

Doc. Ing. ALEXANDER PRÍBELA, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava, Ing. KAROL TOMÁŠEK, CSc., Západoslovenské pivovary, n. p., Bratislava

Do redakcie došlo 1. 2. 1972

Kyslíčnik uhličitý je významným kvalitatívnym kritériom pri niektorých druhoch nápojov. Okrem konzervačného účinku, ktorý spočíva vo vytlačaní vzdušného kyslíka a vo vytváraní prostredia nevhodného pre rozvoj aerobných mikroorganizmov, uplatňuje sa aj ako dôležitý senzorký (zmyslový) faktor. Jeho obsah poukazuje na správnosť dodržania technologického postupu a je preto veľmi často sledovanou veličinou. Kyslíčnik uhličitý sa tvorí buď v priebehu fermentačných procesov (pivo, víno), alebo sa do nápoja pridáva za účelom zlepšenia jeho senzorkých vlastností a uchovateľnosti (limonády, sódové vody atď.).

Na stanovenie obsahu CO<sub>2</sub> v nápojoch sa používajú rôzne metódy založené na chemických reakciách alebo fyzikálnych vlastnostiach [1–12]. Z chemických metód je najznámejšie titračné stanovenie CO<sub>2</sub> v rôznych modifikáciách. Kyslíčnik uhličitý sa buď zachytí do prebytku hydroxidu a spätnou titráciou kyselinou chlorovodíkovou sa zistí spotreba hydroxidu na neutralizáciu CO<sub>2</sub>, alebo sa kyslíčnik uhličitý vyzráža s Ba(OH)<sub>2</sub> a vzniklý uhličitán bárnatý sa stanoví gravimetricky [1, 3, 5, 7, 8, 10, 11, 12]. Z fyzikálnych metód je známe manometrické stanovenie CO<sub>2</sub> [2, 4, 6, 9, 11]. Často sa kombinuje manometrická metóda so stanovením vzduchu v nápoji [11, 12]. Na tento účel sa používa Schwarzova byreta. Obsah vzduchu slúži na korekciu parciálneho tlaku CO<sub>2</sub> v nápoji.

V predloženej práci sme sa pokúsili zistiť, či existuje korelačná závislosť medzi titračnou metódou a manometrickým spôsobom stanovenia CO<sub>2</sub> v pive. Najst optimálne podmienky manometrického stanovenia tak, aby sa presnosť maximálne zvýšila. Okrem toho nám išlo o nájdenie závislosti medzi tlakom a obsahom kyslíčnika uhličitého vyjadreného v hmotnostných percentách.

## Experimentálna časť

Na stanovenie kyslíčnika uhličitého sme použili titračnú metódu, ktorú sme modifikovali tak, že sme súčasne zisťovali i tlak CO<sub>2</sub> v pive. Určitým problémom pri stanovení kyslíčnika uhličitého je odber vzorky. Pri laboratórnej teplote je tlak CO<sub>2</sub> pomerne veľký a pri otváraní fľaše sa časť kyslíčnika uhličitého uvoľňuje. Z toho dôvodu sa buď vzorka pred analýzou schladzuje až k 0 °C [7, 12], alebo sa odber vykoná pomocou špeciálneho kohúta s manometrom [10]. Chemické metódy sú spravidla presnejšie, avšak zdĺhavejšie, naproti tomu pri manometrickom stanovení je presnosť nižšia, avšak trvanie analýzy sa skraca. Pre prevádzkovú kontrolu je výhodnejšie manometrické stanovenie kyslíčnika uhličitého.

**Postup:** Pomocou špeciálneho kohúta sme prepichli korunkový uzáver fľaše a na manometri sme odčítali tlak vzduchovej komôrky (hrdlového priestoru). Na uvoľňovací otvor kohúta sme nasadili gumovú hadičku so sklenenou kapilárou. Do odmerného 50 ml válca sme odpipetovali 25 ml cca 4 N NaOH. Koniec kapiláry sme ponorili ku dnu válca a opatrne sme uvoľnili tlak vzduchu a kyslíčnika uhličitého zo vzduchovej komôrky tak, aby sa CO<sub>2</sub> stačil absorbovať do hydroxidu sodného. Kohút sme uzatvorili, kapiláru odpojili a fľašou sme niekoľkokrát intenzívne potriasli. Tlak uvoľneného kyslíčnika uhličitého sme zmerali na manometri. Vzniklý pretlak CO<sub>2</sub> sme rovnako ako v predchádzajúcom prípade vyrovnávali, pričom sa CO<sub>2</sub> absorboval vo valci s NaOH. Uvoľnili sme kohút a korunkový uzáver odstránili. Zmerali sme teplotu piva a fľašu sme doplnili po okraj 4 N NaOH z válca. Tieto operácie sa musia vykonať pokiaľ možno čo najrýchlejšie. Ukázalo sa, že toto množstvo hydroxidu je postačujúce na neutralizáciu CO<sub>2</sub> a celkových kyselín v pive, pričom ešte časť NaOH musí ostať nespotrebovaná. Obsah fľaše sme vyliali do 1000 ml odmernej banky, kapiláru, fľašu i valec sme niekoľkokrát prepláchli destilovanou vodou do odmernej banky. Odmernú banku sme doplnili po značku destilovanou vodou. Po premiešaní obsahu banky sme odobrali vzorku na titráciu prebytku hydroxidu sodného.

5 ml vzorky sme titrovali 0,1 N HCl automatickým titrátorom TTT 1 Radiometer na pH 8,6. Presnosť paralelných stanovení sa pohybovala pod  $\pm 1$  %. Rovnako sme postupovali pri stanovení celkovej alkality, kde sme pipetovali 25 ml 4 N NaOH a doplnili do 1000 ml destilovanou vodou. 5 ml premiešanej vzorky sme titrovali vyššie uvedeným spôsobom. Z rozdielu titrácií sme zistili počet ml NaOH spotrebovaných na neutralizáciu CO<sub>2</sub> a ostatných kyselín prítomných v pive. Na slepý pokus sme použili 500 ml piva, z ktorého sme vytrepávali kyslíčnik uhličitý 30 min na laboratórnej trepačke a potom ešte zahriali na 90 °C. Pivo sme rýchlo ochladili, odstránili penu a celý obsah sme preliali do 1000 ml odmernej banky, pridali 25 ml 4 N NaOH a doplnili po značku vodou. Pri tejto operácii je dôležité, aby sa všetok kyslíčnik uhličitý vypudil, pretože inak je stanovenie nepresné. Pri sledovaní obsahu CO<sub>2</sub> vo vzorkách z jednej výrobnéj šarže je postačujúce urobiť jeden slepý pokus. Ak ide o rôzne šarže, je treba z každej vzorky slepý pokus stanoviť samostatne. 5 ml premiešanej vzorky sme titrovali 0,1 N HCl postupom uvedeným vyššie. Z rozdielu sme stanovili spotrebu NaOH na titráciu organických kyselín, ktorú sme potom odčítali od spotreby pri prvej titrácii.



Tak sme dostali spotrebu 0,1 N NaOH na CO<sub>2</sub>. Obsah kyslíčnika uhličitého v pive sme vyjadrili v g/100 ml vzorky.  
Výpočet: Obsah CO<sub>2</sub> (g/100 ml) sa vypočíta podľa vzťahu

$$\text{CO}_2 = \frac{(a-b-c) f \cdot 0,0044 \cdot 200}{n} \cdot 100$$

kde  $a$  je spotreba 0,1 N HCl na 5 ml NaOH (25 ml/1000 ml),

$b$  — spotreba 0,1 N HCl na 5 ml vzorky,

$c$  — spotreba 0,1 N HCl na 5 ml slepého pokusu,

$n$  — obsah piva vo fľaši v ml,

$f$  — faktor 0,1 N HCl,

200 — stupeň riedenia,

0,0044 — množstvo CO<sub>2</sub> v g odpovedajúce 1 ml 0,1 N HCl.

Štatistické metódy: Na zhodnotenie výsledkov sme použili tieto vzťahy:

$$\text{variačný koeficient } v_x = \frac{s_x}{\bar{x}} \cdot 100, \text{ resp. } v_y = \frac{s_y}{\bar{y}} \cdot 100$$

$$\text{smerodajná odchýlka } s_x = \sqrt{\frac{Sx^2 - \frac{1}{n} S^2x}{n-1}}$$

$$\text{resp. } s_y = \sqrt{\frac{Sy^2 - \frac{1}{n} S^2y}{n-1}}$$

$$\text{smerodajná odchýlka priemeru } s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}}, \text{ resp. } s_{\bar{y}} = \frac{s_y}{\sqrt{n}}$$

$$\text{interval spoľahlivosti } \bar{x} \pm t s_{\bar{x}}, \text{ resp. } \bar{y} \pm t s_{\bar{y}}$$

výberový korelačný koeficient

$$r = \frac{S(x-\bar{x}) \cdot (y-\bar{y})}{\sqrt{S(x-\bar{x})^2 \cdot S(y-\bar{y})^2}}$$

$x$  sú hodnoty titračného stanovenia CO<sub>2</sub>,

$y$  sú hodnoty manometrického stanovenia CO<sub>2</sub>.

Tabuľka 1. Niektoré údaje pri stanovení CO<sub>2</sub> v pive

| Číslo vzorky | Druh piva      | Tlak CO <sub>2</sub> v at |           | Teplota °C | Objem piva ml | Obsah CO <sub>2</sub> v g/100 ml piva |          |
|--------------|----------------|---------------------------|-----------|------------|---------------|---------------------------------------|----------|
|              |                | počiatočný                | stanovený |            |               | titračne                              | manometr |
| 1            | Závod 1—10° sv | 1,4                       | 1,45      | 20,0       | 500           | 0,400                                 | 0,396    |
| 2            | Závod 2—10° sv | 0,4                       | 1,05      | 14,0       | 500           | 0,401                                 | 0,400    |
| 3            | "              | "                         | 1,20      | 14,0       | "             | "                                     | 0,430    |
| 4            | "              | "                         | 1,10      | 14,5       | "             | "                                     | 0,407    |
| 5            | "              | 0,4                       | 1,15      | 16,5       | 520           | 0,409                                 | 0,390    |
| 6            | "              | 0,3                       | 1,00      | 14,2       | "             | "                                     | 0,387    |
| 7            | "              | 0,4                       | 1,15      | 15,0       | 514           | 0,405                                 | 0,409    |
| 8            | "              | 0,5                       | 1,20      | 16,0       | 536           | 0,395                                 | 0,406    |
| 9            | "              | 0,55                      | 1,10      | 16,0       | 514           | 0,397                                 | 0,388    |
| 10           | "              | 0,4                       | 1,15      | 16,0       | 513           | 0,410                                 | 0,396    |
| 11           | "              | 0,5                       | 1,15      | 17,0       | 515           | 0,393                                 | 0,386    |
| 12           | "              | 0,65                      | 1,30      | 19,5       | 510           | 0,399                                 | 0,380    |
| 13           | "              | 0,55                      | 1,20      | 16,5       | 505           | 0,385                                 | 0,395    |
| 14           | "              | 0,65                      | 1,15      | 16,5       | 518           | 0,389                                 | 0,390    |
| 15           | "              | 0,3                       | 1,15      | 18,2       | 508           | 0,387                                 | 0,392    |
| 16           | "              | 0,5                       | 1,10      | 16,5       | 500           | 0,380                                 | 0,382    |
| 17           | "              | 0,8                       | 1,00      | 15,0       | 496           | 0,377                                 | 0,380    |
| 18           | "              | 0,6                       | 1,05      | 15,0       | 508           | 0,356                                 | 0,388    |
| 19           | "              | 0,65                      | 1,05      | 15,0       | 500           | 0,384                                 | 0,388    |
| 20           | "              | 0,65                      | 1,05      | 15,0       | 504           | 0,360                                 | 0,388    |
| 21           | "              | 0,75                      | 1,00      | 15,0       | 494           | 0,376                                 | 0,380    |
| 22           | "              | 0,25                      | 1,05      | 15,0       | 518           | 0,396                                 | 0,388    |
| 23           | "              | 0,65                      | 1,10      | 15,0       | 496           | 0,396                                 | 0,398    |
| 24           | "              | 0,4                       | 0,95      | 15,0       | 489           | 0,374                                 | 0,368    |
| 25           | "              | 0,65                      | 1,00      | 15,0       | 489           | 0,379                                 | 0,380    |
| 26           | "              | 0,25                      | 1,05      | 15,0       | 502           | 0,359                                 | 0,388    |
| 27           | "              | 0,8                       | 1,00      | 15,0       | 484           | 0,390                                 | 0,380    |
| 28           | "              | 0,5                       | 1,00      | 15,0       | 507           | 0,359                                 | 0,380    |
| 29           | "              | 0,5                       | 1,00      | 15,0       | 502           | 0,362                                 | 0,380    |
| 30           | "              | 0,6                       | 1,10      | 15,0       | 501           | 0,381                                 | 0,398    |
| 31           | Závod 1—10° sv | 0,67                      | 1,67      | 17,5       | 508           | 0,433                                 | 0,430    |
| 32           | "              | 1,37                      | 1,40      | 17,5       | 502           | 0,422                                 | 0,424    |
| 33           | "              | 2,0                       | 2,07      | 25,0       | 500           | 0,415                                 | 0,422    |
| 34           | "              | 1,4                       | 1,03      | 12,0       | 500           | 0,415                                 | 0,424    |
| 35           | Závod 1—12° sv | 2,3                       | 2,60      | 25,0       | 500           | 0,513                                 | 0,503    |

## Výsledky a diskusia

Prešetrili sme niekoľko typov vzoriek piva rôznej stupňovitosti z dvoch pivovarov, kde sme stanovili jednak počiatočný tlak vzduchu a CO<sub>2</sub>, jednak tlak CO<sub>2</sub> po uvoľnení počiatočného tlaku, teplotu, objem piva a obsah kyslíčnika uhličitého. Výsledky analýz sú zhrnuté do tab. 1.

Z výsledkov v tab. 1 vyplýva, že obsah kyslíčnika uhličitého, až na niektoré výnimky, v jednej výrobnej šarži sa nelíšia viac ako 0,03 g CO<sub>2</sub> na 100 ml, t. j. asi 7,5 % z celkového obsahu CO<sub>2</sub>. Z tabuľky je ďalej evidentné, že obsah CO<sub>2</sub> v pive zo závodu 1 je asi o 0,02 až 0,03 g na 100 ml vyšší než zo závodu 2. Relatívne vysoký obsah CO<sub>2</sub> sme zistili v 12° svetlom pive zo závodu 1 (0,5 g/100 ml). V 7° pive sme zistili obsah CO<sub>2</sub> asi 0,35 g/100 ml. Z týchto náhodne vybraných vzoriek teda všetky spĺňajú normou predpísanú koncentráciu CO<sub>2</sub> [13].

V ďalšom sme štatisticky vyhodnotili kolísanie obsahu kyslíčnika uhličitého vo vzorkách z jednej výrobnej šarže a vypočítali variačný koeficient ako mieru presnosti metódy. Do štatistického súboru sme zaradili iba výsledky, kde boli namerané hodnoty obidvoma metódami. Vzhľadom na značnú odľahlosť výsledkov v prípade 12° a 10° piva zo závodu 1 sme tieto hodnoty do štatistického súboru ani titračnej ani manometrickej metódy nezaradili. Zhodnotenie výsledkov stanovenia CO<sub>2</sub> obidvoma metódami je zhrnuté v tab. 2.

Tabuľka 2. Porovnanie presnosti metód na stanovenie CO<sub>2</sub> v pive

| Charakteristiky štatist. súboru | Metóda stanovenia CO <sub>2</sub> titračná | manometrická   |
|---------------------------------|--|----------------|
| variačný koeficient             | ± 4,50 %                                   | ± 4,17 %       |
| aritmetický priemer             | 0,385                                      | 0,390          |
| smerodajná odchýlka             | 0,0173                                     | 0,0163         |
| interval spoľahlivosti          | 0,385 ± 0,0071                             | 0,390 ± 0,0067 |
| rozsah súboru (n)               | 26   | 28             |

Z tabuľky vyplynulo, že obe metódy dávajú približne rovnako reprodukovateľné výsledky.

Skutočnosť, že manometrické stanovenie dáva o niečo reprodukovateľnejšie výsledky možno vysvetliť tým, že citlivosť manometrického odčítania tlaku CO<sub>2</sub> je menšia, v dôsledku čoho sa výsledky zaokrúhľujú. Z toho dôvodu je nutné, aby manometre na meranie tlaku boli dostatočne citlivé, t. j. aby stupnica bola delená aspoň na desiatiny at. Rozsah manometra pre uvedené účely je optimálny od 0 do 4 at.

Závislosť tlaku od koncentrácie CO<sub>2</sub> v pive je pri konštantnej teplote priamková. Všeobecný tvar závislosti je

$$y = kx + q$$

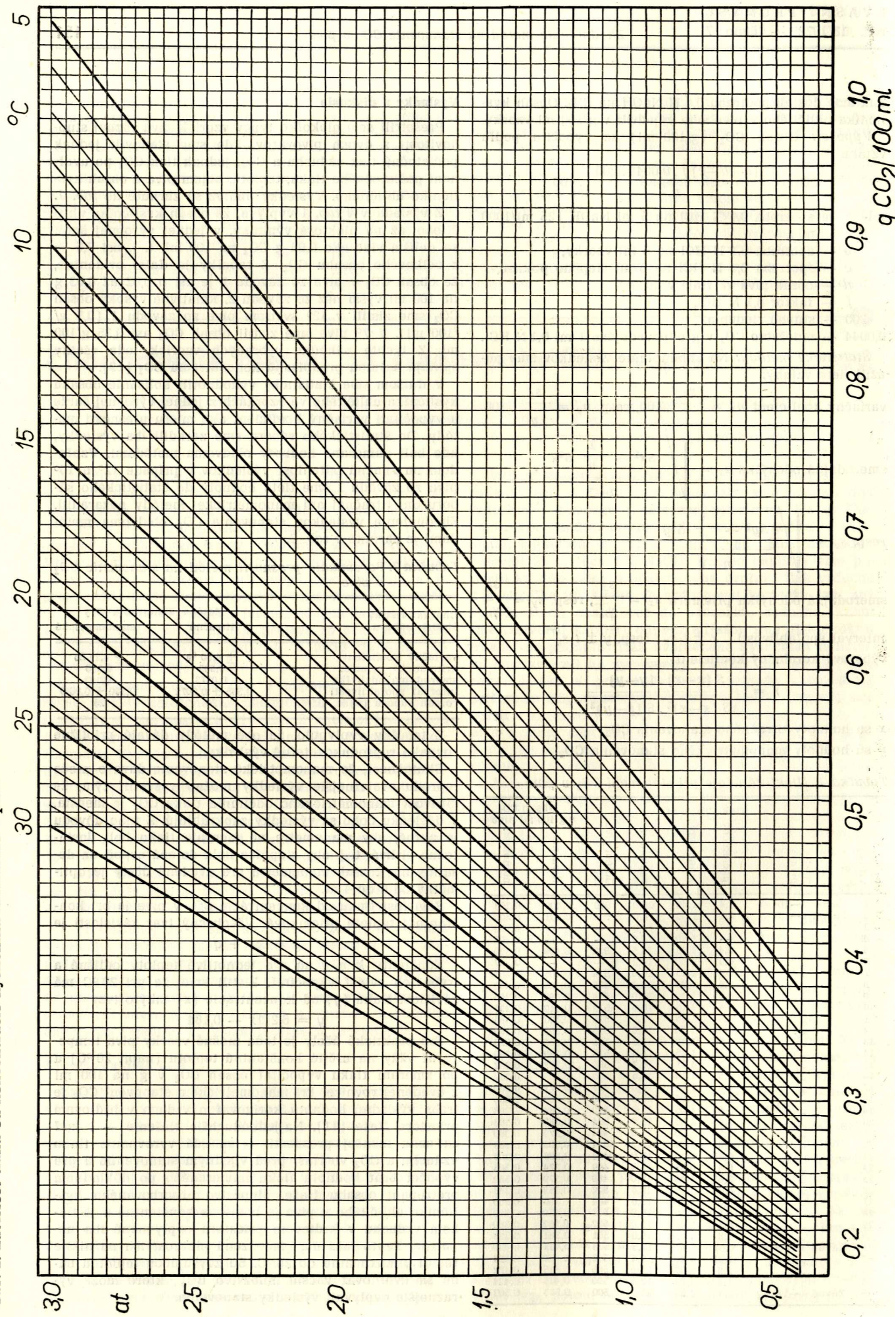
Konštanty  $k$  a  $q$  sú pre jednotlivé teploty odlišné a treba ich zvlášť vypočítat. Zistili sme, že pri 20 °C má závislosť tlaku ( $y$ ) od koncentrácie ( $x$ ) takýto tvar

$$y = 6,211x - 0,164$$

Pre praktické účely je teda možné vzorky piva temperovať vždy na určitú konštantnú teplotu (napr. 20 °C) a po zmeraní tlaku vypočítat obsah CO<sub>2</sub> v g na 100 ml z uvedenej rovnice. Pri manometrickom stanovení CO<sub>2</sub> je treba výslednú hodnotu korigovať o vzduch v hrdlovom priestore fľaše [11]. Najjednoduchšie riešenie — i keď za cenu menšej presnosti — sa zdá vyrovnanie tlaku vzduchu a CO<sub>2</sub> vo fľaši pred vlastným stanovením a pre výpočet brať hodnotu tlaku nameraného po dôkladnom pretrepaní obsahu fľaše. Množstvo absorbovaného kyslíčnika uhličitého v pive je pomerne konštantné a je tlakom vzduchu v hrdlovom priestore ovplyvnené iba nepatrne. Tento fakt má obmedzenú platnosť iba na nižšie teploty, maximálne do 20 °C. So zvyšujúcou teplotou bude sa uvoľňovať väčšie množstvo CO<sub>2</sub>, ktoré môže výraznejšie ovplyvniť výsledky stanovenia.



Obr. 1. Závislosť tlaku od koncentrácie kyslíčnika uhlíčitého v pive





Oveľa pohodlnejšie a pre praktickú kontrolu výhodnejšie oproti výpočtu je odčítanie obsahu CO<sub>2</sub> z grafu, ktorý sme pre tieto účely zostrojili (obr. 1).

Na základe uvedených výsledkov možno navrhnúť tento optimálny postup. Pomocou špeciálneho kohúta sa prepichne korunkový uzáver fľaše, uvoľňovacím ventilom sa pomaly vyrovna tlak, ventil sa uzatvorí a niekoľkými ráznymi pohybmi sa pretrepe obsah fľaše. Po chvíli, keď už hodnota tlaku sa nemení, odčíta sa pretlak CO<sub>2</sub> na desatiny at, pričom stotiny at sa odhadnú. Uvoľní sa ventil, vyrovna sa tlak, fľaša sa otvorí a zmeria sa teplota piva v spodnej tretine fľaše. Hodnoty sa zaznamenajú. Z grafu sa odčíta hodnota CO<sub>2</sub> tak, že hodnotou tlaku na ľavej strane grafu sa vedie priamka až k príslušnej teplote a z priesečníku sa spustí kolmice na stupnicu obsahu CO<sub>2</sub> v g/100 ml. Takýmto spôsobom možno odčítať koncentráciu až na tisícinu gramu CO<sub>2</sub> v 100 ml piva.

Na odčítanie obsahu CO<sub>2</sub> z nameraného tlaku boli vyvinuté pravítka, ktoré umožňujú veľmi rýchle odčítanie hľadanej hodnoty, napr. fa Enzinger, Holstein a Kappert, Galena n. p., Jihomoravské pivovary, n. p. [14]. Niektoré z týchto pravítok, ktoré sme mali možnosť porovnať, dávali odlišné výsledky v porovnaní s výsledkami dosiahnutými výpočtom, resp. grafickým odčítaním. Tieto nepresnosti sú pravdepodobne spôsobené širokou škálou tlaku, teploty a koncentrácie, ktorá je pre kontrolu piva zbytočná.

Tabuľka 3. Korelačná analýza titračnej a manometrickej metódy stanovenia CO<sub>2</sub> v pive

| Číslo vzorky | Obsah CO <sub>2</sub> v g/100 ml |                | x <sup>2</sup> | y <sup>2</sup> | x · y  | x + y | (x + y) <sup>2</sup> |
|--------------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|--------|-------|----------------------|
|              | titračne x                       | manometricky y |                |                |        |       |                      |
| 1            | 0,40                             | 0,40           | 0,1600         | 0,1600         | 0,1600 | 0,80  | 0,6400               |
| 2            | 0,40                             | 0,40           | 0,1600         | 0,1600         | 0,1600 | 0,80  | 0,6400               |
| 3            | 0,41                             | 0,39           | 0,1681         | 0,1521         | 0,1599 | 0,80  | 0,6400               |
| 4            | 0,41                             | 0,41           | 0,1681         | 0,1681         | 0,1681 | 0,82  | 0,6724               |
| 5            | 0,40                             | 0,41           | 0,1600         | 0,1681         | 0,1640 | 0,81  | 0,6561               |
| 6            | 0,40                             | 0,39           | 0,1600         | 0,1521         | 0,1560 | 0,79  | 0,6241               |
| 7            | 0,41                             | 0,40           | 0,1681         | 0,1600         | 0,1640 | 0,81  | 0,6561               |
| 8            | 0,39                             | 0,39           | 0,1521         | 0,1521         | 0,1521 | 0,78  | 0,6084               |
| 9            | 0,40                             | 0,38           | 0,1600         | 0,1444         | 0,1520 | 0,78  | 0,6084               |
| 10           | 0,39                             | 0,40           | 0,1521         | 0,1600         | 0,1590 | 0,79  | 0,6241               |
| 11           | 0,39                             | 0,39           | 0,1521         | 0,1521         | 0,1521 | 0,78  | 0,6084               |
| 12           | 0,38                             | 0,38           | 0,1444         | 0,1444         | 0,1444 | 0,76  | 0,5776               |
| 13           | 0,38                             | 0,38           | 0,1444         | 0,1444         | 0,1444 | 0,76  | 0,5776               |
| 14           | 0,38                             | 0,39           | 0,1296         | 0,1521         | 0,1404 | 0,75  | 0,5625               |
| 15           | 0,36                             | 0,39           | 0,1296         | 0,1521         | 0,1404 | 0,75  | 0,5625               |
| 16           | 0,38                             | 0,39           | 0,1296         | 0,1521         | 0,1404 | 0,75  | 0,5625               |
| 17           | 0,38                             | 0,38           | 0,1444         | 0,1444         | 0,1444 | 0,76  | 0,5776               |
| 18           | 0,40                             | 0,40           | 0,1600         | 0,1600         | 0,1600 | 0,80  | 0,6400               |
| 19           | 0,37                             | 0,37           | 0,1369         | 0,1369         | 0,1369 | 0,74  | 0,5476               |
| 20           | 0,38                             | 0,38           | 0,1444         | 0,1444         | 0,1444 | 0,76  | 0,5776               |
| 21           | 0,36                             | 0,39           | 0,1296         | 0,1521         | 0,1404 | 0,75  | 0,5625               |
| 22           | 0,39                             | 0,38           | 0,1521         | 0,1444         | 0,1482 | 0,77  | 0,5929               |
| 23           | 0,36                             | 0,38           | 0,1296         | 0,1444         | 0,1368 | 0,74  | 0,5476               |
| 24           | 0,38                             | 0,40           | 0,1444         | 0,1600         | 0,1520 | 0,78  | 0,6084               |
| 25           | 0,43                             | 0,43           | 0,1849         | 0,1849         | 0,1849 | 0,86  | 0,7396               |
| 26           | 0,42                             | 0,42           | 0,1764         | 0,1764         | 0,1764 | 0,84  | 0,7056               |
| 27           | 0,42                             | 0,42           | 0,1764         | 0,1764         | 0,1764 | 0,84  | 0,7056               |
| 28           | 0,51                             | 0,50           | 0,2601         | 0,2500         | 0,2550 | 1,01  | 1,0201               |
| 29           | 0,43                             | 0,43           | 0,1849         | 0,1849         | 0,1849 | 0,86  | 0,7396               |
| 30           | 0,42                             | 0,42           | 0,1764         | 0,1764         | 0,1764 | 0,84  | 0,7056               |
| 31           | 12,21                            | 12,33          | 4,8355         | 4,9213         | 4,8753 | 24,54 | 19,5074              |

1. kontrola  
 $Sx + Sy = S(x + y) = 24,54$

2. kontrola  
 $S(x + y)^2 = Sx^2 + Sy^2 + 2S(x \cdot y) = 19,5074$

$S(x - \bar{x})^2 = Sx^2 - 1/n S^2x = 0,0264$

$S(y - \bar{y})^2 = Sy^2 - 1/n S^2y = 0,0171$

$S(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y}) = Sxy - 1/n Sx \cdot Sy = 0,0189$

3. kontrola

$S(x + y)^2 - 1/n S^2(x + y) = S(x - \bar{x})^2 + S(y - \bar{y})^2 + 2S(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y}) = 0,0813$

$r = \frac{S(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y})}{\sqrt{S(x - \bar{x})^2 S(y - \bar{y})^2}} = 0,8898$

$r_p = 0,349$

$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{1-r^2} = 23,01$

$t_p = 2,042$

Pokiaľ ide o vyjadrovanie obsahu kyslíčnika uhličitého v pive, volili sme koncentráciu g CO<sub>2</sub> na 100 ml, vzhľadom na to, že hustota pív s rôznou stupňovitosťou je odlišná. Tieto hodnoty v porovnaní s hmotnostnými (váhovými) percentami sú pri praktických meraniach zanedbateľné.

Na dôkaz, či existuje medzi titračným a manometrickým stanovením CO<sub>2</sub> závislosť, vykonali sme korelačnú analýzu zo získaných hodnôt [15, 16]. Výsledky štatistického hodnotenia sú zhrnuté do tab. 3.

Vypočítaný korelačný koeficient poukazuje na to, že veličina X (hodnoty zistené titračne) a veličina Y (hodnoty zistené manometricky) sú na sebe kladne korelačne závislé a výberový korelačný koeficient  $r$  je pomerne vysoký 0,89. Testovaním vypočítaných hodnôt sa zistilo, že  $t$  je 23,01, zatiaľ čo  $t_p$  (kritická hodnota  $t$  — kritéria zistená z príslušných tabuliek) je 2,042 na 5 % hladine významnosti [16]. Z uvedeného vyplýva, že závislosť (korelácia) medzi obomi stanoveniami je vysoko preukazná. Podobne porovnaním výberového korelačného koeficienta ( $r = 0,89$ ) a kritickej hodnoty zistenej z príslušných tabuliek ( $r_p = 0,349$ ) na 5 % hladine významnosti sa dá dokázať, že rozdiely medzi nájdenými hodnotami CO<sub>2</sub> titračnou a manometrickou metódou sú v medziach náhodných chýb. Prakticky to znamená, že titračnú metódu možno nahradiť metódou manometrickou za uvedených predpokladov.

## Súhrn

Vypracoval a overil sa optimálny postup stanovenia kyslíčnika uhličitého v pive modifikáciou titračnej metódy a manometricky. Obe metódy sa preskúšali na vzorkách 7°, 10° a 12° svetlého piva.

Matematicko-štatistickým hodnotením sa overilo kolísanie výsledkov CO<sub>2</sub> vo vybranom súbore vzoriek piva. Variančné koeficienty vypočítané z výsledkov dosiahnutých titračnou a manometrickou metódou nepresahujú ± 5 %.

Na výpočet obsahu CO<sub>2</sub> v pive z údajov tlaku a teploty možno použiť buď príslušné rovnice alebo graf. Výhodnejšie je použitie grafu, ktorý bol vypracovaný v rozsahu tlaku 0,4 až 3,0 at a teploty 5 až 30 °C, t. j. pre koncentračný rozdiel 0,2 až 1,0 g CO<sub>2</sub> v 100 ml piva.

Uvádza sa optimálny postup pri manometrickom stanovení CO<sub>2</sub> v pive pre prevádzkové účely s ohľadom na korekciu vzduchu v hrdlovom priestore.

Uvedený návrh sa opiera o štatistické hodnotenie, ktoré potvrdilo korelačnú závislosť medzi obomi skúšanými metódami. Výberový korelačný koeficient  $r$  je 0,89, čo znamená, že rozdiely vo výsledkoch oboch metód sú v medziach náhodných chýb.

Autori ďakujú za pomoc pri zaobstarávaní vzoriek, riešení niektorých technických problémov pri vypracovaní tejto štúdie pracovníkom *Západoslovenských pivovarov, n. p., Bratislava a Odborovému riaditeľstvu Pivovarov a sladovní, Bratislava, najmä výrobo-obchodnému riaditeľovi dipl. tech. B. Kebluškoví.*

## Literatura

- [1] POSTEL, W. - DRAWERT, F., Brauwiss. 23, 1970, s. 369
- [2] MARTIN, P. A., J. Inst. Brew. 76, 1970 s. 344
- [3] PRÍBELA, A.: Rozbory potravín II., Edičné stredisko SVŠT, Bratislava 1970
- [4] BEYTHIEN, A. - DIEMAIR, W.: Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker. Dresden, T. Steinkopff-Verlag, 1963
- [5] BATYAI, J., Gardian 71, 1971, s. 33
- [6] HEINEKENS BIERBROUWERIJ, H., Chem. Zbl. 133, 1962, s. 332
- [7] NOSEK, J., Průmysl potravin 15, 1969, s. 563
- [8] DASZEWSKI, J. - SIELICKA, B., Przemysł fermentacyjny 3, 1959, s. 52
- [9] Zahmový přístroje, Kvas. průmysl 7, 1961, s. 91



- 
- [10] MEHLITZ, A.: Süßmost. Braunschweig, Sergel-Hampel-Verlag 1940
- [11] DANĚK, J. et al.: Analytické rychlometody v potravinářském průmyslu, STI Praha 1967
- [12] VANČURA, M. et al.: Pivovarsko-sladařská analytika. Praha, SNTL 1966
- [13] Pivo — norma jakosti. ČSN 56 6635
- [14] URBÁNEK, J.: Kvas. prům. 14, 1968, s. 188
- [15] ECKSCHLAGER, K.: Chyby chemických rozborů. Praha, SNTL 1962
- [16] ZITKO, V.: Matematické metody v potravinářství. Bratislava, SVTL 1963
-