

# Application Bulletin

Von Interesse für: Essigherstellung, Lebensmittel

A, G 7

## Titrimetrische Essiganalysen

### Zusammenfassung

Die Qualität eines Essigs hängt von verschiedenen Faktoren ab. Da bereits von Flasche zu Flasche Gehaltsschwankungen der Einzelkomponenten auftreten, können keine Durchschnittswerte angegeben werden.

Das Bulletin beschreibt die Bestimmung der folgenden Parameter in Essig: pH-Wert, titrierbare Gesamtsäure, flüchtige und nichtflüchtige Säure, freie Mineralsäure sowie freie und gesamte schweflige Säure.

### Geräte und Zubehör

- Titrino oder Titrande mit Dosino oder Dosimat
- Magnetrührer
- Wechseleinheiten (für Natronlauge eventuell mit Reagenzflasche aus Polyethylen)
- Profitrode 6.0255.100, kombinierte Double-Junction-pH-Glaselektrode mit lösbarem Schliffdiaphragma
- Doppel-Pt-Blech-Elektrode 6.0309.100
- Elektrodenkabel 6.2104.020
- Apparatur zur Wasserdampfdestillation

### Reagenzien

- Titriermittel: Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel: Natronlauge,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel: Salzsäure,  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$
- Titriermittel: Iodid-/Iodat-Lösung,  $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 1/64 \text{ mol/L}$ :  
0,5573 g bei maximal 150 °C getrocknetes Kaliumiodat werden in ca. 700 mL dest. Wasser gelöst. Man gibt 3,5 g Kaliumiodid zu, löst dieses und füllt mit dest. Wasser auf 1 L auf.
- Schwefelsäure,  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25\%$
- Kaliumiodid-Lösung,  $w(\text{KI}) = 5\%$
- Pufferlösungen pH = 4,00 (6.2307.100) und pH = 7,00 (6.2307.110)

## Analyse

### 1. pH-Wert

Die pH-Glaselektrode wird mit den Pufferlösungen pH = 4,00 und pH = 7,00 kalibriert. Anschliessend misst man unter Rühren den pH-Wert der unverdünnten Essigprobe. Die Resultatangabe erfolgt mit einer Dezimalstelle.

### 2. Titrierbare Gesamtsäure

10,0 mL Essig werden im Becherglas mit 50 mL CO<sub>2</sub>-freiem dest. Wasser verdünnt und mit c(NaOH) = 1 mol/L unter Verwendung der kombinierten pH-Glaselektrode titriert.

#### Berechnung

1 mL c(NaOH) = 1 mol/L entspricht 0,06 g Essigsäure

g Essigsäure / 100 mL Probe = EP1 \* C01 \* C02 / C00

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 10,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 0,06

C02 = 100 (Umrechnungsfaktor: Resultat bezogen auf 100 mL Probe)

### 3. Flüchtige Säure

In einem Rundkolben werden 10,0 mL Essig mit 10 mL dest. Wasser versetzt und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis ca. 400 mL Flüssigkeit überdestilliert sind. Während der Destillation sollte das Flüssigkeitsvolumen im Destillierkolben bei rund 20 mL gehalten werden.

Das Destillat wird nun bis zum beginnenden Sieden erhitzt, abgekühlt und dann im SET-Modus mit c(NaOH) = 1 mol/L auf pH = 8,5 titriert. Der Titrimittelverbrauch sei A mL.

Anschliessend versetzt man dieses Destillat mit 5 mL w(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 25% sowie 10 mL w(KI) = 5% und bestimmt die gegebenenfalls mitdestillierte schweflige Säure durch Titration mit der Iodid-/Iodat-Lösung (siehe Punkt 6.). Der hierbei resultierende Titrimittelverbrauch sei B mL.

#### Berechnung

Die flüchtige Säure wird in g Essigsäure / 100 mL Probe mit einer Dezimalstelle angegeben.

RS1 [Verbrauch an c(NaOH) = 1 mol/L für die schweflige Säure in mL]  
= 1/64 \* B

RS2 = g Essigsäure / 100 mL Probe = C01 \* (A – RS1)

A = Verbrauch an c(NaOH) = 1 mol/L für die erste Titration in mL

B = Verbrauch an Iodid-/Iodat-Lösung für die zweite Titration in mL

C01 = 6 (Umrechnungsfaktor)

#### 4. Nichtflüchtige Säure

Der Destillationsrückstand von 3. (Kolbeninhalt) wird mit dest. Wasser in ein Becherglas gespült und im SET-Modus mit  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  auf  $\text{pH} = 8,5$  titriert.

##### **Berechnung**

1 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ entspricht	0,07505 g Weinsäure
	0,06705 g Äpfelsäure
	0,06404 g Citronensäure
	0,09008 g Milchsäure

$\text{g nichtflüchtige Säure} / 100 \text{ mL Probe} = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 10,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = Umrechnungsfaktor für die jeweilige Carbonsäure (siehe oben)

C02 = 100 (Umrechnungsfaktor: Resultat bezogen auf 100 mL Probe)

#### 5. Freie Mineralsäure

10,0 mL Essig werden im 100-mL-Messkolben mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt und gemischt. 5,0 mL dieser Verdünnung (entsprechend 0,5 mL Originalprobe) pipettiert man in ein Becherglas, verdünnt mit dest. Wasser auf ca. 40 mL und titriert im SET-Modus mit  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$  auf  $\text{pH} = 8,5$ . Der Titrimittelverbrauch sei A mL.

Anschliessend wird in einer zweiten SET-Titration mit  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$  auf  $\text{pH} = 3,9$  zurücktitriert. Der hierbei resultierende Titrimittelverbrauch sei B mL.

##### **Berechnung**

Die Resultatangabe erfolgt in mg Mineralsäure / 100 mL Probe ohne Dezimalstelle.

1 mL $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht	3,65 mg HCl
	6,30 mg $\text{HNO}_3$
	4,90 mg $\text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{mg Mineralsäure} / 100 \text{ mL Probe} = (\text{A} - \text{B}) * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$

A = Verbrauch an  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$  für die erste Titration in mL

B = Verbrauch an  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$  für die zweite Titration in mL

C00 = 0,5 (eingesetztes Probenvolumen in mL Originalprobe)

C01 = Umrechnungsfaktor für jeweilige Mineralsäure (siehe oben)

C02 = 100 (Umrechnungsfaktor: Resultat bezogen auf 100 mL Probe)

### **6. Freie schweflige Säure**

50 mL Essig werden in ein Becherglas pipettiert, mit 5 mL  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25\%$  sowie 10 mL  $w(\text{KI}) = 5\%$  versetzt und im MET- $I_{\text{pol}}$ -Modus ( $I_{\text{pol}} = 1 \mu\text{A}$ ) mit der Iodid-/Iodat-Lösung titriert.

#### **Berechnung**

$$\text{mg/L SO}_2 = \text{EP1} * \text{C01}$$

EP1 = Titriermittelverbrauch in mL

C01 = 10 (Umrechnungsfaktor)

### **7. Gesamte schweflige Säure**

Die gebundene schweflige Säure wird mittels Natronlauge freigesetzt.

In ein Becherglas pipettiert man 25 mL  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  und 50 mL Essig und lässt 15 min unter Rühren reagieren. Dann gibt man je 10 mL  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25\%$  und  $w(\text{KI}) = 5\%$  zu und titriert im MET- $I_{\text{pol}}$ -Modus ( $I_{\text{pol}} = 1 \mu\text{A}$ ) mit der Iodid-/Iodat-Lösung.

#### **Berechnung**

$$\text{mg/L SO}_2 = \text{EP1} * \text{C01}$$

EP1 = Titriermittelverbrauch in mL

C01 = 10 (Umrechnungsfaktor)

---

### **Bemerkung**

Die Doppel-Pt-Blech-Elektrode muss von Zeit zu Zeit regeneriert werden (siehe zugehöriges Elektrodenmerkblatt).

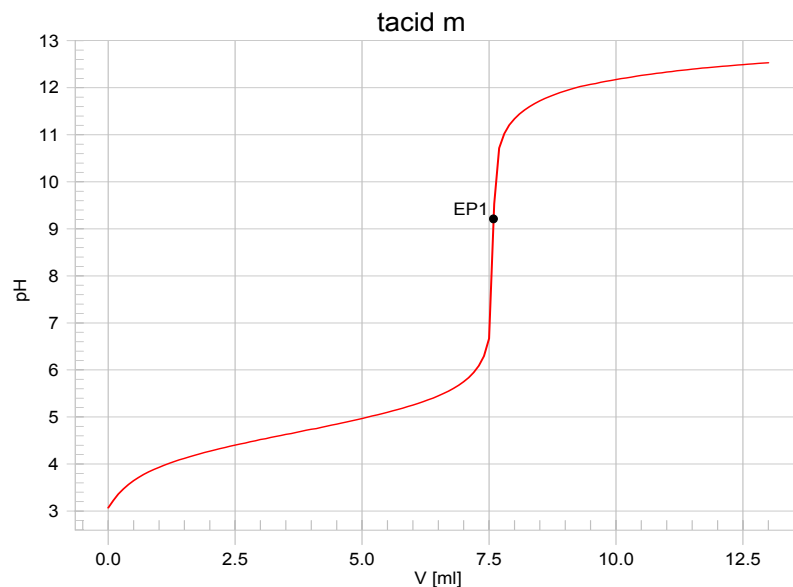
```

'pa
736 GP Titrino          04268  736.0011
date 00-05-22          time 15:00    7
MET pH                  tacid m
parameters
>titration parameters
  V step                0.10 ml
  titr.rate             max. ml/min
  signal drift          50 mV/min
  equilibr.time         26 s
  start V:              OFF
  pause                 0 s
  dos.element:          internal D0
  meas.input:           1
  temperature           22.5 °C
>stop conditions
  stop V:               abs.
  stop V                13 ml
  stop pH               OFF
  stop EP               9
  filling rate          max. ml/min
>statistics
  status:               OFF
>evaluation
  EPC                   0.50
  EP recognition:       all
  fix EP1 at pH        OFF
  pK/HNP:               OFF
>preselections
  req.ident:            OFF
  req.smpl size:        OFF
  activate pulse:       OFF
=====
    
```

**Abb. 1:** Titrino-Parameterreport für die Bestimmung der titrierbaren Gesamtsäure.

```

'fr
736 GP Titrino          04268  736.0011
date 00-05-22          time 15:00    7
pHc(init)              3.07    MET pH  tacid m
smpl size               10 ml
EP1                     7.589 ml          9.21
tacid m                 4.56 g/0.1L
temp.                   22.5 C
time                    446 s
stop V reached
=====
    
```



**Abb. 2:** Resultatreport und Titrationskurve für die Bestimmung der Gesamtsäure in Essig.

```

'pa
736 GP Titrino          04268  736.0011
date 00-05-23          time 16:15      1
SET pH                  vol acid
parameters
>SET1
  EP at pH              8.50
  dynamics              2
  max.rate              10.0 ml/min
  min.rate              25.0 µl/min
  stop crit:           drift
  stop drift            20 µl/min
>SET2
  EP at pH              OFF
>titration parameters
  titr.direction:      auto
  pause 1              0 s
  start V:              OFF
  pause 2              0 s
  extr.time            0 s
  dos.element:         internal D0
  meas.input:          1
  temperature          26.6 °C
>stop conditions
  stop V:              abs.
  stop V               20 ml
  filling rate         max. ml/min
>statistics
  status:              OFF
>preselections
  conditioning:        OFF
  req.ident:           OFF
  req.smpl size:       value
  activate pulse:     OFF
=====
    
```

**Abb. 3:** Parameterreport für die Bestimmung der flüchtigen und nichtflüchtigen Säure.

```

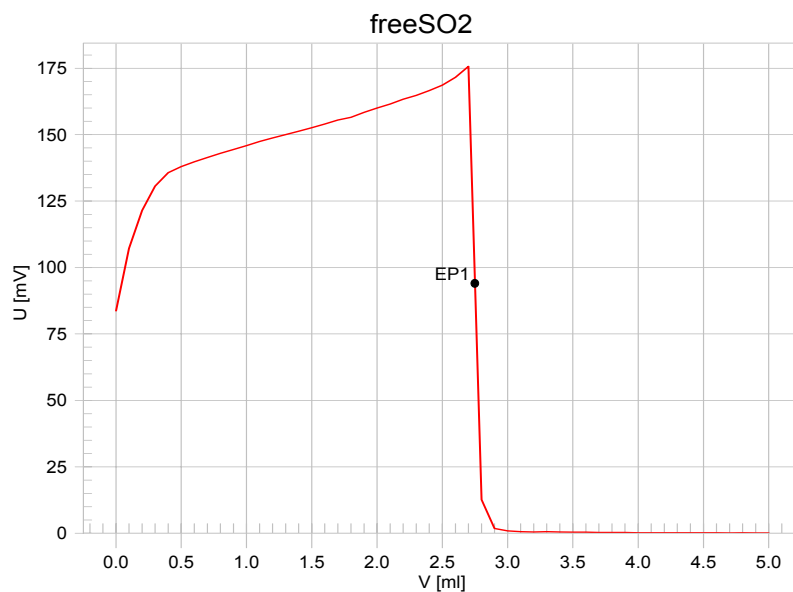
'pa
736 GP Titrino          04268  736.0011
date 00-05-29          time 14:22     13
SET pH                  mineral2
parameters
>SET1
  EP at pH              3.90
  dynamics              2
  max.rate              10.0 ml/min
  min.rate              25.0 µl/min
  stop crit:           drift
  stop drift            20 µl/min
>SET2
  EP at pH              OFF
>titration parameters
  titr.direction:      auto
  pause 1              0 s
  start V:              OFF
  pause 2              0 s
  extr.time            0 s
  dos.element:         internal D0
  meas.input:          1
  temperature          23.6 °C
>stop conditions
  stop V:              abs.
  stop V               20 ml
  filling rate         max. ml/min
>statistics
  status:              OFF
>preselections
  conditioning:        OFF
  req.ident:           OFF
  req.smpl size:       value
  activate pulse:     OFF
=====
    
```

**Abb. 4:** Parameterreport für die Bestimmung der freien Mineralsäure.

```
'pa
736 GP Titrino          04268  736.0011
date 00-05-31          time 15:27    12
MET Ipol                freeSO2
parameters
>titration parameters
  V step                0.10 ml
  titr.rate             max. ml/min
  signal drift         50 mV/min
  equilibr.time        10 s
  start V:              OFF
  pause                0 s
  dos.element:         internal D0
  I(pol)                1 µA
  electrode test:      OFF
  temperature          25.6 °C
>stop conditions
  stop V:              abs.
  stop V                5 ml
  stop U                OFF mV
  stop EP              9
  filling rate         max. ml/min
>statistics
  status:              OFF
>evaluation
  EPC                  30 mV
  EP recognition:      all
  fix EP1 at U        OFF mV
>preselections
  req.ident:           OFF
  req.smpl size:       value
  activate pulse:      OFF
=====
```

**Abb. 5:** Parameterreport für die Bestimmung der freien schwefligen Säure.

```
'fr
736 GP Titrino          04268  736.0011
date 00-05-31          time 15:27    12
U(init)                29 mV MET Ipol freeSO2
smpl size              50 ml
EP1                    2.750 ml          94 mV
free SO2               27.53 mg/l
time                   189 s
stop V reached
=====
```

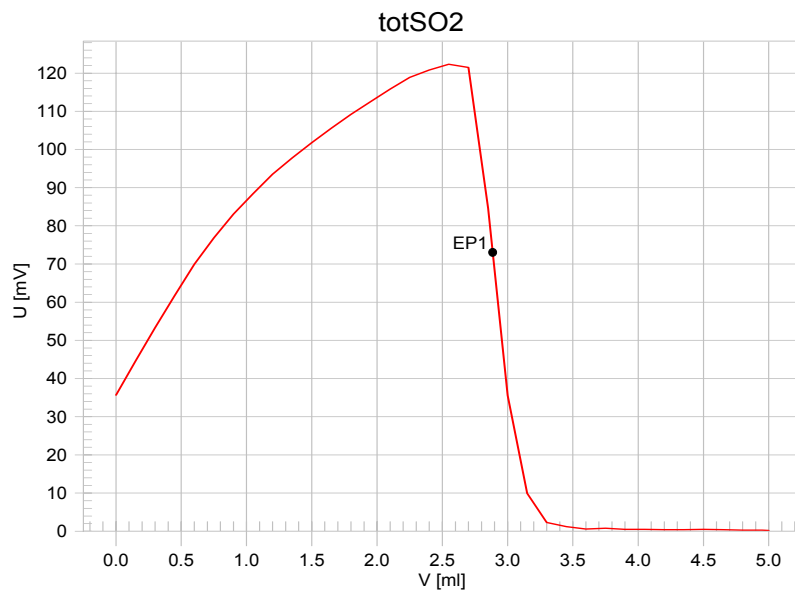


**Abb. 6:** Resultatreport und Titrationskurve für die Bestimmung der freien schwefligen Säure in Essig.

```
'pa
736 GP Titrino          04268  736.0011
date 00-05-31          time 15:50    14
MET Ipol                totSO2
parameters
>titration parameters
  V step                0.15 ml
  titr.rate             max. ml/min
  signal drift          50 mV/min
  equilibr.time         1 s
  start V:              OFF
  pause                 0 s
  dos.element:          internal D0
  I(pol)                1 µA
  electrode test:       OFF
  temperature           26.1 °C
>stop conditions
  stop V:               abs.
  stop V                5 ml
  stop U                OFF mV
  stop EP               9
  filling rate          max. ml/min
>statistics
  status:               OFF
>evaluation
  EPC                   30 mV
  EP recognition:       greatest
  fix EP1 at U         OFF mV
>preselections
  req.ident:            OFF
  req.smpl size:       value
  activate pulse:      ON
=====
```

**Abb. 7:** Parameterreport für die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure.

```
'fr
736 GP Titrino          04268  736.0011
date 00-05-31          time 15:51    14
U(init)                27 mV MET Ipol totSO2
smpl size              50 ml
EP1                    2.886 ml          73 mV
tot SO2                28.90 mg/l
time                   60 s
stop V reached
=====
```



**Abb. 8:** Resultatreport und Titrationskurve für die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Essig.