

# Nápojový průmysl

## Stanovení kysličníku uhličitého v sycených nápojích potenciometrickou titrací

663.642:546.264

Ing. JOSEF ŠTICHAUER, Pokusné a vývojové středisko GRPS, Praha

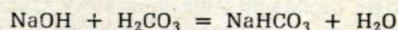
Pro stanovení obsahu CO<sub>2</sub> v sycených nápojích, ať již nealkoholických (sodovky, limonády) nebo v nápojích alkoholických (pivo) je v literatuře popsán větší počet metod, více či méně vhodných pro určitý druh zkoušených nápojů. Všeobecně je možno tyto metody rozdělit na gravimetrické, volumetrické, titrační a manometrické [1]. Zejména poslední skupina metod se výhradně používá v sodovkárenském průmyslu. Speciálně upraveným manometrickým přístrojem, který se nasadí na korunku zkoušené láhve s nápojem, se změří tlak uvnitř láhvě a z této hodnoty se vypočte příslušný obsah CO<sub>2</sub> v nápoji. Tato metoda, zakotvená v ČSN 56 0240 Metody zkoušení nealkoholických nápojů, je velmi nepřesná, neboť v tomto případě nezáleží na tom, je-li zkoušený nápoj sycený výhradně CO<sub>2</sub> nebo jeho směsí se vzduchem v různém poměru.

Zmíněný nedostatek odstraňuje za určitých podmínek metoda podle Robertse - Laufera - Stewarda v modifikaci podle Hummela, která již uvažuje přítomnost vzduchu v hrudovém prostoru láhvě. Tato metoda je poměrně rychlá a vhodná i pro sériové rozbory. Metody lze použít výhradně pro láhve uzavřené korunkovými uzávěry a je známa v sodovkárnách i v pivovarech. Pro objemy hrudového prostoru 3 až 5 % obsahu láhvě je tato metoda poměrně přesná a rozdíl ve výsledku není větší než 0,02 g CO<sub>2</sub>/l nápoje.

Titrační metody stanovení obsahu CO<sub>2</sub> v sycených nápojích lze považovat za nejvíce přesnější. V literatuře je uváděna řada těchto metod [1]. Jelikož v průmyslu nápojů se pracuje převážně s barevnými nápoji, byla v našem středisku modifikována Cannizarova metoda na stanovení CO<sub>2</sub> v sycených nápojích potenciometrickou titrací [2]. V porovnání s manometrickými metodami lze touto metodou stanovit CO<sub>2</sub> velmi přesně ve všech nápojích sycených CO<sub>2</sub>. Metoda je zvláště vhodná ke stanovení obsahu CO<sub>2</sub> v barevných nápojích.

### Podstata metody

Ke známému množství 0,2 N NaOH se přidá známé množství zkoušeného nápoje zchlazeného na 0 až -1 °C. Hydroxid sodný reaguje s kyselinou uhličitou podle rovnice



Nespotřebovaný hydroxid sodný se titruje potenciometricky 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na pH = 8,3. Při této hodnotě pH je veškerý NaOH zneutralizován a v roztoku je přítomen jen hydrouhlíčitan sodný.

### Zkušební pomůcky

a) Přístroje: běžný typ pH metru, event. elektromagnetické míchadlo,

jehlový manometrický přístroj upravený podle návodu uvedeného v pracovním postupu.

b) Nádobí a náčiní:

temperační lázeň na láhev s nápojem, baňky 100 ml NZ 29/32 se zátkami, běžné laboratorní sklo a odměrné nádobí.

c) roztoky a chemikálie: 0,2 N NaOH známého titru,

0,1 N NaOH známého titru, 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> známého titru, kuchyňská sůl, led.

### Pracovní postup

a) Příprava vzorku

Uzavřenou láhev se zkoušeným nápojem ponoríme do lázně připravené ze směsi ledu a kuchyňské soli a ochladíme ji na 0 až -1 °C. Chladicí směs připravíme smícháním 500 g ledu a 120 g kuchyňské soli (obsah 1 miska z chladničky odpovídá 500 g ledu).

Manometrický přístroj upravíme tak, že vyšroubujeme propichovací jehlový šroub a místo něho zamontujeme trubičku Ø 3 mm, délky asi 35 cm, podle typu a výšky láhev, s vhodným těsněním, na jednom konci s hrotom. Možno použít i injekční jehly Ø 2 mm a délky 20 cm.

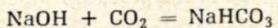
b) Provedení:

Do zábrusové baňky 100 ml odpipetujeme 20 ml 0,2 N NaOH, uzavřeme zátkou a zvážíme na technických váhách. Doporučuje se potom baňku s louhem předem vychladit v mrazícím prostoru chladničky. Na vychlazenou láhev se zkoušeným nápojem nasadíme manometrický přístroj, korunku propichneme jehlicí, kterou zasuneme až ke dnu, láhev obrátíme, otevřeme výpustní otvor manometrického přístroje a necháme samospádem odtéci asi 10 ml nápoje do baňky s louhem. V případě, že nemáme k dispozici upravený manometrický přístroj, otevřeme podchlazenou láhev s nápojem a opatrně odlijeme asi 10 ml do připravené baňky s louhem. Doporučuje se vyznačit na baňce předem objem 30 ml ryskou pro rychlé a přesnější odměření zkoušeného nápoje. Baňku potom ihned uzavřeme zátkou, promícháme a zvážíme. Z rozdílu vah před přidáním a po přidání nápoje zjistíme navážku vzorku v gramech. Baňkou potom třepíme po dobu 15 minut. Potom obsah baňky vytemperujeme na 20 °C, odejmeme zátku, zasuneme elektrody pH-metru (nejlépe vyhovuje kombinovaná skleněná elektroda za použití magnetického míchadla) a titrujeme ne-

spotřebovaný loun 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  známého titru na pH = 8,3 (B). Potom provedeme slepý pokus tak, že do baňky 100 ml odměřme 20 ml 0,2 N NaOH, zasuneme elektrodu a titrujeme rovněž 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na hodnotu pH = 8,3 (A). Potom zjistíme ještě korekci na kyselost způsobenou ostatními kyselinami nápoje: Do kádinky 400 ml odlijeme z lávve se zkoušeným nápojem asi 100 ml a zahříváme k varu. V okamžiku, kdy nastává var, kádinku odstavíme a ochladíme na 20 °C ponořením do studené vody. Kapalinu nevaříme, aby nenastal úbytek těkavých kyselin a tím i zkreslení výsledku. U piva postačí vytřepat 15 minut při 40 °C. Nápoj takto zbavený  $\text{CO}_2$  odvážíme opět do baňky 100 ml (asi 10 g) a titrujeme 0,1 N NaOH na pH = 8,3. Spotřeba zaznamenáme a přepočteme na navážku, kterou jsme volili při vlastním stanovení  $\text{CO}_2$  (C). Veškeré titrace provádime současně dvakrát a k výpočtu vezmeme průměrnou hodnotu.

#### c) Výpočet

Při výpočtu vycházíme ze stechiometrického vztahu



$$40 \text{ g} + 44 \text{ g} = 84 \text{ g}$$

tedy 1 ml spotřebované 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  odpovídá 4,4 mg  $\text{CO}_2$  = 0,0044 g  $\text{CO}_2$ .

Potom

$$\text{g CO}_2 / 100 \text{ g nápoje} = \% \text{ hmot. CO}_2 =$$

$$0,0044 \cdot (A - B - C) \cdot 100$$

n

kde

A je ml 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spotřebované při slepém pokusu krát faktor kyseliny,

B — ml 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spotřebované při vlastním stanovení krát faktor kyseliny,

C — ml 0,1 N NaOH spotřebované při vlastní titraci ostatních kyselin nápoje krát faktor louhu,

n — navážka nápoje v gramech.

#### d) Příklad výpočtu

Ke stanovení  $\text{CO}_2$  v nápoji potenciometrickou titrací bylo k 20 ml 0,2 N NaOH odváženo 10,85 g nápoje. Spotřeba 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  byla 27,8 ml (b). Spotřeba na slepém pokusu = 39,5 ml 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (a). Při stanovení ostatních kyselin nápoje bylo spotřebováno na 10,25 g nápoje 3,3 ml 0,1 N NaOH (c).

$$f_{0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4} = 1,01230$$

$$f_{0,1 \text{ N NaOH}} = 0,99351$$

Tedy:

$$A = a \cdot f_{0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4} = 39,5 \cdot 1,01230 = 39,98 \text{ ml}$$

$$B = b \cdot f_{0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4} = 27,8 \cdot 1,01230 = 28,14 \text{ ml}$$

$$C = \frac{c \cdot f_{0,1 \text{ N NaOH}}}{10,25} \cdot 10,85$$

$$= \frac{3,3 \cdot 0,99351 \cdot 10,85}{10,25} = 3,47$$

% hmot.  $\text{CO}_2$  =

$$\frac{0,0044 \cdot (A - B - C) \cdot 100}{n} = \frac{0,44 \cdot 8,37}{10,85} = 0,34$$

Při sériových analýzách trvá jedno stanovení obsahu  $\text{CO}_2$  v nápoji asi 25 minut, bez přípravy roztoků a teploty vzorku. Výsledek se uvádí s přesností na 2 desetinná místa. Rozdíl mezi výsledky dvou souběžných stanovení nemá být větší než 0,03 %.

Výhodou uvedené metody je, že umožnuje velmi přesně stanovit obsah kysličníku uhličitého ve všech sycených nápojích bez zřetele na způsob uzavření nádoby.

Tato metoda je běžně dostupná našim podnikovým laboratořím, neboť z přístrojů vyžaduje pouze dostatečně přesný pH-metr, který by dnes již ostatně neměl chybět v žádném laboratoři. Lze jí dobré použít v pivovarství i v průmyslu nealkoholických nápojů, a to nejen ke stanovení obsahu  $\text{CO}_2$  ve finálním výrobku, ale i v různých fázích výroby nápojů.

#### Literatura

- [1] DE CLERCK, J.: Lehrbuch der Brauerei, II., 1965, s. 680—688  
[2] DE CLERCK, J.: Bull. Anc. Et. Brasserie Louvain, 29, 1929, s. 30

**Štichauer, J.: Stanovení kysličníku uhličitého v sycených nápojích potenciometrickou titrací.** Kvas. prům. 21, 1975, č. 5, s. 107—109.

Je popsána modifikovaná Cannizarova metoda ke stanovení kysličníku uhličitého v sycených nápojích potenciometrickou titrací. Na rozdíl od dosud používaných metod vyznačuje se tato metoda vysokou přesností stanovení za použití běžné laboratorní techniky. Podrobný popis metody je doplněn praktickým příkladem výpočtu. Metoda umožňuje stanovit obsah kysličníku uhličitého ve všech sycených nápojích (alkoholických i nealkoholických), zvláště ji lze výhodně použít v barevných nápojích. Mezi její výhody patří i to, že umožňuje stanovit obsah kysličníku uhličitého v nápojích plněných do každého typu lávve bez zřetele na systém uzavření. Při vhodném způsobu odběru vzorku ji lze s úspěchem aplikovat i v různých mezinárodních výrobcích nápojů.

**Штихауэр, Ю.: Применение потенциометрического титрирования для определения углекислого газа в газированных напитках.** Квас. прум. 21, 1975, № 5, стр. 107—109.

В статье описывается модифицированный метод Каннизара, разработанный для определения углекислого газа в газированных напитках с помощью потенциометрического титрирования. В отличие от всех других применяемых в настоящее время методов он дает весьма точные результаты, не требуя сложных лабораторных приборов, ни процессов. Приведен пример расчета содержания углекислоты. Метод применим независимо от того, содержит ли напиток подлежащий анализу спирт или нет. Преимущества рассматриваемого метода обнаруживаются в особенности при анализе окрашенных напитков. Содержание углекислого газа можно достоверно определить в бутылках любого типа закупоренных любым видом приборки. При условии правильного способа отбора пробы новым методом можно пользоваться в разных фазах производства напитков.

**Štichauer, J.: Application of Potentiometric Titration for the Determination of Carbon Dioxide in Carbonated Beverages.** Kvas. prům. 21, 1975, No. 5, pp. 107—109.

The author describes a modified Cannizar method which has been worked out for the determination of carbon dioxide in carbonated beverages and is based on the application of potentiometric titration. Contrary to many other methods used at present the new one gives very reliable and accurate results requiring at the same time no complicated laboratory instruments or difficult technique. An example illustrates the application and calculation of  $\text{CO}_2$  content. The method is applicable to any carbonated beverage, no matter whether alcoholic or non-alcoholic being especially effective for analyzing coloured sorts. The percentage of  $\text{CO}_2$  can be determined in bottled beverages the shape and sort of bottles or corks having no effect upon the accuracy of analysis. If correct sampling

technique is used the method could be applied to routine analyses in various phases of manufacturing processes.

**Štichauer, J.: Die Bestimmung des Kohlendioxids in gesättigten Getränken durch potentiometrische Titration.**  
Kvas. prům. 21, 1975, No. 5, S. 107—109.

In dem Artikel wird die modifizierte Methode nach Cannizaro zur Bestimmung des Kohlendioxids in gesättigten Getränken durch potentiometrische Titration beschrieben. Zum Unterschied von den bisher angewandten Methoden gewährleistet die neue Methode hohe

Präzision bei Benützung geläufiger Laboratoriumstechnik. Die ausführliche Beschreibung der Methode wird durch ein praktisches Beispiel der Berechnung ergänzt. Die Methode ermöglicht die Kohlendioxidbestimmung in allen gesättigten, alkoholischen sowie auch alkoholfreien Getränken; besonders vorteilhaft ist ihre Anwendung bei farbigen Getränken. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß durch die beschriebene Methode die Kohlendioxidbestimmung bei allen Flaschentypen und allen Flaschenverschließsystemen möglich ist. Bei geeigneter Probenahme kann die Methode auch in den verschiedenen Zwischenphasen der Getränkeerzeugung appliziert werden.