

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

Autotitrator für die Bestimmung von

Stand 8_2022

• freier u. gesamter schwefliger Säure • Reduktionen (Ascorbinsäure, Polyphenole) in Weiß-, Rosé-, Rot- und Fruchtweinen

Seite 1/6

Die vorliegende Kurzanleitung enthält die wichtigsten Informationen für die Inbetriebnahme des Gerätes und die Durchführung von Analysen. Darüber hinausgehende Details wie Spezifikation, die Bedeutung von Display-Anzeigen, Garantiebestimmungen, Entsorgungshinweise usw. finden Sie im "Instruction Manual" des Herstellers, das Neugeräten beiliegt.



Lieferumfang:

- Autotitrator MI 455
- Redoxelektrode mit BNC-Stecker
- 1 x Vollpipette 50ml
- 3 x Becherglas 100ml, hohe Form (Titriergefäß)
- 3 x Magnetstift 7x20mm
- 2 x Glasdosierzylinder 5ml
- 2 x Glasdosierzylinder 2ml
- 1 x Becherglas 150ml, niedere Form
- 1 x Laborwecker, digital
- 1 x Spritzflasche 500ml, mit Spritzverschluss
- 1 x Kunststoffspritze 1ml

Die Vorteile des Systems auf einen Blick:

- Einfache, sichere Bedienung
- Automatische Titration mit elektrometrischer Erkennung des Endpunktes
- Messbereich: 0-400mg SO₂/L
- Genauigkeit ±5% des Messergebnisses
- Zeitaufwand für alle drei Analyten pro Probe: Insgesamt ca. 20min
- Automatische Kalibrierung des Gerätes
- Einfache Dosierung der Reagenzien

Separat erhältliche Ersatzteile des Gerätes

- MW-Redox-Elektrode mit BNC-Stecker
- MW-Titrierschlauch mit zwei schwarzen Befestigungsringen, Tropfspitze und blauem Schraubdeckel

Reagenziensatz:

- Schwefelreagenz MW11 500ml (Justierlösung)
- Schwefelreagenz MW12 500ml (Titrierlösung)
- Schwefelreagenz MW13 500ml (verd. Schwefelsäure)
- Schwefelreagenz MW14 500ml (Kaliumiodidlösung)
- Schwefelreagenz MW15 500ml (verd. Natronlauge)
- Schwefelreagenz MW16 100ml (Glyoxallösung)
- KCl-Lösung 250ml (für Aufbewahrung und zum Nachfüllen der Redox-Elektrode)

1. Funktionsprinzip

Bei der hier beschriebene Methode „**Autotitrator**“ handelt es sich vom Chemismus her um die jodometrische Titration schwefliger Säure nach vorheriger alkalischer Hydrolyse ihres gebundenen Anteils. Der Titrationsendpunkt wird elektrometrisch mit Hilfe einer Redoxelektrode erfasst.

Im Unterschied zu unserem „**TITROFIX-System**“ mit visueller Feststellung des Endpunktes über einen Farbumschlag, das nur in Weiß-, Rosé- und Kernobstweinen zuverlässige Ergebnisse liefert, eignet sich die Elektrometrie zusätzlich für die Untersuchung dunkler Rot- und Beerenweine, in denen der Farbumschlag auch bei sehr guter Beleuchtung nicht klar erkennbar ist.

Im Unterschied zu unserer Methode der „**Elektrometrischen Bestimmung**“, bei der man von Hand unter Beobachtung der Digitalanzeige des pH-Meters titriert und dabei den Verbrauch an Jodid-Jodat-Lösung mit einer Bürette ermittelt, titriert der **Autotitrator** vollautomatisch und zeigt direkt das Ergebnis digital an. Dessen Berechnung beruht auf der Zählung der Umdrehungen einer Schlauchpumpe, die die Jodat-Maßlösung bis zum Titrationsendpunkt tröpfchenweise zudosiert.

Die regelmäßige Kalibrierung des Systems erfolgt durch Autotitration der vorgelegten 50,0ml Justierlösung MW11 (Thiosulfat-Maßlösung) mit der Titrierlösung MW12 (Jodatlösung).

2. Beschreibung des Autotitrators

2.1 Frontseite



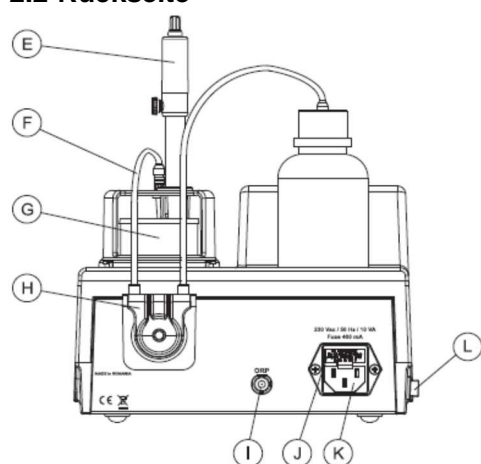
- A Schwarze Flasche für Titrierlösung MW12
- B Bildschirm
- C Tastatur
- D Elektrodenhalter incl. Titrierschlauch

2.3 Bildschirmanzeigen



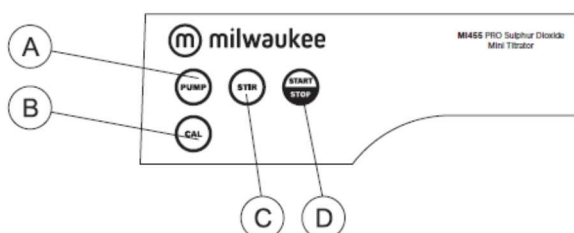
- A Sanduhr, zeigt eine laufende Messung an
- B Magnetrührer in Funktion
- C Fehlermeldung
- D Zeigt laufenden Betrieb an
- E Kalibriermodus
- F Hauptanzeige: Messwert
- G Maßeinheit (ppm = mg/L)
- H Zeigt Timermodus an
- I Zweitanzzeige für diverse Meldungen

2.2 Rückseite



- E MW-Redox-Elektrode mit Kabel u. BNC-Stecker
- F Titrierschlauch
- G 100ml-Becherglas (Reaktionsgefäß)
- H Schlauchpumpe
- I BNC-Buchse für die MW-Redox-Elektrode
- J Schmelzsicherung
- K Netzanschluss
- L Hauptschalter

2.4 Tastatur



- A PUMPE: Pumpe ein- und ausschalten
- B CAL: Kalibriermodus aufrufen
- C STIR: Magnetrührer ein- und ausschalten
- D START/STOP: Messung oder Kalibrierung starten

3. Inbetriebnahme des Autotitrators

- Gerät auf einem Tisch und vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt aufstellen, mit dem Netzkabel an eine Steckdose (220V/50Hz) anschließen und am Hauptschalter einschalten.
- Titrierschlauch einsetzen: Schlauch mit der Saugseite in die schwarze Flasche mit **Titrierlösung MW12** hängen, den blauen Deckel auf die Flasche schrauben und die Flasche in die Aufnahme des Autotitrators stellen. Titrierlösung mit Hilfe der 1ml-Kunststoffspritze ansaugen, bis der Schlauch gefüllt ist. Schwarzen Befestigungsring des Schlauches in die dafür vorgesehene Aufnahme einhängen, den Schlauch stramm über die Zylinder der Schlauchpumpe ziehen und den 2. Befestigungsring einhängen. Die Druckseite des Schlauches anschließend in die dafür vorgesehene Bohrung im Elektrodenhalter einsetzen.
- Durch Drücken des **Pump**-Knopfes die Funktion der Pumpe und den Schlauch auf luftblasenfreie Befüllung überprüfen: Es müssen in regelmäßigen Abständen Tropfen der Titrierlösung aus dem Ende des Schlauchs austreten.
- Die Redox-Elektrode an der mit **ORP** bezeichneten Buchse auf der Rückseite des Autotitrators anschließen.

4. Apparative Voraussetzungen für möglichst genaue Messungen

Die Genauigkeit der Messung hängt maßgeblich von der Funktion der Redox-Elektrode (**Abschnitt 8**) und der richtigen Kalibrierung des Systems mit der Justierlösung MW11 ab. Dieses Reagenz sollte innerhalb des Haltbarkeitszeitraumes liegen, im Anbruch dunkel und kühl gelagert und sehr exakt abgemessen werden (50ml-Vollpipette).

Vor Kalibrierungen und Messungen nach längeren Pausen ist durch ca. 1minütiges Pumpen dafür zu sorgen, dass der Titrierschlauch luftblasenfrei und bis zur Spitze mit frischem Reagenz MW12 gefüllt ist.

Hinweis bei Verdacht auf Minderbefunde:

Falls die Autotitration unerwartet früh abschaltet, startet man die Messung nochmals mit dem **Start/Stop**-Knopf. Setzt das Gerät die Messung fort, sind beide Ergebnisse zu addieren.

Erscheint dagegen die Anzeige „Input“ in der Zweitanzeige, ist entweder das Ergebnis richtig oder aber die Redox-Elektrode verschmutzt. Berücksichtigen Sie bitte die Hinweise zur Pflege der Redox-Elektrode im **Abschnitt 8!**

5. Kalibrierung des Autotitrators

Eine Kalibrierung ist zumindest bei Erstinbetriebnahme und immer dann erforderlich, wenn eine neue Charge der Titrierlösung MW12 verwendet wird, der Titrierschlauch oder die Redox-Elektrode gewechselt wurden. Empfehlenswert ist die Kalibrierung zudem nach längerem Stillstand des Gerätes.

- Mit der Vollpipette 50,0 mL Justierlösung **MW11** in das 100 mL-Becherglas pipettieren.
- Mit dem Dosierzylinder 5 mL Reagenz **MW13** (verd. Schwefelsäure) zudosieren.
- Mit dem Dosierzylinder 2 mL Reagenz **MW14** (Kaliumiodid) zudosieren.
- Magnetstift in das Becherglas einlegen, Becherglas in den Autotitrator stellen und den Elektrodenhalter durch geringfügige Rechtsdrehung fixieren.
- Die Redox-Elektrode (ohne Schutzkappe mit KCl-Lösung) mit Hilfe des schwarzen Gummiringes so im Elektrodenhalter fixieren, dass sie ca. 2cm tief eintaucht und nicht vom Magnetstift berührt wird.
- Überprüfen, ob der Titrierschlauch luftblasenfrei bis zur Spitze mit Reagenz **MW 12** (Titrierlösung) gefüllt ist: Zieht man die Schlauchspitze aus der Halterung, hält sie über das mitgelieferte 150ml-Becherglas und betätigt die Pumpe, tropft sofort Reagenz heraus. Anschließend die Schlauchspitze wieder im Elektrodenhalter fixieren.
- Kalibriermodus mit dem **CAL**-Knopf aufrufen.
- Die Kalibrierung mit dem **Start/Stop**-Knopf starten.
- Die Kalibrierung ist beendet, sobald das Display „donE“ anzeigt; anschließend springt das Gerät in den Messmodus.

6. Bestimmung der schwefligen Säure und der Reduktone

6.1 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.

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.

6.2 Probenvorbereitung

Frisch aus dem Tank gezogene Weinproben sollten sofort und zügig analysiert werden, da Luftzutritt und Verdunstung den SO₂-Gehalt vermindern.

Bestimmungen der schwefligen Säure sollten grundsätzlich bei etwa 20°C durchgeführt werden. Falls die Tankprobe kälter ist, muss sie möglichst ohne Verwirbelung mit Luft gezogen und bis zur Untersuchung in einer randvoll gefüllten, luftdicht verschlossenen Flasche auf knapp 20°C temperiert werden.

Nur die Bestimmung der Reduktone erfordert die weitere Erwärmung der Probe auf etwa 25°C. Damit einhergehende SO₂-Verluste sind hierbei ohne Bedeutung; die Reduktone selbst sind nicht flüchtig.

Die zu untersuchende Probe darf nicht entgast werden, weil auch dies Verluste an schwefliger Säure verursachen würde. Lässt sich die Probe wegen starker Bläschenbildung nicht pipettieren, müssen die 50ml Probe für die Analysengänge möglichst genau mit einem Messkolben oder Messzylinder abgemessen werden.

7. Analysengänge

Der Hinweis auf Seite 1, wonach die Messung aller drei Analyten 7.1 – 7.3 ca. 20 Minuten erfordert, setzt voraus, die Ansätze in umgekehrter Reihenfolge in separaten 100ml-Bechergläsern zu machen und Wartezeiten des einen Analyten für die Autotitration eines anderen zu nutzen. Wer erstmals mit dem Autotitrator arbeitet, tut sich jedoch leichter damit, sich in der folgenden Reihenfolge mit den drei Methoden vertraut zu machen:

7.1 Bestimmung der „scheinbaren“ freien schwefligen Säure (inclusive Reduktone):

- 50,0 mL Probe in das 100 mL-Becherglas pipettieren (Pipettenspitze dabei dicht über den Boden halten).
 - Mit dem Dosierzylinder 5 mL Reagenz **MW13** zudosieren.
 - Mit dem Dosierzylinder 2 mL Reagenz **MW14** zudosieren.
 - Magnetstift in das Becherglas einlegen, Becherglas in den Autotitrator stellen und den Elektrodenhalter mit der darin eingesetzten Redox-Elektrode (ohne Schutzkappe) und dem Titrierschlauch, vollständig gefüllt mit Reagenz **MW 12**, aufsetzen und befestigen.
 - Die Messung mit dem **Start/Stop**-Knopf starten.
 - Die Messung ist beendet, sobald das Display „donE“ und das Ergebnis in „... ppm“ anzeigt; dies ist der Gehalt an scheinbarer freier SO₂ incl. Reduktonen, angegeben in mg SO₂/L.
 - Das Gerät mit dem **Start/Stop**-Knopf wieder in den Bereitschaftszustand zurückversetzen.
-

7.2 Bestimmung der „wahren“ freien schwefligen Säure (ohne Reduktone):

Zur Ermittlung der tatsächlich vorhandenen, „wahren“ freien schwefligen Säure wird zunächst nach Vorschrift 7.1 der Gehalt an freier schwefliger Säure inklusive Reduktonen bestimmt. In einem zweiten Analysengang wird die in der Probe enthaltene wahre freie schweflige Säure zunächst durch Zugabe von Glyoxallösung (Reagenz MW16) abgebunden, so dass die Reduktone anschließend durch Titration separat erfasst werden können.

Wichtig: Proben ascorbinsäurehaltiger Weine müssen in diesem Analysengang zur Sicherstellung der richtigen automatischen Endpunktserkennung auf mindestens 23°C erwärmt werden. Dabei eintretende Verluste an freier SO₂ stören nicht, da sie unter der Einwirkung von Glyoxal ohnehin der jodometrischen Erfassung entzogen werden.

- 50,0 mL Probe in das 100 mL-Becherglas pipettieren.
- Mit dem Dosierzylinder 2 mL Reagenz **MW16** (Glyoxal) zudosieren.
- Magnetstift in das Becherglas einlegen, Becherglas in den Autotitrator stellen und den Elektrodenhalter mit der darin eingesetzten Redox-Elektrode (ohne Schutzkappe) und dem Titrierschlauch aufsetzen.
- Durch Drücken des **Stir**-Knopfes für etwa 1 Minute rühren lassen, dann Rührer abschalten und weitere 5 Minuten stehenlassen.
- Mit dem Dosierzylinder 5 mL Reagenz **MW13** zudosieren.
- Mit dem Dosierzylinder 2 mL Reagenz **MW14** zudosieren.
- Die Messung mit dem **Start/Stop**-Knopf starten.
- Die Messung ist beendet, sobald das Display „donE“ und das Ergebnis in „... ppm“ anzeigt; dies ist der Gehalt an Reduktonen, angegeben in mg vorgetäuschter SO₂/L.
- Das Gerät mit dem **Start/Stop**-Knopf wieder in den Bereitschaftszustand zurückversetzen.

Die Differenz zwischen beiden Titrationsergebnissen (ohne Glyoxal nach 7.1 / mit MW16 nach 7.2) ergibt die „wahre“ freie schweflige Säure:

„wahre“ freie SO₂ [mg SO₂/L] = „scheinbare“ freie SO₂ [mg SO₂/L] - Reduktone [mg SO₂/L]

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

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

7.3 Bestimmung der gesamten schwefligen Säure incl. Reduktionen nach alkalischer Hydrolyse:

- Mit dem Dosierzylinder 5 mL Reagenz **MW15** (verd. Natronlauge) in das 100 mL-Becherglas vorlegen.
- 50,0 mL Probe zupipettieren (Pipettenspitze dabei leicht eintauchen).
- Magnetstift in das Becherglas einlegen, Becherglas in den Autotitrator stellen und den Elektrodenhalter mit der darin eingesetzten Redox-Elektrode (ohne Schutzkappe) und dem Titrierschlauch aufsetzen.
- Durch Drücken des **Stir**-Knopfes für 1 Minute rühren lassen, dann Rührer abschalten und für mindestens 10 Minuten stehenlassen.
- Mit dem Dosierzylinder 5 mL Reagenz **MW13** (verd. Schwefelsäure) zudosieren.
- Mit dem Dosierzylinder 2 mL Reagenz **MW14** (Kaliumiodid) zudosieren.
- Die Messung mit dem **Start/Stop**-Knopf starten.
- Die Messung ist beendet, sobald das Display „donE“ und das Ergebnis in „... ppm“ anzeigt; dies ist der Gehalt an gesamter SO₂ incl. Reduktionen, angegeben in mg SO₂/L.
- Das Gerät mit dem **Start/Stop**-Knopf wieder in den Bereitschaftszustand zurückversetzen.

Soll das ermittelte Ergebnis um den Gehalt an miterfassten Reduktionen bereinigt werden, müssen sie in einer weiteren Titration nach **7.2** separat erfasst und vom Ergebnis nach **7.3** abgezogen werden.

8. Die Redox-Elektrode – Benutzung, Pflege, Reinigung

Die richtige Erkennung des Titrationsendpunktes setzt die einwandfreie Funktionstüchtigkeit der Redox-Elektrode voraus.

Ihre Spitze muss während der Nichtbenutzung immer in Kaliumchlorid-Lösung (KCl) gelagert werden, d.h. mit aufgesetzter Schutzkappe, die mit einigen Millilitern dieser Lösung befüllt wird.

Kristalline Salzablagerungen am Rand der Kappe sind harmlos und leicht mit Wasser abspülbar. Hat die Elektrode trockengelegen, muss sie mit ihrer Spitze zunächst für mindestens eine Stunde in KCl-Lösung eingetaucht werden, bevor eine Kalibrierung nach **Abschnitt 5** versucht wird.

Luftbläschen, die transportbedingt feinverteilt im Innern der Elektrode befindlichen KCl-Lösung hängen, sollten durch Schwenken der Elektrode (ähnlich einem analogen Fieberthermometer) nach oben befördert werden.

Seitlich am schwarzen Kunststoffteil am oberen Ende der Elektrode befindet sich eine verschraubte Nachfüllöffnung, über die die KCl-Lösung im Innern mit Hilfe der beiliegenden Kunststoffpipette erforderlichenfalls bis auf etwa 2,5cm unterhalb der Öffnung nachzufüllen ist. Im Messbetrieb sollte diese Öffnung nur lose verschraubt sein.

Nach jeder Untersuchung sollte die Elektrode gründlich mit dest. Wasser abgespült werden. Über Nacht und zur längeren Lagerung sollte die Nachfüllöffnung dicht verschraubt werden.

9. Empfehlungen für längere Zeiten der Nichtbenutzung des Autotitrators

Die Redox-Elektrode sollte bereits für Messpausen mehr als 15 Minuten aus dem Elektrodenhalter entnommen und mit Schutzkappe, gefüllt mit etwas KCl-Lösung, vor Austrocknung geschützt werden.

Der Titrierschlauch kann für einige Tage mit Reagenz gefüllt bleiben. Es genügt, durch mehrminütiges Lauflassen der Pumpe vor der nächsten Messserie dafür zu sorgen, dass der Schlauch wieder mit frischem Reagenz MW12 gefüllt wird.

Für längere Zeiträume der Nichtbenutzung empfiehlt es sich, den Titrierschlauch durch Abschrauben des blauen Deckels aus der Reagenzienflasche zu nehmen, die Flasche mit dem schwarzen Schraubdeckel luftdicht zu verschließen, den Schlauch erst mit destilliertem Wasser durch- und dann leerzupumpen. Die Pumpe läuft von sich aus 5 Minuten, falls sie nicht vorher abgeschaltet wird.