DÉTERMINATION AUTOMATIQUE DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX TOTAL DANS LES VINS

J. SARRIS, J.N. MORFAUX et L. DERVIN
Station de Technologie des Produits Végétaux
Institut National de la Recherche Agronomique - Dijon

Grâce à la colorimétrie automatique en flux continu, il est possible d'automatiser l'analyse du SO_2 total dans les vins.

Le principe de la méthode officielle par distillation et iodométrie a été adopté.

L'appareillage permet d'effectuer automatiquement les opérations suivantes : prélèvement, acidification, distillation avec fixation alcaline du SO_2, réacidification. La mesure est effectuée colorimétriquement par détermination de l'iode en excès. On obtient le résultat final par comparaison à une courbe d'étalonnage obtenue dans les mêmes conditions.

On n'a observé ni pertes, ni oxydations, ni recombinaisons du SO_2. A la cadence de 20 dosages à l'heure, la précision est de plus ou moins 5 mg par litre pour des concentrations allant normalement de 50 à 300 mg par litre, mais il est facile de modifier cette gamme de travail.

INTRODUCTION

Dans la perspective de l'automatisation des principaux dosages de routine pratiqués en œnologie (SARRIS et **al.** 1969-1970), il nous a paru utile d'automatiser la détermination de l'anhydride sulfureux dans les vins. Ce dosage est en effet très important et, lorsqu'il s'agit de vins sucrés, il est indispensable (RIBÉREAU-GAYON, 1958).

Les multiples équilibres qui régissent la répartition des différentes formes de l'anhydride sulfureux libre, l'aptitude de ce corps à former de nombreuses combinaisons avec notamment les composés carbonylés et les sucres du vin, enfin les facteurs qui influent sur les proportions « SO_2 libre - SO_2 combiné » ont posé aux analystes de nombreux problèmes dans l'établissement des modes opératoires, dont le grand nombre atteste des difficultés rencontrées.

Dans le domaine de l'analyse automatique, outre divers systèmes déterminant le SO_2 dans l'air et dans divers effluents industriels, deux méthodes concernant les industries alimentaires ont vu le jour. SHAROUN

et SALETAN (1965) titrent directement le SO_2 dans la bière, mais ce procédé est inapplicable au vin en raison surtout de sa coloration propre et de l'hétérogénéité des échantillons. WALKEY et BUCHANAN (1967) utilisent la distillation et la colorimétrie avec le réactif à la rosaniline. Cette technique appliquée aux boissons non fermentées ne donne pas une précision suffisante pour les vins, sa spécificité à l'égard du SO_2 étant faible.

C'est pourquoi, sans innover dans les principes du dosage, nous avons voulu adapter les méthodes œnologiques existantes à l'automatisation, tout en contrôlant soigneusement l'effet de chacune de nos modifications sur le résultat de l'analyse.

Le « Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins », dans son édition de 1969, recommande trois techniques pour la détermination de l'anhydride sulfureux total.

a) Une méthode de référence qui consiste à distiller le vin acidifié, à fixer le SO_2 par une solution alcaline et à l'oxyder quantitativement, après acidification, par l'iode en excès, que l'on déterminera en retour par le thiosulfate.

b) Une méthode usuelle fondée sur l'entraînement du SO_2 par un courant d'azote, son oxydation en acide sulfurique et son dosage acidimétrique.

c) Une méthode rapide enfin qui préconise la détermination iodométrique directe sur le vin avant et après hydrolyse alcaline du SO_2 combiné.

Parmi ces trois méthodes, sans en écarter définitivement aucune, nous avons choisi la méthode par distillation. En effet, la technique par entraînement gazeux se heurte à des difficultés d'appareillage et la détermination directe sur le vin, admise seulement comme méthode rapide, nous apparaît peu sûre.

I. - PRINCIPE DE LA METHODE ET CONDITIONS OPERATOIRES

L'automatisation a été réalisée avec six modules de la chaîne d'analyse Technicon dont le rôle apparaît sur la figure 1. Les fonctions détaillées des différents éléments ont été expliquées dans une publication antérieure (SARRIS et **al.** 1969). Dans l'établissement du circuit analytique il a fallu ne pas perdre de vue quelques notions importantes. On doit éviter l'oxydation, c'est pourquoi l'air de segmentation a été remplacé

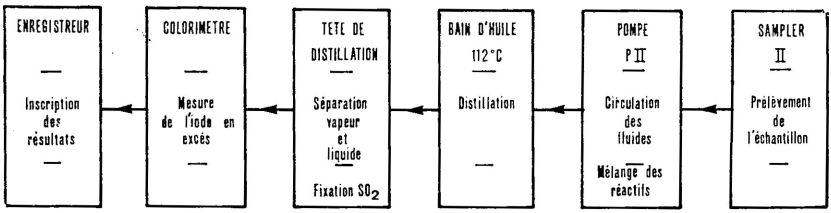


Fig. 1. — Chaîne d'analyse automatique utilisée pour la détermination du SO_2 total dans les vins.

par l'azote. Le SO_2 combiné ne réagit pas avec l'iode en milieu acide, donc on le libère de ses combinaisons en déplaçant l'équilibre par distillation et le fixant par une solution alcaline. Enfin l'oxydation n'est quantitative que si le milieu est acide, on doit donc réacidifier avant la colorimétrie. En tenant compte de ces remarques on obtient le circuit indiqué par la figure 2. Le vin est prélevé à la vitesse de 20 échantillons

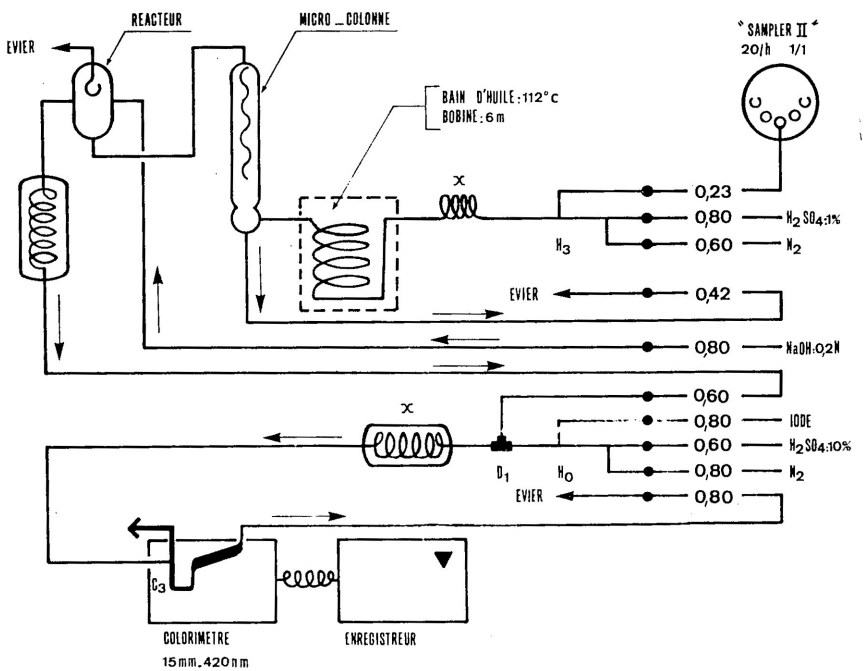


Fig. 2. — Manifold du dosage de SO_2 total par distillation.

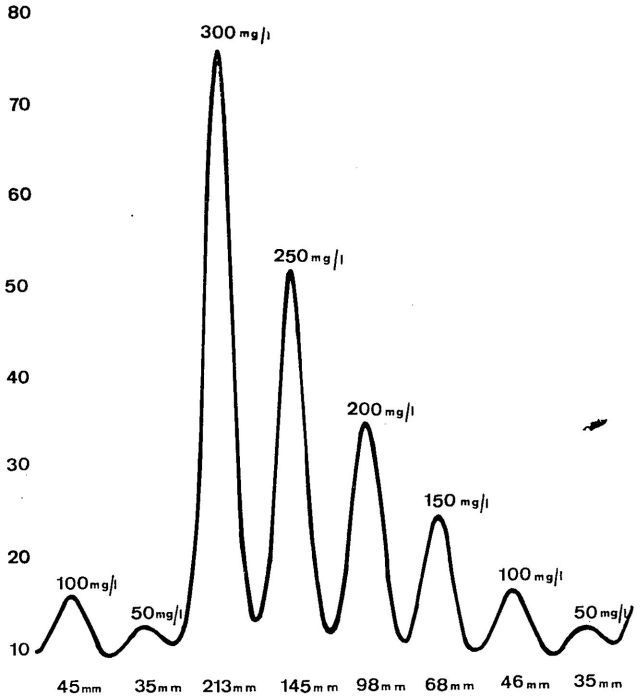
par heure, dilué avec de l'acide sulfurique à 1 p. 100 dans l'eau, segmenté par l'azote et distillé à 110° C dans une bobine de 6 m. de long et 1,5 mm. de diamètre. A la sortie de celle-ci, la vapeur est séparée du liquide, rectifiée dans la micro-colonne de la tête de distillation. Le gaz barbote alors dans le courant de soude 0,2 N qui traverse le réacteur. Le SO_2

fixé est repris par la pompe et mélangé à de l'acide sulfurique à 10 p. 100 et de l'iode à 0,30 g par litre, puis envoyé après refroidissement vers le colorimètre équipé de filtres de 420 nm et d'une cuve à flux continu de 15 mm. L'iode restant est mesuré et le résultat enregistré.

II. - RESULTATS

a) Essais sur des solutions aqueuses de métabisulfite de potassium.

L'appareil est étalonné à l'aide de solutions de métabisulfite dans l'eau, la gamme des concentrations s'étendant de 50 à 300 mg par litre de SO_2 (figure 3). La courbe d'étalonnage n'est pas une droite car l'enregistreur dont nous disposons n'est pas linéarisé. La colorimétrie du dosage



Fi. 3 — Dosage du SO_2 dans des solutions de métabisulfite de potassium.
Les concentrations en SO_2 sont indiquées au sommet des pics. Les chiffres portés sous les pics représentent leur hauteur à partir de la ligne du zéro de transmission.

n'en obéit pas moins à la loi de Beer. En conséquence cinq ou six points sont nécessaires pour la tracer avec précision (figure 4). La reproductibilité des mesures permet d'obtenir des résultats avec une précision de 5 mg par litre pour une concentration de 250 mg par litre de SO_2, ce qui représente 2 p. 100. L'oxydation du SO_2 en solution aqueuse à pH 5 étant

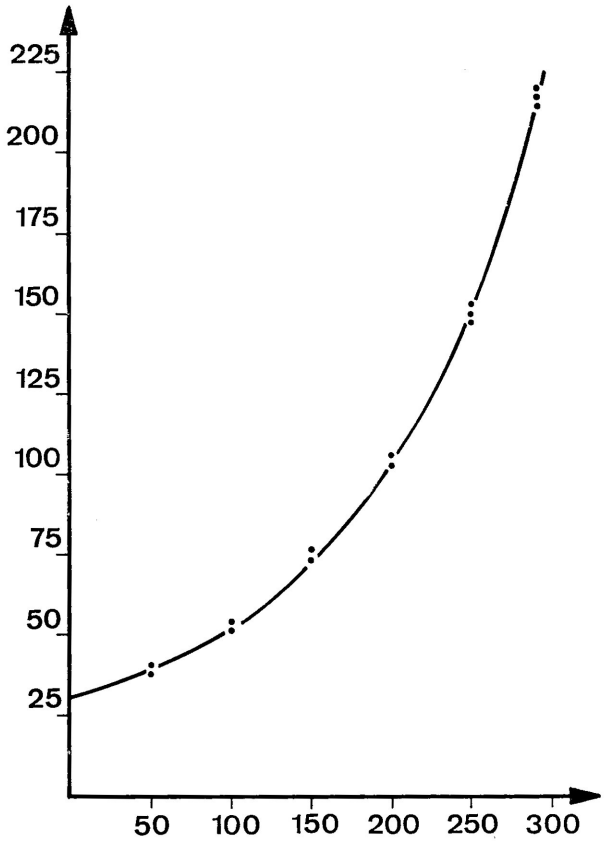


Fig. 4. — Relation entre la hauteur des pics et la concentration en SO_2 total.

relativement rapide, il convient de préparer et titrer les étalons peu de temps avant l'utilisation.

b) **Essais sur le vin.**

Des essais ont été menés sur le vin pour comparer les résultats des dosages automatiques et manuels (méthodes par distillation). Les résultats sont groupés dans le tableau I.

c) **Essais sur des corps pouvant interférer avec le dosage du SO_2.**

La modification principale que nous avons apportée à la méthode manuelle concerne la distillation. En effet, le volume du distillat n'est

TABLEAU I

Comparaison des résultats d'analyses automatiques et manuelles.

Numéro échantillons	SO_2 TOTAL (mg/l)		différence en mg/l.
	analyseur automatique	méthodes manuelles	
1	98	102	— 4
2	81	77	+ 4
3	114	118	— 4
4	101	100	+ 1
5	112	115	— 3
6	101	97	+ 4
7	148	154	— 6
8	64	60	+ 4

pas connu et la température est de 110° C. Par le calcul on trouve un temps de séjour de 6 mn 30 s dans la bobine, compte tenu de son volume, du débit des effluents et de la dilatation thermique des gaz.

La distillation se faisant en milieu acide, la question s'est posée de savoir si la totalité de l'anhydride combiné était bien chassé du liquide. En effet, d'après JAULMES (1951), si le SO_2 libre, très volatil, est facilement distillé à 100 °C, la combinaison éthanal — SO_2 requiert la distillation de 30 p. 100 du vin et la combinaison SO_2 — sucres nécessite la distillation de 50 p. 100 du volume introduit. En outre, selon BLOUIN (1966), les acides α-cétoglutarique et pyruvique donnent avec le SO_2 des combinaisons peu énergiques mais quantitativement très importantes, puisqu'elles fixent de 5 à 200 mg par l d'anhydride. C'est pourquoi nous avons comparé les rendements de la distillation en SO_2 après des additions de ces composés. (Tableau II).

On voit que les différences ne sont pas significatives puisque le dosage est à 5 mg par litre près. On peut donc considérer que ces produits n'interfèrent pas sur le dosage.

Nous avons d'autre part contrôlé la recombinaison possible de SO_2 entre l'acidification du distillat et son passage dans la cuve du colorimètre. Un vin étant analysé en continu, nous avons prélevé à la sortie du colorimètre 50 ml d'effluent et nous avons recherché par la méthode

TABLEAU II

Influence de substances carbonyles sur le dosage du SO_2

Composé ajouté	Concentration en SO_2 total trouvée	Différence par rapport au témoin (mg/l.)
Vin témoin	158	
Vin + glucose 5g/l	162	+ 4
Vin + acide α-cétoglutarique (100 mg/l)	162	+ 4
Vin + éthanal (200 mg/l)	161	+ 3
Vin + acide pyruvique (200 mg/l)	159	+ 1

officielle la présence éventuelle de SO_2 recombiné qui aurait échappé au dosage ; l'excès d'iode est détruit par le thiosulfate, puis le liquide est neutralisé par la soude en présence de phénolphtaléine car l'anhydride combiné n'est pas oxydable par l'iode à froid et en milieu acide. Il faut, en effet, se placer en milieu alcalin, un pH trop élevé risquant d'entraîner une réaction de l'alcool sur l'iode. C'est pourquoi après addition d'une goutte d'acide sulfurique N le milieu est tamponné par du borate de soude en solution saturée. Le SO_2 combiné est alors titré par l'iode en présence d'empois d'amidon. Les résultats ont toujours été négatifs.

CONCLUSION

Le tableau I montre que la corrélation entre les deux méthodes est bonne et par conséquent que l'analyse automatique convient au dosage de l'anhydride sulfureux total dans le vin.

La vitesse d'analyse qui est de 20 échantillons par heure, soit un résultat toutes les trois minutes, apporte un gain de temps notable même

si l'on utilise la méthode rapide d'essai dont la précision est moindre. Si l'on intercale tous les 10 ou 15 échantillons un étalon, on peut contrôler constamment la bonne marche de l'appareil ainsi que l'oxydation à l'air des échantillons qui attendent sur le distributeur automatique. Une bonne précaution consiste à boucher les godets contenant les échantillons avec un film autocollant ce qui limite évaporation et oxydation.

D'autre part, il est possible de changer presque immédiatement la gamme de sensibilité de l'appareil en diluant ou en concentrant l'iode selon les besoins du moment.

Enfin, il est évident que le complément naturel d'une telle détermination est le dosage du SO_2 libre simultanément. Nous nous proposons de le mettre au point au cours d'un prochain travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BLOUIN J., 1966. Contribution à l'étude des combinaisons de l'anhydride sulfureux dans les moûts et les vins. **Ann. Technol. Agric,** 3, 223 et **4,** 359.

JAULMES P., 1951. **Analyse des vins.** Lib. Poulain Montpellier, p. 423.

RECUEIL DES METHODES INTERNATIONALES D'ANALYSE DES VINS (1969). Fascicule A 17e.

RIBÉREAU-GAYON J. et PEYNAUD E., 1958. **Analyse et contrôle des vins.** Lib. polytechnique C. Béranger. Paris.

SARRIS J., MORFAUX J.N., DUPUY P. et HERTZOG D., 1969. Détermination automatique du degré alcoolique du vin. **Ind. Agric. Alim., 86,** 1241.

SARRIS J., MORFAUX J.N., DUPUY P. et HERTZOG D., 1970. Détermination automatique de l'acidité volatile du vin. **Ind. Agric. Alim., 87,** 115.

SCHAROUN J. et SALETAN L.T., 1966. Automated determination of the diastasic power of malt and sulfurdioxyde in beer. **Automation in anal. Chem.,** Vol II, p. 66.

WALKEY V.T. et BUCHANAN J.A., 1967. Automated analysis applied to soft drink production and quality control. **Automation in Anal. Chem.,** Vol. II, p. 339.