

Wir begleiten  
Ihre erfolgreiche  
Getränkeherstellung

**SCHLISSMANN  
SCHWÄBISCH HALL**



Tel. 07 91 - 9 71 91-0 • Fax 9 71 91-25  
C. Schliessmann Kellerei-Chemie GmbH & Co.KG  
Auwiesenstr. 5 • D-74523 Schwäbisch Hall

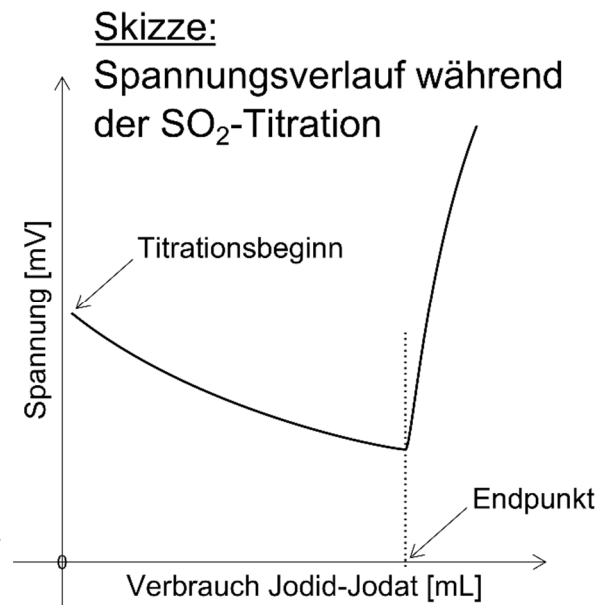
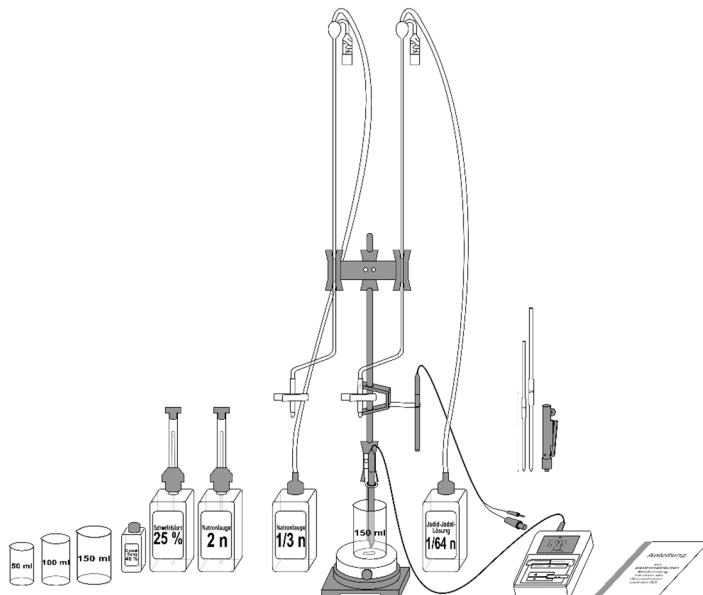
Getränkeanalytik

## Anleitung zur elektrometrischen Bestimmung

Stand 10/2014

Seite 1/4

- des pH-Wertes
- der titrierbaren Gesamtsäure
- der freien schwefligen Säure
- der gesamten schwefligen Säure
- der Reduktone (Ascorbinsäure, Polyphenole)



## 1. Bestimmung des pH-Wertes:

**Grundsätzliche Tipps** zur Messung des pH-Wertes gibt die Bedienungsanleitung des pH-Meters.

pH-Elektroden verändern im Laufe ihrer Lebensdauer ihr Messverhalten. Um dennoch richtige Messergebnisse zu bekommen, muss das pH-Meter mit der an der DIN-Buchse angeschlossenen Elektrode regelmäßig, am besten täglich zu Beginn der Messungen, mit den beiliegenden Pufferlösungen pH 7.0 (zumeist grün) und pH 4.0 (zumeist rot) kalibriert werden.

Die Messtemperatur hat einen starken Einfluss auf den pH-Wert, dessen Bezugstemperatur 20°C beträgt. Deshalb muss bei der Kalibrierung einer einfachen pH-Elektrode ohne integrierten Temperaturfühler die Temperatur der Pufferlösungen separat gemessen und am pH-Meter eingegeben werden.

Weiterhin ist es für die Erhöhung der Messgenauigkeit ratsam, die Elektrode bei der Kalibrierung in der Pufferlösung ein wenig hin und her zu schwenken oder die Lösung zu rühren.

### **Analysengang**

Die kalibrierte pH-Elektrode wird in den Most, Wein oder Fruchtsaft eingetaucht, und zwar unter denselben Bedingungen wie bei der Kalibrierung, d.h. unter Schwenken oder Rühren. Das pH-Meter muss sich im pH-Modus befinden. Der Messwert kann dann direkt im Display abgelesen werden.

Bei Verwendung einfacher pH-Elektroden und pH-Meter muss die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit wie bei der Kalibrierung separat gemessen und am pH-Meter eingestellt werden. Bei Verwendung einer pH-Elektrode mit integriertem Temperaturfühler an einem pH-Meter mit automatischer Temperaturkompensation wird bereits der auf 20°C korrigierte pH-Wert der Getränkeprobe angezeigt.

## 2. Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure:

### **Probenvorbereitung**

Die „titrierbare Gesamtsäure“ in Weinen, Mosten, Frucht- und Beerensäften umfasst definitionsgemäß die organischen Säuren Wein-, Äpfel-, Milch- und Zitronensäure. Eventuell in der Probe enthaltene Kohlensäure muss deshalb vor der Titration entfernt werden. Dies gelingt durch

- Ausschütteln der Probe in der Kälte unter vermindertem Druck (100 mL Probe in 500 mL- oder 1 L-Saugflasche unter Wasserstrahlpumpenunterdruck), bis keine Kohlensäure mehr ausperlt, oder
- Erhitzung der zuvor möglichst exakt abgemessenen Probe bis zum beginnenden Sieden, Entgasung im Ultraschallbad und anschließende Abkühlung auf etwa 20°C.

### **Analysengang**

- 25,0 ml Probe in ein Becherglas pipettieren (Vollpipette!), ein Magnetrührstäbchen einlegen und das Becherglas auf den Magnetrührer stellen.
- pH-Elektrode (verbunden mit dem im pH-Modus eingeschalteten pH-Meter) so eintauchen, dass der rotierende Rührstab die Elektrodenspitze nicht beschädigen kann. Rührer einschalten.
- Langsam 1/3n Natronlauge aus der 20mL-Automatikus-Bürette zulaufen bzw. zutropfen lassen, bis im Display des pH-Meters pH 7.0 erscheint. Dies ist der Endpunkt der Titration.
- Verbrauch an Natronlauge an der Bürette ablesen

### **Auswertung und Beispiel**

Die „titrierbare Gesamtsäure“ entspricht dem Verbrauch an 1/3n Natronlauge:

$$\text{Titrierbare Gesamtsäure [g/Liter Probe]} = \text{Verbrauch 1/3n Natronlauge [mL]}$$

Wurden z.B. bis zur Erreichung des Titrationsendpunktes (pH 7.0) 10,5 mL 1/3 n Natronlauge benötigt, enthält die Probe 10,5 g/Liter Gesamtsäure, ausgedrückt als Weinsäure.

Tabelle XIII im Fachbuch „Aktuelle Weinanalytik“ (S.116 in der 3. Auflage von 2005) aus unserem Verlag ermöglicht die Umrechnung dieses Ergebnisses in Äpfel-, Milch-, Zitronen- oder Schwefelsäure.

### **Hinweis für besonders säurereiche Proben (>20 g/L)**

Falls die Bürettenskala für die Titration nicht ausreicht (z.B. Muttersaft aus schwarzer Johannisbeere), wird die verbrauchte Laugenmenge notiert, die Bürette erneut aufgefüllt, weitertitriert und der erhaltene Wert zuaddiert.

### 3. Elektrometrische Bestimmung der schwefligen Säure und der Reduktone mit dem pH-Meter (eingestellt auf mV-Modus) und der Redoxelektrode ORP:

#### Allgemeine Hinweise

Schweflige Säure reagiert mit vielen Weinhaltstoffen und Luftsauerstoff in Gleichgewichten, deren Einstellung genügend Zeit, in Rotweinen durchaus bis zu drei Wochen, benötigt. Dies führt dazu, dass Proben, die zu früh nach einer Schwefelung gezogen oder unter ungleichen Bedingungen (Licht, Luft im Kopfraum) gelagert wurden, trotz richtiger Durchführung der Analytik erhebliche Unterschiede in ihren Ergebnissen an freier und gebundener schwefliger Säure aufweisen können.

Allgemein erfasst die jodometrische Titration neben der wahren schwefligen Säure auch sog. Reduktone, insbesondere Ascorbinsäure und Polyphenole, die schweflige Säure vortäuschen. Dies muss vor allem bei der Untersuchung von Getränken mit Ascorbinsäurezusatz sowie von Rosé-, Rot- und Beerenweinen, die natürlicherweise hohe Gehalte an Polyphenolen aufweisen, berücksichtigt werden.

Die jodometrische Titration schwefliger Säure mit visueller Feststellung des Endpunktes (Farbumschlag) ergibt nur in Weiß-, Rosé- und Kernobstweinen zuverlässige Ergebnisse. Die elektrometrische Feststellung des Titrationsendpunktes eignet sich dagegen zusätzlich für die Untersuchung dunkler Rot- und Beerenweine, in denen der Farbumschlag auch bei sehr guter Beleuchtung nicht klar erkennbar wäre.

Für Bestimmungen der gesamten schwefligen Säure in der Nähe der gesetzlichen Grenzwerte sollte anstelle der elektrometrischen Bestimmung nach alkalischer Hydrolyse wegen möglicher Minderbefunde auf unser Verfahren der „Destillation der gesamten schwefligen Säure nach Dr. Rebelein“ zurückgegriffen werden.

#### Vorbereitung des pH-Meters und der Redoxelektrode ORP

Hinweise zur Benutzung, Lagerung und Pflege der Redoxelektrode ORP enthält die ihr beiliegende Bedienungsanleitung (Messung nur mit geöffneter Nachfüllöffnung, d.h. blauer Schieber auf „I“, Füllung mit und Aufbewahrung in beiliegender 3molarer, silberfreier KCl-Lösung). Eine Kalibrierung der Elektrode ist nicht notwendig. Nach jeder Untersuchung sollte die Elektrode gründlich mit dest. Wasser abgespült werden. Über Nacht und zur längeren Lagerung sollte die Nachfüllöffnung geschlossen werden (Schieber auf „0“).

Zur Bestimmung der schwefligen Säure verbindet man die Redoxelektrode ORP (genauso wie sonst die pH-Elektrode) mit der DIN-Buchse des pH-Meters, schaltet es ein und wählt die Betriebsart „mV“.

#### Probenvorbereitung

Die zu untersuchende Probe darf nicht entgast werden, weil dies Verluste an schwefliger Säure verursachen würde. Lässt sich die Probe wegen starker Bläschenbildung nicht pipettieren, muss die Probe möglichst genau mit einem Messkolben oder Messzylinder abgemessen werden. Bestimmungen der schwefligen Säure sollten grundsätzlich bei etwa 20°C und sehr zügig durchgeführt werden.

#### 3. a) Bestimmung der „scheinbaren“ freien schwefligen Säure (inclusive Reduktone):

- 50,0 mL Probe in das 150 mL-Becherglas pipettieren. Die Pipettenspitze dicht über den Boden halten.
- Mit dem Dosierzylinder 10 mL 25%ige Schwefelsäure zudosieren und das Magnetrührstäbchen in das Becherglas einlegen.
- Becherglas auf den Magnetrührer stellen, die **Redoxelektrode ORP** eintauchen, Rührer einschalten.
- Mit der Spannungsanzeige im Display des pH-Meters im Blick sofort mit 1/64n Jodid-Jodatlösung titrieren, ohne die Einstellung einer stabilen Anfangsspannung abzuwarten. Zur Vermeidung starker Messwertschwankungen sollte die Lösung dabei nicht zu dicht neben der Elektrode eintropfen. Die ideale Titriergegeschwindigkeit liegt bei 3-4 Tropfen pro Sekunde (= 5-7 sec/mL).
- Während der Titration nimmt die Spannung erst allmählich um 10-50 mV ab, dann steigt sie sehr plötzlich um mindestens 50-100 mV wieder an.
- Die Skizze auf Seite 1 verdeutlicht den Endpunkt der Titration.
- Verbrauch an Jodid-Jodatlösung ablesen.

Der Gehalt an „scheinbarer“ freier schwefliger Säure (inclusive Reduktone) berechnet sich wie folgt aus dem Titrationsergebnis:

$$\text{„scheinbare“ freie schweflige Säure [mg SO}_2\text{/L]} = \text{Verbrauch an 1/64n Jodid-Jodatlösung [mL]} \times 10$$

### 3. b) Bestimmung der „wahren“ freien schwefligen Säure (ohne Reduktone):

Zur Ermittlung der tatsächlich vorhandenen, „wahren“ freien schwefligen Säure wird zunächst nach Vorschrift **3.a)** der Gehalt an freier schwefliger Säure inklusive Reduktone bestimmt. In einem zweiten Analysengang wird die in der Probe enthaltene wahre freie schweflige Säure durch vorherige Zugabe von Glyoxallösung abgebunden, so dass die Reduktone durch anschließende Titration separat erfasst werden können.

- 50,0 ml Wein in das 150 mL-Becherglas pipettieren.
- Mit der Vollpipette oder dem Dosierzylinder 2mL 40%ige Glyoxallösung hinzudosieren, Becherglas vorsichtig kurz umschwenken und 5 Minuten stehenlassen.
- Mit dem Dosierzylinder 10 mL 25%ige Schwefelsäure zugeben und das Magnetrührstäbchen in das Becherglas einlegen.
- Becherglas auf den Magnetrührer stellen, **Redoxelektrode ORP** eintauchen und fortfahren, wie unter „Bestimmung der „scheinbaren“ freien schwefligen Säure“ (Seite 3) beschrieben.

Aus dem Titrationsergebnis dieser zweiten Bestimmung berechnet sich der Gehalt an Reduktonen, ausgedrückt als vorgetäuschte schweflige Säure, wie folgt:

$$\text{Reduktone [mg SO}_2\text{/L]} = \text{Verbrauch an 1/64n Jodid-Jodatlösung [mL]} \times 10$$

Die Differenz beider Titrationsergebnisse (ohne/mit Glyoxal) ergibt die „wahre“ freie schweflige Säure:

$$\text{„wahre“ freie schweflige Säure [mg SO}_2\text{/L]} = \text{Differenz der Titrationsergebnisse [mL]} \times 10$$

Die Reduktone lassen sich durch folgende Umrechnung auch als Ascorbinsäure ausdrücken:

$$\text{Reduktone [mg Ascorbinsäure/L]} = \text{Reduktone [mg SO}_2\text{/L]} \times 2,75$$

### 3. c) Bestimmung der gesamten schwefligen Säure incl. Reduktone nach alkalischer Hydrolyse:

- 10 mL Natronlauge 2n mittels Dosierzylinder in das 150 mL-Becherglas geben.
- 50 mL Wein zupipettieren (Pipettenspitze dabei leicht eintauchen).
- Becherglas vorsichtig kurz umschwenken und für 5 Minuten stehenlassen (alkalische Hydrolyse gebundener schwefliger Säure).
- Mit dem Dosierzylinder 10 mL 25%ige Schwefelsäure zugeben und das Magnetrührstäbchen in das Becherglas einlegen.
- Becherglas auf den Magnetrührer stellen, **Redoxelektrode ORP** eintauchen und fortfahren, wie unter „Bestimmung der „scheinbaren“ freien schwefligen Säure“ (Seite 3) beschrieben.

Der Gehalt an gesamter schwefliger Säure (inclusive Reduktone) berechnet sich wie folgt aus dem Titrationsergebnis:

$$\text{gesamte schweflige Säure [mg/L]} = \text{Verbrauch an 1/64n Jodid-Jodatlösung [mL]} \times 10$$

#### Hinweise:

- Reicht die Bürettenskala für die Titration nicht aus, wird der Messwert notiert, die Bürette aufgefüllt und bis zum Endpunkt weitertitriert. Der Jodid-Jodatverbrauch ist zu addieren.
- Soll das ermittelte Ergebnis um den Gehalt an miterfassten Reduktonen bereinigt werden, müssen sie in einer weiteren Titration nach 3.b) separat erfasst und vom Ergebnis 3.c) abgezogen werden.

### 4. Titration von freier und gesamter schwefliger Säure mit 1/128 n Jodid-Jodatlösung:

Anstelle von 1/64n Jodid-Jodatlösung kann für die Titration auch 1/128n Jodid-Jodatlösung verwendet werden. In diesem Falle sind allerdings nur 25mL Probe einzusetzen. Die sonstige Vorgehensweise und Berechnungen bleiben gleich und erfolgen gemäß den obigen Anweisungen.