

Rychlé titrační stanovení malých množství etanolu v různých kvasných a konzervárenských 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 krmivozákladny živočišné produkce našeho zemědělství o kvasničnou bílkovinu. Při zavádění výrobních kvasných procesů bylo zapotřebí připravit vhodnou zkušební metodiku, jež by vyhovala jednoduchostí a nenáročností, aby ji bylo možno použít k rychlé kontrole průběhu výroby i výrobků v provozovnách, jež nejsou vybaveny laboratořemi 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 použitému principu oxydace chromovou směsí s následným stanovením přebytečného šestimocného chromu jodometricky. Proti dříve popsáným 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, moštach, ovocných sukusech, kvašeném zelí, u drožďárenských 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 dosudatečně přesnou, aby snesla srovnání s refraktometrickým 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 nákres 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 vlastní 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.

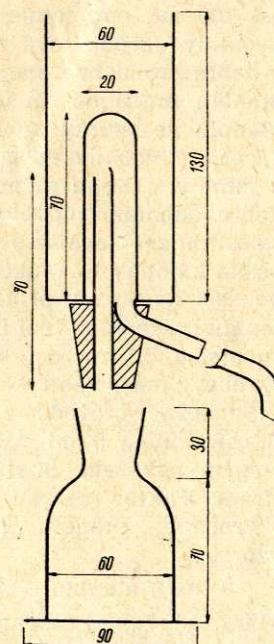
K destilaci je možno použít libovolného laboratorního přístroje menších rozměrů; v této práci bylo však použito kovového přístroje, konstruovaného z měděných trubek a plechu. Přístroj nevyžaduje přípoj a odvod chladicí vody a destilovat je možno libovolným způsobem zahřívání — plynovým nebo lihovým kahanem, 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 těsnící kaučukovou zátkou.

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

K oxydaci etanolu v destilátu bylo použito roztoku 1 g dvojchromanu draselého 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 nejvhodnější 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 pipetu 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 teplné 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 vyžadujeme-li to povaha vzorku (je-li nebezpečí pěnění), přidáme asi po 0,5 g aktivního uhlí nebo uhličitanu 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, jíž jsme použili k odměření vzorku. Destilát zachytíme o něco méně, než je udáno značkou, a zaostříme několika kapkami destilované vody. Destilát homogenizujeme protřepáním.

Do vysoké kádinky, nejlépe Philipsovou, obsahu asi 100 ml, odpipetujeme přesně 5 ml připravené kyseliny chromsírové a 1 ml získaného destilátu a dobře promíšme 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 promíšání 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 případu 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 popsáного 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	Náležet etanolu v % obj.	Chyba absolutní v % obj.	Náležet vyádřený 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 odpěrování směsi aktivního uhlí a uhličitanu 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.

Tabulka 2

Koncentrace etanolu % obj.	Spotřeba ml 0,1 N thiosiranu	Rozdíl (B-A) v ml 0,1 N thiosiranu	Nález etanolu v % obj.	Chyba absolutní v % obj.	Nález vyjádřený v %
0,00	9,65	0,00	0,00	0,00	—
0,047	9,33	0,32	0,047	0,00	100
0,094	9,10	0,55	0,080	-0,014	85
0,188	8,50	1,15	0,168	-0,020	89
0,282	7,75	1,90	0,278	-0,004	98
0,472	6,35	3,30	0,482	0,010	102
0,708	4,75	4,90	0,715	0,007	101
0,944	3,30	6,35	0,928	-0,018	98
1,180	1,45	8,20	1,196	0,016	101

Jak je zřejmé z nálezů v tab. 1 oxydace etanolu probíhá i bez přihřívání za uvedených podmínek prakticky kvantitativně. Rovněž průběh destilace v kovovém přístroji je velmi uspokojivý a ztráty etanolu během destilace se při stanovení skoro ne-projevují. Rozdíly mezi nálezy a skutečným obsahem etanolu se pohybují v tisících a setinách ob-jemových % etanolu, takže lze považovat tento způ-sob stanovení za přesný přesto, že pracujeme s vel-mi malými objemy, kdy relativní chyba v odměr-o-vání může být dosti veliká.

Diskuse

Hlavní předností popsáного způsobu stanovení etanolu je rychlosť, s jakou lze dosáhnout výsledku, jednoduchost a poměrná spolehlivost. I u rozborů prováděných v terénu za špatných podmínek můžeme počítat s přesností nálezu na 0,05 % obj. etanolu.

Oxydimetrické stanovení etanolu uvedeným způ-sobem není omezeno pouze na tento materiál. Bylo vyzkoušeno u několika vyšších primárních alkoholů jako n-propanolu, n-butanolu, isobutanolu, n-amyl-alkoholu a kvasného amylalkoholu s velmi dobrým výsledkem. Nálezy se shodovaly s teorií, což značí, že ani v těchto případech neprobíhaly vedlejší oxydační procesy.

СКОРОСТНОЙ ТИТРАЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В ПРОДУКТАХ КОНСЕРВНОЙ И БРОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Был разработан и проверен в эксплуатационных условиях простой метод определения этилового спирта присутствующего в незначительной концентрации в разных материалах и продуктах. Новый метод является по существу модификацией оксидиметрического метода. В статье описывается металлический перегонный аппарат с собственным запасом охлаждающей воды, достаточным для одной перегонной операции. Аппарат не нуждается следовательно в подключении к приводу водопроводной воды. Описываемый метод может быть использован для определения этилового спирта в самых разнообразных материалах с достаточной для практических нужд точностью.

SCHNELLE TITRATIONS-METHODE ZUR ERMITTlung KLEINER ÄTHYLALKOHOLMENGEN IN VERSCHIEDENEN MATERIALEN DER GÄRUNGS- UND KONSERVENINDUSTRIE

Es wurde eine einfache und schnelle Modifikation der oxydometrischen Äthylalkoholbestimmung in niedrigen Konzentrationen ausgearbeitet und erprobt. Die Methode ist auch zur Benützung im Terrain geeignet. Es wird ein einfacher Destillationsapparat aus Metall mit einem Kühlwasservorrat für eine Destillation beschrieben, welcher ohne Anschluß auf den Kühlwasser-Ab- und Zufluß arbeitet. Die Methode kann zur Äthylalkoholbestimmung in sehr verschiedenen Materialien der Spiritus- und Konservenindustrie benutzt werden. Die Genauigkeit der Bestimmung ist sehr befriedigend.

NEW TITRATION METHOD FOR CONVENIENT DETERMINATION OF SMALL QUANTITIES OF ETHANOL PRESENT IN VARIOUS PRODUCTS OF FERMENTING AND CANNING INDUSTRIES

A new convenient method saving much time has been developed for determining small quantities of ethanol present in very low concentrations in various products. The described method, which is basically a modified oxydometric method, has proved its reliability in practical applications and can be recommended for „on spot“ analyses. A simple distilling apparatus employed for analyses has its own supply of water, sufficient for one distilling operation and need not be connected to water pipeline. The method is very accurate and can be employed to advantage for determining ethanol in a wide range of products of fermenting and canning industries.

Pro přibližné stanovení etanolu v materiálech, kde nevyžadujeme vysokou přesnost nálezu, byla vypracována kolorimetrická modifikace popsané metody. Stanovení je jednodušší tím, že odpadá titrace. Koncentraci etanolu určíme ze zbarvení reakční směsi části destilátu a chromsírové kyseliny poněkud odlišného složení na základě srovnání se škálou; podrobnosti jsou blíže uvedeny na jiném místě.

Popsaná metoda stanovení alkoholu byla přezkoušena na řadě materiálů konzervárenské a lihovarské výroby. Velmi se osvědčila v pravidelné kontrole lutrových vod a výpalků v lihovarech, při kontrole výroby a jakosti zdrožďovaných krmiv, při kontrole kvasů, nealkoholických nápojů a konzervárenských polotovarů. Má však široké možnosti použití i na jiných úsecích; především při výrobě drožďárenské a torulárenské, kde dosud opomíjená kontrola tvorby etanolu v záparách by mohla významně přispět k doplnění celkového obrazu průběhu výrobních procesů.

Souhrn

Byla vypracována a přezkoušena jednoduchá a pracovně nenáročná modifikace oxydometrického stanovení etanolu v nízkých koncentracích, vhodná pro použití v laboratořích i v terénu. Pro toto stanovení je popsán jednoduchý kovový destilační přístroj se zásobou chladicí vody pro jednu destilaci, jenž nevyžaduje ke své funkci napojení na přívod a odtok chladicí vody. Metody je možno použít ke stanovení etanolu ve velmi různých materiálech konzervárenské a lihovarské výroby. Přesnost stanovení je velmi uspokojivá.

Literatura

- [1] Martin E. — Boidin: Ann. Falsific. **23**, 154 (1930).
- [2] Widmark E. M. P.: Biochem. Z. **131**, 473 (1922).
- [3] Kreipe H.: Die deutsche Essigindustrie: **34**, 165 (1935).
- [4] Kellermann E.: Kvasný průmysl **6**, 11 (1960).

Došlo do redakce 13. 12. 1962.