



Herausforderung

Einfache und schnelle Bestimmung von Schwefel in Wein.

Lösung

Quantifizierung des Gesamtschwefelgehaltes in Wein anhand der mit dem contrAA 800 detektierbaren CS-Molekülbanden.

Bestimmung von Gesamtschwefel in Wein mittels Molekülabsorptionsspektrometrie (MAS)

Einleitung

Weine enthalten von Natur aus Sulfite in geringen Konzentrationen. Aufgrund ihrer antimikrobiellen und antioxidativen Eigenschaften werden Sulfite jedoch auch während des Produktionsprozesses zugesetzt. Enthält der Wein mehr als 10 mg/l SO_2 , muss er hinsichtlich der Sulfatierung gekennzeichnet werden. Je nach Weintyp sind Höchstgrenzen zwischen 150 und 400 mg/l Gesamtschwefeldioxid definiert, was einer Konzentration von 75 bis 200 mg/l Gesamtschwefel entspricht.

Das contrAA 800, welches in der Weinanalytik unter anderem auch für die Überwachung des Schwermetall- und Mineraliengehaltes eingesetzt werden kann, bietet die Möglichkeit diese Grenzwerte für Gesamtschwefel bzw. Sulfite zu überwachen. Anwendung findet dabei die sogenannte High-Resolution-Continuum-Source Molekülabsorptionsspektrometrie (HR-CS MAS) in Kombination mit der schnellen und robusten Flammentechnik. Durch die Verwendung einer Xenon-Kurzbogenlampe als Kontinuumstrahler und eines hochauflösenden Spektrometers mit CCD-Detektor können alle Absorptionslinien im Spektralbereich von 185 bis 900 nm für die Analyse genutzt werden. Zusätzlich sind Molekül-Absorptionsbanden wie die CS-Bande bei 257,8 nm sichtbar und können zur Quantifizierung von Nichtmetallen ausgewertet werden, wie in diesem Anwendungsbeispiel zur quantitativen Bestimmung von Schwefel.

In zwei Weinsorten, einem Rotwein und einem Weißwein, wurde mit dem contrAA 800 mit Flammentechnik der Gesamtschwefelgehalt analysiert. Nach

einer oxidativen Vorbehandlung der Proben wurde der Schwefel anhand von CS-Molekülbanden in der Lachgasflamme quantifiziert. Von jeder Weinsorte wurde ein Aliquot mit einer definierten Schwefelkonzentration aufgestockt, um mögliche Analytverluste während der Probenvorbehandlung oder Matrixeffekte auf die Signalintensität zu beobachten. Wiederfindungsraten um 100 % belegen die Zuverlässigkeit des Probenvorbereitungs- und Messverfahrens.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- HNO₃ (65 %, p.a., Roth)
- H₂O₂ (30 %, für Ultraspurenanalyse, Sigma-Aldrich)
- H₂SO₄ (96 %, p.a., Merck)
- Rotwein aus Südafrika
- Weißwein aus Neuseeland

Probenvorbereitung

Vor der Messung wurden die Weinproben auf einem Heizblock oxidativ behandelt. Zu jeweils 25 ml jeder Weinprobe wurden 2 ml HNO₃ und 2 ml H₂O₂ gegeben. Nach dem Erhitzen für ca. 1 h bei 95 °C wurden die Lösungen auf Raumtemperatur abgekühlt und (in einem graduierten Gefäß) mit deionisiertem Wasser auf 30 ml aufgefüllt (resultierender Verdünnungsfaktor von 1,2). Diese Lösungen wurden für die Messung verwendet.

Für jeden Probentyp (Rot- und Weißwein) wurde vor der Probenvorbereitung ein Aliquot mit einer definierten Schwefelkonzentration dotiert, um Matrixeinflüsse auf die Signalintensität und Analytverluste zu untersuchen.

Geräteparameter

Die folgenden Tabellen zeigen die verwendeten Geräte-, Zubehör- Methodeneinstellungen.

Tabelle 1: Allgemeine Gerätekonfiguration und Zubehör

Parameter	Spezifikation
Gerät	contrAA 800 F
Brennerkopf	50 mm
Winkel Brennerkopf	0°
Scraper	Ja
Autosampler	AS-F
Injektionsschalter	SFS 6.0

Tabelle 2: Geräte- und Auswerteparameter

Parameter	Spezifikation
Element	S
Wellenlänge [nm]	257,9583
Messzeit [s]	3,0
Flammentyp	N ₂ O/C ₂ H ₂
Höhe Brennerkopf [mm]	5
Brenngasfluss [l/h]	235
Untergrundkorrektur	IBC-m

IBC-m: Iterative Untergrundkorrektur für Molekülbanden-Auswertung

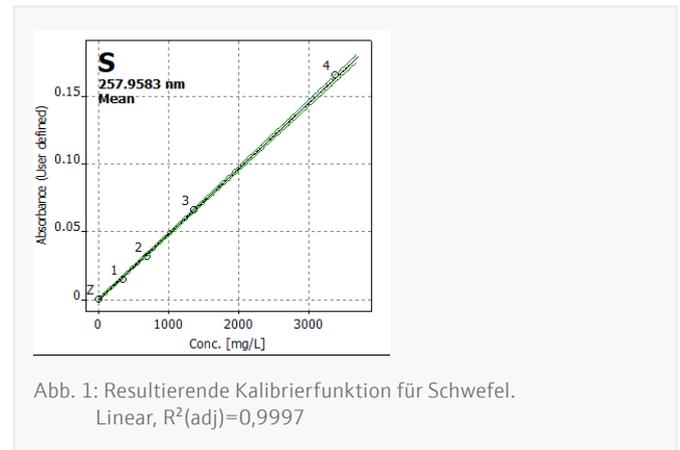
Kalibrierung

Eine Stammlösung von 33,7 g/l Schwefel wurde gravimetrisch durch Einwaage von H₂SO₄ in deionisiertem Wasser hergestellt. Die verwendeten Kalibrierstandards wurden schließlich in deionisiertem Wasser durch Verdünnung dieser Stammlösung hergestellt.

Tabelle 3 zeigt die Konzentrationen der Kalibrierstandards und Abbildung 1 die resultierende Kalibrierfunktion.

Tabelle 3: Konzentrationen der Kalibrierstandards

Standard	Schwefelkonzentration [mg/l]
Kal. std. 0	0
Kal. std. 1	337,3
Kal. std. 2	674,6
Kal. std. 3	1349
Kal. std. 4	3373

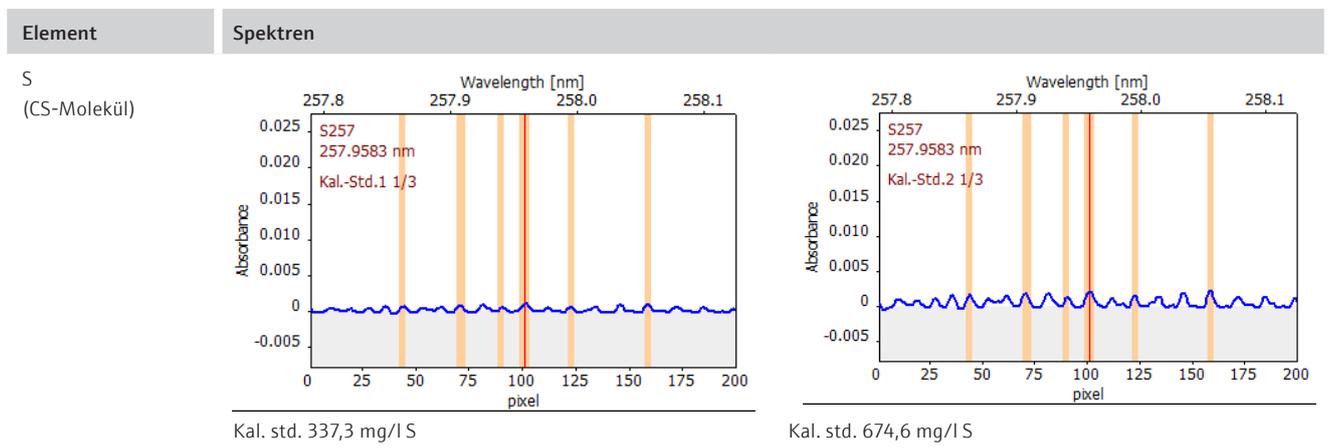
Abb. 1: Resultierende Kalibrierfunktion für Schwefel.
Linear, $R^2(\text{adj})=0,9997$

Ergebnisse und Diskussion

Typische Spektren und spektrale Umgebung

In Tabelle 4 sind am Beispiel der Kalibrierstandards typische Spektren der CS-Molekülbanden dargestellt.

Tabelle 4: Charakteristische Spektren der ausgewerteten CS-Molekülbanden



Messergebnisse

Die Messergebnisse für den in den Weinproben enthaltenen Gehalt an Schwefel, sowie umgerechnet der Gehalt an SO_2 , sind in Tabelle 5 aufgeführt. Von jeder Probenart wurden zwei Replikate hergestellt und gemessen. Um einen möglichen Matrixeinfluss auf die Signalintensität oder einen Analytverlust während der Probenvorbereitung zu untersuchen, wurde jeder Probentyp mit 674,6 mg/l Schwefel aufgestockt. Die erhaltenen QC-Spike-Wiederfindungsraten sind ebenfalls in der Tabelle aufgelistet.

Tabelle 5: Messergebnisse und QC-Spike-Wiederfindungsraten

Probe	VF	Konzentration [mg/l]		RSD _(n=3) [%]	QC-Spike-WFR [%]
		S	SO_2		
Rotwein (Südafrika) – 1	1,2	158,8	317,5	0,4	102
Rotwein (Südafrika) – 2	1,2	158,9	317,6	0,6	
Weißwein (Neuseeland) – 1	1,2	112,2	224,3	0,7	98,5
Weißwein (Neuseeland) – 2	1,2	119,1	238,1	2,0	

VF: Manueller Verdünnungsfaktor (durch Probenvorbereitung)

RSD_(n=3): Relative Standardabweichung für 3 Messwiederholungen

WFR: Wiederfindungsrate

In Tabelle 6 sind die nach der Leerwertmethode ermittelten Nachweisgrenze (NWG) und die Bestimmungsgrenze (BG) aufgeführt. In den Ergebnissen wurde bereits der Verdünnungsfaktor der Probenvorbereitung verrechnet.

Tabelle 6: Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze

Analyt	NWG [mg/l]	BG [mg/l]
S	4,3	13,0
SO ₂	8,6	26,0

NWG: Nachweisgrenze

BG: Bestimmungsgrenze

Zusammenfassung

Die Schwefel- und Sulfitkonzentrationen in Wein können mit dem Flammen-AAS contrAA 800 durch Auswertung der CS-Molekülbanden einfach bestimmt werden. Mit dem contrAA 800 können dank der Xenon-Kurzbogenlampe als kontinuierliche Lichtquelle sowie dem hochauflösenden Spektrometer mit CCD-Detektor alle Absorptionslinien von Metallen sowie Molekülabsorptionsbanden von Nichtmetallen im Spektralbereich von 185 bis 900 nm quantitativ ausgewertet werden. Der spektrale Untergrund wird zeitgleich und direkt auf der verwendeten Wellenlänge korrigiert. Für Messungen mit der Lachgasflamme, wie sie hier für die Schwefelbestimmung verwendet wird, empfiehlt sich die Verwendung des automatischen Brennerkopfreinigers „Scraper“, welcher den Brennerschlitz automatisch von Kohlenstoffablagerungen befreit, um reproduzierbare Messbedingungen zu gewährleisten. Um mögliche Analytverluste während der Probenvorbehandlung oder signalunterdrückende Effekte durch Matrixbestandteile zu untersuchen, wurde jede Probenlösung mit einer definierten Schwefelkonzentration aufgestockt. Dabei wurden QC-Spike-Wiederfindungsraten von 98,5 bis 102 % erzielt, wodurch die Zuverlässigkeit der Methode demonstriert wird.

Das contrAA 800 kann ebenfalls für Routineanalysen zur Überwachung des Schwermetallgehaltes sowie zur Bestimmung von Mineralien verwendet werden. Durch Kombination mit einem Autosampler, wie dem AS-FD mit automatischer Kalibrier- u. Verdünnungsfunktion, können Routineanwendungen zusätzlich erleichtert werden.

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.