

Borok sárgavérlúgsó igényének meghatározása potenciometrikus titrálás alapján

ANDRÉ LÁSZLÓ

Megyei Minőségvizsgáló Intézet, Kecskemét

Érkezett: 1969. augusztus 9.

A borok fejlődése során egyes anyagok kicsapódnak, amelyek a bor ízének elváltozását okozhatják. Ezen anyagok eltávolításának régi hatásos eszköze a derítés. A derítőanyag legtöbbször valamilyen fehérje: zselatin, albumin, kazein, tojásfehérje stb. Ezenkívül ásványi derítőanyagokat (spanyolföld, bentonit) és kémiai anyagokat (sárgavérlúgsót) is használnak. Munkám az utóbbi alkalmazásához szükséges vizsgálat módszer megoldását célozza.

A borok káliumferrocianiddal való derítését *Möslinger* dolgozta ki 1922-ben. A sárgavérlúgsó a nehézfémekkel (vassal, rézzel, cinkkel, mangánnal) csapadékot képez, így ezek eltávolíthatók a borból, és ezáltal megelőzhető a vasas és rezes törés. Ez a kezelés azonban elővigyázatot igényel, mert a sárvérlúgsó túladagolása esetén a bor savainak hatására cianhidrogén szabadulhat fel.

A derítéshez szükséges káliumferrocianid mennyiségének megállapítására szolgáló módszert *Von Der Heide* dolgozta ki 1926-ban (1). Ezt a módszert használjuk még ma is több kevesebb módosítással (2). A módszer, bár igen egyszerű, nem eszközigényes, nagy hátrányokkal is rendelkezik. Ezek közül elsőként kell említeni a vizsgálat igen hosszú idő tartamát, ami kb 2 óra. Másik hátránya a vizuális értékelés, ami fehér boroknál még kielégítő eredményt ad, de vörös borok esetében nehezen és csak nagy gyakorlattal vitelezhető ki.

Az irodalomból ismert még *Ribereau* – *Gayon* (3) módszere is, aki a vizsgálat során a derítendő borhoz fölös mennyiségű sárgavérlúgsót ad, a csapadékot centrifugálással elkülöníti, és az el nem reagált sárgavérlúgsó mennyiségét spektrofotometriásan méri. Így sikerült kiküszöbölnie az 1. módszernél tapasztalt hibát, amely a csapadék szűréséhez használt szűrőpapír adszorpciós hatásából adódik, amelyre szintén ő hívta fel a figyelmet.

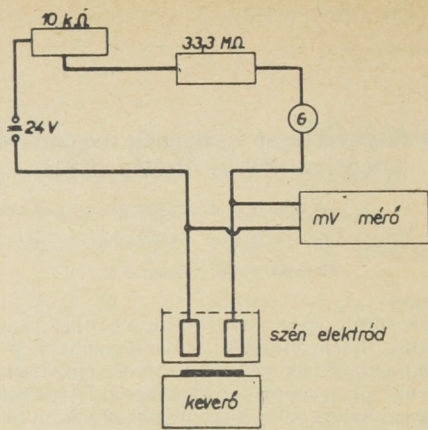
Munkámban olyan gyors módszert dolgoztam ki, amelynél a hosszú csapadék-ülepedési idő megrövidül és a bizonytalan vizuális értékelést mellőzni lehet.

Kísérleti rész

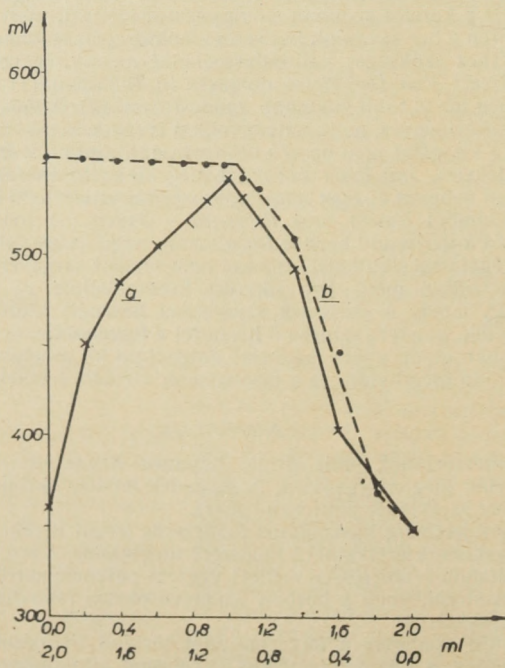
A káliumferrocianid, mint titráló folyadék eléggé elterjedt a nehézfémek különösen a cink meghatározására. A csapadék leválás optimális viszonyai és a leváló csapadék szerkezete pontosan ismert.

A végpont jelzésére használatos módszerek közül igyekeztem a legélesebb és a legkönnyebben kiértékelhető módszert megtalálni és erre a célra legjobban megfelel az állandó áramerősség mellett végzett potenciometrikus titrálás. Ezzel sikerült azt is elérni, hogy a borban jelenlevő redoxi rendszerek zavaró hatása minimálisra csökken (4).

Farsang (5) ajánlotta a ferrocianiddal történő titrálások céljaira a szénpaszta elektródot, a potenciometrikus titrálásnál általánosan használt platina elektród helyett. A szénpaszta elektród csak házilag állítható elő, helyette *Pungor*



1. ábra



2. ábra

(6) által kidolgozott és voltametriás célokra javasolt szilikongumi alapú grafit elektródot használtam, amely a kereskedelemben beszerezhető. A polarizátort házilag állítottam elő, a titráló berendezés kapcsolási rajzát az 1. ábra tartalmazza. A beállított áramerősség a titrálás folyamán 4×10^{-7} A volt.

Az elektrokémiai titrálásoknál a pontos végpont megállapítása miatt mindig túl kell titrálni az oldatot. A vizsgálat kényes voltára való tekintettel, a túltitrálás miatti sárgavérűség feleslegét cink oldattal visszatitráltam. A titrálási görbéket a 2. ábra tartalmazza. Az *a* görbe a közvetlen titrálás görbéje. Az elektród potenciál a végpontig emelkedik és a végpont elérése után meredeken csökken. Az emelkedő részen a végpontig az elektród potenciált a katódon lejátszódó $\text{Fe}^{II} \rightarrow \text{Fe}^{III}$ oxidáció szabja meg, mert a rendszerben a Fe^{II} koncentráció a titráló folyadékkal való csapadék képződés miatt állandóan csökken. A végpont után az elektród potenciált, a katódon lejátszódó ferrocianid – ferriicianid oxidáció szabja meg, s ahogy növeljük a ferrocianid koncentrációt úgy csökken az elektród potenciál értéke is.

A cinkkel való visszatitrálásnál az elektród potenciál a végpontig emelkedik az előbb leírt okok miatt és a végpont után beáll egy állandó értékre, ez egy egyenessel ábrázolható, mint az a 2. ábra *b* görbájéből látható.

Módszer leírása

Felhasznált berendezések:

OP – 201 typ	pH mérő Radelkisz gy.
OP – C – 711 typ	grafit membrán elektród gy. Radellisz gy. mágneses keverő Metrohm gym.

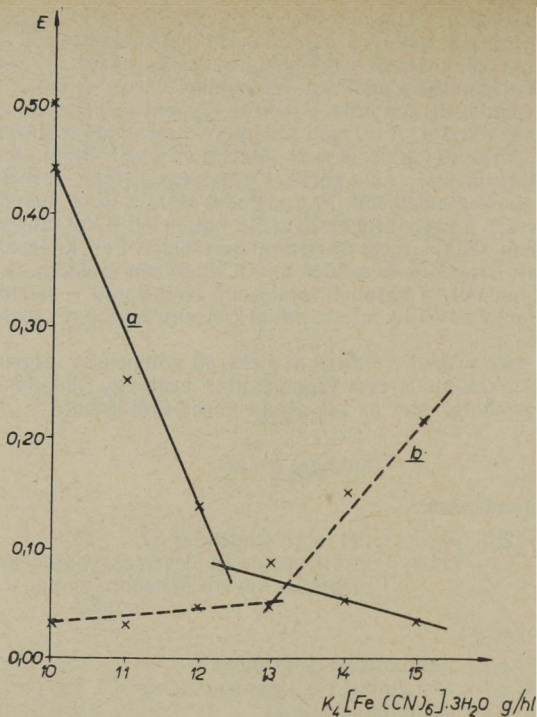
Felhasznált anyagok:

5,000 g/l	káliumferrocianid oldat
1,1602 g/l	fém cink 0,1 n sósavban oldva
0,5 n	káliumklorid oldat
1,0 n	sósav oldat

50 ml borhoz hozzáadtam 10 ml 0,5 n KCl és 10 ml 0,1 n HCl oldatot. Az elektródok oldatba helyezése után, az oldat állandó és egyenletes keverése mellett beállítottam a szükséges áramerősséget és mikrobürettából 0,2 ml-ként adagoltam a káliumferrocianid oldatot, az elektródpotenciál kb egy percen belül állandó értékére áll be. A végpont elérése után fölös, de ismert mennyiségű káliumferrocianidot adtam az oldathoz. A káliumferrocianid feleslegét a cink oldattal visszatitráltam szintén 0,2 ml-s adagolással. Ezzel a módszerrel egy bor kémderítéséhez szükséges sárgavérűség mennyisége kb 30 perc alatt állapítható meg.

A módszer százalékos relatív szórása 11 párhuzamos mérés alapján közvetlen titrálásnál 1,2%, visszatitrálásnál 1,5%.

A kidolgozott módszert összehasonlítottam az általánosan használt módszerrel (2), azzal a módosítással, hogy a csapadék kiszűrése után a vizsgálati sorozat minden egyes tagját pipettával mértem kétfelé és pontosan ismert mennyiségű vastimsó oldattal, illetve sárgavérűség oldattal kémleltem ferrocianid, illetve vas ion jelenlétére, az oldat savanyítására minden esetben azonos mennyiségű sósavat használtam. A sorozat azon tagjait, ahol csak színreakció játszódott le és nem volt csapadék kiválás, spektrofotometriásan mértem 700 nm-nél Roberts és Wilson (7) cikke alapján, ahol a $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -nak szelektív elnyelési sávja található. A spektrofotometriás mérés görbéit a 3. ábra tartalmazza. Az *a* görbén azok az extinkció értékek vannak feltüntetve, amikor a vas, a *b*



3. ábra

göriben amikor a ferrocianid feleslegre kémleltünk. Ily módon végezve a vizsgálatokat az általánosan használt módszer egy nagyságrenddel pontosabb lett.

A titrimetriás módszerrel és a spektrofotometriás módszerrel mért adatokat 6 bor esetében az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A szükséges sárgavérlőssé mennyisége g/hl-ben, két meghatározási módszerrel bor minták esetén

	Szén-szén elektród		Spektrofotometriás	
	közvetlen titrálás	vissza titrálás	vas feleslegre kémelve	$K_4Fe(CN)_6$ feleslegre kémelve
2× fejtett fehér bor	9,2	9,6	9,4	9,7
2× fejtett vörös bor	9,8	10,2	10,0	10,4
2× fejtett fluxos bor	12,6	13,0	12,8	13,2
1× fejtett fehér bor	9,2	9,4	9,4	9,6
1× fejtett fehér bor	10,9	11,4	11,2	11,8
1× fejtett vörös bor	20,6	21,2	20,5	21,3

Látható, hogy a titrimetriás módszer valamivel kisebb értékeket adott, mint a hagyományos módszer. A különbség a szűrőpapír okozta káliumferrocianid adszorpcióból is adódhat. Ez a különbség a gyakorlat számára elhanyagolható, mert a derítéshez szükséges sárgavérűség általában hektoliterenként gramm pontossággal szokták megadni.

Végezetül köszönetemet fejezem ki *Horváth György* igazgatónak, aki ezen munka elvégzésére buzdított és annak minden feltételét az intézetben megteremtette.

I R O D A L O M

- (1) *Von Der Heide*: Wein und Rebe 7, 9. 1926.
- (2) *Rakcsányi L.*: Borászat Mezőgazdasági Kiadó Bp. 524. o., 1963.
- (3) *Ribèreau-Gayon J.*: Traité d'Oenologie II. Paris 892. o. 1961.
- (4) *Bányai É., Buzás L., Swehla Gy.*: Műszeres analízis I. Tankönyv kiadó Bp. 312. o., 1967.
- (5) *Farsang Gy. és Tomcsányi L.*: Magyar Kémiai Folyóirat 72, 3, 136, 1966.
- (6) *Pungor E. és Szepesvári P.*: Magyar Kémiai Folyóirat 75. 5, 195, 1969.
- (7) *Roberts R. F. and Wilson R. H.*: Analyst 93, 237, 1968.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТРЕБНОСТИ ЖЁЛТОЙ КРОВЯНОЙ СОЛИ В ВИНАХ НА ОСНОВАНИИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВА- НИЯ

Л. Андре

Количество жёлтой кровяной соли необходимой для синего осветления вин, автор определил потенциометрическим титрованием при постоянной величине тока. Применял графитный мембранный электрод электродула силиконоворезиновой основы. Раствором цинка проводил обратное титрование, избытка железистосинеродистого калия. Процентный относительный рассев разработанного метода непосредственно после титрования составляет 1,2%, при обратном титровании 1,5%. Автор сравнивал титриметрический метод с применяемым до сих пор методом, используя при этом вместо визуальной оценки спектрофотометрическую оценку. Установил, что титрометрический метод давал низшие величины чем до сих пор применяемые методы оценки.

BESTIMMUNG DES BEDARFS AN GELBEN BLUTLAUGENSALZ VON WEINEN VERMITTELS POTENTIOMETRISCHER TITRIERUNG

L. André

Der Verfasser bestimmte die zur Blauklärung von Weinen nötige Menge von gelbem Blutlaugensalz vermittels potentiometrischer Titrierung bei konstanter Stromintensität. Als Elektrode verwendete er eine Grafitmembranelektrode auf Silikongummigrundlage. Der Überschuss an Kaliumferrocyanid wurde mit einer Zinklösung zurücktitriert. Die prozentuelle relative Streuung der ausgearbeiteten Methode beträgt bei unmittelbarer Titrierung 1,2%, bei Rücktitrierung 1,5%. Das titrimetrische Verfahren wurde mit dem bisher angewendeten Verfahren verglichen und zwar vermittels spektrophotometrischer, anstelle der visuellen Bewertung. Die titrimetrische Methode ergab einen vernachlässigbar niedrigeren Wert als das bisher angewendete Verfahren.

DETERMINATION OF THE DEMAND OF POTASSIUM HEXACYANO-FERRATE(II) OF WINES BY POTENTIOMETRIC TITRATION

L. André

The amount of potassium hexacyanoferrate(II) required for the so-called blue clarification of wines has been determined by the author by potentiometric titration carried out at constant current intensity. A silicone-rubber base graphite membrane electrode served as an electrode, and excess potassium hexacyanoferrate(II) was back titrated with a standard zinc solution. The relative scattering of values given by the evolved method was 1,2% at the direct titration and 1,5% at the back titration. The described titrimetric method has been compared with the procedure applied up to the present, replacing the visual evaluation by evaluation by spectrophotometry. The values obtained by the titrimetric method were but negligibly lower than those given by the procedure used up to the present.

DOSAGE PAR TITRATION POTENTIOMÉTRIQUE DU PRUSSATE JAUNE NÉCESSAIRE POUR LA CLARIFICATION DES VINS

L. André

La quantité du prussiate jaune nécessaire pour la clarification des vins a été déterminé par titration potentiométrique à courant constant. Un électrode à membrane de graphite à base de caoutchouc silicone a été utilisé. La titration du surplus du prussiate s'effectuait par une solution de zinc. La déviation standard relative de la méthode développée montait à 1,2% en utilisant la titration directe et à 1,5% en se servant de la titration réciproque. On a comparée la méthode titrimétrique à celle utilisée auparavant, en substituant l'évaluation visuelle par la spectrophotométrie. On reçut avec la méthode titrimétrique des valeurs négligeablement inférieures à celles obtenues avec le procédé ancien.

Kiigazítás

Az Élelmiszervizsgálati Közlemények XVI. kötetének 2. füzetében a 99–104. oldalon közli Csanád Imréné–Kun Imréné tollából a „Kenyérfélék térfogatának vizsgálata. A térfogat alsó határértékének megállapítása” c. cikket. A cikk 100–101. oldalán leírt pontozásos rendszer a Fővárosi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet évtizedes gyakorlatában alakult ki, Karácsonyi László és Schneller Margit „Érzékszervi érzékelés a sütőiparban” c. dolgozatának figyelembevételével (Sütő- és Tésztaipar, 1956. áprilisi szám 73–79. old.).

Szerk.