

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

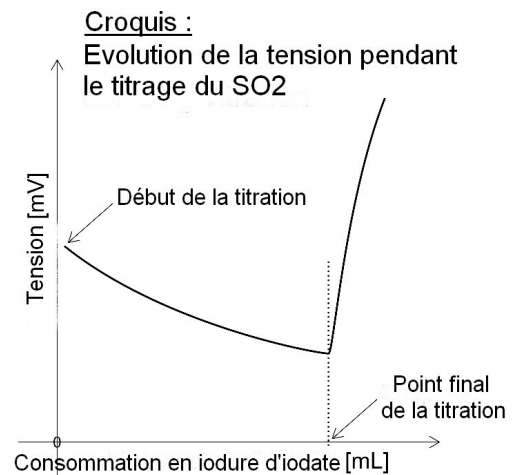
Getränkeanalytik

Instructions pour la détermination électrométrique

Version 04_2021

Page 1/4

- de la valeur du pH
- de l'acidité totale tritrable
- du dioxyde de soufre libre
- du dioxyde de soufre total
- des réductones (acide ascorbique, polyphénole)



1. Détermination de la valeur du pH:

Le **mode d'emploi du pH-mètre** donne des conseils de base pour mesurer la valeur du pH.

Les électrodes de pH modifient leur comportement de mesure au cours de leur durée de vie. Pour obtenir néanmoins des résultats de mesure corrects, il faut calibrer régulièrement le pH-mètre avec l'électrode raccordée à la prise DIN, de préférence tous les jours au début des mesures, avec les solutions tampons fournies pH 7.0 (le plus souvent vert) et pH 4.0 (le plus souvent rouge).

La température de mesure a une forte influence sur la valeur du pH, dont la température de référence est de 20 °C. C'est pourquoi, lors de l'étalonnage d'une électrode de pH simple sans sonde de température intégrée, la température des solutions tampons doit être mesurée séparément et saisie sur le pH-mètre.

En outre, pour augmenter la précision de la mesure, il est conseillé de faire osciller un peu l'électrode dans la solution tampon ou d'agiter la solution lors du calibrage.

Procédure d'analyse

L'électrode de pH calibrée est plongée dans le moût, le vin ou le jus de fruit, dans les mêmes conditions que pour l'étalonnage, c'est-à-dire en agitant ou en remuant. Le pH-mètre doit être en mode pH. La valeur mesurée peut alors être lue directement sur l'écran.

En cas d'utilisation d'électrodes de pH et de pH-mètres simples, la température du liquide à analyser doit être mesurée séparément et réglée sur le pH-mètre, comme lors de l'étalonnage. En cas d'utilisation d'une électrode de pH avec sonde de température intégrée sur un pH-mètre avec compensation automatique de la température, la valeur du pH de l'échantillon de boisson corrigée à 20°C est déjà affichée.

2. Détermination de l'acidité totale titrable:

Préparation des échantillons

L'"acidité totale titrable" dans les vins, les moûts, les jus de fruits et de baies comprend par définition les acides organiques tartrique, malique, lactique et citrique. L'acide carbonique éventuellement contenu dans l'échantillon doit donc être éliminé avant le titrage. On y parvient

- en secouant l'échantillon à froid sous pression réduite (100 mL d'échantillon dans une bouteille d'aspiration de 500 mL ou de 1 L sous dépression de la pompe à eau) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de gaz carbonique qui s'échappe, ou
- en chauffant l'échantillon préalablement mesuré avec le plus de précision possible jusqu'à un début d'ébullition, dégazage dans un bain à ultrasons, puis refroidissement à environ 20°C

Procédure d'analyse

- Pipeter 25,0 ml d'échantillon dans un bécher (pipette pleine !), insérer un barreau d'agitation magnétique et placer le bécher sur l'agitateur magnétique.
- Plonger l'électrode de pH (reliée au pH-mètre allumé en mode pH) de manière à ce que le barreau d'agitation en rotation ne puisse pas endommager la pointe de l'électrode. Mettre l'agitateur en marche.
- Faire couler lentement 1/3n de solution de soude de la burette Automatikus de 20mL jusqu'à ce que l'écran du pH-mètre affiche pH 7.0 (voir remarque ci-dessous "point neutre"). C'est le point final du titrage.
- Lire la consommation de soude caustique sur la burette

Evaluation et exemple

L'"acide total titrable" correspond à la consommation de 1/3n de soude caustique :

$$\text{Acidité totale titrable [g/Litre d'échantillon]} = \text{Utilisation } 1/3n \text{ de soude caustique [mL]}$$

Par exemple, si 10,5 mL de soude caustique 1/3 n ont été nécessaires pour atteindre le point final du titrage (pH 7.0), l'échantillon contient 10,5 g/litre d'acide total, exprimé en acide tartrique.

Le tableau XIII du livre spécialisé "Aktuelle Weinanalytik" (p.116 dans la 3e édition de 2005) de notre éditeur permet de convertir ce résultat en acide malique, lactique, citrique ou sulfurique.

Remarque sur le "point neutre"

Le point final du titrage, appelé aussi "point neutre", est fixé à pH 7,0 pour les vins de raisin, alors qu'il est de pH 8,1 pour les jus de fruits. A titre de comparaison, l'indicateur déjà utilisé dans la liqueur bleue lors du titrage colorimétrique passe du vert au bleu à pH 7,3 environ. Les différences qui en résultent dans les résultats de titrage sont négligeables.

Remarque pour les échantillons particulièrement riches en acide (>20 g/L)

Si l'échelle de la burette ne suffit pas pour le titrage (p. ex. jus de cassis), noter la quantité de soude utilisée, remplir à nouveau la burette, continuer le titrage et ajouter la valeur obtenue.

3. Détermination électrométrique du dioxyde de soufre et des réductones à l'aide du pH-mètre (réglé sur le mode mV) et de l'électrode redox ORP :

Remarques générales

Le dioxyde de soufre réagit avec de nombreuses substances contenues dans le vin et l'oxygène de l'air dans des équilibres dont l'ajustement nécessite suffisamment de temps, tout à fait jusqu'à trois semaines dans les vins rouges. Il en résulte que des échantillons prélevés trop tôt après un sulfitage ou stockés dans des conditions inégales (lumière, air dans l'espace de tête) peuvent présenter des différences considérables dans leurs résultats en dioxyde de soufre libre et lié, malgré une exécution correcte de l'analyse.

En général, le titrage iodométrique détecte non seulement le dioxyde de soufre réel, mais aussi ce que l'on appelle les réductones, notamment l'acide ascorbique et les polyphénols, qui simulent le dioxyde de soufre. Il faut en tenir compte, surtout lors de l'analyse de boissons additionnées d'acide ascorbique ainsi que de vins rosés, rouges et de baies, qui présentent naturellement des teneurs élevées en polyphénols.

Le titrage iodométrique de l'acide sulfureux avec détection visuelle du point final (changement de couleur) ne donne des résultats fiables que dans les vins blancs, rosés et de fruits à pépins. La détermination électrométrique du point final du titrage convient en revanche à l'analyse des vins rouges et des vins de baies foncés, dans lesquels le changement de couleur ne serait pas clairement visible, même avec un très bon éclairage.

Pour les déterminations du dioxyde de soufre total proches des valeurs limites légales, il convient de recourir à notre méthode de "distillation du dioxyde de soufre total selon le Dr Rebelein" au lieu de la détermination électrométrique après hydrolyse alcaline en raison d'éventuels résultats inférieurs.

Préparation du pH-mètre et de l'électrode de redox ORP

Le mode d'emploi joint à l'électrode de redox ORP contient des indications sur l'utilisation, le stockage et l'entretien de l'électrode (mesure uniquement avec l'ouverture de remplissage ouverte, c'est-à-dire curseur bleu sur "I", remplissage avec et conservation dans la solution de KCl 3 molaires sans argent jointe). Il n'est pas nécessaire de calibrer l'électrode. Après chaque examen, l'électrode doit être soigneusement rincée à l'eau distillée. Rincer abondamment à l'eau. Pendant la nuit et pour un stockage prolongé, l'ouverture de remplissage doit être fermée (curseur sur "0").

Pour déterminer Préparation du pH-mètre et de l'électrode de redox ORP

Le mode d'emploi joint à l'électrode de redox ORP contient des indications sur l'utilisation, le stockage et l'entretien de l'électrode (mesure uniquement avec l'ouverture de remplissage ouverte, c'est-à-dire curseur bleu sur "I", remplissage avec et conservation dans la solution de KCl 3 molaires sans argent jointe). Il n'est pas nécessaire de calibrer l'électrode. Après chaque examen, l'électrode doit être soigneusement rincée à l'eau distillée. Rincer abondamment à l'eau. Pendant la nuit et pour un stockage prolongé, l'ouverture de remplissage doit être fermée (curseur sur "0").

Pour déterminer le dioxyde de soufre, il faut connecter l'électrode redox ORP (comme l'électrode pH) à la prise DIN du pH-mètre, l'allumer et sélectionner le mode de fonctionnement "mV"., il faut connecter l'électrode redox ORP (comme l'électrode pH) à la prise DIN du pH-mètre, l'allumer et sélectionner le mode de fonctionnement "mV".

Préparation de l'échantillon

L'échantillon à analyser ne doit pas être dégazé, car cela provoquerait des pertes de dioxyde de soufre. Si l'échantillon ne peut pas être pipeté en raison de la formation importante de bulles, il doit être mesuré le plus précisément possible à l'aide d'une fiole jaugée ou d'un cylindre gradué. Les déterminations de dioxyde de soufre doivent en principe être effectuées à environ 20°C et très rapidement.

3. a) Détermination du dioxyde de soufre libre "apparent" (y compris les réductones) :

- Pipeter 50,0 ml d'échantillon dans le bécher de 150 ml. Tenir la pointe de la pipette juste au-dessus du fond.
- Ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 25% à l'aide du cylindre de dosage et placer le barreau d'agitation magnétique dans le bécher.
- Placer le bécher sur l'agitateur magnétique, y plonger l'**électrode redox ORP**, mettre l'agitateur en marche.
- Avec l'indication de la tension sur l'écran du pH-mètre en vue, titrer immédiatement avec une solution d'iodure d'iodate 1/64n, sans attendre l'établissement d'une tension initiale stable. Pour éviter de fortes variations de la valeur mesurée, la solution ne doit pas tomber trop près de l'électrode. La vitesse de titrage idéale est de 3-4 gouttes par seconde (= 5-7 sec/mL).
- Pendant le titrage, la tension diminue d'abord progressivement de 10 à 50 mV, puis elle augmente à nouveau très soudainement d'au moins 50 à 100 mV.
- Le schéma de la page 1 illustre le point final du titrage.
- Lire la consommation de la solution d'iodure et d'iodate.

La teneur en dioxyde de soufre libre "apparent" (y compris les réductones) se calcule comme suit à partir du résultat du titrage :

Dioxyde de soufre libre "apparent" [mg SO₂/L]=Consommation en solution d'iodure d'iodate 1/64n [mL] x10

3. b) Détermination du dioxyde de soufre libre "vrai" (sans les réductones) :

Pour déterminer le dioxyde de soufre libre "vrai" effectivement présent, on détermine tout d'abord la teneur en dioxyde de soufre libre, y compris les réductones, selon la règle **3.a**). Dans une deuxième étape d'analyse, le dioxyde de soufre libre vrai contenu dans l'échantillon est lié par l'ajout préalable d'une solution de glyoxal, de sorte que les réductones peuvent être déterminés séparément par titrage ultérieur.

- Introduire à la pipette 50,0 ml de vin dans le bécher de 150 mL.
- Ajouter 2 mL de solution de glyoxal à 40% à l'aide d'une pipette jaugée ou d'un cylindre doseur, retourner le bécher avec précaution et laisser reposer 5 minutes.
- Ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 25% à l'aide du cylindre de dosage et placer le barreau d'agitation magnétique dans le bécher.
- Placer le bécher sur l'agitateur magnétique, y plonger l'**électrode redox ORP** et continuer comme décrit sous "Détermination de l'acide sulfureux libre "apparent"" (page 3).

A partir du résultat du titrage de ce deuxième dosage, la teneur en réductones, exprimée en dioxyde de soufre simulé, est calculée comme suit :

$$\text{Réductones [mg SO}_2\text{/L]} = \text{Consommation en solution d'iodure d'iodate } 1/64n \text{ [mL]} \times 10$$

La différence entre les deux résultats de titrage (sans/avec glyoxal) donne le dioxyde de soufre libre "vrai" :

$$\text{Dioxyde de soufre libre "vrai" [mg SO}_2\text{/L]} = \text{Différence des résultats de titrage [mL]} \times 10$$

Les réductones peuvent également être exprimées en acide ascorbique par la conversion suivante :

$$\text{Réductones [mg d'acide ascorbique/L]} = \text{Réductones [mg SO}_2\text{/L]} \times 2,75$$

3. c) Détermination du dioxyde de soufre total, y compris les réductones, après hydrolyse alcaline :

- Verser 10 mL de soude caustique 2n dans le bécher de 150 mL à l'aide du cylindre de dosage.
- Ajouter 50 mL de vin à la pipette (en immergeant légèrement la pointe de la pipette).
- Retourner le bécher avec précaution et laisser reposer pendant 5 minutes (hydrolyse alcaline de l'acide sulfureux lié).
- Ajouter 10 mL d'acide sulfurique à 25% à l'aide du cylindre de dosage et placer le barreau d'agitation magnétique dans le bécher.
- Placer le bécher sur l'agitateur magnétique, plonger l'**électrode redox ORP** et continuer comme décrit dans "Détermination du dioxyde de soufre libre "apparent"" (page 3).

La teneur en dioxyde de soufre total (y compris les réductones) est calculée comme suit à partir du résultat du titrage :

$$\text{Dioxyde de soufre total [mg/L]} = \text{Consommation en solution d'iodure d'iodate } 1/64n \text{ [mL]} \times 10$$

Remarques:

- Si l'échelle de la burette ne suffit pas pour le titrage, noter la valeur mesurée, remplir la burette et poursuivre le titrage jusqu'au point final. La consommation d'iodure-iodate doit être additionnée.
- Si le résultat obtenu doit être corrigé pour tenir compte de la teneur en réductones détectés en même temps, ceux-ci doivent être détectés séparément lors d'un autre titrage selon 3.b) et déduits du résultat 3.c).

4. Titrage du dioxyde de soufre libre et total avec une solution d'iodure-iodate de 1/128 n :

Au lieu d'une solution d'iodure-iodate de 1/64n, on peut également utiliser une solution d'iodure-iodate de 1/128n pour le titrage. Dans ce cas, il ne faut utiliser que 25mL d'échantillon. Le reste de la procédure et des calculs reste identique et se fait selon les instructions ci-dessus.