

Zjednodušené titrační stanovení kysličníku uhličitého v nápojích

Ing. JIŘÍ ŠROGL - Ing. STANISLAV AUGUSTIN — Západočeské pivovary n. p. v Plzni, - Ing. JIŘÍ TETZELI, pivovar Hurbanovo, - Ing. LADISLAV NOVOTNÝ, pivovar Velké Popovice

Obsah CO_2 v nápojích je velmi důležitou veličinou, která má často rozhodující vliv na jakost výrobků. Platí to zejména u limonád, ale též u piva a šumivých vín. Z literatury je znám značný počet metod na stanovení CO_2 . Lze je rozdělit do tří skupin:

1. vážková stanovení,
2. titrační metody,
3. manometrické metody.

V některých příručkách [1] uváděné stanovení podle *Macheleidta* je představitelem vážkových metod. Podstatou metody je srážení CO_2 chloridem vápenatým z podchlazeného zalkalizovaného vzorku, ze kterého byly předem odstraněny fosfáty solucí hořečnatou. Metoda je časově velmi náročná a dosti pracná. Přesnost není přitom zcela uspokojivá.

Princip *Clarkovy metody* [2] záleží ve vypuzení CO_2 z roztoku kyselinou sírovou. Uvolněný CO_2 se potom pohlcuje v nádobce s azbestem, impregnovaným NaOH (hmota má obchodní název „Askarit“). Přírůstek váhy nádoby po absorpci CO_2 odpovídá množství CO_2 , vypuzeného ze vzorku.

Titrační metody jsou v praxi používanější, než metody vážkové. Nejjednodušší z nich je metoda Cannizarova. Spočívá ve smísení vzorku s přebytkem NaOH, volný nespotřebovaný hydroxid se potom ztitruje kyselinou na fenolftalein jako indikátor. Metodu modifikoval *De Clerck* [3] použitím komparátoru, který umožňuje přesnější vystižení bodu ekvivalence. Aby se zjistil pouze rozpuštěný CO_2 , je nutno stejným postupem ztitrovat i vzorek zbavený CO_2 .

Metoda podle Bloma a Lunda [4] záleží v tom, že se CO_2 , pohlcený v přebytku hydroxidu uvolní silnou minerální kyselinou a znovu absorbuje v hydroxidu barnatém. Přebytek hydroxidu barnatého se ztitruje kyselinou stejně jako u dříve uvedené metody. Metoda podle Postela [5] je založena na obdobném principu, CO_2 se však z roztoku NaOH sráží chloridem barnatým. Přebytek NaOH se opět titruje kyselinou na fenolftalein.

Manometrické metody stanovení CO_2 vycházejí vesměs z Henryho zákona, který určuje, že rozpustnost plynu v kapalině je úměrná jeho parciálnímu tlaku. Známeli složení plynné fáze, můžeme tedy z tlaku vypočítat obsah CO_2 v roztoku.

Jednou z nejpoužívanějších metod, které patří do uvedené skupiny je metoda, vyvinutá pracovníky Schwarzwých laboratoří v USA Robertsem, Lauferem a Stewartem. Tlak v láhvi nebo plechovce se měří speciálním manometrem po proražení uzávěru láhve nebo víčka plechovky. Obsah CO_2 se potom vypočítá nebo odečte z nomogramu. U nás je uvedená metoda velmi rozšířená v modifikaci, vypracované Hummelem [1]. Výhodou metody je mimo jiné to, že lze současně stanovit též obsah vzduchu v hrdlovém prostoru. Podrobné zhodnocení metod na stanovení CO_2 v pivě podává ve své práci Příběla et al. [6].

Holandská firma Haffmans dodává přístroj na provozní manometrické stanovení CO_2 . Lze jej použít v provozu, protože měření se provádí přímo ze vzorkovacího kohoutu.

Obdobných přístrojů je na světovém trhu více, princip stanovení je však stejný.

Experimentální část

Snažili jsme se vyvinout takový způsob stanovení CO_2 , který by bylo možno použít jak pro kontrolu hotového výrobku, tak i pro kontrolu mezioperační. Zvolili jsme titrační metodu, která je poměrně jednoduchá a rychlá. V principu jsme používali Cannizarovu metodu, indikaci jsme však prováděli objektivní kolorimetří kolorimetrem Spekol.

U většiny popisovaných metod je slabým článkem odběr vzorku. Vesměs se vyžadují extrémně nízké teploty, pipetování vzorku je však přesto velmi obtížné, uvolňuje se při něm značné množství CO_2 a výsledek je tím zkreslen. Tyto nedostatky se projevují i při velmi nízkých teplotách; u šumivých vín jsme s malým úspěchem odebírali vzorky při -5°C .

Vyvinuli jsme proto nový způsob odběru vzorků, který má podle našeho názoru některé přednosti před pipetováním. K odběru jsme použili injekční stříkačky obvyklé konstrukce (výrobce n. p. Chirana, Stará Turá). Zkoušené pivo jsme stočili do láhve, která má boční část provrtanou a utěsněnou pryžovou zátkou. Vzorek v množství 5 ml jsme odebrali stříkačkou po propíchnutí pryžové zátky. 5 ml zkoumaného piva jsme vstříkli do 10 ml 0,2 N NaOH, umístěných do titračního nástavce kolorimetru Spekol. Po vyrovnání přístroje na 100 % propustnost jsme přidali 3 kapky roztoku fenolftaleinu a titrovali 0,2 N HCl do 100 % propustnosti při 560 nm. Druhou část piva jsme vytřepali a též titrovali popsáním způsobem. Výsledky však byly příliš nízké a naznačovaly, že pouhým vytřepáním se rozpuštěný CO_2 z roztoku odstraní velmi nedokonale.

Toto zjištění se shoduje i s údaji jiných autorů, např. Tankaboni [7] používá pro lepší vypuzení CO_2 krátkého povaření vzorku. My jsme zvolili vyhánění plynem (dusíkem nebo vzduchem). Přitom je třeba do roztoku přidat malé množství silikonového oděpňovače. Výsledky byly uspokojivé. Při výpočtu obsahu CO_2 v roztoku jsme vycházeli z předpokladu, že při titraci na fenolftalein

přecházejí ionty uhličitánové na hydrokarbonátové a že tedy platí v bodu ekvivalence vztah:

$$\text{mg CO}_2/100 \text{ ml} = (a - b) \frac{100}{c} - 0,0088$$

kde a je spotřeba 0,2 N HCl při slepém stanovení,
 b — spotřeba 0,2 N HCl při vlastním stanovení,
 c — objem piva v ml.

Výsledky jsme srovnávali s manometrickým stanovením CO_2 podle Robertse, Laufera a Stewarta a zjistili jsme velmi dobrou shodu.

Titrační stanovení	0,35 mg/100 ml
Stanovení manometrické podle Hummela	0,34 % hm
Stanovení manometrické s upravenou metodou ponorné nálevky — (Unterwassertrichtermetode)	0,35 % hm

Jde o velmi dobrou shodu i po přepočtu všech hodnot na procenta hmotnosti (hodnoty se liší až ve třetím desetinném místě). Výsledky jsou průměrem analýz 36 vzorků.

Injekční jehlou lze odebírat vzorky piva v celém technologickém procesu; přitom se postupuje takto: na vzorkovací kohout se navlékne hadička (nejlépe průhledná) a opatří se na konci šroubovací tlačkou. Hadička se připevní ke kohoutu, který se pootevře, tlačka se uzavře. Několikerým povolením a stisknutím se z hadičky vypudí bublinky plynu, hadička se propíchně injekční jehlou a odebere se potřebné množství vzorku. Vzorek se popsáním způsobem převede do přebytku roztoku 0,2 N NaOH. Přebytek louhu se opět titruje 0,2 N HCl popsáním způsobem.

Výsledky stanovení jsme srovnávali se stanovením CO_2 přístrojem fy Haffmans. Výsledky byly velmi uspokojivé.

Titrační stanovení	0,42 mg/100 ml
přístroj fy Haffmans	0,43 % hm

Výsledky jsou dány průměrem z analýz 20 vzorků.

Diskuse výsledků

Vlastní odběr vzorku injekční jehlou je poměrně přesný. Kontrolovali jsme správnost odebraného objemu vážením 10 náplní injekční stříkačky, největší odchylka 0,03 ml odpovídá přibližně jedné kapce a neuplatní se významně zkreslením výsledků.

Pro popsání odběru vzorků by byla velmi výhodná injekční stříkačka, opatřená jehlou se závitěm. Podobnou injekční stříkačku se nám však nepodařilo opatřit.

Při srovnání výsledků titračního stanovení s manometrickou analýzou piva jsme používali jednak stanovení CO_2 Hummelovou modifikací metody Schwarzwých laboratoří [1], jednak způsobem používaným Tetzelim, tj. přizpůsobenou metodou ponorné nálevky (Unterwassertrichtermetode) [8]. Při tomto postupu se prorazí korunkový uzávěr způsobem obvyklým u Hummelovy modifikace manometrické metody. Hadička manometru však není připojena přímo na byretu, ale vyvíjející se plyn veden pod ponornou nálevku. Jde tedy v podstatě opět o modifikaci metody Schwarzwých laboratoří.

Vizuální indikace bodu ekvivalence při titraci je též možná a lze jí získat uspokojivé výsledky; objektivní indikace kolorimetrem Spekol je však přesnější. Při odběru v provozu je výhodné odebrat větší objem než 5 ml (10, 20 ml) a převádět ihned do dvojnásobného objemu 0,2 N NaOH. Titrovat je potom možno alikvotní část vzorku.

Není-li k dispozici upravená (provrtaná) láhev, je možno použít normální láhve, která se po podchlazení

(-1 až 0 °C) otevře a ihned uzavře zátkou z měkké pryže. Vzorek je nutno potom odebírat propíchnutím zátky v takové poloze láhve, aby u zátky byla kapalná fáze (láhev ve vodorovné poloze nebo dnem vzhůru).

Při odběrech vzorků injekční stříkačkou je nutné, aby materiál zátky nebo hadičky byl pružný a strukturou přibližně odpovídající zátkám infúzních láhví. Je-li materiál tvrdší, může se jehla ucpávat úlomky gumy.

Závěr

Navrhovaný způsob titračního stanovení CO_2 v nápojích je poměrně jednoduchý, přesnost je pro provozní sledování uspokojivá. Metodu jsme provozně odzkoušeli a slouží v našich laboratorních vedle manometrických metod k běžné kontrole.

Literatura

- [1] VANČURA M. et al.: Pivovarsko-sladařská analytika. SNTL Praha, 1986
- [2] CLARK, R.: Wall. Lab. Commun. **5**, 1942, č. 14, s. 43; cit. podle [9]
- [3] DE CLERCK, J.: Bull. Anc. Et. Brasserie Louvain **29**, 1929, s. 3; cit. podle [9]
- [4] BLOM, J. - LUND, I.: Wochenschr. Brauerei **51**, 1934, s. 60; cit. podle [9]
- [5] POSTEL, W. - DRAWERT, F.: Brauwiss. **23**, 1970, s. 369
- [6] PRIBELA, A. - TOMÁŠEK, K.: Kvasný průmysl **18**, 1972, č. 7, s. 150
- [7] TANKABONI, M.: Brauwiss. **27**, 1974, s. 133
- [8] Kvasný průmysl, **18**, 1972, č. 8, s. 171
- [9] DE CLERCK, J.: Lehrbuch der Brauerei, Versuchs-und Lehranstalt für Brauerei, Berlin 1965

Šrogl, J. - Augustin, S. - Tetzeli, J. - Novotný, L.: Zjednodušené titrační stanovení kyslíčnicku uhličitého v nápojích. Kvas. prům. **21**, 1975, č. 2, s. 36—38.

Stanovení CO_2 v nápojích je jednou z nejdůležitějších analýz. Vedle velmi rozšířených manometrických metod jsou často používány i titrační metody. Navrhovaná modifikace titrační metody závisí v odběru vzorku injekční stříkačkou a jeho převodu do přebytku NaOH. Titrace přebytkového hydroxidu kyselinou používá k indikaci bodu ekvivalence objektivní kolorimetrii. Metoda je velmi dobře srovnatelná s jinými běžnými metodami stanovení CO_2 v nápojích.

Шрогл, Ю. — Аугустин, С. — Тэтцели, Ю.: Определение углекислоты в напитках посредством упрощенного титрования. Квас. прум. **21**, 1975, № 2, стр. 36—38.

Определение содержания углекислоты в напитках

является одним из важнейших анализов, применяемых для оценки их качества. Кроме преобладающих манометрических методов часто применяется также титрование. Авторы разработали упрощенную модификацию со следующим порядком операций. Отбор пробы производится с помощью шприца и она разбавляется избытком NaOH. При титровании избыточной гидроокиси кислотой точка эквивалентности определяется колориметрически. По достоверности получаемых результатов рассматриваемый метод не уступает другим методам определения CO_2 в напитках.

Šrogl, J. - Augustin, S. - Tetzeli, J. - Novotný, L.: Simplified Titration Method of Determining Carbon Dioxide in Beverages. Kvas. prům. **21**, 1975, No. 2, pp. 36—38.

Determination of carbon dioxide is one of the most important analyses applied to ascertain the quality of various beverages. Though manometric method at present prevail, titration methods are frequently used, too. The authors present a simplified titration method taking less time than basic ones. The sample taken with a syringe is thinned with NaOH. Titration of excessive hydroxide with acid permits to ascertain — by applying reliable colorimetric methods — the equivalence point. As to its accuracy the described method is comparable with other current methods used for the determination of CO_2 in beverages.

Šrogl, J. - Augustin, S. - Tetzeli, J. - Novotný, L.: Vereinfachte Titrationsbestimmung des Kohlendioxids in Getränken. Kvas. prům. **21**, 1975, No. 2, S. 36—38.

Die Bestimmung des Kohlendioxids stellt in der Getränkeindustrie eine der wichtigsten Analysen dar. Neben den sehr verbreiteten manometrischen Methoden werden oft auch Titrationsmethoden angewandt. Die von den Autoren vorgeschlagene Modifikation der Titrationsmethode besteht in der Probenahme mittels Injektionspritze und in der Überführung der Probe in NaOH-Überschuss. Bei der Titration des Hydroxid-Überschusses durch Säure wird zur Indikation des Äquivalenzpunktes die objektive Kolorimetrie angewandt. Die Methode ist mit anderen geläufigen Methoden der CO_2 -Bestimmung in Getränken sehr gut vergleichbar.