

Refraktometrické stanovenie etanolu a extraktu vo vínach

Ing. VLADIMÍR ŠVEC, Vinárske závody, n. p., Nitra

Podľa ČSN 56 0216 Metódy skúšania hroznových vín [8] sa používa pre stanovenie etanolu vo vínach pyknometrická metóda, pri ktorej sa stanovuje hustota destilátu. Extrakt sa zisťuje buď z hustoty destilačného zvyšku, tj. dealkoholovaného vína alebo výpočtom z hustoty vína a hustoty destilátu.

Pyknometrická metóda je veľmi presná, no však zdĺhavá. Okrem iných menej presných metód je popísaná refraktometrická metóda stanovenia etanolu vo víne pod názvom Beckelova metóda [1, 2], ktorá využíva k stanoveniu index lomu vína.

Index lomu pri určitej teplote, tlaku a vlnovej dĺžke svetla je charakteristickou konštantou koncentrácie látok. Pomocou neho je možno určiť zloženie binárnych zmesí [3].

V našich vínach sa pohybuje obsah etanolu od 8 do 13 % obj. a obsah celkového extraktu do 50 g/l.

Použité symboly:

- A — koncentrácia etanolu v % obj.
- d_A — relatívna hustota vodného roztoku etanolu
- d_{H_2O} — relatívna hustota destilovanej vody = 1,000000
- d_E — relatívna hustota extraktu dealkoholovaného vína
- d_V — relatívna hustota vína
- E — celkový extrakt vína v g/l
- n_A — index lomu vodného roztoku etanolu

- n_{H_2O} — index lomu destilovanej vody = 1,33299
- n_E — index lomu extraktu dealkoholovaného vína
- n_V — index lomu vína

Pre binárnu zmes etanol — voda je závislosť indexu lomu od koncentrácie etanolu daná tabuľkou [5]:

A	S_{kT} 17,5 °C	S_{kT} 20 °C	n_A
8,0	25,73	25,12	1,33710
9,0	27,23	26,59	3766
10,0	28,74	28,07	3823
11,0	30,27	29,56	3879
12,0	31,81	31,06	3936
13,0	33,47	32,58	3993

Závislosť je v uvedenej oblasti temer lineárna, vyjadrená rovnicou:

$$n_A = 1,33253 + 0,00057 A \quad (1)$$

s chybou najväčšou 0,0001 n_A , tj. 0,02 % obj. etanolu. Extrakt je vlastne sušina vyjadrená ako sacharóza v g/l. Závislosť indexu lomu od koncentrácie extraktu je daná teda tabuľkou na str. 134 [7]:

Závislosť v uvedenej oblasti je takmer lineárna, vyjadrená rovnicou:

E	n_E
10,0	1,3 3433
20,0	3586
30,0	3732
40,0	3871
50,0	4010

$$n_E = 1,33299 + 0,000144 E \quad (2)$$

s chybou najväčšou 0,0001 n_E , tj. 0,5 g/l extraktu.

Index lomu má aditívny charakter (3), teda

$$n_V = n_{H_2O} + \Delta n_E + \Delta n_A, \quad (3)$$

kde:

$$\Delta n_E = n_E - n_{H_2O} \text{ a } \Delta n_A = n_A - n_{H_2O}$$

Zlúčením rovníc 1, 2, 3 možno vyjadriť index lomu vína rovnicou:

$$n_V = 1,33253 + 0,00057 A + 0,000144 E \quad (4)$$

Stanovenie koncentrácie látok pomocou indexu lomu sa uplatnilo aj v ternárnych sústavách, ak sa stanovenie doplní inou fyzikálnou konštantou. Index lomu je určitou funkciou hustoty (3), takže ako doplnujúcu fyzikálnu vlastnosť je najvýhodnejšie použiť hustotu.

Podľa Tabariérovho vzorca má hustota vína tiež aditívny charakter [8]:

$$d_V = d_{H_2O} + \Delta d_A + \Delta d_E \quad (5)$$

kde:

$$\Delta d_A = d_A - d_{H_2O} \text{ a } \Delta d_E = d_E - d_{H_2O}$$

Závislosť hustoty zmesi etanol — voda je daná tabuľkou (6):

A	d_A
8,0	0,98 893
9,0	770
10,0	649
11,0	529
12,0	412
13,0	295

Tabuľka sa môže vyjadriť v uvedenej oblasti ako lineárna rovnica:

$$d_A = 0,99839 - 0,00119 A \quad (6)$$

s chybou najviac 0,00005 d , tj. 0,04 % obj. etanolu.

Závislosť hustoty od extraktu dealkoholovaného vína podľa ČSN 56 0216 [8] je zhodná s Domkeho tabuľkou sacharózových roztokov [4]:

E	d_E ČSN	d_E Domke
10,0	1,0 0390	1,0 039
20,0	0766	077
30,0	1157	116
40,0	1540	155
50,0	1933	193

a možno ju vyjadriť v uvedenej oblasti lineárnou rovnicou:

$$d_E = 1,000000 + 0,000386 E \quad (7)$$

s chybou najviac 0,000004 d , tj. 0,1 g/l extraktu.

Zlúčením rovníc (5, 6, 7) dostaneme rovnicu:

$$d_V = 0,99839 - 0,00119 A + 0,000386 E \quad (8)$$

Rovnice (4) a (8) sú vlastne dve rovnice o dvoch neznámych a ich riešením je:

$$A = 986,25376 n_V - 367,92887 d_V - 946,87623 \quad (9)$$

$$E = 3040,52328 n_V + 1456,38510 d_V - 5505,62880 \quad (10)$$

s chybou výpočtu 0,06 % obj. etanolu a 0,6 g/l extraktu pre rozmedzie 8 až 13 % obj. etanolu a 0 až 50 g/l extraktu.

Rovnice 9 a 10 možno všeobecne napísať:

$$A = f(n_V + d_V), \quad E = f(n_V + d_V)$$

a sú vlastne zhodné s rovnicami, ktoré uvádza Minárik [1, 2].

Ako už bolo povedané, tabuľky na výpočet extraktu vína z hustoty a indexu lomu sú zhodné s tabuľkami sacharózových roztokov, teda overiť rovnice (9) a (10) možno meraním ternárnych zmesí voda — etanol — sacharóza.

Ak hustota vína stanovuje sa pyknometricky, vzniká chyba najviac 0,0002 d , čo činí 0,1 % obj. etanolu a 0,3 g/l extraktu.

Ak sa k meraniu indexu lomu použije Abbéov refraktometer, ktorého presnosť je 0,0005 n , chyba výsledkov bude 0,5 % obj. etanolu a 2 g/l extraktu.

Ak by sa k výpočtu nepoužili vzorce (9) a (10), ale sa z uvedených tabuliek vytvorí tabuľka, ktorá každému indexu lomu a hustote priraduje obsah extraktu a etanolu, odstráni sa chyba výpočtu; a ak sa k meraniu použije refraktometer s presnosťou $10^{-4} n$ (napr. ponorný refraktometer, automatický refraktometer Remat), chyba merania bude totožná s povolenou chybou ČSN 56 0216 [8].

Literatúra

- [1] LAHO, L., MINÁRIK, E., NAVARA, A.: Vinárstvo. Chémia, mikrobiológia a analytika vína. Príroda Bratislava, 1970, s. 300—302
- [2] MINÁRIK, E.: Refraktometrické stanovenie alkoholu a extraktu vo vínach. Kvasný průmysl 4, 1956, s. 90—91
- [3] ZYKA, J.: Analytická příručka, SNTL Praha, 1972, s. 696—706
- [4] ŽÁČEK, ANDRĚJ: Chemické tabuľky. SNTL Praha, 1953, tab. 44
- [5] Wagners Tabellen zum Eintauchrefraktometer, Carl Zeiss Jena, 1955
- [6] ON 66 0807 Podrobné alkoholometrické tabuľky. Výpočet koncentrace ethanolu při pyknometrické metodě. Vydavatelství MZVZ ČSR Praha, 1972
- [7] ČSN 56 0001 Tabuľky pro přepočty a korekce pro zkušební metody. Vydavatelství ÚNaM Praha, 1964
- [8] ČSN 56 0216 Metody zkoušení révových vín, tokajských vín a vín sladových, Vydavatelství ÚNaM Praha, 1963

Švec V.: Refraktometrické stanovenie etanolu a extraktu vo vínach. Kvas. prům., 27, 1981, č. 6, s. 133—135.

Refraktometrické stanovenie etanolu je založené na stanovení hustoty a indexu lomu vína. Z týchto dvoch

Tabuľka nameraných hodnôt (index lomu bol meraný Abbého refraktometrom, hustota pyknometricky)

Druh vína	Relatívna hustota	Index lomu	E			A		
			pyknom.	refrakt.	Δ	pyknom.	refrakt.	Δ
Rizling vlašský	0,9968	1,3430	29,0	29,5	+0,5	10,69	10,91	+0,22
Tramín	0,9954	1,3440	29,5	28,9	-0,6	12,04	12,41	+0,37
Nitrianske knieža	1,0037	1,3452	45,3	46,3	+1,0	10,20	10,54	+0,34
Portugal	0,9953	1,3432	26,9	27,9	+1,0	11,28	11,66	+0,38
Nitrianske knieža červené	1,0004	1,3445	37,9	39,3	+1,4	10,53	10,07	-0,46

fyzikálných konštánt, ktoré sú vzájomne funkčne závislé, možno určiť výpočtom alebo podľa tabuliek obsah etanolu a celkového extraktu vo víne. Za použitia presného refraktometru sa dosiahne presnosť pyknometrickej metódy za polovičnú dobu stanovenia. Za použitia menej presných refraktometrov a prípadne hustomerov sa doba stanovenia skráti, no získané výsledky sú len orientačné.

Швец, В.: Рефрактометрическое установление этанола и экстракта в винах. Квас. прум. 27, 1981, № 6, стр. 133—135.

Рефрактометрическое установление этанола основано на определении плотности и показателя преломления вина. Из этих двух физических постоянных, взаимно функционально зависящих, можно расчетом или по таблицам определить содержание этанола и суммарного экстракта в вине. При применении точного рефрактометра достигается точности пикнометрического метода в течение половины времени установления. При применении менее точных рефрактометров или же ареометра время установления сокращается, однако полученные результаты имеют только ориентировочный характер.

Švec, V.: Refractometrical determination of ethanol and extract in wines. Kvas. prům. 27, 1981, č. 6, s. 133—135.

Refractometrical determination of ethanol is based on density and refractive index estimation. Ethanol and extract contents are found in tables or by calculation using these two mutually dependent physical contents. When the precise refractometer is used, the method is equally precise as the pycnometric one but two times quicker. In the opposite case (a less accurate refractometer or densimeter) the method takes less time but the results obtained are very rough.

Švec, V.: Refraktometrische Bestimmung des Äthanols und Extrakts in Weinen. Kvas. prům. 27, 1981, No. 6, S. 133—135.

Die refraktometrische Bestimmung des Äthanols besteht auf der Ermittlung der Dichte und des Refraktionsindex des Weines. Aus diesen zwei physikalischen Konstanten, zwischen denen ein wechselseitiges Funktionalverhältnis besteht, kann durch Errechnung oder nach Tabellen der Gehalt an Äthanol und Gesamtextrakt im Wein ermittelt werden. Bei Anwendung eines präzisen Refraktometers wird die Genauigkeit der pyknometrischen Methode bei einer Verkürzung der Analysendauer auf die Hälfte erzielt. Wenn ein Refraktometer von einer geringeren Präzision oder ein Densimeter angewendet wird, wird die Verkürzung der Analysendauer durch den blossen Orientationswert der erzielten Ergebnisse kompensiert.