DÉTERMINATION AUTOMATIQUE DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX LIBRE DANS LES VINS

J.N. MORFAUX et J. SARRIS

Station de Technologie des Produits végétaux
Centre de Recherches de Dijon
Institut National de la Recherche Agronomique
21 - Dijon (France)

INTRODUCTION

L'anhydride sulfureux ajouté aux moûts ou aux vins existe sous deux formes, « SO_2 libre » et « SO_2 combiné ». Il est universellement déterminé en tant que « SO_2 libre » et « SO_2 total », ce dernier étant la somme du « SO_2 libre » et du « SO_2 combiné ». Si, au regard de la loi, seule importe la concentration en « SO_2 total », aux yeux du vinificateur, la détermination du « SO_2 libre » est primordiale car c'est à une fraction de ce dernier que l'on attribue le pouvoir antiseptique de l'anhydride sulfureux.

Il ne nous semble donc pas inutile de disposer d'une méthode d'analyse automatique du « SO_2 libre » dans les vins, compatible avec la technique de détermination automatique du « SO_2 total » précédemment mise au point (SARRIS et **al.** 1970).

Le recueil de l'O.I.V. préconise trois techniques de dosage du « SO_2 libre » : une méthode de référence par titrimétrie potentiométrique, une méthode usuelle d'entraînement à froid par un courant d'azote et, enfin, une méthode rapide par iodométrie directe. De ces trois méthodes, l'iodométrie directe nous a paru la plus apte à être automatisée du fait de sa simplicité. Cependant, comme nous le verrons par la suite, cette méthode n'est applicable qu'aux vins blancs. Cette restriction majeure nous a conduit à explorer l'automatisation de la méthode usuelle, fondée sur l'entraînement à froid de l'anhydride sulfureux libre par un courant d'azote gazeux.

Les deux procédés que l'on peut dire complémentaires sont décrits successivement, leurs avantages et inconvénients respectifs comparés.

DOSAGE IODOMETRIQUE DIRECT

I. — Matériel et méthodes.

L'automatisation a été réalisée avec une chaîne d'analyse automatique Technicon comprenant les modules suivants : distributeur automatique d'échantillons, pompe proportionnante P II, dialyseur, colorimètre et enregistreur. La précarité de l'équilibre SO_2 libre - SO_2 combiné, étudiée par de nombreux auteurs, est trop connue pour que l'on y revienne. Rappelons seulement sa dépendance vis-à-vis de la température, de la concentration totale en SO_2, de la nature et la concentration des corps se combinant réversiblement ou non à l'anhydride sulfureux (BLOUIN, 1964). Il importait donc de modifier aussi peu que possible l'équilibre du vin au cours de l'analyse. D'autre part, les substances iodophiles et surtout les pigments interfèrent dans le dosage. Nous avons tenté de les éliminer par dialyse.

Des essais préliminaires nous ont montré que le dosage n'est pas reproductible lorsqu'on utilise le dialyseur : la dialyse, dont le taux est inconnu et fluctuant, variable avec la concentration en sucre et en alcool, s'est révélée inutilisable en raison de la faible sensibilité obtenue par ce procédé.

Nous avons donc retenu le procédé sans dialyse par iodométrie directe. L'appareillage est très simplifié. Il se réduit à quatre modules ; le diagramme des fluides est indiqué sur la figure 1. Un seul réactif est utilisé : une solution d'iode à 125 mg par litre acidulée par 5 p. 100 de

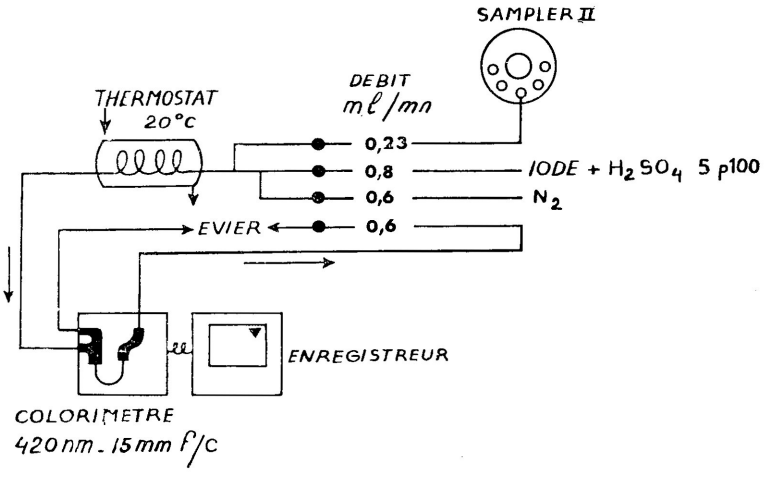


Fig. 1. — Manifold du dosage de SO_2 libre par iodométrie directe

H_2SO_4 pur. L'échantillon prélevé par le distributeur est mélangé au réactif iodé après segmentation par des bulles d'azote pour éviter l'oxydation. L'iode en excès n'ayant pas réagi avec le SO_2 est déterminé par colorimétrie à 420 nm dans une cuve à flux continu de 15 mm d'épaisseur. La concentration est déterminée par la mesure de la hauteur des pics rapportée à une courbe d'étalonnage obtenue en utilisant des solutions de métabisulfite de potassium de titre connu.

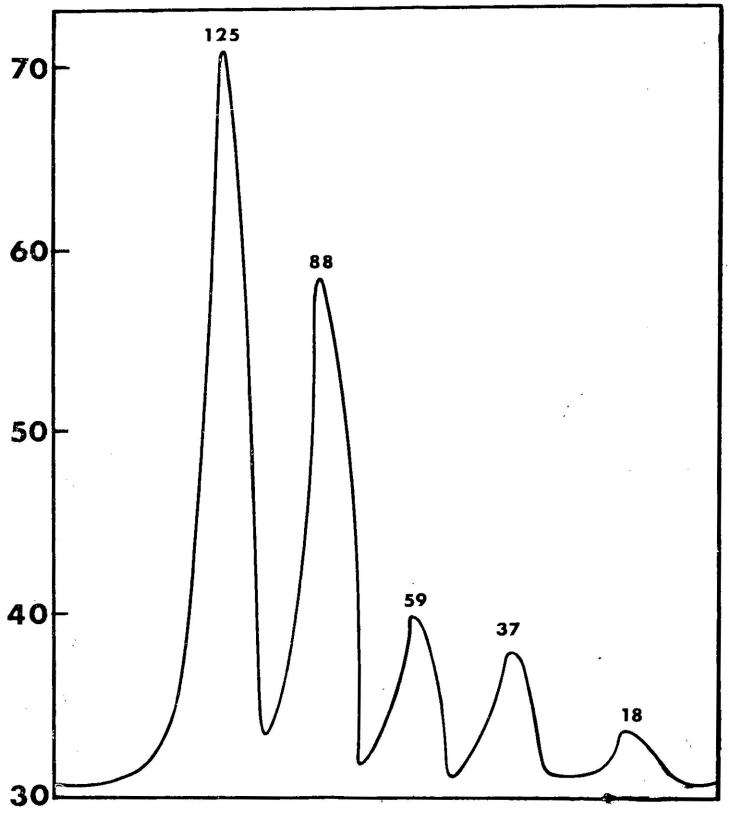


Fig. 2. — Tracé d'une gamme d'étalonnage
(les teneurs en SO_2 correspondant à chaque pic sont exprimées en mg par l).

L'analyse manuelle a été effectuée selon le protocole du Recueil des méthodes d'analyse de l'O.I.V. (1969) : 50 ml de vin acidifiés par 3 ml d'acide sulfurique à 10 p. 100 sont rapidement titrés par l'iode N/20 en présence d'empois d'amidon. Bien que pour des dosages très précis il soit recommandé de verser l'anhydride sulfureux dans l'iode pour éviter l'action de l'air (DEIBNER, 1959), la technique directe nous a paru suffisante dans la mesure où l'on recherchait surtout des résultats reproductibles.

II. — Résultats.

La courbe d'étalonnage (figure 3) tracée à partir d'une gamme (figure 2), permet le dosage du SO_2 libre dans un intervalle compris entre 10 et 125 mg par litre, mais ces limites peuvent être changées en fonction des besoins de l'utilisateur en agissant sur la concentration de l'iode ou le débit de l'échantillon prélevé, ou même sur les deux facteurs à la fois.

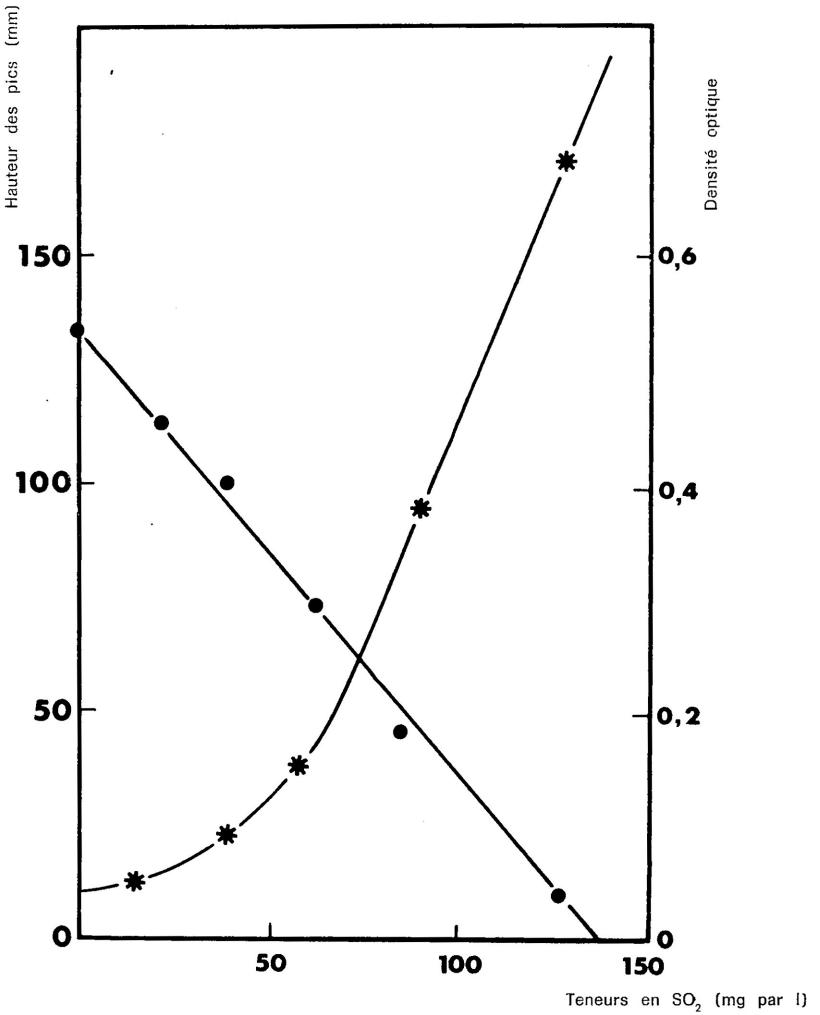


Fig. 3. — Relation entre la concentration en SO_2 libre et la hauteur des pics, en mm (●) et en densité optique (*).

La méthode automatique est reproductible à la condition de boucher les godets contenant les échantillons à l'aide d'une pellicule autocollante plastique car nous avons constaté qu'un séjour de une heure à l'air libre

provoque une perte de 30 p. 100 environ du SO_2 initial par oxydation et évaporation.

La reproductibilité des résultats sur des séries d'échantillons de vins titrant 15 et 95 mg par litre a été respectivement de ± 3 et ± 2 p. 100.

La coloration propre des divers vins blancs analysés provoque une absorption à la longueur d'onde considérée par rapport à l'eau qui est au plus de 0,015 DO soit une erreur maximale par défaut (puisque l'on travaille en décoloration) de 2 mg par litre de SO_2. La quantité d'iode consommée par le vin désulfité varie peu d'un vin à l'autre et peut être déterminée par répétition du dosage après addition de deux gouttes d'eau oxygénée à 20 volumes et un temps de contact de 10 mn, la réaction étant assez lente à la température du laboratoire.

Le tableau I montre une bonne corrélation entre les dosages manuels et automatiques. La vitesse est de 30 échantillons par heure mais peut être sans inconvénient portée à 40 par heure.

TABLEAU I

Comparaison des analyses manuelle et automatique par iodométrie directe

Echantillon	SO_2 libre (mg par l)		Variation entre les deux méthodes
	Analyse manuelle	Analyse automatique	
1	17	19	+ 2
2	108	104	− 4
3	59	62	+ 3
4	67	66	− 1
5	118	119	+ 1
6	12	15	+ 3
7	26	22	− 4
8	6	9	+ 3
9	8	11	+ 3
10	42	40	− 2

Si la méthode donne des résultats acceptables pour les vins blancs, elle est en revanche inapplicable aux vins rouges et nous avons dû rechercher une autre technique moins simple peut-être, mais indépendante de la couleur du vin.

DOSAGE IODOMETRIQUE APRES ENTRAINEMENT PAR UN COURANT D'AZOTE A FROID.

I. — Matériel et méthodes.

MOREAU et VINET en 1938 ont montré par le procédé dit de l'index iodé que le SO_2 libre réellement antiseptique est proportionnel à la concentration du SO_2 gazeux de l'atmosphère d'un flacon fermé contenant le vin. Ces auteurs mesuraient le temps nécessaire à la décoloration d'une faible quantité d'iode (l'index iodé) et évitaient ainsi l'interférence des bisulfites et sulfites normalement dosés comme SO_2 libre par la méthode de RIPPER.

Accessoirement ils s'affranchissaient ainsi des servitudes de couleur du vin et de substances iodophiles non volatiles.

Une autre méthode due à PAUL (1958) consiste à extraire le SO_2 libre à froid par barbotage d'un courant d'azote pendant 15 mm en le captant dans un piège à eau oxygénée. On dose ensuite le sulfate produit. Cette méthode rapide et simple a l'inconvénient, selon certains auteurs, de provoquer une dissociation non négligeable des combinaisons sulfureuses, la quantité de SO_2 entraînée augmentant avec le temps de barbotage.

Nous nous sommes inspirés de ces méthodes pour tenter l'automatisation de la détermination de l'anhydride sulfureux libre dans les vins. Cette méthode devait s'appliquer aussi bien aux vins rouges qu'aux vins blancs. Successivement, nous avons essayé d'extraire le SO_2 libre d'une part en mettant en contact statique avec le vin une faible quantité d'azote, sa concentration en SO_2 devant être proportionnelle à celle du vin si la température, le volume gazeux, et le temps de contact sont maintenus constants, d'autre part par barbotage d'un volume important et rapide du même gaz dans un courant de vin discontinu.

Un premier essai porta sur une transposition de la méthode de MOREAU et VINET. Le vin prélevé et segmenté par l'azote était mis en équilibre avec le gaz pendant cinq minutes dans une bobine de mélange, puis on éliminait la phase liquide. Une partie aliquote du gaz chargé en SO_2 segmentait alors un courant d'iode dont on mesurait après quatre minutes de contact, la décoloration.

Nous renonçâmes cependant à cette solution simple en raison des difficultés de pompage de la phase gazeuse à travers la pompe proportionnante. Les traînées des pics furent en effet très importantes, ce qui réduisait la cadence analytique à 8 échantillons par heure.

Pour pallier cette insuffisance nous utilisâmes de l'azote sous pression entraînant le liquide dans une colonne à distiller jouant le rôle de séparateur de phases. La traînée des pics fut ainsi supprimée.

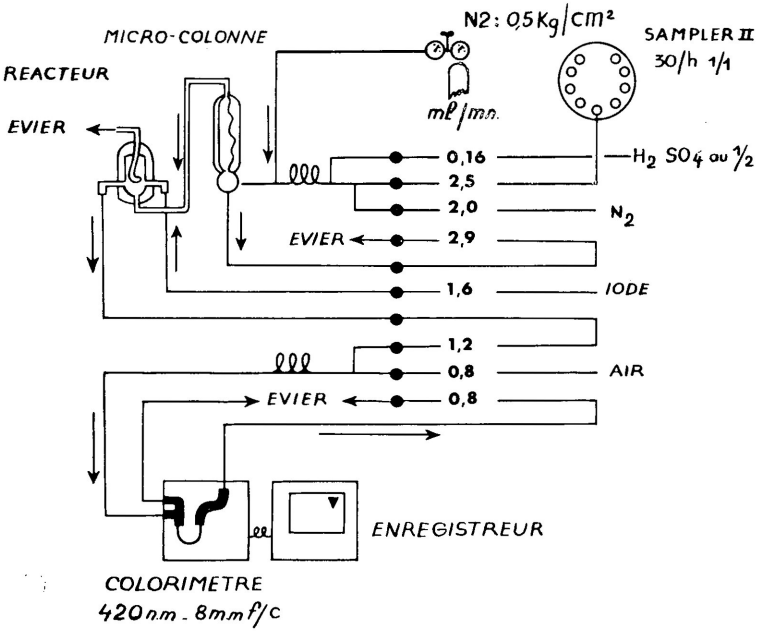


Fig. 4. — Manifold du dosage de SO_2 libre par entraînement.

Le montage retenu est schématisé sur la figure 4 : à la suite du prélèvement par le distributeur automatique et de la segmentation, l'échantillon est entraîné par un courant d'azote de 1 litre par minute dans la microcolonne. La phase liquide est pompée vers l'évier et le gaz barbotte dans le réacteur parcouru par un courant d'iode à 125 mg par litre acidifié par H_2SO_4. La décoloration de l'iode, proportionnelle à la concentration en SO_2 est mesurée et enregistrée.

II. — Résultats.

Une bonne stabilité du système est obtenue lorsque la température ne varie pas trop (± 2° C). Une augmentation de 10° C de la température entraîne une augmentation de 12 mg par litre d'un échantillon de métabisulfite titrant 80 mg par litre de SO_2 à 20° C. Le réglage du débit gazeux est important : trop fort il provoque un entraînement de liquide dans l'iode, trop faible il provoque une perte de sensibilité et de résolution des pics. Le

tableau II indique les résultats comparés des méthodes manuelle et automatique. Les figures 5 et 6 représentent respectivement le tracé d'une gamme d'étalonnage et la courbe correspondante.

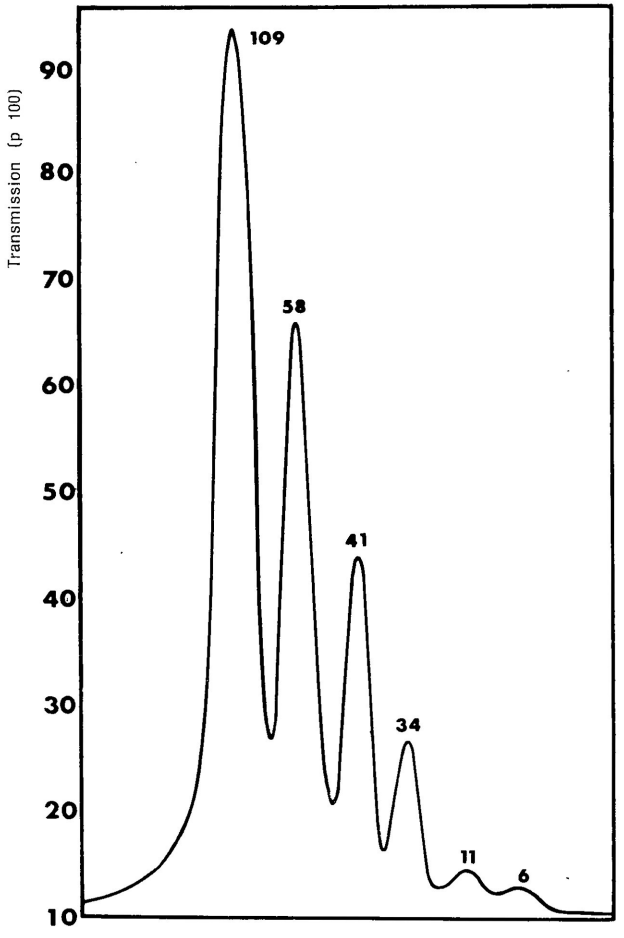


Fig. 5 — Tracé d'une gamme d'étalonnage
(les teneurs en SO_2 correspondant à chaque pic sont exprimées en mg par l)

Un essai de reproductibilité a été fait avec un vin rouge enrichi en SO_2 par addition, deux jours avant l'analyse, de métabisulfite de potassium. Les résultats, la moyenne, l'écart ε par rapport à cette moyenne, le carré des écarts ε^2 sont portés au tableau III.

L'écart type calculé par $S = \sqrt{\frac{\Sigma \varepsilon^2}{n-1}}$ pour $n = 9$ donne $S = 1{,}32$.

L'intervalle de confiance est donc (avec t 95 p. 100 = 2,3) égal à 55,9 ± 3,02 mg par litre de SO_2 libre. Si l'on tient compte du fait que ces analyses ont été étalées sur deux jours, donc que l'échantillon, les étalons et les conditions d'analyse ont pu changer au cours de ces 48 heures,

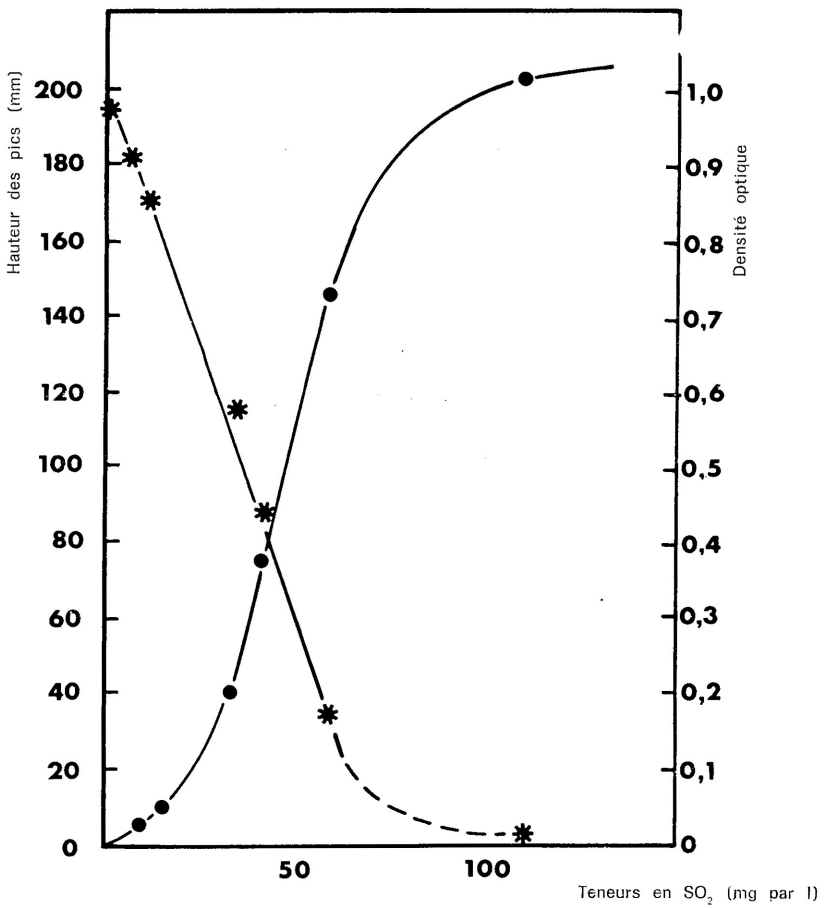


Fig. 6. — Relation entre la concentration en SO_2 libre et la hauteur des pics en mm (●) et en densité optique (*).

on voit que nous nous sommes placés dans les conditions les plus défavorables. Le résultat obtenu reflète les variations normales que l'on peut attendre au cours d'une journée de travail en série.

TABLEAU II

Comparaison des analyses manuelles et automatiques du SO_2 libre par entraînement à l'azote (R : vin Rouge .. B : vin Blanc).

Echantillon	SO_2 libre (mg par l)		Différence
	Analyse manuelle (RIPPER)	Analyse automatique	
1 R	8	10	+ 2
2 R	27	26	— 1
3 R	9	15	+ 6
4 R	27	27	0
5 B	64	65	+ 1
6 B	76	78	+ 2
7 B	85	84	— 1
8 B	115	119	+ 4
9 R	12	15	+ 3
10 B	89	92	+ 3

TABLEAU III

Reproductibilité.

N° de la mesure	SO_2 (mg par l)	ε	ε^2
1	53,5	— 2,4	5,75
2	55	— 0,9	0,81
3	56	+ 0,1	0,01
4	57	+ 1,1	1,21
5	57,5	+ 1,6	2,55
6	56,5	+ 0,6	0,36
7	57	+ 1,1	1,21
8	56	+ 0,1	0,01
9	54,5	— 1,4	1,95
MOYENNE ——→	55,9	$\Sigma\ \varepsilon^2$ ——→	13,86

CONCLUSION

Nous avons recherché une méthode automatique de détermination du SO_2 libre dans les vins. Nous proposons deux techniques. Une première méthode simplifiée s'applique aux vins blancs, d'une bonne précision, facile à mettre en œuvre et relativement économique, peut être couplée avec le dosage du SO_2 total. Ses limites sont celles des méthodes iodométriques directes. Elle devient inapplicable si l'on doit travailler sur des vins rouges.

La seconde méthode sépare au préalable l'anhydride sulfureux du vin par entraînement par l'azote ; elle est plus délicate, et sinon plus précise, plus juste en raison de l'indépendance du dosage à l'égard des substances iodophiles et de la coloration propre du vin. Le principe même de l'extraction introduit cependant une nouvelle cause d'erreur due à la décomposition d'une partie des combinaisons de l'anhydride sulfureux, ce qui augmente le SO_2 libre dosé (SAPIS et PEYNAUD, 1971). La rapidité de l'extraction cependant, qui dure une minute environ, permet de minimiser l'importance de ce phénomène, le SO_2 libre n'étant lui-même extrait qu'en partie.

Ces deux techniques ont pour avantage de pouvoir traiter de grandes séries d'analyses. Si l'on travaille à la cadence de 30 échantillons par heure en déterminant simultanément « SO_2 total et SO_2 libre », on obtient un résultat par minute. Il est indispensable cependant de réétalonner fréquemment l'appareil et de prévenir l'évaporation et l'oxydation en obturant les godets contenant les échantillons.

Outre leur intérêt général en œnologie, ces méthodes seraient particulièrement utiles dans le domaine particulier des vins destinés à la distillation. Les inconvénients du SO_2, décrits par LAFON et **al.** (1958), tels que le blocage des aldéhydes, la présence du cuivre et de SO_2 dans le distillat, la formation de mercaptans et d'acide sulfurique pourraient être évités par des déterminations rapides et nombreuses tant sur les vins avant leur distillation que sur les eaux de vie nouvelles.

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.

DEIBNER L., 1959. — L'anhydride sulfureux et l'ion sulfurique dans les vins et jus de raisin. **Rev. des Ferment. et Ind. Alim.** T. XIV, n° 6, 234.

LAFON R., LAFON J., COUILLAUD P., 1958. — Le Cognac, sa distillation. p. 23. J.B. BAILLIERES et Fils, Paris.

MOREAU L., VINET E., 1938. — Sur la détermination du pouvoir antiseptique réel de l'anhydride sulfureux dans les moûts et les vins. **Ann. des Fermentations, T. 4,** p. 119.

PAUL F., 1958. — Dosage de l'anhydride sulfureux libre et combiné dans les vins. **Mitt. Klosterneuburg,** série A.8, 21.

RECUEIL DES METHODES INTERNATIONALES D'ANALYSE DES VINS, 1969. **O.I.V.,** fascicule A 17 e, 7.

SARRIS J., MORFAUX J.N., DUPUY P., DERVIN L., 1970. — Détermination automatique de l'anhydride sulfureux total dans les vins. **Conn Vigne, Vin,** 5, 2, 431.

SAPIS J.-C. et PEYNAUD E., 1971. — Etude des substances combinant l'anhydride sulfureux dans les vins. **Conn Vigne Vin,** 5, 2, 217.