

Rychlý způsob stanovení hustoty sladin

663.443:531.75

RNDr. KAREL KOSAŘ, JAN LUNER

Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha, pracoviště Brno

Úvod

Stanovení extraktu sladu, tj. hustoty sladin, je základem analytickým kritériem hodnocení kvality sladu. Hustota (měrná hmotnost) sladin se stanoví těmito metodami:

a) pyknometricky (metoda rozhodčí), b) sacharometricky, c) refraktometricky (rychlé metody provozní). Všechny uvedené metody se používají ve sladařsko-pivovarských laboratořích (Vančura a kol. 1966, EBC 1975).

Vedle stanovení relativní hustoty kongresní sladin zahraniční odběratelé našeho sladu zvyšují požadavky na stanovení rozdílu extraktu mezi moučkou a šrotem, a to jak mletím na mlýnku MIAG, tak i CASELLA. Mezi další rozbor sladu, které náš ústav provádí, patří i stanovení relativního extraktu při 45 °C, konečný stupeň prokvašení a jiné analýzy podle přání zákazníka, založené na principu stanovení hustoty sladin připravené určitým způsobem. Kromě toho je hustota sladin podkladem pro výpočet dalších kritérií jakosti.

Se zvýšenou výrobou sladu a se zvýšenými nároky na jeho kvalitu stoupá počet stanovení hustoty sladin, které náš ústav musí provádět.

Pro srovnání uvádíme tyto přehledy:

Tabulka 1

Rok	Počet rozborů	Speciální rozbor
1959	13 199	13 776
1960	12 726	17 967
1961	12 396	18 055
1962	12 879	17 446
1963	12 500	18 164
1964	11 630	18 950



Obr. 1.

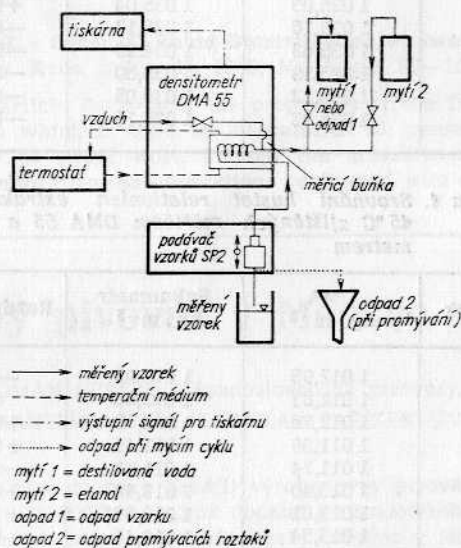
Do základního rozboru se zahrnuje mechanický rozbor (hl-hmotnost, hmotnost 1000 zrn, procento poškozených zrn a příměsí, moučnatost, vývin střelky) a stanovení obsahu vody, extraktu v moučce, zcukření, barvy sladin, stékání a vůně rmutu. Ke speciálním stanovením patří rozdíl extraktu mezi moučkou a šrotem (MIAG nebo CASELLA), obsah veškerých dusíkatých látek, obsah rozpustného dusíku, rozpustných bílkovin Kolbachovo číslo, Hartongovo číslo (nyní převážně relativní extrakt při 45 °C), diastatická mohutnost, pH sladin, viskozita, konečný stupeň prokvašení a další rozbor podle přání zákazníků. Z uvedeného přehledu je vidět postupný nárůst analýz, které ústav prováděl. Tento nárůst se týkal především stanovení hustoty sladin a v menší míře stanovení dusíkatých látek.

Tabulka 2 uvádí přehled stanovení zahrnujících výhradně stanovení hustoty (měrné hmotnosti).

Vlivem růstu pracovní náročných speciálních analýz se od kampaně 1978—1979 poněkud snížil počet stanovení hustoty, ale přesto kontrolní oddělení našeho pra-

Tabulka 2

Rok	Moučka	Šrot	RE 45 °C	Stupeň prokvašení	Ostatní
1971	10 713	4 622	4 290	1 484	—
1972	10 923	4 744	3 688	1 545	—
1974	11 598	6 316	3 054	2 048	—
1976	11 632	7 234	4 537	2 867	—
1978	11 233	8 415	2 375	2 938	92
1. pololetí					
1979	5 685	3 825	1 557	817	224



Obr. 2. Schéma měření

coviště je jednou z největších sladařských laboratoří na světě. Veškerá stanovení hustoty se prováděla pyknometry.

V souvislosti s modernizací našeho ústavu vyvstala otázka, čím nahradit pyknometry, aniž by utrpěla přesnost stanovení. V Evropě jsou podle našich informací v současnosti dva výrobci automatických zařízení pro stanovení měrné hmotnosti. Je to firma Heraeus NSR, vyrábějící víceúčelový Ligulyzer a firma A. Paar Rakousko, již řadu let vyrábějící přístroje řady DMA. Vzhledem k tomu, že v zahraničních pivovarsko-sladařských laboratořích se používají delší dobu přístroje řady DMA, rozhodli jsme se zatím pro poslední vývojový typ DMA 55. Podle našich informací pracuje tento typ v 17 pivovarech USA, v 7 pivovarech Velké Británie, ve dvou pivovarech Švýcarska a ve třech pivovarech a sladovnách Francie pracují různé typy řady DMA. V NSR se tyto přístroje používají ve známém ústavu ve Freising-Weihenstephanu, v pivovarech v Hannoveru a Wuppertalu. DMA 45 pracuje i ve známém pivovarském ústavu v Západním Berlíně. Nejpoužívanějším typem je zatím DMA 50, který je v provozu mj. v pivovaru Linec a ve všech japonských pivovarech koncernu Kirin, včetně výzkumného ústavu a v centrálních laboratořích koncernu Asahi, Suntory a Tamagawa. V odborné pivovarsko-sladařské literatuře o výhodách řady DMA informoval např. Riemann 1976. ASBC 1978 informuje o zahrnutí této metody do příštího vydání analytických metod.

Z nabízených typů řady DMA (DMA 02, DMA 10, DMA 40, DMA 45, DMA 46, DMA 50, DMA 55, DMA 60, DMA 601) jsme se rozhodli pro typ DMA 55 s podávčem vzorků SP 2 v kombinaci s termostatem Hetotherm

a chladič lání Hetofrig CB 7 (Dánsko) a tiskárnou Newport 810 (USA).

Technický popis

DMA 55 SP 2
 rozměry 250 × 425 × 260 mm 400 × 500 × 150 mm
 hmotnost 20 kg 10 kg
 napětí 115/220 V, 40 VA, 40 115/220 V, 20 VA, 50 až
 až 60 Hz 60 Hz
 velikost vzorku minimálně přibližně 3 ml v skleně-
 0,7 ml ných lahvičkách 5 ml

rozsah měření 0,5—1,5 g/ml
 přesnost měření $\pm 1 \times 10^{-5}$ g/ml

Popis zařízení

Měřicí jednotka DMA 55 je postavena na podávči SP 2 a propojena s ním 50žilovým kabelem. Do chladiče lání Hetofrig naplněné přibližně 12 l vody (hladina je pokryta kuličkami z PVC pro zvýšení tepelné izolace) se upevní termostat Hetotherm, na jehož čelním panelu se nastavuje požadovaná teplota (desítky, jednotky a desetiny °C s přesností $\pm 0,02$ °C). Tepelně izolovanými hadicemi se propojí termostat s DMA 55. Tiskárna, kterou je možno umístit na Hetofrig, je spojena 50žilovým kabelem s SP 2. Čelní panel tiskárny má ovládače pro automatický záznam výsledků, „ruční“ záznam a posun papíru. Údaje na papír se tisknou přes červeno-černou pásku, jako je tomu u psacích strojů.

Zadní panel měřicí jednotky DMA 55 obsahuje přepínač pro 115 nebo 220 V, zásuvku pro připojení na síť, kovová vyústění temperované měřicí buňky, výstup pro externí měřicí buňku s přepínačem pro interní nebo externí měření, analogový výstup, přepínač nastavení intervalu tisknutí výsledků, výstup pro tiskárnu, přepínač volby různých měřených hodnot. Vrchní panel je zčásti odklopný a obsahuje 8místné selektory nastavení konstant A a B do vestavěného počítáče. Na pravém bočním panelu je „výfuk“ vzduchové pumpy, vstup a výstup kapalin do měřicí cely. Na předním panelu je osmimístný displej a přepínač zobrazovaných hodnot ρ , T, A a B. Vedle něho je volič zobrazování výsledků (po 6; 3; 1,5 nebo 0,7 s). Pod displejem je 6místný selektor nastavení hustoty referenčního kalibračního média. Další selektor je pro nastavení požadované přesnosti měření. Dvě malá tlačítka slouží pro světelnou kontrolu displeje a pro „ruční“ tisknutí výsledků. Pod nimi je za snímatelným krytem vlastní skleněná měřicí buňka s osvětlením (pro zjišťování přítomných vzduchových bublin v měřeném vzorku). Tři hlavní vypínače ovládají zapnutí na síť, zapnutí vzduchového čerpadla a osvětlení měřicí buňky. Zadní panel podávče SP 2 obsahuje přepínače pro 115 nebo 220 V, zásuvku pro připojení na síť, dvě 50žilové zásuvky pro spojení s DMA 55 a tiskárnou. Pod levým krytem SP 2 je možno na elektrickém panelu nastavit změnou polohy kuličkového kontaktu dobu vyrovnávání teplot mezi vzorkem a temperujícím médiem a dobu sušení prázdné měřicí buňky při čištění. Na pravém bočním panelu je kovové vyústění magnetických ventilů ovládajících vysávání vzorku a nasávání proplachovacích tekutin. Pod skleněným krytem je tlakové čerpadlo pro nasávání či vysávání měřených nebo proplachovacích roztoků. Přední panel obsahuje přepínače zapojení přístroje na síť a voliče automatických nebo jednotlivých posunů vzorků, vyrovnání teplot v měřicí buňce mezi chladicím médiem a vzorkem, nastavení doby plnění měřicí buňky od 10 do 32 s (s kontrolkou), kontrolku nastavení doby 1. promývání (2 až 256 s), nastavení 2. promývání (0 nebo 32 s) s kontrolkou, nastavení sušení (0 nebo 256 s) s kontrolkou, 2. nastavení vyrovnání teplot (0 nebo 64 s) s kontrolkou. Dvě tlačítka nad sebou ovládají start přístroje a pře-

rušení měření. Pohyblivé rameno dávkovače nesoucí hadičku z teflonu je umístěno na pravé straně čelního panelu a pohybuje se v teflonovém krytu, jehož vyústění do odpadu se používá při promývání měřicí buňky. Přední část SP2 obsahuje tvarovanou vodicí lištu zásobníků vzorků s výřezem pro mechanický posun. Vodicí lištu lze nastavit podle počtu 10 vzorkových zásobníků.

Princip měření

Měřicí skleněná buňka je tvaru U-trubice. Tato trubice účinkem elektromagnetického pole vibruje v určité frekvenci. Z frekvenčních změn způsobených určitým vzorkem v trubici je stanovena hustota s vysokou přesností. Výsledná měrná hmotnost ρ je počítána vestavěným mikropočítačem podle vzorce

$$\rho = \frac{1}{A} (T^2 - B),$$

kde A, B jsou nastavené konstanty přístroje.

T — perioda oscilace měřeného vzorku v měřicí buňce

$$A = \frac{T_{H_2O}^2 - T_{vzduch}^2}{\rho_{H_2O} - \rho_{vzduch}}$$

$B = T_{vzduch}^2 - A \cdot \rho_{vzduch}$,

$\rho_{H_2O} 20^\circ C = 998,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $T_{H_2O} 20^\circ C = 6,4668$

$\rho_{vzduch} 20^\circ C 101,325 \text{ kPa} = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$T_{vzduch} 20^\circ C 101,325 \text{ kPa} = 4,7963$

Z těchto hodnot je možno vypočítat konstanty A a B a vložit je do paměti přístroje. Je možno hodnoty konstant vypočítat z uvedených vzorců po zjištění hodnoty T určité sladiny (přístrojem), a to zjištění ρ sladiny „pyknometricky“. Doporučuje se počítat konstanty zpočátku každý týden, později 1krát měsíčně, vždy srovnáním s přesně stanovenou hustotou.

Postup měření

Po předchozím vytemperování měřicí buňky DMA 55 na požadovanou teplotu měření (v našem případě $20^\circ C$) a kontrole konstant přístroje A, B se nastaví ovládací prvky podávače SP2 vlastní režim měření. Teoreticky nejkratší doba potřebná k získání výsledku je 42 s maximální 288 s. Maximální doba jednoho cyklu měření, včetně 1. a 2. promývání, sušení a následného teplotního vyrovnání může být až 15 minut.

V našich podmínkách, kdy nejdůležitějšími faktory jsou přesnost a rychlost měření, se osvědčil postup, při kterém je jeden vzorek vymýván druhým. Tak bylo dosaženo doby měření 96 s, podobně jako 90 s laboratoře firmy Coca-Cola, Atlanta USA (i když by bylo možno dobu analýzy ještě zkrátit). Během měření se doporučuje občasné kontrolovat měřicí buňku, neobsahuje-li vzduchové bublinky, které by mohly způsobit chybné výsledky. Po skončení jakéhokoli měření je bezpodmínečně nutné důkladně promýt destilovanou vodou a alkoholem měřicí buňku a všechny cesty přístroje podle předem nastaveného programu.

Reprodukovatelnost výsledku

Jestliže se dá do zásobníku vzorků jeden a týž vzorek sladiny, hodnoty zaznamenané přístrojem kolísají nejčastěji v rozmezí $\pm 0,000015$.

Ověření přesnosti stanovení měrné hmotnosti

Hodnota t byla počítána podle vzorce

$$t = (x_A - x_B) \frac{n(n-1)}{(D_i - D_j)^2}$$

$t = 2,108$ $t_{\text{tab}} = 2,145$

Tabulka 3. Srovnání hustot kongresních sladin zjištěných měřičem DMA 55 a pyknomeetrem

Vzorek	DMA $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Pyknometr $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Rozdíl Di
1	1 035,39	1 035,34	-0,05
2	1 035,25	1 035,37	+0,12
3	1 034,72	1 034,66	-0,06
4	1 034,93	1 034,85	-0,08
5	1 034,96	1 034,97	+0,01
6	1 034,96	1 034,91	-0,05
7	1 034,99	1 035,03	+0,04
8	1 034,96	1 034,98	+0,02
9	1 034,85	1 034,85	0,0
10	1 035,03	1 035,04	+0,01
11	1 035,16	1 035,12	-0,04
12	1 035,03	1 034,99	-0,04
13	1 035,39	1 035,30	-0,09
14	1 035,12	1 035,05	-0,07
15	1 035,32	1 035,15	-0,17

Tabulka 4. Srovnání hustot relativních extraktů při $45^\circ C$ zjištěných měřičem DMA 55 a pyknomeetrem

Vzorek	DMA $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Pyknometr $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Rozdíl Di
1	1 012,95	1 012,92	-0,03
2	1 012,83	1 012,83	0,0
3	1 012,76	1 012,86	+0,10
4	1 011,39	1 011,45	+0,06
5	1 011,74	1 011,71	-0,03
6	1 013,40	1 013,46	+0,06
7	1 013,61	1 013,66	+0,05
8	1 013,54	1 013,46	-0,08
9	1 013,68	1 013,61	-0,07
10	1 012,40	1 012,36	-0,04
11	1 011,67	1 011,74	+0,07
12	1 013,07	1 012,98	-0,09
13	1 012,29	1 012,18	-0,11
14	1 013,30	1 013,25	-0,05
15	1 012,34	1 012,25	-0,09

Nalezená hodnota t je nižší než tabelovaná kritická hodnota, rozdíly výsledků obou metod leží v mezích náhodných chyb.

$l = 2,079$ $t_{\text{tab}} = 2,145$

Nalezená hodnota t je nižší než tabelovaná kritická hodnota, rozdíly výsledků obou metod leží v mezích náhodných chyb.

Kosař, K. - Luner, J.: Rychlý způsob stanovení hustoty sladin. Kvasný prům., 26, 1980, č. 5, s. 98—101

Přístroj DMA 55 pracuje s velkou přesností a reprodukovatelností. Měření na tomto přístroji trvá vzhledem k vysokým požadavkům ústavu na preciznost déle než tradiční metoda. Tuto nevýhodu však eliminuje automatický provoz bez dohledu obsluhy a získání výsledků bez nutnosti přepočítávání z hmoty pyknometru. Pro vysokou cenu přístroje doporučujeme pouze v centrálních laboratořích.

Literatura

- [1] VANČURA, M. a kol.: Pivovarsko-sladařská analytika. SNTL, Praha 1968
- [2] Analytica EBC. Third edition. Schweizer Brauerei-Rundschau, Zürich 1975
- [3] RIEMAN, J.: Brauwissenschaft 29, 1976, s. 253
- [4] ASBG, 14th Annual Meeting in Toronto, May 1978
- [5] ECKSCHLAGER, K.: Chyby chemických rozborů. SNTL, Praha 1961

Косарж, К. — Лунер, Я.: Скоростной метод определения плотности сладкого сула. Квас. прум. 26, 1980, № 5, стр. 98—101.

Прибор ДМА обеспечивает выдающуюся точность измерений и их воспроизводимость. Определение плотности сладкого сула с помощью этого прибора требует больше времени чем при применении обычных методов, но этот недостаток полностью уравнивается возможностью автоматизации измерений, устраняющей необходимость обслуживания прибора. Отпадают также расчеты, исходящие из массы, заключенной в пикметре. Ввиду высокой стоимости прибора, рекомендуется его применение главным образом в центральных лабораториях.

Kosař, K. - Luner, J.: Rapid Determination of Sweet Wort Density. Kvas. prům. 26, 1980, No. 5, pp. 98—101.

The article deals with the properties of the DMA apparatus which is used in laboratories to measure the density of sweet wort. Though the measurements require more time than operations performed with conven-

tional instruments, they — on the other hand — provide very reliable and accurate information. Besides, all measurements are carried out automatically without any assistance by qualified workers and data need not be calculated from the mass enclosed in a density bottle. The DMA apparatus is rather expensive and should be consequently used mainly in central laboratories.

Kosař, K. - Luner, J.: Schnellbestimmung der Dichte der Süßwürze. Kvas. prům. 26, 1980, No. 5, S. 98—101.

Die Apparatur DMA 55 arbeitet mit großer Präzision und Reproduzierbarkeit. Die Messung mit diesem Apparat dauert wegen den hohen Anforderungen des Forschungsinstituts an die Genauigkeit der Ergebnisse länger als die traditionelle Bestimmungsmethode. Dieser Nachteil wird jedoch durch den automatischen Betrieb ohne Überwachung und durch die direkte Gewinnung der Ergebnisse ohne Umrechnung aus der Pyknometermasse eliminiert. Mit Hinsicht zu dem hohen Preis wird die Anschaffung des Apparats nur für Zentrallaboratorien empfohlen.