

Refraktometr v pivovarské a sladařské laboratoři

535.322 : 663.4 : 663.43

I. HLAVÁČEK a M. KAHLER

Stupňování péče o jakost zvyšuje nároky na výkonnost podnikových laboratoří. Refraktometrické metody jsou rychlé a v provozní praxi vyhovující, proto jsou výhodné při seriových analýsách. Autoři popisují práci s ponorným refraktometrem a podávají podrobný návod k jeho použití

1. Princip refraktometrického měření

Refraktometrické stanovení obsahu extraktu v sladině nebo pívě je založeno na měření indexu lomu.

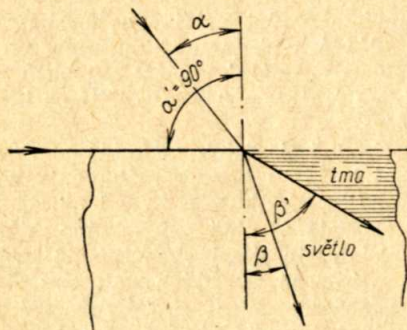
Dopadá-li světelný paprsek určité vlnové délky na rozhraní dvou různě hustých prostředí, mění svoji rychlost. Změnou rychlosti se odchyluje od původního směru v tom případě, jestliže nedopadá kolmo na rozhraní. Tento zjev se nazývá lom světla a je vyjádřen Snellovým zákonem:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n,$$

kde: α = úhel dopadu,

β = úhel lomu,

n = index lomu.



Obr. 1.

Mění-li se úhel dopadu od 0° do 90° vzrůstá úhel lomu až do určité hodnoty, které se říká mezní úhel (β'). Při tomto úhlu dopadající světlo ($\alpha = 90^\circ$) je rovnoběžné s rozhraním a jelikož $\sin 90^\circ = 1$, platí pro index lomu vztah

$$n = \frac{1}{\sin \beta'}$$

Index lomu je závislý na vlnové délce světelného paprsku a proto je nutno uvést u indexu lomu, pro kterou vlnovou délku je nalezen. Pro praxi se používá bílého světla, a tím odpadá určení vlnové délky pro index lomu. Rozklad bílého světla, který nastává při lomu se odstraním vhodným kompensátorem a rozhraní světla a stínu na stupnici refraktometru je v tom místě, jako při použití monochromatického světla.

Při refraktometrickém měření přechází světelný paprsek z kapaliny do skleněného hranolu a láme se nejvýše pod mezním úhlem (β') a vystupuje z hranolu pod úhlem α . K nalezené hodnotě na stupnici možno zjistit index lomu kapaliny podle tabulky.

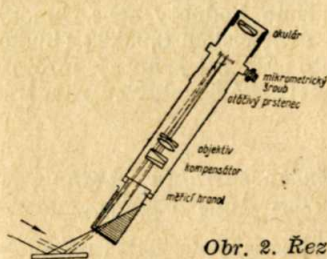
2. Popis refraktometru

Podstatnou částí ponorného refraktometru (Zeiss) je měřicí hranol, objektiv, okulár a odčítací stupnice. Před objektivem je vložen kompensátor, který je spojen s otáčecím prstencem. Vhodným otočením prstence se odstraní barevný pruh na rozhraní světla a stínu. Empirická stupnice je dělena po dílcích od —5 do 105. Desetiny dílků se odčítají na mikrometrickém šroubu, který je pod okulárem na vnější straně tubusu. Index lomu měřicího hranolu je 1,3254—1,3664. Tento rozsah stačí pro všechny pivovarské a sladařské rozbory.

3. Příprava refraktometru k rozboru

K příslušenství refraktometru patří temperovací lázeň buď kruhová nebo čtverhraná. V lázni je plechový stolek na zachycení květ se zkoumaným roztokem. Zrcátko, které je umístěné pod temperovací lázní, se osvětlí stolní lampou s matovou (mléčnou) žárovkou (požadavek je rozptýlené světlo). Odražené paprsky od zrcátka procházejí zaskleným otvorem ve dnu lázně do měřicího hranolu refraktometru, který je ponořen do roztoku v ky-

vetě. Při výměně lázně, nebo zhotovení nové je třeba provést velmi pečlivě umístění refraktometru, aby se dosáhlo nejostřejšího rozhraní světlého i tmavého pole. Při tom se postupuje takto: lázeň i kyvety se



Obr. 2. Řez refraktometrem

naplní vodou, ponoří se refraktometr a vzájemným posouváním stolku s kyvetami, rámu na zavěšení refraktometru a otáčením zrcátka se najde správná poloha. Temperovací lázeň se naplní vodou tak, aby kyvety v ní byly ponořeny do výše hladiny zkoumaného roztoku v kyvetě.

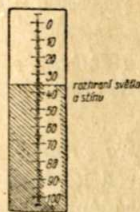
4. Provedení měření

Lázeň se vytemperuje na 20 °C. Refraktometr se ponoří do destilované vody a na stupnici v zorném poli okuláru se objeví rozhraní světla a stínu. Otočením okuláru se zaostří stupnice a barevný přechod na rozhraní světlého a tmavého pole se odstraní otáčivým prstencem kompensátoru. Stupnice je rozdělena na řadu dílků, z nichž každý desátý je označen 10, 20, 30 až 100. Odečtení se provede tím způsobem, že se mikrometrický šroub nastaví na nulu, t. j. do krajní polohy směrem k sobě, až na zarážku. Leží-li rozhraní světla a stínu na př. mezi dílkem 26 a 27, zaznamená se hodnota 26 a mikrometrickým šroubem se otočí tak, až rozhraní splyne s dílkem 26. Dílky na šroubu značí desetiny a odečítá se s přesností na $\frac{1}{2}$ dílku, t. j. 0,05 (na př. 26,85). Mikrometrickým šroubem se provede odečtení $4\times$ a vezme se průměr. Tato hodnota se běžně nazývá „refrakce“ zkoumaného roztoku při 20 °C. Okulár Zeissova refraktometru novějšího typu je opatřen clonkou s malými otvory, čímž se přesnost odečítání zvýší na 0,02 refrakce.

5. Stanovení vodní hodnoty refraktometru.

K stanovení vodní hodnoty refraktometru se používá destilované vody. Destilovaná voda má při různých teplotách vykazovat tyto refrakce:

Teplota °C	15	16	17	17,5	18	19	20	21
Refrakce	15,5	15,3	15,1	15,0	14,9	14,7	14,5	14,25



Obr. 3. Stupnice v zorném poli refraktometru

Liší-li se nalezená hodnota od tabulky více než 0,1 refrakce, je třeba opravit vodní hodnotu na př. pro 20 °C takto:

Refraktometr je ponořen v destilované vodě a lázeň je vytemperovaná na 20 °C. Mikrometrický šroub se nastaví na nulu. Otáčivý bubínek (1) se pevně přidrží a svěrací šroub (3) se otočením k sobě povolí, až se stavěcí kotouč (2) uvolní. Při současném pozorování stupnice se otáčením stavěcího kotouče

(2) postaví rozhraní světla a stínu přesně na 14. dílek. Stavěcí kotouč (2) se pevně přidrží a otáčecí bubínek se postaví tak, aby proti ukazateli byl dílek 5. Bubínek a stavěcí kotouč se potom pevně přidrží a svěrací šroub se utáhne. Tímto způsobem se nastaví případně i vodní hodnoty pro jiné teploty. Vodní hodnota se několikrát přezkouší při dokonale vytemperované lázni. Doporučuje se provést častěji její kontrolu před začátkem rozborů.

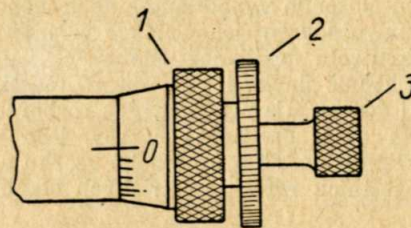
6. Čištění hranolu

Čistota hranolu refraktometru je podmínkou správných výsledků. Při čištění je třeba dbát, aby se otíráním hranol neohřál (provádí-li se mezi jednotlivými stanoveními) a tím se prodlužovala doba potřebná k vyrovnání teplot mezi dvěma stanoveními. U vodných roztoků jako je sladina a pivo postačí opláchnutí v destilované vodě a osušení lněnou utěrkou. Doporučuje se častěji očistit hranol čistým lihem pro odstranění případné mastnoty.

U seriových rozborů pív a sladin o přibližně stejné stupňovitosti postačí opláchnout hranol vždy důkladně vzorkem, který bude měřen, a až po skončení rozborů provést očištění.

7. Stanovení zdánlivého extraktu piva

Zdánlivý extrakt se zjistí podle platných analytických předpisů v pívě zbaveném CO_2 pyknometricky (20 °/20 °) nebo hustoměrem s přesností na 0,0002 spec. hmoty (20 °/4 °) nebo cukroměrem s přesností na 0,03 % váh. extraktu při 20 °C. Hodnoty zjištěné některým z uvedených způsobů (podle možností la-



Obr. 4. Mikrometrický šroub

boratoře) lze pomocí tabulek přepočítat a vyjádřit jako spec. hmotu při 20 °C/20 °C nebo spec. hmotu při 20 °C/4 °C podle toho, jak vyžaduje způsob výpočtu popsaný dále.

8. Refrakce piva

Refraktometricky lze stanovit skutečný extrakt (n) a alkohol (A) a tím i původní stupňovitost bez destilace. Index lomu je současně ovlivněn obsahem extraktu a alkoholu a proto je možné stanovením zdánlivého extraktu a refrakce piva určit skutečný extrakt a alkohol a tím původní stupňovitost. Zdánlivý extrakt je závislý ve skutečnosti na těchto hodnotách, ale je jimi ovlivňován v jiném směru. Je proto možné sestavit rovnice, podle nichž je možno vypočítat skutečný extrakt a alkohol z hodnot zdánlivého extraktu a refrakce.

K refrakci piva se použije vzorku připraveného pro stanovení zdánlivého extraktu. Vodní lázeň se vytemperuje přesně na 20 °C a udržuje se na této teplotě s přesností na 0,1 °C. Před započítím se přezkouší vodní hodnota. Po vyjmutí z destilované vody se hranol usuší lněnou utěrkou a před ponořením do kyvety s prvním vzorkem se tímto opláchně. Při stanovení refrakce prvního vzorku je třeba před odečtením vyčkat 15 minut, u dalších 5 minut. Po vyjmutí z prvního vzorku se hranol opláchně dalším vzorkem, který bude měřen. Piva při seriových roz-

borech je třeba seřadit podle stupňovitosti a je nutné, aby teplota vzorků byla asi 20 °C, aby se při oplachování hranol neochlazoval nebo naopak, čímž by se přesnost snižovala a doba měření prodlužovala. Dále se postupuje při měření jak uvedeno v bodě 4. Z tabulky dále uvedené je patrné, jakým způsobem se projevují změny zdánlivého extraktu na výsledky a současně je možno podle ní posoudit, jak dalece chyby při stanovení zdánlivého extraktu a refrakce ovlivňují výsledek rozborů.

S	2,7	2,75	2,65	2,70	2,70	2,75	2,65	2,75	2,65
s	1,01056	1,01075	1,01036	1,01056	1,01056	1,01075	1,01036	1,01075	1,01036
R	36,10	36,10	36,10	36,20	36,00	36,20	36,00	36,00	36,20
n	4,16	4,18	4,13	4,16	4,14	4,19	4,11	4,16	4,14
A	3,18	3,12	3,23	3,20	3,15	3,15	3,20	3,10	3,26
p	10,31	10,27	10,44	10,41	10,29	10,33	10,36	10,22	10,50

S = % váh. zdánlivého extraktu,

s = specifická hmota (20/20 °),

R = refrakce při 20 °C.

V prvním sloupci je původní rozbor piva v ostatních jsou střídavě měněny hodnoty zdánlivého extraktu (rozdíl ± 0,05 %) a refrakce piva (± 0,1 dílku).

Refraktometrický rozbor piva je nejvhodnější pro seriové rozbor, kdy spolehlivě určí, která piva svým chemickým složením vypadnou ze společného rámce, zatím co pro posouzení jednotlivých případů je třeba provést kontrolu destilačně. Stanovení refrakce je ovlivněno kromě jiného i teplotou místnosti a proto se v praxi doporučuje při seriových rozbořích v jednom dnu provést destilačně rozbor jednoho nebo dvou vzorků, případně průměrného vzorku a provést korekci ostatních refraktometrických stanovení.

9. Výpočet skutečného extraktu, alkoholu a původní stupňovitosti.

K rychlému odhadu původní stupňovitosti postačí stanovení refrakce při 20 °C a použít vzorec:

$$\text{původní stupňovitost} = \frac{R \text{ } 20^{\circ}\text{C} - 14,5}{2}$$

K přesnému výpočtu byla sestavena řada rovnic různými autory. Poslední a nejpřesnější jsou rovnice (Berglund, Emlington, Rasmusse), které uvádíme. Rovnice počítají s hodnotami získanými při 20 °C.
 n v g/100 g piva = $0,251 + 1,298 S + 0,1179 R$
 A v g/100 g piva = $0,323 - 2,774 S + 0,2691 R$
 R = refrakce piva méně refrakce destilované vody při 20 °C, S = [spec. hmota piva při 20/20 ° - 1] × 100.

Příklad: Refrakce piva 20 °C = 35,4

Spec. hmota 20/20 °C = 1,0105

$R = 35,4 - 14,5 = 20,9$

$S = (1,0105 - 1) \cdot 100 = 1,05$

n (% váh. skut. extr.) =

= $0,251 + (1,298 \cdot 1,05) + (0,1179 \cdot 20,9) = 4,08 \%$

A (% váh. alkoholu) =

= $0,323 - (2,774 \cdot 1,05) + (0,2691 \cdot 20,9) = 3,03 \%$

p (pův. stupňov. v % váh. extr.) =

$$\frac{[(2,0665 \cdot 3,03) + 4,08] \cdot 100}{100 + (1,00665 \cdot 3,03)} = 10,01 \%$$

Rozdíl mezi hodnotami chemického rozboru piva refraktometricky u dvou souběžných stanovení nemá být větší než 0,04 % z výsledku. Rozdíl mezi dvěma la-

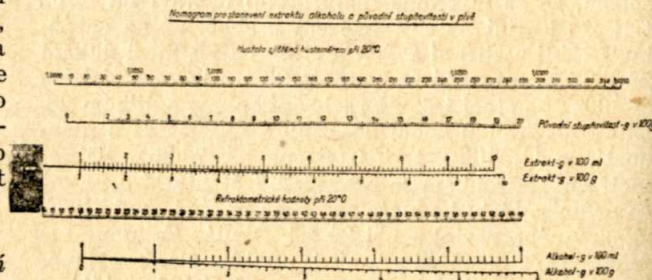
boratořemi nemá být větší než 0,08 % z výsledku. V potřebném rozmezí hodnot R a spec. hmoty lze výpočtem sestavit tabulky podle uvedených rovnic.

Při stanovení zdánlivého extraktu hustoměrem, který má na stupnici přímo hodnoty spec. hmoty, musí se nalezená hmota dělit číslem 0,99823 (hustota vody při 20 °). Tento přepočít je nutný, protože hustota je vyjádřena v metrické soustavě a rovná se specifické hmotě.

10. Stanovení skutečného extraktu, alkoholu a původní stupňovitosti podle nomogramu

Nejjednodušším způsobem lze zjistit příslušné hodnoty z refraktometrického rozboru odečtením na nomogramu. Uvedený nomogram je podle Geruma a Wissnera.

Pro tento způsob je třeba vyjádřit zdánlivý extrakt jako spec. hmotu při 20 °/4 °C a refrakce se vyjádří přímo hodnotou nalezenou na stupnici refraktometru. Najde-li se hustota zdánlivého extraktu při 20 °/20 °, násobí se tato číslem 0,99823, aby odpovídala hustotě při 20 °/4 °C. Při použití nomogramu podle Geruma a Wissnera musí být vodní hustota při 20 °C = 15,00 (na rozdíl od 14,50 ve všech ostatních případech). Příslušné body na přímkách nomogramu pro specifickou váhu a refrakci se spojí přímo pravítkem a na zbývajících přímkách se odečtou potřebné hodnoty.



Obr. 5. Nomogram podle Geruma a Wissnera.

11. Refraktometrické stanovení extraktu laboratorní sladiny

Index lomu je závislý na obsahu extraktu. Refrakce laboratorní sladiny se stanoví při 20 °C stejným způsobem jako u piva a extrakt v % váh. se vypočte podle rovnice:

$$\text{Extrakt v \% váh.} = 0,499 + 0,2376 R$$

R = refrakce sladiny 20 °C méně refrakce dest. vody při 20 °C).

Výsledky rovnice pro různé hodnoty R lze sestavit do tabulky a je nutné provést pyknometrickou kontrolu.

Poznámka: Zvětšený nomogram pro přímou potřebu v laboratoři (k bodu 10) nebo návod k sestavení tabulky rovnic (k bodu 9) zašle na požádání Pokusné a vývojové středisko Branického pivovaru n. p. Praha-Braník.

Literatura:

1. Zeiss Eintauchrefraktometer, Bedienungsanleitung, VEB Carl Zeiss, Jena.
2. De Clerck, Lehrbuch der Brauerei II, VLB 1952.
3. Pawlowski-Schild, Die Brautechnischen Untersuchungsverfahren, 7. vydání 1953.