, 1983.
- [5] GARAJ, J. et al.: Fyzikálne a fyzikálno-chemické analytické metódy. ALFA, Bratislava, 1977, 503 s.
- [6] FARKAŠ, J. - POLONSKÝ, J.: Mitt. Klosterneuburg, **26**, 1976, č. 2/3, s. 111.
- [7] FARKAŠ, J. - POLONSKÝ, J.: Kvas. prům. **23**, 1977, s. 16.

Farkaš, J. - Kováč, J.: Polarografické stanovenie voľného oxidu siričitého vo vínach. Kvas. prům., **33**, 1987, č. 3, s. 71–73.

Bola vypracovaná polarografická metóda stanovenia obsahu voľného oxidu siričitého vo vínach. Uvedená metóda je rýchla, presná, poskytuje záznam a je vhodná na operatívnu kontrolu obsahu voľného SO_2 v bielych i červených vínach.

Фаркаш, Я. - Ковач, Я.: Полярографическое определение свободного сернокислого газа в винах. Квас. прум. 33, 1987, № 3, с. 71—73.

Был разработан полярографический метод определения содержания свободного сернистого газа в винах. Приведенный метод является быстродействующим, точным, предоставляет запись и подходит для целей оперативного контроля содержания свободной двуокиси серы в белых и красных винах.

Farkaš, J. - Kováč, J.: Polarographic Determination of Free Sulphur Dioxide in Wines. Kvas. prům. 33, 1987, No. 3, pp. 71—73.

The polarographic method for the determination of the free sulphur dioxide content in wines was developed. The method is quick, correct, enables to make a record and is suitable for the inspection of the free sulphur dioxide level both in white and red wines.

Farkaš, J. - Kováč, J.: Polarographische Bestimmung des freien Schwefeldioxids in Weinen. Kvas. prům. 33, 1987, Nr.. 3, S. 71—73.

Es wurde eine polarographische Methode zur Bestimmung des freien SO₂ in Weinen ausgearbeitet. Die beschriebene Methode ist schnell, genau, bietet eine Aufzeichnung und ist für die operative Kontrolle des Gehalts an freiem SO₂ in Weiß- und Rotweinen geeignet.