

Výpočet obsahu oxidu uhličitého z údajů manometrického měřiče

663.4 663.452

Ing. JAN ŠAVEL, CSc., Jihočeské pivovary, k. p., České Budějovice

Klíčová slova: *pivo, sycený nápoj, oxid uhličitý, obsah, měření, manometrický přístroj, kontrola, parciální tlak, teplota, stanovení*

Obsah oxidu uhličitého je důležitým znakem kvality piva. Pivo dobře sycené oxidem uhličitým vzbuzuje příznivý dojem, má výborný říz a za přítomnosti dostatečného množství pěnотvorných látek také dobře pění.

Ačkoliv existují různé metody měření obsahu oxidu uhličitého v pivu, je manometrická metoda nejrozšířenější pro rychlost a jednoduchost. Její podstatou je měření parciálního rovnovážného tlaku oxidu uhličitého při známé teplotě a výpočet obsahu CO_2 z těchto údajů.

Rozpustnost oxidu uhličitého v pivě je jen o málo nižší, než ve vodě, a proto se při výpočtech obsahu CO_2 v pivu obě hodnoty zaměňují. Rozpustnost CO_2 ve vodě se udává v různých jednotkách, jako jsou Bunsenův nebo Ostwaldův koeficient, molární zlomek, Henryho konstanta, hmotnostní zlomek, nebo jako množství CO_2 , rozpuštěného v 1 kg vody apod.

Jednotlivé hodnoty rozpustnosti pro různé teploty a tlaky udávají různé tabulky a grafy, jejich údaje se však

Tab. 1. Koeficienty polynomických závislostí Henryho konstanty H (kPa) a hustoty ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) na teplotě ($^{\circ}\text{C}$)

y	Tlak	Koeficienty závislosti $y = m + nt + ot^2 + pt^3 + qt^4$				
		m	n	o	p	q
H	—	76629,5	2902,1	50,951	-0,539	$3,676 \cdot 10^{-3}$
ρ	bez CO_2 , 100 kPa	999,841	$6,379 \cdot 10^{-2}$	$-8,425 \cdot 10^{-3}$	$6,353 \cdot 10^{-5}$	$-2,970 \cdot 10^{-7}$
ρ	100 kPa CO_2	1000,487	$5,287 \cdot 10^{-2}$	$-7,795 \cdot 10^{-3}$	$5,272 \cdot 10^{-5}$	$-2,689 \cdot 10^{-7}$
ρ	300 kPa CO_2	1001,182	$3,165 \cdot 10^{-2}$	$-6,381 \cdot 10^{-3}$	$2,200 \cdot 10^{-5}$	$-8,220 \cdot 10^{-7}$
ρ	500 kPa CO_2	1001,779	$6,100 \cdot 10^{-2}$	$-8,692 \cdot 10^{-3}$	$8,253 \cdot 10^{-5}$	$-6,114 \cdot 10^{-7}$

liší [1–5]. V naší laboratoři používáme pro výpočet rozpustnosti CO_2 ve vodě vztah, udávající závislost Henryho konstanty na teplotě v rozmezí 0 až 60°C :

$$H = m + nt + ot^2 + pt^3 + qt^4 \quad (1)$$

kde H je hodnota Henryho konstanty v kPa, m až q jsou koeficienty polynomické závislosti H na teplotě, t je teplota ve $^{\circ}\text{C}$ [tab. 1]. Výpočet podle Henryho zákona se může použít do tlaku 500 kPa.

Pro vzájemné přepočty obsahu CO_2 v různých jednotkách je nutno znát hustotu vody, syčené CO_2 . Z údajů v práci Wasmunda a Bultmanna [6] jsme tyto hodnoty vyjádřili ve tvaru polynomických závislostí s přesností na $\pm 0,05 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ v rozmezí až 60°C :

$$\rho = m + nt + ot^2 + pt^3 + qt^4 \quad (2)$$

kde ρ je hustota vody v $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, m až q jsou koeficienty polynomické závislosti ρ na teplotě [tab. 1], t je teplota v $^{\circ}\text{C}$.

ČSN 56 0186 udává pro stanovení CO_2 v pivu při 25°C vzorec, který při nepřítomnosti vzduchu v hrdlovém prostoru láhve stanoví závislost obsahu CO_2 na rovnovážném tlaku:

$$x = (p^+ + 1) \cdot 0,139 \quad (3)$$

kde p^+ je přetlak CO_2 v $\text{kp} \cdot \text{cm}^{-2}$, x — obsah v hmotnostních %.

ČSN 56 0240 používá podobného vzorce, který pro čistou vodu, syčenou CO_2 , teplotu 25°C a nepřítomnost vzduchu má tvar:

$$X = (p^+ + P_b) \cdot 0,0148 \quad (4)$$

kde p^+ je přetlak v kPa, P_b — barometrický tlak, X — obsah CO_2 v $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Teplotní závislost obsahu CO_2 udává tabulka, podobně jako závislost rozpustnosti CO_2 na obsahu rozpuštěných látek.

Průmyslově vyráběný přístroj „ CO_2 Gehaltmeter“ firmy Haffmans Venlo používá výpočtového pravítka, manometr přístroje udává přetlak v $\text{kp} \cdot \text{cm}^{-2}$. Poslední měření rozpustnosti CO_2 ve vodě v závislosti na tlaku a teplotě uveřejnil Wasmund a Bultmann [3]. Rozpustnost CO_2 vypočtená v různých jednotkách podle použitých vzorců se přepočítala na % hm.

Pro porovnání jsme vypočetli obsah CO_2 ve vodě v hmotnostních % pro různé teploty a přetlak 98,07 kPa ($1 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$), který pro normální barometrický tlak odpovídá celkovému tlaku 199,39 kPa (tab. 2).

Při výpočtu obsahu rozpuštěného CO_2 ve vodě ze vztahu (1) je při platnosti Henryho zákona možné odvodit vzorec:

Tab. 2. Obsah CO_2 ve vodě při tlaku 199,39 kPa (přetlak $1 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Tep- lota [$^{\circ}\text{C}$]	Polyno- mická závislost [1]	Obsah CO_2 [%]		CSN 56 0186	CSN 56 0290
		Přepo- čteno z cit. [3]	Gehalte- meter		
0	0,633	0,632	0,618	—	—
5	0,526	0,521	0,518	—	0,554
10	0,441	0,443	0,440	—	0,463
15	0,374	0,378	0,378	—	0,395
20	0,321	0,321	0,325	—	0,342
25	0,279	0,274	0,280	0,278	0,295
40	0,195	0,201	—	—	—
60	0,133	0,136	—	—	—

$$x = 100 [M_{\text{H}_2\text{O}} (H/P - 1) / M_{\text{CO}_2} + 1]^{-1} \approx 100 P M_{\text{CO}_2} / H M_{\text{H}_2\text{O}} = 244,239 P / H \quad (5)$$

kde P je rovnovážný tlak CO_2 v kPa, M_{CO_2} , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ jsou molekulové hmotnosti CO_2 a vody, H — Henryho konstanta v kPa, x — obsah CO_2 ve vodě v % hmot.

Při měření obsahu CO_2 v nápojích manometrickým přístrojem se měří rovnovážný tlak oxidu uhličitého. Manometr se připojí k láhvi anebo k nádobce s nápojem a po dosažení rovnovážného tlaku se měří celkový tlak nebo přetlak.

V láhvi nad kapalinou je plynem vyplněný volný prostor V_g , ke kterému se připojí vnitřní objem V_p měřicího přístroje s manometrem. Při přítomnosti vzduchu v těchto prostorách a při použití přetlakového manometru se přibližný vztah (5) změní na vzorec:

$$x \approx 100 M_{\text{CO}_2} [p^+ + (1 - a/b) P_b] / H M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

kde x je obsah CO_2 v hmotnostních %, p^+ — celkový přetlak změřený manometrem, a — objem vzduchu v hrdlovém prostoru a připojeném měřicím přístroji po redukci na normální barometrický tlak P_b , b — celkový objem $V_p + V_g$. Podobně se postupuje při přesném výpočtu podle první části vztahu (5) v případě, že hrdlový prostor obsahuje vzduch. Za tlak P se v tomto vzorci dosadí výraz v hranatých závorkách ze vzorce (6). Při nepřítomnosti vzduchu je $a = 0$.

Jestliže volný prostor v láhvi a měřicím přístroji vyplňuje před dosažením rovnováhy pouze oxid uhličitý o tlaku P_0 , změní se obsah CO_2 v kapalině po dosažení rovnovážného tlaku P o hodnotu:

$$\Delta x = -100 (P - P_0) (V_p + V_g) M_{\text{CO}_2} / R T P V_1 \quad (7)$$

kde Δx je změna obsahu CO_2 v kapalině v hmotnostních %, P — výsledný rovnovážný tlak, nebo přetlak v kPa, R — plynová konstanta $8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, V_1 — objem kapaliny ve stejných jednotkách jako $V_p + V_g$, P_0 — počáteční tlak nebo přetlak v kPa, ρ — hustota kapaliny. Předpokládá se, že se během měření výrazně nezmění hustota kapaliny.

Tab. 3. Rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě

Přetlak [kPa]	Obsah CO_2 [%] při teplotě [$^{\circ}\text{C}$]									
	0	1	2	3	4	5	10	15	20	25
0	0,322	0,310	0,299	0,288	0,278	0,268	0,224	0,190	0,163	0,142
20	0,386	0,372	0,358	0,345	0,332	0,320	0,268	0,228	0,196	0,170
40	0,449	0,433	0,417	0,402	0,387	0,373	0,313	0,265	0,228	0,198
60	0,513	0,494	0,476	0,458	0,442	0,426	0,357	0,303	0,260	0,225
80	0,576	0,555	0,534	0,515	0,496	0,478	0,401	0,340	0,292	0,254
100	0,639	0,616	0,593	0,571	0,551	0,531	0,445	0,378	0,324	0,282
120	0,703	0,677	0,652	0,628	0,605	0,583	0,499	0,415	0,357	0,310
140	0,766	0,738	0,710	0,684	0,660	0,636	0,533	0,452	0,389	0,338
160	0,829	0,798	0,769	0,741	0,714	0,688	0,577	0,490	0,421	0,366
180	0,892	0,859	0,828	0,797	0,769	0,741	0,621	0,527	0,453	0,394
200	0,955	0,920	0,886	0,854	0,823	0,793	0,665	0,564	0,485	0,422
220	1,018	0,981	0,945	0,910	0,877	0,846	0,709	0,602	0,517	0,450
240	1,081	1,041	1,003	0,967	0,932	0,898	0,753	0,639	0,549	0,478
260	1,144	1,102	1,062	1,023	0,986	0,950	0,797	0,676	0,581	0,506
280	1,207	1,163	1,120	1,079	1,040	1,003	0,841	0,714	0,613	0,534
300	1,270	1,223	1,178	1,135	1,094	1,055	0,885	0,751	0,645	0,561
320	1,333	1,284	1,236	1,191	1,248	1,107	0,929	0,788	0,677	0,589
340	1,395	1,344	1,295	1,248	1,253	1,159	0,972	0,825	0,709	0,617
360	1,458	1,404	1,353	1,304	1,257	1,212	1,016	0,893	0,741	0,645
380	1,521	1,465	1,411	1,360	1,311	1,264	1,060	0,900	0,773	0,673
400	1,583	1,525	1,469	1,416	1,365	1,316	1,104	0,937	0,805	0,701

Tlak CO_2 se uvádí jako přetlak proti barometrickému tlaku 101,325 kPa. Například přetlak 100 kPa = 201,325 kPa absolutního tlaku CO_2 .

U moderních manometrických přístrojů se měří obsah CO_2 v nápojích při různých teplotách. Proto v tab. 3 uvádíme hodnoty obsahu CO_2 ve vodě v závislosti na tlaku a teplotě podle vztahu (5). Hodnoty tlaku se udávají jako přetlak proti normálnímu barometrickému tlaku 101,325 kPa.

Závěrem uvádíme příklad výpočtu obsahu CO_2 z výsledků měření manometrickým přístrojem, je-li vnitřní objem měřicího přístroje a manometru zanedbatelný. Při objemu 2 ml vzduchu v 20 ml hrdlového prostoru se při teplotě 25 °C změnil přetlak 250 kPa. Hodnota Henryho konstanty je podle vztahu (1) 174 040,4 kPa. Při běžné kontrolní praxi se použije vztah (6):

$$x = 244,293 [250 + (1 - 2/20) 101,325] / 174\,040,4 = 0,479 \% \text{ CO}_2$$

Při přesném výpočtu podle první části vztahu (5) se získá hodnota 0,478 % CO_2 .

Seznam symbolů

H	— Henryho konstanta [kPa]
t	— teplota [°C]
ρ	— hustota [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
p^+	— přetlak [kPa]
P_b	— barometrický tlak [kPa]
P	— absolutní tlak [kPa]
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	— molekulová hmotnost vody
M_{CO_2}	— molekulová hmotnost oxidu uhličitého
a	— objem vzduchu v hrdle láhve po redukci na normální podmínky
V_g	— objem hrdlového prostoru
V_p	— vnitřní objem měřicího přípravku s manometrem
R	— plynová konstanta $8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
V_1	— objem kapaliny v láhvi
b	— celkový objem $V_p + V_g$
x	— obsah CO_2 v kapalině [% hmot.]
X	— obsah CO_2 v kapalině [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]

Literatura

- [1] KOLEKTIV: Fyzikálně chemické tabulky. SNTL, Praha 1953.
- [2] BROŽ, J. - ROSKOVEC, V. - VALOUCH, M.: Fyzikální a matematické tabulky. SNTL, Praha 1980.
- [3] WASMUND, R. - BULTMANN, H.: Mschr. Brau. **33**, 1980, s. 356.
- [4] MORAVCOVÁ, J.: Diplomová práce VŠCHT, Praha 1985.
- [5] PRIBELA, A. - TOMÁŠEK, K.: Kvas. prům. **18**, 1972, s. 150.
- [6] WASMUND, R. - BULTMANN, H.: Mschr. Brau. **33**, 1980, s. 430.

Savel, J.: Výpočet oxidu uhličitého z údajů manometrického měřiče. Kvas. prům. **32**, 1986, č. 9, s. 203—205.

Článek se zabývá výpočtem obsahu oxidu uhličitého v pivu nebo v sycených nápojích z výsledků měření manometrickým přístrojem. Uvádí se vzorec pro výpočet obsahu oxidu uhličitého v % hm. z hodnot parciálního rovnovážného tlaku CO_2 a teploty nápoje. Závislost Henryho konstanty na teplotě pro roztok oxidu uhličitého ve vodě se udává ve tvaru polynomické závislosti čtvrtého stupně.

Шавел, Я.: Расчет содержания двуокиси углерода из данных манометрического измерителя. Квас. прум. **32**, 1986, № 9, стр. 203—205.

Статья занимается расчетом содержания двуокиси углерода в пиве или в насыщаемых напитках из результатов измерения манометрическим прибором. Приводится формула для расчета содержания двуокиси углерода в массовых процентах из величин парциального давления CO_2 и температуры напитка. Зависимость постоянной Генри от температуры для раствора углекислого газа в воде приводится в форме полиномной зависимости четвертого порядка.

Savel, J.: Calculation of Carbon Dioxide Level from Values of Manometric Measurement. Kvas. prům. **32**, 1986 No. 9, pp 203—205.

A calculation of the carbon dioxide level in beer and in saturated beverages from values of the measurement with the manometric apparatus is described in the article. Using the given formula for the carbon dioxide level in a weight percent from values of the partial pressure of CO_2 and the beverage temperature is described. The plot of Henry's constant on the temperature for carbon dioxide in water in the form of the polynomial function of the fourth power is given.

Savel, J.: Berechnung des CO_2 -Gehalts aus den manometrischen Meßwerten. Kvas. prům. **32**, 1986, Nr. 9, S. 203—205.

Der Artikel befaßt sich mit der Berechnung des CO_2 -Gehalts in Bier und gesättigten Getränken aus den Ergebnissen manometrischer Messungen. Es wird die Formel zur Errechnung des CO_2 -Gehalts in Masseprozenten aus den Werten des partialen Gleichgewichtsdrucks von CO_2 und der Temperatur des Getränkes angeführt. Die Abhängigkeit der Henry-Konstante von der Temperatur für die CO_2 -Lösung in Wasser wird in der Form der polynomischen Abhängigkeit des IV. Grades angegeben.