

# Borok sárgavérlúgsó igényének meghatározása amperometriás módszerrel

S I S K A E L E M É R

Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Székesfehérvár

Érkezett: 1974. január 18

A hexaciano-ferrát (II) voltametriás viselkedését platina és különböző típusú szénelektrodokon számos szerző vizsgálta (1–7). A félcsúspotenciál értéke az alapelektrolittól és az elektródtípustól függően  $+0,19+0,23$  Volt között változott telített kálium-klorid kalomel elektródhoz képest.

Pungor és Szepesváryné (6) a hexaciano-ferrát (II) voltametriás viselkedését az általuk kifejlesztett szilikongumi alapú grafitelétródon vizsgálták. A félcsúspotenciál értékére  $+0,23$  Volt adódott 1 mól/l kálium-klorid alapoldatban, 1,5 volt/min polarizálóssebesség mellett telített kalomel elektródhoz képest. Lineáris összefüggést találtak a hexaciano-ferrát(II) koncentráció és a csúcsáram között  $10^{-5} - 10^{-3}$  mól/l koncentráció tartományban. Vizsgálták a csúcsáram hőmérsékletfüggését; 1,0 mól/l kálium-klorid alapoldatban a csúcsáram a hőmérséklettel lineárisan változott a vizsgált  $20 - 50$  °C hőmérséklet tartományban. A hőmérsékleti koefficiens  $1,1$  %/°C-ra adódott.

Az 1. ábrán 0,1 g/l kálium-hexaciano-ferrát (II) 1,0 mól/l koncentrációja kálium-klorid alapoldatban, szilikongumi alapú grafitelétródon felvett ciklikus voltametriás görbéje látható. Az ábra alapján megállapítható, hogy az anódos és katódos görbe félcsúspotenciálja csak kis mértékben tér el.

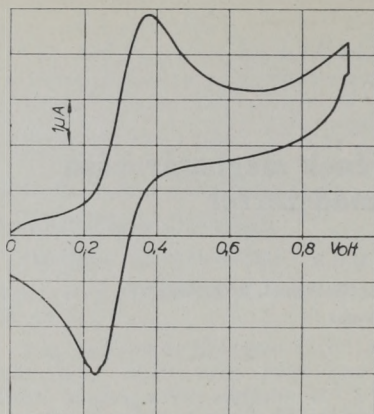
Felvettük a kálium-hexaciano-ferrát (II) voltametriás görbáját 0,1 mól/l kálium-klorid alapoldatban, intenzív keverés mellett OH 902 típusú platina tüelektrodon, szilikongumi alapú grafitelétródon, valamint OH-VM-711 típusú grafitelétródon; a szilikongumi alapú grafitelétródon 0,1 g/l koncentrációjú oldat vizsgálata során adódott voltametriás görbe a 2. ábrán látható. Hasonló voltametriás görbék adódtak az OH 902 típusú platina tüelektrod és az OH-VM-711 típusú grafitelétród alkalmazása esetén is.

Az ábra alapján megállapítható, hogy a voltametriás határáram  $0,5 - 0,9$  Volt tartományban csak kis mértékben változik.

Megállapítottuk, hogy a nyugvó oldatban felvett voltametriás görbék csúcsárama és a kevert oldatban felvett voltametriás görbék határárama  $10^{-5} - 10^{-3}$  mól/l tartományban lineárisan változik a kálium-hexaciano-ferrát (II) koncentrációval.

A hexaciano-ferrát (II)-ionok számos fémionnal csapadékot képeznek, mely a hexaciano-ferrát (II), valamint ezen fémionok meghatározásainak alapja.

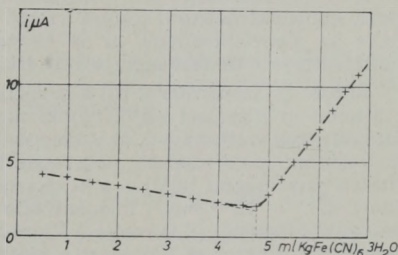
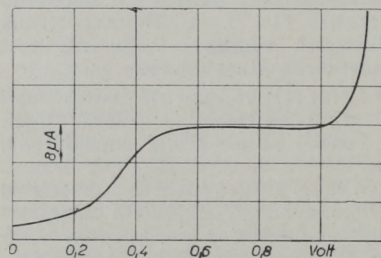
A hexaciano-ferrát (II) ezen kémiai tulajdonsága, valamint elektroaktivitása lehetőséget ad a hexaciano-ferrát(II) valamint számos fémion amperometriás és nem nulla áramú potenciometriás meghatározására is.



1. ábra. Kálium-hexaciano-ferrát(II) voltametriás görbéje nyugvó oldatban Kálium-hexaciano-ferrát(II) koncentrációja: 0,1 g/l alapoldat: 1,0 mól/l kálium-klorid mérőelektrod: szilikongumi alapú grafittelektrod referencia elektrod: telített kalomel elektrod polarizáló sebesség: 0,5 volt/min

2. ábra. Kálium-hexaciano-ferrát(II) voltametriás görbéje intenzíven kevert oldatban

3. ábra. Borok kálium-hexaciano-ferrát(II) igénye meghatározásának amperometriás-titrálási görbéje



Borok kémiai derítéséhez kálium-hexaciano-ferrát (II)-ot alkalmaznak. A derítéshez szükséges reagens mennyiségének meghatározására Von der Heide által kidolgozott módszer (8) módosított változatát (9) alkalmazzák. André (10) a borok kálium-hexaciano-ferrát (II) igényének meghatározására nem nulla áramú bipotenciometriás módszert javasolt. A viszonylag kis koncentrációk tartományában végzett mérés valamint a kálium-hexaciano-ferrát(II)-tal nem reagáló, elektrokémiailag aktív anyagok borban való jelenléte miatt viszonylag nagy alapáram jelentkezik. Ezért borok kálium-hexaciano-ferrát(II) igényének meghatározására a bipotenciometriás mérőmódszerrel, szemben előnyösebbnek találtuk az amperometriás mérőmódszert, melyet az alábbiakban közlünk.

### Borok kálium-hexaciano-ferrát(II) igényének amperometriás meghatározása

*Szükséges eszközök:*

- Radelkis gyártmányú OH-102 típusú polarográf
- Radelkis gyártmányú OP-912 típusú mágneses keverő
- Kálium-kloriddal telített agar-agar áramkules
- Telített kálium-klorid kalomel referencia elektrod
- Szilikongumialapú grafittelektrod
- OH-VM-711 típusú grafittelektrod
- OH-902 típusú platina tüelektrod



*Szükséges oldatok:*

1,000 g/l kálium-hexaciano-ferrát(II) ( $K_4 FeCN_6 \cdot 3H_2O$ ) oldat.

1,0 mól/l kálium-klorid oldat

0,2 mól/l sósav oldat

*A mérés végrehajtása:*

A vizsgálandó bor 50 cm<sup>3</sup>-éhez 5 cm<sup>3</sup> kálium-klorid és 5 cm<sup>3</sup> sósav oldatot adunk. A polarográfhoz csatlakoztatjuk a szilikongumialapú grafit-elektrodót (vagy az OH-VM-711-C típusú grafit-elektrodót vagy az OH-902 típusú platina tüelektrodót) és a referencia elektrodót. Majd az indikátorelektrodó potenciálját 0,6 voltra állítjuk a telített kalomel elektrodához képest és kálium-hexaciano-ferrát(II) mérőoldattal konstans fordulatszámú keverés mellett titráljuk a vizsgálandó oldatot.

Az összetartozó cm<sup>3</sup> és áramerősség értékek alapján megszerkesztjük az amperometriás titrálási görbét, melynek töréspontjához tartozó cm<sup>3</sup> érték kétszerese a vizsgált bor kálium-hexaciano-ferrát(II) igényét oldja g  $K_4 Fe(CN)_6 - 3H_2O$ /hl-ben.

*Mérési eredmények és értékelése:*

A 3. ábrán egyszer fejtett bor kálium-hexaciano-ferrát(II) igényének mérése során adódott amperometriás titrálási görbe látható. A 100%-os titráltság előtti voltametris határáram csökkenés a borban levő és a kálium-hexaciano-ferrát(II)-tal reagáló vas(II), mely voltametrisan szintén elektroaktív koncentrációcsökkenésének következménye.

Vizsgáltuk borok kálium-hexaciano-ferrát(II) igénye mérésének reprodukálhatóságát különböző indikátor elektrodok alkalmazása esetén, mérési eredményeinket és az ebből számított szórás értékeket az 1. táblázatban adtuk meg. A szórás értékek alapján megállapítható, hogy a vizsgált indikátorelektrodok

1. táblázat

Borok sárgavérűség igénye meghatározásának reprodukálhatósága

Szilikongumi alapú grafit-elektrod			OH-VM-711-C Radelkis gyártmányú grafit-elektrod		
$K_4Fe(CN)_6$ $3H_2O$	eltérés a középértéktől		$K_4Fe(CN)_6$ $3H_2O$	eltérés a középértéktől	
g/hl	g/hl	%	g/hl	g/hl	%
9,27	-0,21	-2,22	9,30	-0,17	-1,80
9,31	-0,17	-1,79	9,32	-0,15	-1,58
9,40	-0,08	-0,84	9,40	-0,07	-0,74
9,43	-0,05	-0,53	9,42	-0,05	-0,53
9,47	+0,01	-0,11	9,44	-0,03	-0,32
9,51	+0,03	+0,32	9,51	+0,04	+0,42
9,52	+0,04	+0,42	9,52	+0,05	+0,53
9,53	+0,05	+0,53	9,57	+0,10	+1,06
9,65	+0,17	+1,79	9,57	+0,10	+1,06
9,69	+0,21	+2,22	9,67	+0,20	+2,11
átlag	szórás	szórás	átlag	szórás	szórás
g/hl	g/hl	%	g/hl	g/hl	%
9,48	0,13	1,4	9,47	0,11	1,2

esetében kapott reprodukálhatóságok többszörösen meghaladják borok kálium-hexaciano-ferrát(II) igényének meghatározása során megkívánt reprodukálhatóságot.

A javasolt módszer által szolgáltatott mérési eredményeket összehasonlítottuk a *Von der Heide* által kidolgozott módszer módosított változatával (9). A kapott eredményeket a 2. táblázatban adtuk meg. A két különböző módszerrel kapott mérési eredmények között szignifikáns eltérés nincs. A néhány esetben kapott nagyobb eltérések alapja a módosított *Von der Heide*-féle módszer viszonylag rossz, de a követelményeket még kielégítő reprodukálhatósági.

2. táblázat

Borok sárgavérlúgsó igényének meghatározása  
von der Heide módosított eljárásával  
és a javasolt módszerrel

von der Heide szerint	amperometriás módszerrel	eltérés %
9,4	9,27	- 1,38
9,5	9,47	- 0,32
10,3	10,11	- 1,84
10,7	10,77	+ 0,65
12,5	11,97	- 4,24

#### I R O D A L O M

- (1) *Olson, C. L. és Adams, R. N.*: Advances in Polarography, 1. Vol. 198. o. 1960.
- (2) *Morris, J. H. és Schempf, J. M.*: Anal. Chem. 31, 286, 1959.
- (3) *Elving, P. J. és Smith D.L.*: Anal. Chem. 32, 1849, 1960.
- (4) *Farsang, Gy.*: Kandidátusi disszertáció, 1967.
- (5) *Elving, P. J. és Fried, L. és Turner, W. R.*: U.S.At. Energy Communs, COO-1148, 277, 1969.
- (6) *Pungor, E. és Szepesváry, E.*: Magyar Kémiai Folyóirat 75, 195, 1969. Anal. Chim. Acta 43.289. (1968).
- (7) *Pungor, E., Szepesváry, É. és Havas, J.*: Anal. Letters 1/4 213, 1968.
- (8) *Von der Heide*: Wein und Rebe 7, 9, 1926.
- (9) *Rakesányi, L.*: Borászat, Mezőgazdasági Kiadó Bpest.
- (10) *André, L.*: ÉVIKE, 14, 287, 1970.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТРЕБНОСТИ ЖЕЛТОЙ КРОВЯНОЙ СОЛИ ВИН АМПОРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Э. Шишка

Автор ознакомляет метод применяемый для определения потребности гексациано-железо (II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$  амперометрическим измерением конечного момента. Установил, что для определения потребности желтой кровяной соли вин в качестве индикаторных электрод возможно применять графитовую электроду силикон резиновой основы, платиновую игольчатую электроду типа ОН 902, а также графитовую электроду типа ОН - VM - 711 - С.

Приемуществом предлагаемого измерительного метода по сравнению с методом *Von der Heide* является то, что продолжительность времени определения меньше, репродуцируемые результаты являются лучшими (рассев < 1,5%), исключает ошибки субъективной оценки.



## BESTIMMUNG DES KALIUM-HEXACIANO-FERRAT(II)-VERBRAUCHS VON WEINEN MITTELS EINER AMPEROMETRISCHEN METHODE

*E. Siska*

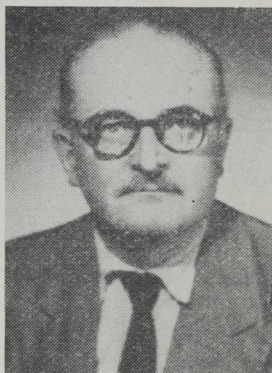
Der Verfasser beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Kalium-hexaciano-ferrat (II)-Verbrauchs von Weinen mittels amperometrischer Endpunktbestimmung. Er stellte fest, dass zur Bestimmung des Kalium-hexaciano-ferrat(II)-Verbrauchs der Weine als Indikatorelektrode die Graphitelektrode auf Silikongummibasis, die Platinnadelektrode Typus OH 902, sowie auch die Grafitelektrode Typus OH-VM-711 C verwendbar ist.

Der Vorteil der proponierten Messmethode gegenüber dem modifizierten Von der Heide'schen Verfahren besteht darin, dass die Zeitdauer der Bestimmung geringer ist, dass sie besser reproduzierbare Ergebnisse liefert (Streuung <1,5%) und die der subjektiven Bewertung entstammenden Fehler beseitigt.

## DETERMINATION OF THE DEMAND OF POTASSIUM HEXACYANO-FERRATE(II) OF WINES WITH THE USE OF AN AMPEROMETRIC METHOD

*E. Siska*

A method is described for the determination of the demand of potassium hexacyanoferrate(II) in wines by amperometric end point indication. It was found that also the silicone-rubber base graphite electrode, the platinum needle electrode of OH 902 type and the graphite electrode of OH-VM-711-C type can be applied as indicator electrodes. The suggested measuring method offers the advantage over the modified Von der Heide method that the time-requirement of the method is shorter, and the obtained results are better reproducible (the scattering is 1,5%), whereas the errors of the subjective evaluation are eliminated.



KAJDACSI FERENC (1902—1974)

1974. február 7-én elhunyt Kajdacs Ferenc, a Fővárosi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet ny. csoportvezető főmérnöke.

1902. január 2-án született Budapesten, tanulmányait a Budapesti Műszaki Egyetemen végezte, ahol 1927-ben tanársegédnek, majd adjunktusnak nevezték ki. 1942-ben az Országos Chemiai Intézet osztályvezető főmérnöke lett. Az Intézetnek a Fővárosi Vegyészeti és Élelmiszervizsgáló Intézetbe történt beolvadása után került a Főváros szolgálatába. Kezdetben fizikai-kémiai vizsgálatok keretében mértékhitelítési munkákkal foglalkozott, majd a toxikológiai laboratórium vezetője lett. Sokat tevékenykedett gombaszakértői minőségben is. Több tudományos dolgozata jelent meg fiziko-kémiai vizsgálatokkal és a hazai gombák vizsgálatával kapcsolatban, főként az Élelmiszervizsgáló Intézet Közleményekben 1962-ben vonult nyugdíjba.

Példamutató készséggel vállalkozott a legszerteágazóbb feladatok megoldására és fáradhatatlan buzgalommal végezte munkáját. Szolgálati ideje alatt változatlanul folytatta a Műszaki Egyetemen megkezdett oktatói tevékenységét is: előadásokat, tanfolyamokat tartott, s készséggel állt mindig a fiatal munkatársak rendelkezésére szaktanácsaival és segítőkészséggel.

Személyében Intézetünk egyik kedvelt jellegzetes munkatársát veszítette el.

*Garami Győző*

A Magyar Szabványügyi Hivatal elnöke a szabványosítás területén végzett kiemelkedő munkájuk elismeréséül,

Ács Pálnak a Szombathelyi Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet igazgatójának és

Zukál Endrének, a Központi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet osztályvezetőjének a MSZH „Emlékplak” kitüntetését adományozta.