

Rychlé titrační stanovení malých množství etanolu v různých kvasných a konzervářských materiálech

RADOVAN KUBÍČEK, Severomoravské konzervárny a lihovary, n. p., Olomouc

547.262 : 545.2

V minulých letech se rozvinula v kvasném průmyslu výroba kvasničných krmiv pro obohacení krmivové základny živočišné produkce našeho zemědělství o kvasničnou bílkovinu. Při zavádění výrobních kvasných procesů bylo zapotřebí připravit vhodnou zkušební metodiku, jež by vyhovovala jednoduchostí a nenáročností, aby ji bylo možno použít k rychlé kontrole průběhu výroby i výrobků v provozovnách, jež nejsou vybaveny laboratorními a kde jsou i omezené možnosti uplatňovat obvyklé laboratorní metody. Z tohoto hlediska jsme vypracovali ke kontrole výroby kvasničných krmiv několik velmi jednoduchých kontrolních metod, jimiž lze průběh celého výrobního procesu podchytit. Veškeré potřebné vybavení lze přitom umístit do malého příručního kufříku.

Jedním z hlavních ukazatelů při kontrole výroby kvasničných krmiv je tvorba etanolu při fermentačním procesu. Vznik etanolu indikuje částečnou anaerobiózu, tedy nedostatečné zásobení produkční půdy kyslíkem. Abychom mohli průběh výroby operativně sledovat, vypracovali jsme velmi snadno a rychle proveditelné stanovení etanolu na známém a častokrát použitém principu oxydace chromovou směsí s následným stanovením přebytečného šestimocného chromu jodometricky. Proti dříve popsaným způsobům, u nichž je použito téhož nebo blízkého principu stanovení etanolu [1—4], je hlavním znakem naší modifikace velmi krátký čas, potřebný ke stanovení (5 až 6 minut) a použitelnost jak v laboratoři tak i přímo na kterékoli provozovně. Při přezkoušení na různých materiálech, jako na výpalcích, lutrových vodách, kvasech, moštích, ovocných sukusech, kvašeném zelí, u droždářských mladin i při kontrole lihovarského provozu bylo konstatováno, že metoda dává velmi spolehlivé výsledky, takže ji běžně používáme místo klasického způsobu. V lihovarské praxi při kontrole obsahu alkoholu ve zralých záparách se ukázala dostatečně přesnou, aby snesla srovnání s refrakto- metrickým nebo lihoměrným stanovením.

Pro práci v terénu a s materiály, v nichž obsah etanolu není vyšší než 1 % (po náležité úpravě vzorku až 5 %) se velmi osvědčil kovový destilační přístroj, zkonstruovaný právě k tomuto účelu, jehož podrobný náčrt je na obr. 1.

Metoda a materiál

Odměřenou část vzorku alkalizujeme, vhodně zředíme, načež z ní oddestilujeme do předlohy vhodný objem (podíl), čímž oddělíme etanol od provázejících látek, jež by eventuálně vlastního stanovení rušily. Z destilátu odměříme alikvotní podíl, v němž se etanol oxyduje roztokem kyseliny chromsírové bez přihřívání na kyselinu octovou. Přebytek oxydačního činidla stanovíme jodometricky titrací thiosíranem a ze spotřeby šestimocného chromu

k oxydaci vypočteme koncentraci etanolu v původním vzorku.

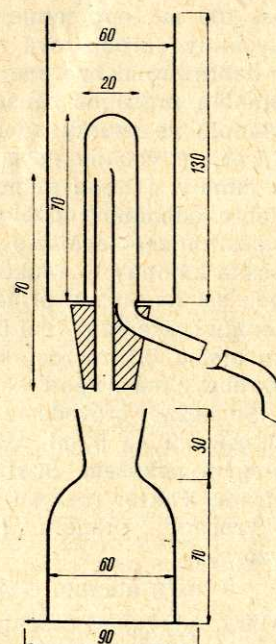
K destilaci je možno použít libovolného laboratorního přístroje menších rozměrů; v této práci bylo však použito kovového přístroje, konstruovaného z měděných trubek a plechu. Přístroj nevyžaduje připoj a odvod chladicí vody a destilovat je možno libovolným způsobem zahřívání — plynovým nebo lihovým kahanem, kostkou suchého lihu, běžným elektrickým vařičem apod. Destilace proběhne za 3 minuty. Podrobnosti jsou zřejmy z obr. 1. Přístroj se skládá ze dvou částí: vlastní kovové destilační baňky s rozšířeným dnem ke zvýšení stability a přenosu tepla a z chladicí části — nástavce s nádobou na chladicí vodu v množství, dostačujícím k provedení jedné destilace. Kondenzát odtéká do předlohy z chladiče kovovou trubičkou. Chladicí nástavec se nasazuje na destilační baňku dobře těsnicí kaučukovou zátkou.

Při destilaci některých silně pěnivých materiálů jako lihovarských výpalků, některých šťav a nálevů je třeba omezit pěníení buď přidávkem asi 0,5 g aktivního uhlí, nebo uhličitanu vápenatého nebo obou těchto látek.

K oxydaci etanolu v destilátu bylo použito roztoku 1 g dvojchromanu draselného ve 40 ml destilované vody; k roztoku bylo za chlazení přidáno 60 ml konc. kyseliny sírové p. a. a po vychlazení byl celkový objem doplněn destilovanou vodou na 100 ml. Tato oxydační směs je stálá, a je schopna oxydovat kvantitativně etanol ve vzorku za podmínek stanovení na kyselinu octovou bez dalšího přihřívání během asi 1 minuty, aniž by přeoxydovala. Koncentrace šestimocného chromu ve směsi je přibližně 0,2 N.

K alkalizaci vzorku před destilací bylo použito asi 2 N roztoku hydroxydu sodného. K titraci přebytku oxydačního činidla bylo použito 0,1 N sirnatu sodného s indikací na škrobový maz.

Vlastní stanovení je vypočteno pro vzorky s obsahem etanolu od 0,0 do 1,2 %. Je-li koncentrace etanolu ve zkoumaném vzorku vyšší, je zapotřebí před stanovením vhodným zředěním destilovanou



Obr. 1

vodou upravit obsah etanolu a výsledek stanovení přepočítat.

Kovový destilační přístroj je tak dimenzován, aby chladicí voda postačila ke kondenzaci par, odpovídajících 10 ml destilátu, aniž by se přitom ohřála na teplotu vyšší než 40 °C. Při této teplotě nevznikají ještě prakticky žádné ztráty etanolu zvýšeným výparem (vzhledem k jeho nepatrné koncentraci v posledních podílech destilátu).

S ohledem na přesnost stanovení je nejvýhodnější odměřovat k destilaci takové množství vzorku, jaké při destilaci zase zachytíme v podobě kondenzátu. Koncentrace etanolu ve vzorku i v destilátu zůstávají stejné. Není proto nutné odměřovat pipetou nýbrž malým válečkem nebo zkumavkou se značkou, která udává libovolný objem mezi 6 až 10 ml. Vzhledem k nepatrnému obsahu etanolu ve vzorku a prakticky zanedbatelné chybě vlivem tepelné roztažnosti při obvyklých laboratorních teplotách není třeba ani vzorek ani destilát při odměřování temperovat.

Pracovní postup při vlastním stanovení:

Odměrný váleček nebo odměrnou zkumavku vypláchneme zkoumaným vzorkem a odměříme touto odměrkou pečlivě značkou vyznačený objem vzorku. Vzorek vlejeme do destilační baňky přístroje, odměrku opakovaně vypláchneme do baňky celkem asi 5 až 8 ml destilované vody, ke vzorku v baňce přikápneme asi 1 ml roztoku hydroxydu sodného, a vyžaduje-li to povaha vzorku (je-li nebezpečí pěnění), přidáme asi po 0,5 g aktivního uhlí nebo uhlíčitánu vápenatého. Na baňku přístroje nasadíme nástavec s chladičem, který naplníme chladnou vodou. Přístroj postavíme např. na rozehřátý elektrický vařič a pod ústí odvodní trubky podstavíme dobře vypláchnutou odměrku, již jsme použili k odměření vzorku. Destilátu zachytíme o něco méně, než je udáno značkou, a zaostříme několika kapkami destilované vody. Destilát homogenizujeme protřepáním.

Do vysoké kádinky, nejlépe Philipsovy, obsahu asi 100 ml, odpipetujeme přesně 5 ml připravené kyseliny chromsírové a 1 ml získaného destilátu a dobře promísíme opatrným protřepáním. Oxydace etanolu proběhne během asi 1 minuty. Je-li obsah etanolu ve vzorku poněkud vyšší, tj. mezi 0,8 až 1,2 %, je vhodné dobu oxydace prodloužit asi na 2 minuty. (Obsah etanolu lze již v této fázi dosti dobře odhadnout podle změny barvy chromsírové směsi do zelenavějšího tónu.) Po této době zředíme obsah kádinky — reakční směs — destilovanou vodou asi na 50 ml, přidáme několik zrnek pevného jodidu draselného (asi 0,1 g) a po promíchání ihned titrujeme 0,1 N roztokem thiosíranu sodného na škrobový maz. Spotřeba činí A ml 0,1 N thiosíranu.

Souběžně provedeme stanovení spotřeby 0,1 N thiosíranu na 5 ml roztoku chromsírové kyseliny slepým pokusem. Spotřeba činí B ml 0,1 N thiosíranu. Faktor roztoku thiosíranu je f .

Procento etanolu (objemové) vypočteme ze vzorce:

$$\% \text{ etanolu} = (B - A) \cdot 0,146 \cdot f,$$

který vyplývá ze stechiometrické rovnice a hustoty etanolu.

Přesnost stanovení závisí na přesnosti odměřování roztoku chromsírové kyseliny (nutno především dodržovat stálou dobu dotoku), na pečlivosti odměření destilátu k oxydaci a na správném určení hodnoty 0,1 N roztoku thiosíranu sodného.

Vlastní stanovení etanolu je samozřejmě ovlivněno všemi látkami, které přecházejí při destilaci současně s etanolem do destilátu a jsou za podmínek stanovení oxydovány chromsírovou směsí. Jde především o vyšší alkoholy, estery a některé vonné látky. Chyba těmito látkami vznikající bývá ve většině případů zanedbatelná.

Při ověřování spolehlivosti stanovení jsme věnovali pozornost jednak průběhu oxydace etanolu chromsírovou směsí na vzorcích čistých roztoků etanolu v destilované vodě, jednak průběhu destilace na vzorcích výpalků s přesně známým obsahem etanolu. K těmto účelům byl připraven roztok etanolu v destilované vodě; koncentrace etanolu byla určena pyknometricky. Z tohoto základního roztoku byly připraveny vlastní vzorky odpipetováním alikvotních podílů a vhodným ředěním destilovanou vodou, v druhém případě roztokem zahuštěných lihovarských výpalků.

Ověření průběhu oxydace etanolu chromsírovou směsí

Stanovení bylo provedeno podle výše popsaného postupu: 1 ml roztoku etanolu známé koncentrace byl oxydován 5 ml chromsírové směsi. Spotřeba roztoku 0,1 N thiosíranu sodného při zjištění hodnoty 5 ml chromsírové směsi činila 9,60 ml. Výsledky jsou obsaženy v tab. 1.

Tabulka 1

f 0,1 N thiosíranu je 1,00

Koncentrace etanolu % obj.	Spotřeba ml 0,1 N thiosíranu	Rozdíl (B-A) v ml 0,1 N thiosíranu	Nálež etanolu v % obj.	Chyba absolutní v % obj.	Nálež vyjádřený v %
0,00	9,60	0,00	0,00	0,00	—
0,047	9,30	0,30	0,044	-0,003	93
0,047	9,25	0,35	0,051	0,004	109
0,094	8,95	0,65	0,095	0,001	101
0,236	7,95	1,65	0,241	0,005	102
0,472	6,35	3,25	0,475	0,003	100
0,708	4,80	4,80	0,701	-0,007	99
0,850	3,90	5,70	0,832	-0,018	98
0,944	3,15	6,45	0,942	-0,002	100
1,131	1,50	8,10	1,181	0,050	104
1,320	0,30	9,30	1,358	0,038	103

Ověření průběhu destilace na kovovém přístroji

Vzorky k destilaci byly připraveny z 10% roztoku zahuštěných lihovarských výpalků a základního roztoku etanolu v destilované vodě. Při destilaci bylo použito k odpěňování směsi aktivního uhlí a uhlíčitánu vápenatého. Bylo odměřováno 10 ml vzorku a 5 ml výplachu, zachycováno 9 ml destilátu a doplněno na 10 ml. 1 ml vzat ke stanovení. 5 ml chromsírové směsi odpovídalo při slepém pokuse 9,65 ml roztoku 0,1 N thiosíranu sodného. f roztok thiosíranu byl 1,00. Výsledky jsou uvedeny v tab. 2.

