

Szendioxid-tartalom meghatározási módszerek összehasonlítása

EXTERDE SÁNDOR
Szeszipari Vállalatok Trösztje, Budapest

Üdítőitalok széndioxid-tartalmának meghatározása többféle módszerrel lehetséges. A különböző alapelvekre épülő módszerek közül (térfogatos analízis, gravimetrikus eljárás, gázvolumetriás elemzés) az üzemi ellenőrzés szempontjából kiemelkedő jelentőségűek, a gyors, egyszerűen végrehajtható „közvetlen” manometrikus eljárások.

Ez utóbbi módszereknél kis holtterű szűrőszerkezettel ellátott, rendszerint Bourdon-csőves manométerrel megmérjük az ital felett kialakuló egyensúlyi széndioxid nyomást, majd a hőmérséklet ismeretében kalibrációs táblázatból közvetlenül leolvassuk a széndioxid-tartalmát.

A külföldi üdítőitalgyártó cégek (Pepsi-Cola, Coca-Cola, Naarden) kizárólag ezt a módszert javasolják a gyártás ellenőrzésére. Kétségtelen tény, hogy az általánosított és különböző empirikus faktorokkal módosított Henry-Dalton törvényen alapuló kalibrációs táblázatok, meglehetősen korlátozott pontosságúak.

Az ipar részéről már régebben felmerült az igény, egy a fenti módszernél megbízhatóbb, pontosabb, de ugyanakkor aránylag egyszerű és gyors széndioxid-tartalom meghatározási módszer kidolgozására.

Ezért összehasonlító méréseket végeztünk az általunk használt (fenti) és *Kristóf* (1) széndioxid tartalom meghatározási módszere között.

A szerző által javasolt módon, bontatlan palackokat vizsgáltunk.

A mintavétel kis holtterű szűrőszerkezet segítségével történt.

Egyetlen gyártási tételből származó üdítőitalokat véletlenszerűen két csoportra osztva, a széndioxidtartalmat Bourdon-csőves, illetve a *Kristóf f.* módszerrel megvizsgálva az alábbi eredményeket kaptuk:

Mérési eredményünk szerint a módszer szignifikánsan nagyobb szórású.

$$F_{(23;23)} = \frac{0,134}{0,047} = 2,85 \text{ mivel}$$

$$F_{(0,01;23;23)} = 2,79 \text{ ill. } F_{(0,05;23;23)} = 2,05$$

Az átlagok közti különbség igen erősen szignifikánsnak adódik.

Tekintettel arra, hogy a szórások között szignifikáns különbség van, *t* próba helyett variáncia analízist célszerűbb alkalmazni (2), (3).

A mintákon belüli variancia legjobb becslése	0,0905 (DF = 22)
A minta átlagok közötti variancia legjobb becslése	0,72 (DF = 1)
Az átlagok varianciájából becsült mintán belüli variancia	16,5 (DF = 1)

Bourdon-csőes módszer				Kristóf-féle módszer			
sorszám	gCO ₂ /l	sorszám	gCO ₂ /l	sorszám	gCO ₂ /l	sorszám	gCO ₂ /l
1	5,0	13	5,1	1	4,1	13	3,8
2	4,9	14	4,9	2	4,3	14	3,8
3	4,8	15	4,9	3	3,9	15	3,8
4	5,3	16	5,0	4	4,0	16	3,9
5	5,1	17	4,9	5	3,9	17	3,8
6	4,8	18	4,9	6	4,0	18	3,8
7	4,9	19	5,4	7	3,2	19	3,9
8	5,1	20	5,2	8	4,8	20	3,8
9	4,9	21	5,4	9	4,0	21	3,9
10	5,2	22	5,2	10	2,7	22	4,1
11	5,3	23	5,5	11	3,9	23	3,8
12	4,7			12	4,0		

Átlag	$\bar{x}_1 = 5,1$	$\bar{x}_1 = 3,9$
Variancia	$s_1^2 = 0,047$ $s_1 = 0,217$	$s_2^2 = 0,134$ $s_2 = 0,366$

$$F_{(1;122)} = 182,5 \text{ és } F_{(0,01;1;122)} = 7,94$$

ami igen erős szignifikáns különbséget jelent.

Tehát sem az átlagok, sem pedig a szórások közötti eltérés nem tekinthető véletlennek. A fenti különbségek nemcsak szignifikánsak, hanem gyakorlatilag is jelentősek.

Különösen ellentmondásos az a tény, hogy a vákumos gyors módszer precízebb kivitelezhetősége és elméleti megalapozottsága ellenére, kisebb megbízhatóságú.

A fenti eredmények azért is meglepőek, mert *Kristóf* közleményében (1) leírt kalibrációs mérések igazolták a szerző által megadott $\pm 2\%$ -os megbízhatóságot.

A kalibrációs mérések megbízhatóbb eredményei arra utalnak, hogy a hiba oka a kalibrációs és a tényleges mérések végrehajtási módszerének különbségében keresendő.

A kalibrációnál CO₂ tenzióval nem rendelkező Na₂CO₃ oldatot használunk. A tényleges mérésnél pedig, a zárt palackban jelentős CO₂ gőznyomás van. 20 C°-on az 5,1 g/l CO₂ tartalmú üdítőital felett kb. 3,3 atm nyomás van. A mintavétel során (legyen a minta 100 ml) az eredetileg 10 ml légtér 110 ml-re, azaz 11 szeresére nő és, ha e közben CO₂ nem szabadulna fel, a végállapotban 0,3 atm nyomás lenne, ami nyilvánvalóan lehetetlen. Az italból CO₂ szabadul fel melynek mennyisége első pillanatban jelentéktelennek tűnik.

Az elkövetendő hiba becslésére és a folyamat jellemzésére a palackban levő CO₂ teljes mennyiségére az alábbi differenciális anyagmérleg írható fel:

$$cV + \frac{MPV_g}{RT} - cdV = (c - dc)(V - dV) + \frac{M(V_g + dV)(P - dP)}{RT}$$

CO₂ mennyisége az üvegben

- a = az üvegben mérő marad tér- oldva be átszívunk

+ a gáztérben lesz ugyanis térfogata dV-vel nő, nyomása pedig dP-vel csökken.

ahol:

V = a palackban levő folyadék térfogata

V_g = a palackban levő gáz térfogata

$V_{\delta} = V + V_g$ a palack teljes térfogata

c = a CO_2 koncentráció az italban (g/l)

P = a CO_2 nyomása (atm)

R = gáz állandó (1 atm/K° mol)

T = hőmérséklet K°

M = a CO_2 molsúlya

A P nyomás a mindenkor CO_2 koncentráció függvénye (4)

$$P = \frac{c}{q} \text{ és } dp = \frac{dc}{q} \quad (2)$$

ahol:

q a Henry állandó g/l atm-ban értéke 20°C-on 1,687 g/l atm., a 2. összefüggéseket

1/be helyettesítve és az $\frac{M}{qRT}$ állandót b -vel jelölve a következőket kapjuk:

$$cV + bcV - cdV = (c - dc)(V - dV) + b(V_g + dV)(c - dc) \quad (3)$$

A kijelölt műveleteket elvégezve és a másodrendűen kicsiny dV , dc tagokat elhanyagolva:

$$0 = -Vdc + bcdV - bV_g dc \quad (4)$$

mivel

$$V_g = V_{\delta} - V \quad (5)$$

4 (és 5)-ből

$$Vdc - bVdc + bV_{\delta}dc = bcdV \quad (6)$$

$$\frac{dc}{c} = b \frac{dV}{(1 - b)V + bV_{\delta}} \quad (7)$$

c_0 -tól c_1 -ig, illetve V_0 -tól V_1 -ig integrálva:

$$\ln \frac{c_1}{c_0} = \frac{b}{1 - b} \ln \frac{(1 - b)V_1 + bV_{\delta}}{(1 - b)V_0 + bV_{\delta}} \quad (8)$$

A (8) egyenlet birtokában kiszámíthatjuk azt a c_1 koncentrációt, ahol a mintavétel befejeződik, azaz V_0 induló térfogat V_1 -re csökken.

Pl. Legyen az üveg teljes térfogata

$$V_{\delta} = 210 \text{ ml}$$

az ital kezdeti térfogata

$$V_0 = 200 \text{ ml}$$

az ital térfogata a mintavétel végén

$$V_1 = 100 \text{ ml}$$

a kezdeti koncentráció

$$c_0 = 5,0 \text{ g/l}$$

ha a hőmérséklet 20°C, akkor:

$$b_{20} = 1,08451$$

$$\lg \frac{c_1}{5,0} = \frac{-1,08451}{0,08451} \lg \frac{-0,08451 \cdot 100 + 1,08451 \cdot 210}{-0,08451 \cdot 200 + 1,08451 \cdot 210}$$

$$c_1 = 5,0 \cdot 0,604 = 3,02 \text{ g/l.}$$

A (8) egyenlet a $b = 1$ helyen nem számítható. A függvénynek ezen a ponton látszólagos, de megszüntethető szakadása van.

A L'Hospital-szabály segítségével a $\lim_{b \rightarrow 1} \ln \frac{c}{c_0}$ kiszámítható.

Itt nem részletezett számítások alapján $\ln \frac{c}{c_0}$ értéke a $b = 1$ helyen $\frac{V_1 - V_0}{V_\delta}$, ami a példa számértékével c_1 -re 3,11 g/l értéket ad.

Mialatt az italt a mérőtérbe szívatjuk, a széndioxid koncentráció a 8) egyenlet szerint folyamatosan csökken, ami módszeres hibát jelent.

A mérőtérbe kerülő minta átlag koncentrációját az integrál számítás középértékével becsülhetjük meg.

E célból alakítsuk át a 8) egyenletet a következőképpen:

$$c = c_0 \left[\frac{(1-b)V + bV_\delta}{(1-b)V_0 + bV_\delta} \right]^{\frac{b}{1-b}} \quad (9)$$

mivel egy konkrét esetben c_0 ; V_0 ; és V_δ értéke állandó a könnyebb áttekinthetőség kedvéért az $(1-b)V_0 + bV_\delta$ kifejezést jelöljük K -val, ennek és az integrálszámítás középértékételének a felhasználásával \bar{c} átlag koncentráció a következőképpen fejezhető ki:

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{1}{V_0 - V_1} \int_{V_1}^{V_0} \left[\frac{(1-b)V + bV_\delta}{K} \right]^{\frac{b}{1-b}} dV \quad (10)$$

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{K}{V_0 - V_1} \left[\left[\frac{(1-b)V_0 + bV_\delta}{K} \right]^{\frac{1}{1-b}} - \left[\frac{(1-b)V_1 + bV_\delta}{K} \right]^{\frac{1}{1-b}} \right]$$

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{K}{V_0 - V_1} \left[1 - \left[\frac{(1-b)V_1 + bV_\delta}{K} \right]^{\frac{1}{1-b}} \right] \quad (11)$$

A 11. egyenletből a példa adataival számolva \bar{c} -ra 3,92 g/l-t kapunk, ami kb. 22%-al alacsonyabb az induló koncentrációnál.

A levezetés feltételezi, hogy a Henry törvény által megszabott egyensúly minden időpillanatban beáll. Ez a feltétel, a mérések gyakorlati kivitelezésénél csak részben érvényesül és ez az oka annak, hogy a fenti elméleti számítás nem alkalmazható a módszer korrekciójaként.

Az egyensúly beállításának mértékét nemcsak a hőmérséklet és a kiszívási idő, hanem a kiszívásnál keletkező erős turbulencia és egyéb mechanikus hatások, valamint a nyomáscsökkenéséből származó hajtóerő növekedés is befolyásolja. Így a mérési módszer elvi pontossága ellenére jelentős hibával rendelkezik, mert a mintavétel során a CO_2 koncentráció csökken, amit gyakorlati mérések is igazolnak.

A módszernél tapasztalt magas szórás értékekre is magyarázatot kapunk, ha meggondoljuk, hogy a mérőtérbe kerülő ital CO_2 koncentrációja (11 egyenlet) az előbb részletezett, gyakorlatilag ellenőrizhetetlen hatásokon kívül, a kivett minta mennyiségétől, sőt a kezdeti gáztér fogat nagyságától is függ, mely körülmények palackonként változnak.

A javasolt másik vizsgálati módszer, melyet a szabványosított *Török*-féle eljárás is alkalmaz, (5) – a palack lehűtése óvatos felbontása, majd az aliquot minta atmoszferikus nyomásról történő átszívátása – ha a széndioxid koncentráció jelentősen meghaladja a 3,0 g/l-t szintén módszeres hibát rejt magában.

A palack erős lehűtése és óvatos kinyitása után a folyadék felszínén gyakorlatilag 1 atm-ás parciális CO₂ nyomás uralkodik, mert a CO₂ gáz fajsúlya a levegőnél nagyobb. 2 C°-on, 1 atm nyomással kb. 3 g/l CO₂ koncentráció tart egyensúlyt. 5,1 g/l koncentrációval 2 C°-on már 1,9 atm. nyomás tartana egyensúlyt, az ekkor jelentkező 0,9 atm. hajtóerő már elég jelentős ahhoz, hogy a minta beszívásakor fellépő mechanikus hatások, az instabil állapotban levő rendszer felbomlását okozzák. Ennek következtében jelentős CO₂ veszteséggel kell számolni.

A mintavétel bizonytalansága és hibája ez esetben is meghaladja a mérési módszer hibáját, minek következtében a valóságosnál mindig alacsonyabb értéket mérünk.

Összefoglalva megállapítható, hogy nagy CO₂ tartalmú (4,0 g/l felett) üdítőitalok esetében, a mintavétel technikai megoldatlansága miatt mind a *Török*-féle, mind pedig a *Kristóf*-féle módszer a valóságosnál alacsonyabb CO₂ mennyiségeket mér.

Az említett probléma megoldásáig tehát a közvetlen Bourdon-csőves módszert megbízhatóbbnak tekinthetjük.

I R O D A L O M

- (1) *Kristóf A.*: ÉVIKE 17, 269, 1971.
- (2) *Moroney, M. J.*: Számoktól a tényekig G. K. Bp. 1970.
- (3) *Perry, J. H.*: Vegyészmérnökök kézikönyve 158 M. K. Bp. 1968.
- (4) *Erdey-Gruz T., Schay G.*: E. méleti fizikai kémia II. 47 T. K. Bp. 1964.
- (5) MÉMSZ 1526. Alkoholmentes szénsavas üdítőital.

СРАВНИВАНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕКИСЛОТЫ

III. Эксперде

Автор подчеркивает, что при испытании освежающих напитков с высоким содержанием углекислоты (выше 4,0 г/л) применением метода отсасывания, наблюдается потеря CO₂. Для оценки величины потери выводит теоретическую зависимость. Потерю определяемую на основании зависимости (прибл. 20%) удостоверяются также и сравнительными измерениями. Поэтому необходимо считать более надежным методы измерения давления непосредственно в бутылках на горловине, хотя их точность чрезвычайно ограничена.

VERGLEICHUNG VON METHODEN ZUR GEHALTSBESTIMMUNG VON KOHLENDIOXID

S. Exterde

Die Arbeit weist darauf hin, dass bei der Untersuchung von Erfrischungsgetränken mit hohem Kohlendioxidgehalt (über 4,0 g/l) CO₂ Verluste auftreten. Zur Schätzung der Grösse des Verlustes wird ein theoretischer Zusammenhang abgeleitet. Der aufgrund dieses Zusammenhanges berechenbare Verlust wurde auch durch vergleichende Messungen bestätigt. Demzufolge scheinen die den Kopfdruck unmittelbar in der Flasche messenden Methoden zuverlässiger, obzwar ihre Genauigkeit stark begrenzt ist.

COMPARISON OF METHODS FOR THE DETERMINATION OF CARBON DIOXIDE

S. Exterde

It is pointed out that at the investigation of carbonated soft drinks with a high content of carbon dioxide (over 4.0 g/liter), losses of CO₂ occur during the sucking off procedure. A theoretical correlation was developed for estimating the value of this loss. The value of this loss (of about 20%) that can be calculated by means of the developed correlation was proved also by comparative measurements. Therefore the methods where the head pressure is measured directly in the flask must be considered to be more reliable even if their accuracy is strongly limited.

COMPARAISON DES MÉTHODES DU DOSAGE DE LA TENEUR EN OXYDE CARBONIQUE

S. Exterde

L'auteur met en relief que lors de l'analyse des boissons rafraîchissantes de teneur élevée en oxyde carbonique (au-dessus de 4,0 g/l) des pertes de CO₂ ont lieu, si l'on effectue les prélèvements à suction. Il déduit une corrélation théorique pour l'estimation du taux des pertes. Les pertes (d'environ 20 p. c.) calculées à partir de la corrélation se faisaient prouver aussi par des mesurages comparés, par conséquent, il faut considérer les méthodes mesurant la pression de tête directement dans la bouteille malgré leur exactitude limitée comme plus sûres.