

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 561**

51 Int. Cl.:

G01N 21/35 (2014.01)

C12G 1/04 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

G01N 33/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2010** **E 10787733 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014** **EP 2646801**

54 Título: **Determinación de dióxido de azufre en un líquido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2014

73 Titular/es:

FOSS ANALYTICAL A/S (100.0%)
P.O. Box 260, Foss Allé 1
3400 Hilleroed, DK

72 Inventor/es:

THOMSEN, HENRIK

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 503 561 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Determinación de dióxido de azufre en un líquido

La presente invención se refiere a la determinación de dióxido de azufre (SO₂) en un líquido. Particularmente la presente invención se refiere a la determinación de SO₂ tanto libre como total en un líquido, lo más particularmente un producto de bebida tal como vino, cerveza o zumo o mosto, otros productos de vinificación o intermedios del procedimiento de producción de bebidas.

Es bien conocido que la presencia y/o en particular la cantidad de SO₂ libre y otros componentes de interés en un producto de bebida o un producto intermedio del procedimiento de producción de bebidas se puede determinar por el análisis óptico de los gases del espacio en cabeza encima de una muestra líquida. Midiendo la presencia en el gas de especies indicativas de uno o más componentes de interés en el líquido (siendo quizás uno y el mismo) entonces se puede determinar fácilmente la presencia y/o particularmente la cantidad de ese componente.

Se sabe, por ejemplo, del documento EP 1 308 713, determinar los componentes de una muestra líquida por análisis óptico del gas del espacio en cabeza que se permite que se establezca en un recipiente de muestra sellado que tiene un volumen mayor que el de la muestra líquida. Este documento describe en particular un método para el análisis de SO₂ libre en vino u otra bebida por el uso de instrumentación de medida de infrarrojos. Según este método una muestra líquida de un tamaño volumétrico específico se introduce en un recipiente sellado que tiene un volumen de contención de fluido en exceso del tamaño volumétrico específico. El dióxido de carbono (CO₂) y otros gases que pueden interferir en la medida se retiran primero de los gases del espacio en cabeza. A continuación se deja que se establezca una concentración de SO₂ libre en el espacio en cabeza gaseoso. Se retira a continuación una muestra de gas del espacio en cabeza y se mide la concentración de SO₂ libre en esa muestra de gas por medio de la instrumentación de medida de infrarrojos adaptada para medir la atenuación de la radiación infrarroja transmitida a través de la muestra. De esta medida se determina el contenido de SO₂ libre en la bebida.

El documento EP 1 840 577 describe un aparato para detectar SO₂ libre de una muestra líquida, típicamente vino y comprende instrumentación de medida adaptada para detectar SO₂ libre por una o ambas de una medida cualitativa y cuantitativa de absorción de radiación óptica por el gas extraído de un espacio en cabeza encima de la muestra líquida. Se configura un sistema de flujo de gas para retirar gas y para recircular gas extraído al espacio en cabeza a través de la muestra líquida para acelerar la extracción de SO₂. Se puede proporcionar también un dispositivo (8) de dosificación para transferir un reactivo, típicamente un ácido, de un recipiente a un líquido para efectuar el desprendimiento en el líquido de una especie indicativa del componente de interés para la extracción en el espacio en cabeza por el gas recirculado.

Es a menudo importante en la producción de bebidas, fabricación de vino, por ejemplo, que se conozca el contenido de SO₂ tanto libre como total. Los métodos de referencia estándar tal como se describe en la publicación "Compendium of International Methods of Analysis-OIV", Edición 2011 Vol. 2, Referencias MA-AS323-04A, B y C, describe que el contenido de SO₂ libre y total se debe determinar en dos medidas separadas. El SO₂ libre se va a determinar a temperatura ambiente o menor, pero típicamente a temperatura ambiente usando hidrólisis ácida, mientras que el SO₂ total se va a determinar a temperaturas significativamente elevadas, típicamente alrededor de 100°C, de nuevo usando hidrólisis ácida. Típicamente para cada una de las determinaciones libre y ligado se añaden alrededor de 15 ml (mililitros) de ácido fosfórico a 50 ml de muestra líquida y se extrae el SO₂ en un periodo de 15 minutos.

El documento US 2003/178323 A1 (Figs. 1, 3; párrafos 69-72; 103-105) describe un aparato y método en el que, por ejemplo, se usa un ácido fuerte para liberar el SO₂ ligado en una muestra de vino que se pasa a través de un calentador de flujo continuo. El SO₂ aparece en el vino no solo en estado libre sino también ligado a varios constituyentes, dando ambos estados conjuntamente la concentración de SO₂ total. Para determinar el SO₂ libre, la muestra se transfiere directamente a un recipiente que contiene un ácido débil diluido para expulsar el SO₂ de la fase líquida. El D1 (Figs. 1,3) enseña adicionalmente que si se usan dos reactores simultáneamente, se puede medir el SO₂ tanto libre como ligado de una manera que ahorra tiempo. El D1 ([0069], [0105]) enseña una realización en la que se mide el SO₂ ligado proporcionando medio 57 ácido diluido a la muestra y calentando (vía la bobina 69) en un recipiente 12 de muestra de modo que el SO₂ ligado se libera y se puede medir por medio del sensor 16. La medida del SO₂ libre se realiza simplemente por transferencia directa de la muestra al recipiente 2 para proporcionar una medida del SO₂ libre solo. Estas dos etapas se realizan secuencialmente en el mismo recipiente reactor con una purga intermedia. Además el D1 también enseña (párrafo 72) que estas medidas se pueden realizar simultáneamente usando dos recipientes reactores. Según un tercer aspecto de la presente invención se proporciona un método para determinar el SO₂ tanto libre como total en una muestra de producto de bebida líquida que comprende realizar la hidrólisis de la muestra líquida a una temperatura elevada; monitorizar un desprendimiento temporal de SO₂ en el gas del espacio en cabeza durante la hidrólisis para establecer una variación de la concentración dependiente del tiempo; y deconvolucionar la variación de concentración dependiente del tiempo para determinar una indicación de cada uno de los contenidos de SO₂ libre y total de la muestra líquida. La deconvolución se puede efectuar, por ejemplo, usando una calibración construida apropiadamente, tal como una calibración multivariante, que relaciona los cambios temporales del desprendimiento de SO₂ con las cantidades de SO₂.

Esto permite determinar la cantidad de SO₂ tanto libre como total de una simple reacción de hidrólisis química. Además, dado que el desprendimiento de SO₂ se monitoriza durante la hidrólisis y antes de que se alcance el estado estacionario entonces el método es relativamente rápido dado que no se requiera el equilibrio (típicamente 15 minutos para el método de referencia).

- 5 Útilmente, monitorizar el desprendimiento implica detectar una pluralidad de veces durante la hidrólisis valores de absorbancia dependientes de la longitud de onda del gas del espacio en cabeza en una o más longitudes de onda, por ejemplo, en la región infrarroja, sensible a los cambios de SO₂.

En una realización, se proporciona una etapa adicional de re-circular el gas del espacio en cabeza a través de la muestra líquida al menos una vez durante la monitorización del desprendimiento de SO₂. Esto mejora la extracción de SO₂ de la muestra líquida para acelerar por ello las determinaciones de SO₂ libre y total.

10 Según un segundo aspecto de la presente invención según la reivindicación 6, se proporciona un sistema de medida para la medida, preferentemente óptica, lo más preferentemente de infrarrojos, de cada uno de SO₂ libre y ligado en una muestra de producto de bebida líquida, sistema que está adaptado para funcionar para realizar el método según el primer aspecto de la presente invención y por consiguiente tiene las ventajas asociadas con el primer aspecto.

15 Estas y otras ventajas se harán evidentes a partir de una lectura de la siguiente descripción de realizaciones ejemplares del sistema según el segundo aspecto de la presente invención adaptado para funcionar según el método del primer aspecto. Esta descripción se hace con referencia a los dibujos de las figuras adjuntas, en los que: La fig. 1 muestra esquemáticamente una realización de un sistema según la presente invención configurado para la determinación de SO₂ en una bebida; la Fig. 2 ilustra el desprendimiento en el tiempo en espectros de absorción de infrarrojos generados por la realización de la Fig. 1; la Fig. 3 ilustra el desprendimiento de SO₂ dependiente del tiempo en una muestra líquida que contiene sólo SO₂ libre; la Fig. 4 ilustra el desprendimiento de SO₂ dependiente del tiempo en una muestra líquida que contiene solo SO₂ ligado; y la Fig. 5 ilustra el desprendimiento de SO₂ dependiente del tiempo en una muestra líquida que contiene SO₂ tanto libre como ligado.

25 Considerando ahora el sistema ejemplar que se ilustra esquemáticamente en la Fig. 1. Aunque este se describirá en relación con la determinación de una cantidad de SO₂ en una bebida, tal como vino, sidra, cerveza o zumo de fruta, o un producto intermedio del procedimiento de producción de la bebida no se pretende que la presente invención se limite sólo a esta aplicación.

30 Como se ilustra, se puede considerar que el sistema de la Fig. 1 comprende cuatro elementos funcionales: un soporte 2 de muestras; instrumentación 4 de medida óptica; un sistema 6 de flujo de gas; y aparato 8 de dosificación.

El soporte 2 de la muestra de la presente realización comprende un recipiente 10 de líquidos que está dimensionado para definir un volumen interno mayor que un volumen predeterminado esperado de una muestra 12 líquida (digamos vino) que, en uso, se transferirá y retendrá en el recipiente 10. Esto permite la formación de un volumen 14 de espacio en cabeza que contiene gas en el recipiente 10 por encima del líquido 12. El soporte 2 de la muestra comprende adicionalmente una unidad 3 calefactora que funciona para elevar la temperatura de la muestra en el recipiente 10 lo suficiente para que se produzca una reacción de hidrólisis. La temperatura, por supuesto, depende tanto de la muestra como del reactivo, pero normalmente está por encima de 60°C y está a menudo a alrededor del punto de ebullición de la mezcla muestra/reactivo. Se puede incluir un termopar (no mostrado) en conexión operativa con una unidad de control de temperatura, tal como un conocido controlador de tipo PID, de la unidad 3 del calentador para mantener la temperatura del líquido 12 a una temperatura conocida y fija. El procesador 30 de señales puede incluir un componente conocido en la técnica que funcionará como la unidad de control de temperatura. El soporte 2 de la muestra 2 aquí comprende adicionalmente un cierre 16 preferentemente removible para sellar el recipiente 10 en defensa de la salida no intencionada de fluido, en particular gas. Según realizaciones alternativas, el recipiente 10 puede, por ejemplo, comprender un recipiente de usuario de extremo sellado, tal como un botella con corcho, una lata o recipiente de papel encerado, y las conexiones de fluido apropiadas establecidas perforando el recipiente 10 o el recipiente 10 puede comprender un recipiente de un solo uso.

El sistema 6 de flujo de gas se proporciona en comunicación de gas con el volumen interior del recipiente 10, aquí vía el cierre 16 tal que se puede extraer y devolver al recipiente 10 gas del volumen 14 del espacio en cabeza. El sistema 6 de flujo de gas de la presente realización comprende una porción 18 del conducto de extracción, acoplada al volumen 14 del espacio en cabeza, y una porción 20 de conducción de retorno, acoplada al volumen interior del recipiente 10 en una localización tal que, en uso, se suministra gas desde la conducción 20 a la muestra 12 líquida. Una bomba 22 de circulación está conectada operativamente al circuito 6 de flujo de gas para efectuar la recirculación del gas del espacio 14 en cabeza al líquido 12 vía las porciones de conducción de extracción 18 y de retorno 20. Se puede considerar que la bomba 22 de circulación delimita estas porciones 18, 20 de la conducción de extracción y retorno que están situadas, respectivamente, aguas arriba y aguas abajo de la bomba 22. En una realización se puede incluir un dispositivo de refrigeración 5 para enfriar el gas en la porción 18 de la conducción de extracción antes de ser analizado por la instrumentación 4 de medida. De esta manera se puede evitar la condensación del gas del espacio en cabeza en la instrumentación 4 de medida.

La instrumentación 4 de medida óptica está dispuesta para recibir gas del sistema 6 de flujo de gas y está provista de una estación 24 de medida en la que se monitoriza la interacción de la radiación óptica con el gas. En la presente realización, la estación 24 de medida está definida por una cubeta que está conectada en línea con el circuito de flujo de gas del sistema 6 de flujo. Alternativamente, la estación 24 de medida puede, por ejemplo, comprender apropiadamente una región ópticamente transparente de las porciones 18,20 de conducción de extracción o de suministro de gas. La instrumentación 4 comprende suministro 26 de radiación óptica complementaria 26 y elemento 28 de detección cooperante para monitorizar la absorción de radiación óptica del suministro 26 por el gas del espacio 14 en cabeza. Como el SO₂ tiene un pico de absorción conocido en la región de longitud de onda alrededor de 1.380 cm⁻¹ entonces el suministro 26 de radiación óptica puede comprender apropiadamente suministro de radiación infrarroja, que emite en la región de longitud de onda apropiada. También se sabe que para el vino y otras bebidas alcohólicas el etanol también contribuye a la absorción en esa región y que el etanol mismo tiene un pico de absorción a alrededor de 1.250 cm⁻¹. El suministro 26 de radiación óptica puede, por lo tanto ser útilmente configurado para generar radiación infrarroja que contiene radiación a estas dos longitudes de onda de absorción, tal como por ejemplo, generando en toda la región de longitud de onda entre 1.000 cm⁻¹ y 1.900 cm⁻¹ o, alternativamente, en una estrecha banda alrededor de 1.250 cm⁻¹ y una alrededor de 1.380 cm⁻¹.

El elemento 28 de detección puede comprender un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) convencional configurado para funcionar de una manera conocida y dispuesto para detectar radiación óptica del suministro 26 después de su interacción con el gas en la cubeta 24. En la presente realización el espectrómetro FTIR 28 y el suministro 26 están mutuamente dispuestos para funcionar en modo transmisión, que es un modo en el que la radiación se transmite a través de la cubeta 24 del suministro 26 para ser detectada por el espectrómetro 28.

Según realizaciones alternativas estos elementos de suministro 26 y detección 28 se pueden configurar para operar en modos conocidos de reflectancia o transreflectancia. De hecho, el espectrómetro de FTIR se puede substituir por otros elementos de detección conocidos, tales como un monocromador de elemento de dispersión fijo o de barrido o un detector y configuración de filtro, apropiados para monitorizar la absorción de radiación óptica por una especie en el gas que es indicativa de la presencia de SO₂ en la muestra 12 líquida (aquí vino). De hecho se puede substituir por otros sensores de SO₂ conocidos, por ejemplo un sensor de tipo de celda electroquímica o electrónica, que no dependen de la absorción óptica en el gas para monitorizar el contenido de SO₂.

En una realización adicional también se monitoriza la absorción de radiación infrarroja por la muestra líquida, por ejemplo, con el fin de ser capaces de determinar de una manera conocida el contenido de alcohol y/o azúcar de la muestra u otros componentes de la muestra. El suministro 26 de radiación óptica, en esta realización adicional, se puede desviar, por ejemplo, por medio de un divisor del haz o un conmutador óptico, para iluminar también la muestra en el recipiente 10 y la luz suministrada al elemento 28 de detección después de pasar a través de la muestra líquida. Se pueden proporcionar conducciones de luz, tales como fibras ópticas apropiadas (no mostradas) para dirigir la iluminación infrarroja hacia y desde la muestra 12 líquida en el recipiente 10.

Un procesador 30 de señales, mostrado aquí como parte integral de la instrumentación 4 de medida óptica, está conectado para recibir una salida del espectrómetro FTIR 28 que es representativa de las intensidades correlacionadas con la longitud de onda de la radiación óptica detectada y para analizar la señal de salida recibida para establecer por lo menos una medida cuantitativa de por lo menos SO₂ en el gas (también componentes de interés en la muestra líquida en una realización alternativa descrita anteriormente) de una manera conocida en la técnica. Por ejemplo, el procesador 30 de señal puede estar provisto de, o tener acceso vía un enlace de telecomunicaciones, una calibración tal como una calibración multivariante, que une las intensidades correlacionadas con la longitud de onda con la concentración de SO₂ (o componentes en el líquido) presente en el gas. Se apreciará que el procesador 30 de señal puede tener uno o más componentes separados cooperativamente conectados por un enlace por cable o un enlace de telecomunicaciones a fin de lograr la funcionalidad deseada.

El aparato 8 de dosificación comprende un depósito 32 de reactivo que es conectable de forma fluida con el volumen interior del recipiente 10 vía una conducción 34; una bomba 36 de dosificación para efectuar la transferencia de reactivo desde el depósito 32 al recipiente 10; y un controlador 38 para controlar el funcionamiento de la bomba 36. El controlador 38 está conectado al procesador 30 de señales para recibir la señal de control y para activar el funcionamiento de la bomba 36 dependiendo de la misma.

En la presente realización, el reactivo es un ácido que cuando se añade al vino ajusta el pH del líquido para provocar, cuando se calienta suficientemente, la liberación en el vino del SO₂ ligado en caso contrario. Este SO₂ liberado está entonces disponible para ser extraído del vino y en el volumen 14 del espacio en cabeza por el gas del espacio en cabeza recirculado que se hace pasar través de la muestra 12 de vino del sistema 6 de flujo. De esta manera se puede generar rápidamente un gas en el espacio en cabeza 14 que está enriquecido con SO₂.

En un funcionamiento ejemplar la muestra líquida, aquí aproximadamente 2 ml de vino o mosto, y el reactivo de ácido, aquí, por ejemplo, 1 ml de ácido fosfórico al 25%, se bombea secuencialmente en el recipiente 10. Una muy pequeña cantidad de agente antiespumante (por ejemplo, aceite de silicona) se puede añadir al ácido antes de bombear para evitar la formación de espuma. Esto proporciona la ventaja de que la cantidad de reactivo a emplear es mucho menor que la empleada con los métodos de referencia, aunque se emplee la misma química que en el método de referencia. El recipiente 10 se calienta constantemente, aquí a alrededor de 85°C, para facilitar la

hidrólisis ácida. La mezcla se burbujea continuamente a través del sistema 6 de gas de recirculación y el gas del espacio en cabeza recirculado presentado a la cubeta 24. El SO₂ libre se libera casi instantáneamente del líquido en equilibrio con la fase gaseosa. Lentamente, el SO₂ ligado se hidroliza y se libera también en equilibrio con la fase gaseosa. Se permite esta hidrólisis durante entre alrededor de 30 s y alrededor de 4 minutos, dependiendo de la precisión de la determinación que se desee. Incluso después de 4 minutos, la hidrólisis no se completó necesariamente a un estado estacionario, pero todavía permite determinaciones precisas a realizar en mucho menos tiempo que con los métodos de referencia. En una pluralidad de veces durante la reacción de hidrólisis y antes del estado estacionario se recogen espectros de absorbancia de infrarrojos del gas por la instrumentación 4 de medida. En base a los espectros de absorbancia de infrarrojos recogidos se puede deducir la evolución de la concentración de SO₂ en la celda de gas con el tiempo en el procesador 30 de señales por, por ejemplo, CLS (mínimos cuadrados clásicos), PLS (mínimos cuadrados parciales) u otra calibración de análisis multivariante. Según una realización del método de la presente invención las concentraciones de SO₂ tanto libre como ligado en la muestra se pueden deducir a continuación de una deconvolución de la curva de tiempo de la concentración de SO₂ en la celda de gas. El SO₂ total también se puede calcular dado que el total es una suma del libre y el ligado. El contenido de SO₂ libre en la muestra se correlaciona con la liberación rápida de la concentración de SO₂ en la cubeta 24. El SO₂ ligado está correlacionado con la tasa de liberación (pendiente) del SO₂ después de que el SO₂ libre ha sido liberado.

Esta deducción se puede mejorar mediante el uso de técnicas matemáticas multivariantes, tales como PLS, en la deconvolución de la curva de tiempo. Los modelos de calibración que unen la dependencia del tiempo de la evolución de la concentración de SO₂ se pueden construir monitorizando esta evolución en muestras que tienen concentraciones conocidas y después se aplican a la deconvolución de las curvas de las muestras con concentraciones desconocidas usando técnicas quimiométricas conocidas.

Haciendo referencia ahora a la Fig. 2, los espectros de absorción representativos generados en diferentes momentos durante el funcionamiento de la instrumentación 4 de medida óptica se ilustran en una representación de la intensidad de absorción (A) frente a la longitud de onda en cm⁻¹. Estos representan los espectros en los que se han corregido los artefactos espectrales no relacionados con la absorción por el gas. Esto se logra por medio de una sustracción de un espectro de la línea base obtenido en un tiempo t₀. Un pico de absorción (A₁₂₅₀) a alrededor de 1.250 cm⁻¹ se relaciona directamente con etanol y un pico (A₁₃₈₀) a alrededor de 1.380 cm⁻¹ está relacionado principalmente con SO₂. El espectro designado t₀ en la Fig. 2 es el espectro de la línea base corregida, tal como se corrige por sustracción de sí mismo, entonces el resultado es la línea recta ilustrada. El espectro designado t₃ es el espectro del fondo corregido y el espectro designado t₆ es un espectro de medida corregido. Estos espectros ilustran cómo las intensidades de absorción de estas bandas evolucionan con el tiempo t (en las que t₀ < t₃ < t₆) y la aparición de la alta absorción a 1.380 cm⁻¹ se puede asociar directamente con la liberación de SO₂.

La evolución con el tiempo de la concentración de SO₂ para una muestra que contiene sólo SO₂ libre se ilustra en la Fig. 3. Aquí el procesador 30 de señales se hace funcionar para determinar, usando un modelo de calibración apropiado, la concentración de SO₂ de cada uno de una pluralidad de espectros de absorbancia de infrarrojos similares a los de la Fig. 2, obtenidos en diferentes momentos durante la hidrólisis ácida por la instrumentación 4 de medida. Como se puede ver, y como se discutió anteriormente, el SO₂ libre evoluciona hacia el equilibrio relativamente rápido estableciéndose el equilibrio después de alrededor de 1 minuto.

La evolución con el tiempo de la concentración de SO₂ para una muestra que contiene sólo SO₂ ligado se ilustra en la Fig., 4. De nuevo, el procesador 30 de señales se hace funcionar para determinar, usando el mismo modelo de calibración, la concentración de SO₂ de cada uno de una pluralidad de espectros de absorbancia de infrarrojos similares a los de la Fig. 2, obtenidos en diferentes momentos durante la hidrólisis ácida por la instrumentación 4 de medida. Como se puede ver, y como se discutió anteriormente, el SO₂ ligado evoluciona hacia el equilibrio de forma relativamente lenta y el equilibrio no se ha alcanzado, incluso después de 5 minutos.

La evolución con el tiempo de la concentración de SO₂ en una muestra de vino se ilustra en la Fig. 5 y se muestra que es una combinación de las curvas tanto libre como ligado ejemplificadas en las Figs. 3 y 4, respectivamente. El análisis de esta curva basado en una medida de la altura (H) en las etapas iniciales y la pendiente (S) en las últimas etapas de la evolución de la concentración permite una deconvolución en una concentración en la muestra líquida de SO₂ libre y de SO₂ ligado, respectivamente. Las relaciones entre H y S y las cantidades de SO₂ presente en la muestra, en una realización, se pueden obtener empíricamente monitorizando H y S después de cada una de una pluralidad de adiciones de cantidades conocidas de SO₂ a la muestra. El SO₂ total se puede calcular simplemente como la suma del SO₂ libre y ligado.

Alternativamente se pueden aplicar otros modelos quimiométricos en la deconvolución de la curva que da como resultado una medida directa de las concentraciones de SO₂ libre y total en la muestra líquida a partir de la que se puede deducir si se requiere una concentración del SO₂ ligado.

En la realización adicional en la que se miden las concentraciones de alcohol y de azúcar, preferentemente usando el mismo elemento 28 de detección de FTIR, se puede usar el valor de la concentración de SO₂ libre obtenido según la presente invención, junto con una medida del valor del pH, de una manera conocida para calcular el SO₂ molecular, por ejemplo, tal como se prevé en el Compendium of International Methods of Analysis-OIV Edition 2011

Vol. 2, Referencia MA-AS323-04C en el que la cantidad de SO₂ molecular (M) viene dada por:

$M = X \cdot C$ (1). En la que C = la concentración de SO₂ libre en mg/l; y X = SO₂ molecular como % de SO₂ libre.

5 X depende, entre otros, del pH del vino y de su contenido de alcohol y se proporciona en forma de una tabla de consulta en la publicación de referencia. Esta tabla de consulta se podría hacer electrónicamente accesible al procesador (30) de señales y usar aquí para evaluar M usando la ecuación (1).

10 Se apreciará que no se necesita determinar directamente la cantidad real de SO₂ presente en el gas del espacio en cabeza, sino que, el desarrollo (por ejemplo, de la altura y/o del área) en el tiempo de un pico de absorción que se sabe está asociado a la cantidad de SO₂ se puede emplear para establecer la medida necesaria de la variación de la concentración dependiente del tiempo. También se apreciará que se pueden emplear otros detectores de SO₂ para establecer su concentración en el gas del espacio en cabeza sin apartarse de la invención tal como se reivindica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para determinar el dióxido de azufre (SO₂) tanto libre como total en una muestra de producto de bebida que comprende realizar la hidrólisis de la muestra líquida a una temperatura elevada; monitorizar por medio de un instrumento de medida un desprendimiento temporal de SO₂ en el gas del espacio en cabeza durante la hidrólisis para establecer una medida de una variación de concentración dependiente del tiempo accesible a un procesador de señales; deconvolucionar en el procesador de señales la medida establecida de la variación de la concentración dependiente del tiempo para determinar una indicación de cada uno del contenido de SO₂ tanto libre como total de la muestra líquida.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que monitorizar el desprendimiento dependiente del tiempo comprende detectar valores de absorbancia dependiente de la longitud de onda del gas del espacio en cabeza a una o más longitudes de onda que responden a cambios en SO₂ en una pluralidad de veces durante la hidrólisis.
- 15 3. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que deconvolucionar la variación comprende someter la variación a un análisis estadístico multivariante.
4. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que deconvolucionar la variación comprende someter la variación en tiempos relativamente más largos a un análisis de la pendiente y en tiempos relativamente más cortos a un análisis de la altura.
- 20 5. Un método según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se proporciona una etapa adicional de recircular el gas del espacio en cabeza a través de la muestra líquida por lo menos una vez durante la monitorización del desprendimiento dependiente del tiempo.
- 25 6. Un sistema para la determinación del SO₂ libre y total en una muestra de producto de bebida líquida que comprende un recipiente (10) de muestra que tiene un volumen suficiente para proporcionar un espacio en cabeza (14) encima de la muestra al que puede pasar un gas; un sistema (6) de flujo de gas adaptado para extraer gas del espacio en cabeza (14); un sistema (4) de medida configurado para monitorizar un desprendimiento de SO₂ dependiente del tiempo en gas del sistema (6) de flujo de gas durante la hidrólisis de la muestra; y un aparato (8) de dosificación conectado fluidamente al recipiente (10) para suministrarle un reactivo de hidrólisis; en el que el sistema comprende adicionalmente una unidad (3) calefactora para suministrar radiación térmica al recipiente (10) para elevar la temperatura de la muestra en él lo suficiente para facilitar la reacción de hidrólisis y un procesador (30) de señales adaptado para deconvolucionar el desprendimiento monitorizado para generar una indicación de la concentración de cada uno del contenido de SO₂ libre y de SO₂ total de la muestra.
- 30 7. Un sistema según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que el sistema (4) de medida comprende un detector de infrarrojos dispuesto para monitorizar la absorción de radiación infrarroja en el gas del sistema (6) de flujo de gas.
- 35 8. Un sistema según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el sistema (4) de medida está adaptado adicionalmente para monitorizar la absorción de infrarrojos en la muestra líquida.

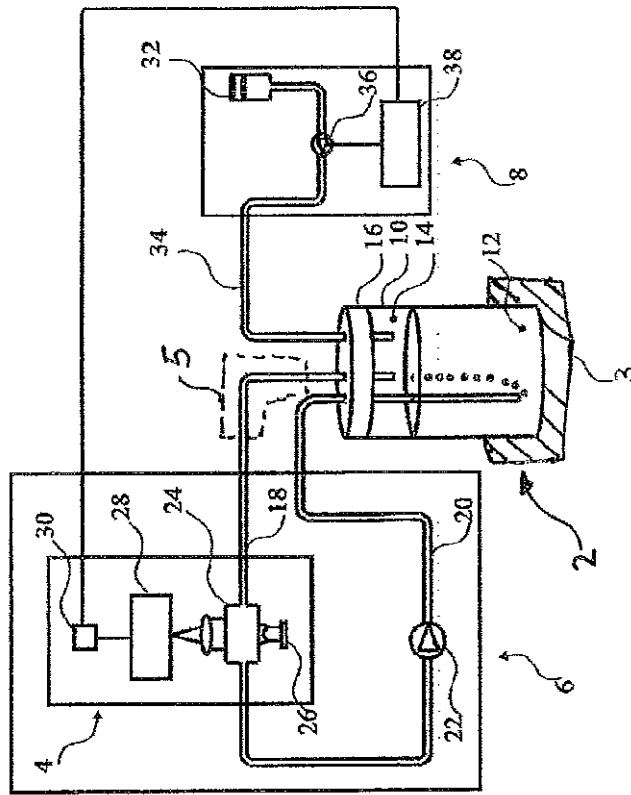


Fig. 1

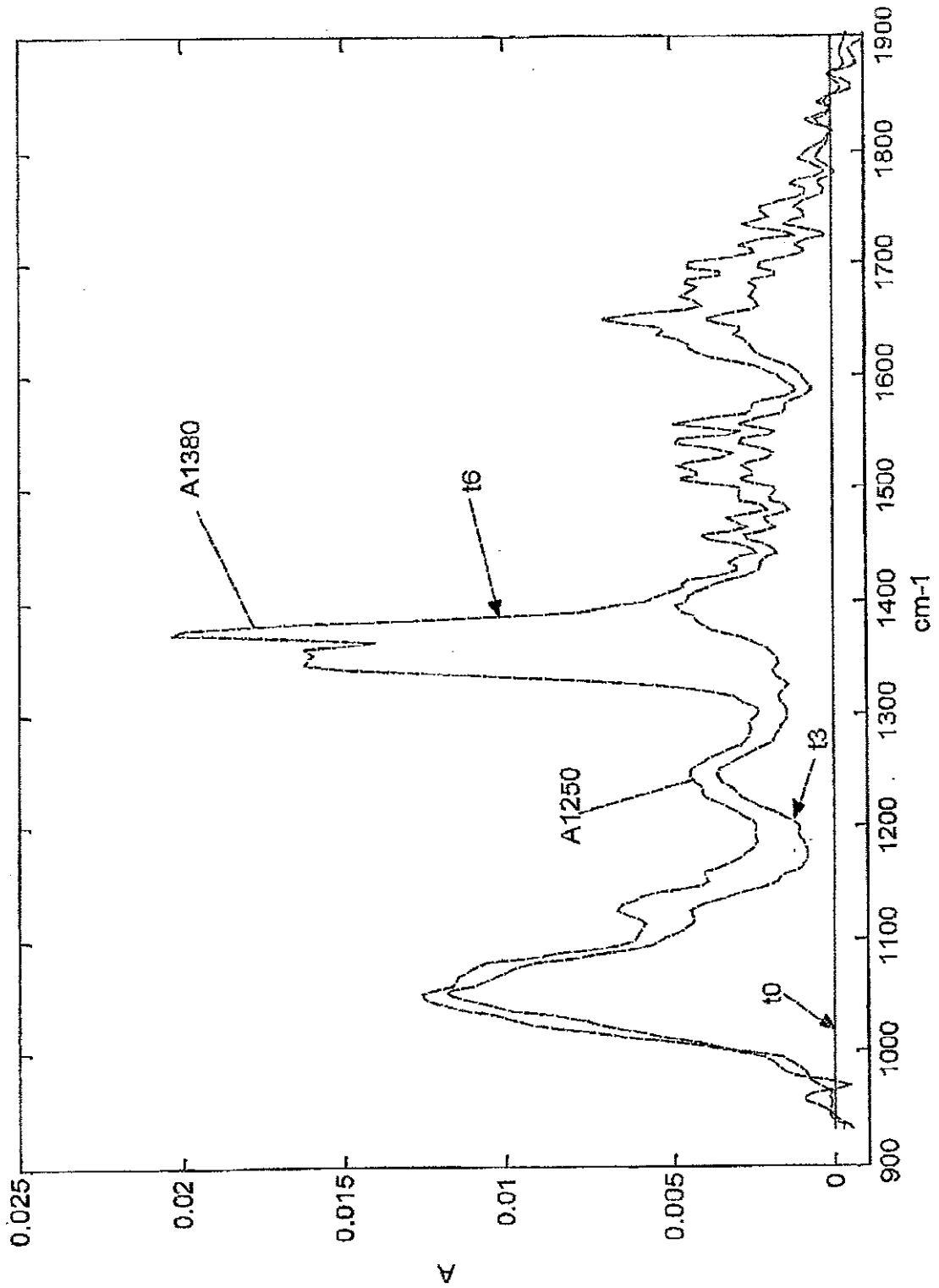


Fig. 2

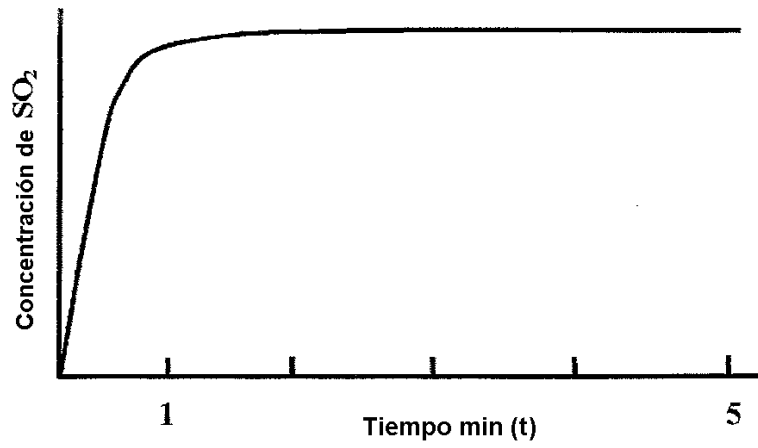


Fig. 3

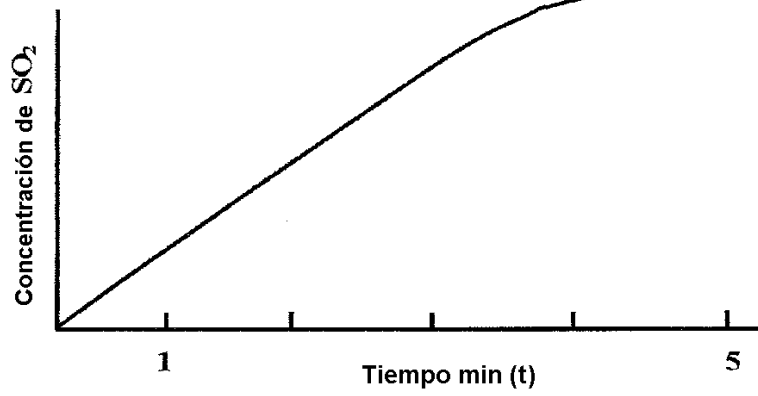


Fig. 4

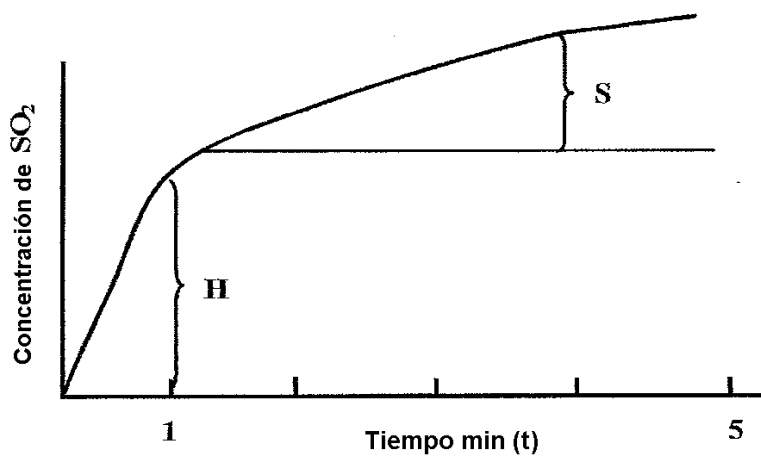


Fig. 5