

KONTROLNÉ METÓDY PRI VÝROBE KYSELINY MLIČNEJ (III) STANOVENIE VÁPNUM VIAZANÝCH KYSELÍN EUDIOMETRICKÝM SPÔSOBOM

M. GÄRTNER, A. ŠEPITKA

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Dodnes nemáme metódu, ktorou by sme mohli stanoviť kyselinu mliečnu ako takú v silne znečistených roztokoch, ako je napr. melasová zápara. Preto v takýchto prípadoch stanovujeme vápnom viazané kyseliny, od ktorých odčítame prchavé kyseliny (vyjadrené ako kyselina mliečna), a diferenciu považujeme za kyselinu mliečnu (vo forme mliečnanu vápenatého). O tomto sa referovalo na sjazde chemikov v Banskej Štiavnici r. 1953 [1].

Je viac možností na stanovenie vápnom viazaných kyselín v záparách. Klapproth [2] titruje záparu kyselinou sírovou na kongočerveňový papier. Presnejšia je titrácia na pH-indikátorové papiere „Lyphan” alebo „Phan”. Bernhauer [3] zráža vápno ako oxalát vápenatý, kyselinu oxalovú uvoľnenú kyselinou sírovou stanovuje manganometricky. Tak isto konduktometrická titrácia zápary 1 N - H_2SO_4 za tepla dáva dobré výsledky (Gärtner, nepublikované práce). Žuravskij a spolupracovníci [4] opisujú tento postup: Vápno sa vyzráža nadbytkom uhličitanu sodného a vyzrážaný uhličitan vápenatý sa odfiltruje. K alikvotnej časti filtrátu sa pridá nadbytok kyseliny sírovej, varením sa vypudí CO_2 a nadbytok kyseliny sírovej sa titruje lúhom.

Experimentálna časť

V tmavo sfarbených záparách (napr. melasové zápary) najlepšie výsledky pri stanovení vápnom viazaných kyselín sme dosiahli eudiometrickým spôsobom. K odmeranému množstvu neutrálnej zápary sa pridá nadbytok uhličitanu sodného o známom titri. Vyzrážaný uhličitan vápenatý sa odfiltruje na suchom filtri a v alikvotnej časti filtrátu sa nadbytok uhličitanu sodného stanoví ako CO_2 eudiometricky.

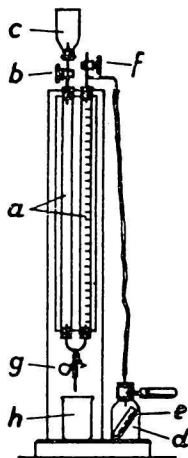
Aparatúra

Pre stanovenie CO_2 je vhodný Scheiblerov prístroj, ktorý sa v cukrovarníctve používa na stanovenie uhličitanu vápenatého, alebo jeho jednoduchšia konštrukcia (obr. 1).

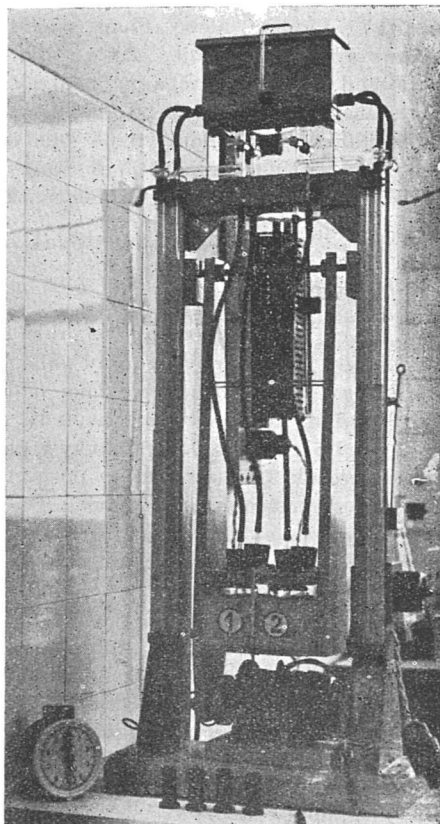
Otvorením kohútov *f* a *b* sa naplnia ramená byrety vodou (nasýtenou CO_2 , prípadne aj sfarbenou) z nádoby *c* niekoľko milimetrov nad nulovú polohu byrety. Skúšaná vzorka je v reakčnej nádobke *d*. Skúmavka *e* z plastickej látky obsahuje zriedenú kyselinu solnú. Reakčná nádobka sa uzatvára gumovou zátkou, ktorá je hadicou spojená s byretou. Po vyrovnaní teploty sa hladina vody v byrete nastaví pomocou tlačky *g* na nulovú polohu a zatvorí sa kohút *f*. Potom sa asi 2/3 vody z ľavého ramena vypustia do nádobky *h*. Reakčná nádobka *d* sa nakloní tak, aby sa kyselina solná zo skúmavky *e* vyliala a uvoľnila zo vzorky CO_2 . Reakčná nádobka sa 10 minút trepe, pričom sa má

hladina vody v ľavom ramene byrety udržať nižšie než v pravom. Po 5 minútovom stáaní sa hladiny v oboch ramenách vyrovnajú pripustením vody z nádoby *c*, načo sa odčíta objem CO_2 uvoľneného zo vzorky.

Pre sériové stanovenie sme zhotovili eudiometer, pomocou ktorého možno súčasne vykonať štyri merania (obr. 2).



Obr. 1.



Obr. 2.

Eudiometer sa skladá z trepacieho zariadenia na elektrický pohon, zo štyroch reakčných nádob a k tomu patriacich plynových byriet, z ktorých každá má objem ca 75 ml, ďalej z plechovej nádoby na plnenie byriet vodou a z reostatu na regulovanie obrátok motorčeka.

Používané roztoky

Roztok 1 (pre meranie): 1 N roztok uhličitanu sodného.

Roztok 2 (pre slepý pokus): pripraví sa z troch objemových dielov roztoku 1 a sedem objemových dielov destilovanej vody.

Roztok 3: roztok zriedenej kyseliny soľnej, a to dva objemové diely koncentrovanej HCl a jeden objemový diel destilovanej vody.

Pracovný postup

Pred vlastným stanovením sa pridá k 50—100 ml kvasiacej alebo vykvasenej zápary (na viazanie prípadne voľnej kyseliny) malé množstvo uhličitanu vápenatého, zahreje sa na ca 60 °C, nechá sa ustáť niekoľko minút a odfiltruje sa nadbytočný uhličitan vápenatý. Alkalicky reagujúce roztoky (napr. čerená zápara, kryštalizačný lúh po kryštalizácii mliečnanu vápenatého) sa niekoľkými kvapkami koncentrovanej kyseliny sírovej upravia na pH 7 („Lyphan“ alebo „Phan“ papierom). Po niekoľko minútovom státi sa vyvrážený síran vápenatý odfiltruje. Aby sa objem skúmaného roztoku príliš nezväčšil a tým neovplyvnil výsledok, treba na neutralizáciu používať koncentrovanú kyselinu sírovú. Kryštalizujúcu záparu alebo kryštalovú hmotu (zmes kryštálov mliečnanu vápenatého s kryštalizačným lúhom) treba pred neutralizáciou zahriať, aby sa vykryštalovaný mliečnan vápenatý rozpustil. Z takto pripravenej neutrálnej zápary sa po ochladení na izbovú teplotu stanovia vápnom viazané kyseliny.

a) Zápara s obsahom kyseliny nad 5 g/100 ml

Vlastný postup

K 10 ml neutrálnej zápary sa pridá 20 ml 1 N roztoku uhličitanu sodného (roztok 1) bez ohľadu na faktor. Vyvrážený uhličitan vápenatý sa odfiltruje cez suchý filter. 10 ml filtrátu sa odpipetuje do reakčnej nádoby eudiometra a pridá sa nadbytok tuhého NaCl (toľko, aby sa získal nasýtený roztok a malé množstvo zostalo nerozpustené; je to asi 1,5 g NaCl). Do skúmavky z plastickej látky sa napustí 5 ml zriedenej kyseliny solnej (roztok 3). Skúmavka sa postaví do reakčnej nádoby, ktorá sa uzavrie zátkou. Zátka je s byretou spojená hadicou. Po 10 minútovom státi sa stanoví CO₂. Pomenujme tento postup metódou „1 + 2“, pretože na 1 objemový diel zápary používame 2 objemové diely 1 N roztoku uhličitanu sodného.

Slepý pokus

Do reakčnej nádoby sa odpipetuje 10 ml roztoku uhličitanu sodného pre slepý pokus (roztok 2) a pridá sa tuhý NaCl. Potom sa skúmavka z plastickej látky, naplnená zriedenou kyselinou solnou (roztok 3), postaví do reakčnej nádoby, ktorá sa uzatvára, a ďalej sa postupuje tak, ako je opísané pri vlastnom postupe.

Výpočet: $G = 8,1 \cdot f \cdot (2,222 - T/T')$, pričom:

G = vápnom viazané kyseliny (počítané ako kyselina mliečna) v g/100 ml,

T = ml CO₂ vo vlastnom pokuse,

T' = ml CO₂ v slepom pokuse,

f = faktor 1 N roztoku uhličitanu sodného (roztok 1).

Ak chceme vápnom viazané kyseliny vyjadriť v percentách zápary, treba hodnotu G deliť špecifickou váhou zápary.

b) Zápara s obsahom kyseliny do 8 g/100 ml

K 20 ml neutrálnej zápary sa pridá 20 ml 1 N roztoku uhličitanu sodného (roztok 1) a pokračuje sa tak, ako je opísané pre metódu „1 + 2“. Slepý pokus sa urobí rovnakým spôsobom ako pri metóde „1 + 2“.

Pomenujme tento postup stanovenia metódou „1 + 1“, pretože na 1 objemový diel neutrálnej zápary sa pridáva 1 objemový diel 1 N roztoku uhličitanu sodného.

Na výpočet vápnom viazaných kyselín (vyjadrených ako kyselina mliečna) používame pre metódu „1 + 1“ rovnicu

$$G = 5,4 \cdot f \cdot (1,667 - T/T')$$

Analytické vyhodnotenie eudiometrickej metódy

Pre analytické vyhodnotenie tejto metódy sme vykonali podrobnú kalibráciu nášho štvorbyretového eudiometra (obr. 2), predovšetkým na posúdenie náhodných a systematických chýb, ako aj vplyvu cudzích prímiesí. Okrem toho sme urobili materiálovú bilanciu vápnom viazaných kyselín v kryštálovej hmote, v surovom mliečnane vápenatom a v kryštalizačnom lúhu z eudiometrických rozborov.

a) Náhodné a systematické chyby

Pre vyhodnotenie náhodných a systematických chýb sme vykonali merania s roztokmi čistého mliečnanu vápenatého o rôznej koncentrácii. Z nameraných hodnôt sme vy počítali aritmetický priemer M , absolútne odchýlky jednotlivých meraní v a strednú chybu priemeru $\bar{m} = \pm 1,2533 \frac{\sum v}{n\sqrt{n-1}}$, kde n je počet stanovení. Grafické určenie strednej chyby uvádza Gärtner [5].

Roztoky mliečnanu vápenatého o rôznej koncentrácii (počítané ako kyselina mliečna v g/100 ml) sme pripravovali z čistého mliečnanu vápenatého. S každým roztokom o týchto koncentráciách sme vykonali 12 stanovení štvorbyretovým eudiometrom. Jednotlivé aritmetické priemery a im odpovedajúce stredné chyby priemeru sú v tab. 1.

Tabuľka 1

M	1,01	1,98	4,00	6,07	8,07	9,99	11,96
$\pm \bar{m}$	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02

Stredná chyba priemeru charakterizuje presnosť pozorovaní, poukazuje na veľkosť náhodných chýb. Na ohodnotenie presnosti pozorovaní, ktoré sú ovplyvňované náhodnými chybami, porovnávame stredné chyby priemeru našich kalibračných výsledkov s presnosťou, s akou možno vykonať jednotlivé operácie skladajúce celé stanovenie, ako napr. váženie, pipetovanie, odčítavanie a pod. Najpresnejšou operáciou, ktorá je súčasťou nášho stanovenia, je odčítanie na byretách a pipetách. Na našich plynových byretách možno odčítat s presnosťou do $\pm 0,3$ ml. Odpovedá to približne $\pm 0,02$ g kyseliny mliečnej na 100 ml zápary. V našom prípade, ako vidieť z tab. 1, stredné chyby priemeru \bar{m} sa pre všetky koncentrácie pohybujú v medziach presnosti odčítania.

Ako vyplýva z predchádzajúceho, ani náhodné chyby nevyklučujú možnosť použiť túto metódu stanovenia vápnom viazaných kyselín aj pri náročnejších analýzach.

Pre posúdenie jednotlivých nádobiek v rámci celého prístroja sme vykonali so 6% roztokom s každou nádobkou 10 stanovení obidvoma metódami „1 + 1“ a „1 + 2“. Aritmetické priemery a stredné chyby priemeru pre jednotlivé nádoby a pre celý kompletný aparát (ako priemer zo všetkých štyroch nádobiek) prináša tab. 2.

Stredná chyba priemeru všetkých nádobiek (celého aparátu) mala by sa pohybovať v medziach stredných chýb priemeru jednotlivých nádobiek. Tento predpoklad, ako ukazuje tab. 2, je splnený a môže sa dôverovať celému aparátu, ako aj jednotlivým nádobkám.

Tabuľka 2

	Kompletný aparát	1. nádobka	2. nádobka	3. nádobka	4. nádobka
M	6,07	6,06	6,07	6,09	6,04
$\pm \bar{m}$	0,02	0,03	0,04	0,02	0,03

Systematické chyby vyhodnotíme porovnaním koncentrácií štandardných roztokov pripravených laboratórne s aritmetickými priermi ich meraní. Štandardné roztoky o koncentráciách 1; 2, 4, 6, 8, 10, 12 g/100 ml sme pripravili presným navážením čistého mliečnanu vápenatého počítaného ako kyselina mliečna.

V tab. 3 sú koncentrácie štandardných roztokov uvedené v stĺpci K . V stĺpci M sú aritmetické priemery získané z jednotlivých meraní štandardných roztokov.

Priemer relatívnych chýb je $\pm 0,61\%$, čo môžeme považovať za presnosť jedného eudiometrického stanovenia.

Tabuľka 3

Číslo skúšky	M	K	$v = K - M$	%
1	1,01	1,00	-0,01	1,00
2	1,98	2,00	+0,02	1,00
3	4,00	4,00	0,00	0,00
4	6,07	6,00	-0,07	1,01
5	8,07	8,00	-0,07	0,87
6	9,99	10,00	+0,01	0,10
7	11,96	12,00	+0,04	0,33
				$\varnothing = \pm 0,61\%$

b) Vplyv cudzích prímiesí (balastných látok z melasy)

Za účelom zistenia vplyvu balastných látok z melasy na skutočnú hodnotu koncentrácie kyseliny mliečnej v roztoku stanovenú eudiometricky sme vykonali tento pokus:

Pripravili sme ca 12 % roztok mliečnanu vápenatého (počítaný ako kyselina mliečna). Tento roztok sme v pomere 1 : 1 riedili

α) destilovanou vodou,

β) melasovým roztokom ca 12 °Bg.

V takto pripravených zriedených roztokoch sme eudiometricky stanovili kyselinu mliečnu. Za predpokladu, že melasový roztok, najmä jeho balastné látky, nemá vplyv na hodnotu stanovenej koncentrácie, mali by sme dostať rovnaké koncentrácie pri oboch roztokoch. Priemerné výsledky ôsmich meraní pri oboch roztokoch sú tieto:

melasový roztok	$5,81 \pm 0,01$ g/100 ml, t. j. $102,2 \pm 0,17$ %
čistý roztok	$5,68 \pm 0,02$ g/100 ml, t. j. $100,0 \pm 0,35$ %
rozdiel	$0,13 \pm 0,022$ g/100 ml, t. j. $2,2 \pm 0,38$ %

Rozdiel v percentách je počítaný z tohto vzorca:

$$\Delta = \frac{100}{b} \cdot (a - b \pm \bar{m}_D); \bar{m}_D = \sqrt{\frac{\bar{m}_1^2 + \bar{m}_2^2}{2}}$$

kde a = koncentrácia melasového roztoku,

\bar{m}_1 = stredná chyba priemeru pre a ,

b = koncentrácia čistého roztoku (ktorú berieme za základ 100 %),

\bar{m}_2 = stredná chyba priemeru pre b .

Z rozdielu $2,2 \pm 0,38$ % možno usúdiť, že látky prítomné v melase zadržujú vylučovaný kyslíčnik uhličitý (pona zostane v týchto roztokoch aj po pretrepaní) a tým zvyšujú koncentráciu eudiometricky stanovenu.

c) Materiálová bilancia vápnom viazaných kyselín v kryštálovej hmote

Pre ohodnotenie eudiometrickej metódy v zmysle materiálovo-bilančnom sme urobili rozbor kryštálovej hmoty a z nej získaného surového laktátu a kryštalizačného lúhu stanovením vápnom viazaných kyselín eudiometricky. Z 1000 g kryštálovej hmoty sme odnučovaním získali surový laktát a kryštalizačný lúh. Hodnoty, ktoré sme získali týmto rozborom, uvádzame v tab. 4.

Tabuľka 4

		Váha v g	Kyselina mliečna v %	Množstvo kyseliny mliečnej v g
Kryštálová hmota		1000	$11,41 \pm 0,01$	$114,10 \pm 0,10$
Surový laktát		415	$17,40 \pm 0,04$	$72,21 \pm 0,17$
Kryštali- začný lúh	vypočítaný	585	$7,07 \pm 0,01$	$41,89 \pm 0,20$
	podľa roz- boru	585		$41,36 \pm 0,06$

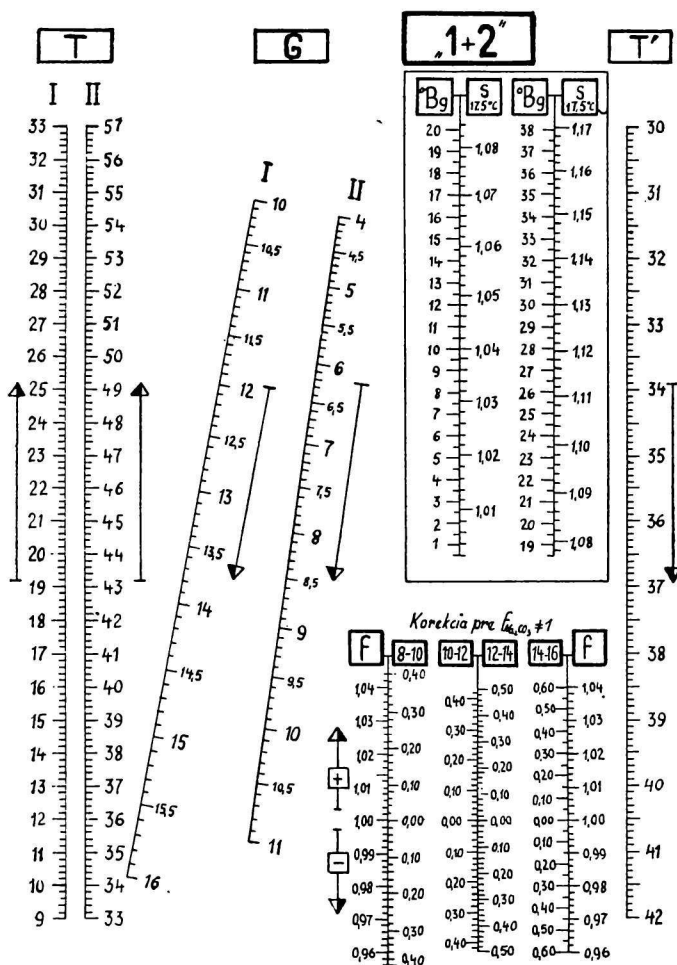
Analyticky nezistená kyselina mliečna $0,53 \pm 0,21$ g,
t. j. v percentách z východiskovej hmoty $0,46 \pm 0,18$ %.

Rozdiel $0,46 \pm 0,18 \%$ kyseliny mliečnej ako analytický nezistenej vzhľadom na chyby pri navažovaní, odnúčovaní a vykonaní rozborov je prakticky bezvýznamný, takže táto metóda splní svoje poslanie aj v najnáročnejšej prevádzke.

Dobu stanovenia pri uvedenej metóde možno ešte skrátiť týmto zjednodušením:

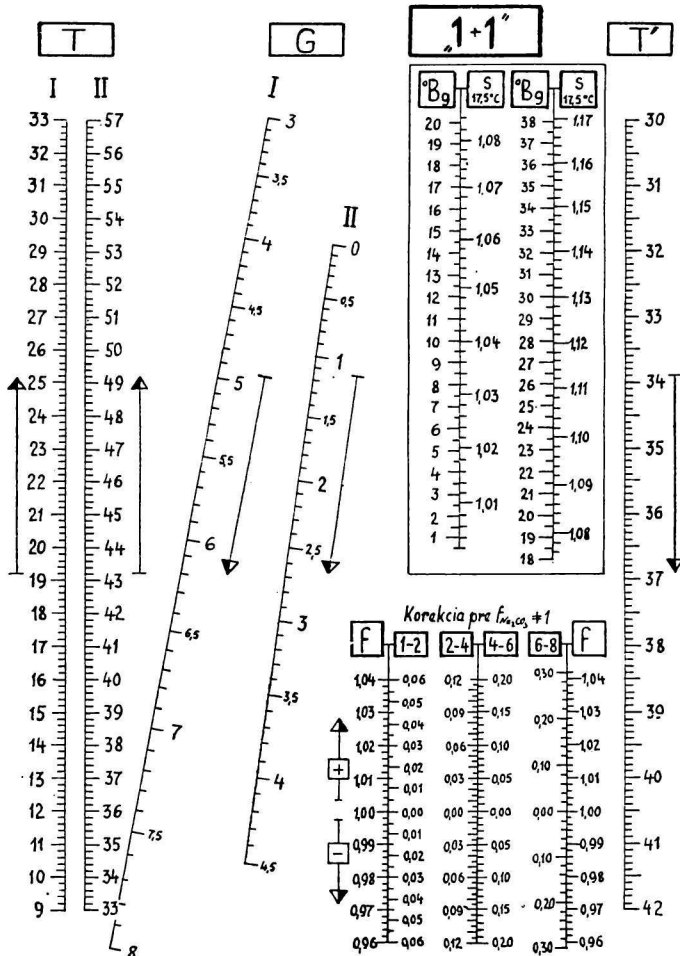
1. 10 minút určených na vyrovnanie teploty pred trepaním možno podľa skúsenosti vynechať, keďže tu ide najmä o vyrovnanie teploty medzi analyzovaným roztokom a okolím. Tento roztok pri trepaní dostane inú teplotu v dôsledku chemickej reakcie a trepania v nádobke.

2. Sériové analýzy upraviť tak, aby slepý pokus bol vsunutý medzi dve merania a jeho hodnoty boli použité pre obidve merania. Je dôležité, aby za túto dobu nenastala podstatnejšia zmena teploty v miestnosti, v ktorej sa analýzy robia. Prístroj má byť na mieste, kde je prakticky stála teplota (v miestnosti odvrátenej od priameho slnečného svetla).



Nomogram 1.

3. Pre zjednodušenie výpočtu koncentrácie kyseliny mliečnej z uvedených rovníc sme zhotovili spojnicové nomogramy (nomogram 1 a 2). Na nomograme sú kvôli presnosti hodnoty T a G umiestené na dvoch stupniciach (I, II), preto musíme koncentráciu kyseliny mliečnej G odčítať zo stupnice toho istého označenia ako T .



Nomogram 2.

Nomogramom zistené hodnoty kyseliny mliečnej sa od vypočítaných hodnôt odchyľujú v priemere o $\pm 0.25\%$ (výpočet = 100 %).

Na nomograme sú uvedené dvojité stupnice pre korekciu hodnoty kyseliny mliečnej stanovenej za použitia uhličitanu sodného, ktorého faktor nie je 1. Hodnoty, ktoré stupnica udáva pre intervaly jednotlivých koncentrácií, pripočítame alebo odpočítame

(podľa hodnoty faktora) od hodnoty, ktorú nájdeme na spojnicovom nomograme.

Použitie nomogramu najlepšie objasní tento príklad:

slepý pokus	$T' = 36,9$
meranie	$T = 27,2$
faktor 1 κ roztoku	
uhličitanu sodného	$= 1,024$
hustota roztoku	$= 14,8 \text{ } ^\circ\text{Bg}$
metóda „1 + 1“	

Riešenie

Na spojnicovom nomograme pre metódu „1 + 1“ spojíme bod 27,2 stupnice TI s bodom 36,9 stupnice T' . Táto spojnica určuje na stupnici GI koncentráciu kyseliny mliečnej 5,02 g/100 ml. Na korekčných stupniciach spojíme hodnoty faktora 1,024 na obidvoch stupniciach f priamkou, ktorá pretína stupnicu pre 4—6 g/100 ml kyseliny mliečnej v bode +0,12.

Koncentrácia vápnom viazaných kyselín (mliečnan vápenatý, prípadne vápenaté soli prchavých kyselín) je: $G = 5,02 + 0,12 = 5,14$ g/100 ml (vyjadrené ako kyselina mliečna). Na dvojitej stupnici $^\circ\text{Bg}$ — s odčítame pre 14,8 $^\circ\text{Bg}$ špecifickú váhu 1,061 g/ml. Vápnom viazané kyseliny vo váhových percentách sú: $5,14 : 1,061 = 4,84 \%$.

Výpočtom podľa vzorca $G = 5,4 \cdot 1,024 \cdot (1,667 - 27,2 : 36,9) : 1,061 = 4,84 \%$ dostávame tú istú hodnotu ako z nomogramu.

Súhrn

Opisuje sa spôsob stanovenia vápnom viazaných kyselín v záparách pri výrobe kyseliny mliečnej, ktorý sa obzvlášť osvedčuje pri značne znečistených a sfarbených roztokoch, ako je napr. melasová zápara. Princípom metódy je vyzrážanie vápna z neutrálnych roztokov uhličitanom sodným. Po od-filtrovaní CaCO_3 sa v alikvotnej časti filtrátu zistí nadbytok uhličitanu sodného eudiometricky ako CO_2 . Ako vhodný aparát sa opisuje zmechanizovaný eudiometer, pomocou ktorého možno súčasne vykonať štyri rozborý. Pre výpočty obsahu vápnom viazaných kyselín z nameraných hodnôt sú pri-pojené nomogramy. Presnosť metódy je ca $\pm 0,6 \%$ (stanovená koncentrá-cia = 10 $\%$), čo je pre prevádzkové potreby dostačujúce.

КОНТРОЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ (III). ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ, ВЯЗАНЫХ ИЗВЕСТИЮ, ПРИ ПОМОЩИ ГАЗОМЕТРИЧЕСКОГО СПОСОБА

М. ГЕРТНЕР, А. ШЕПИТКА

Отделение глицидов и биохимии Химического института Словацкой Академии наук
в Братиславе

Выводы

В работе описывается способ определения кислот, вязаных известью в заторах, при производстве молочной кислоты, который является выгодным, особенно при загрязненных и окрашенных растворах, как напр. в патоковом заторе. Принцип метода осно-

ван на осаждении извести углекислым натрием в нейтральной среде и определении излишка углекислого натрия как CO_2 в аликвотной части газометрическим способом, после фильтрации CaCO_3 . Как подходящий аппарат описывается механизированный калиброванный газометр, при помощи которого можно провести четыре определения одновременно. Для вычисления содержания кислот, вязаных известью, можно пользоваться на основании измерений приложенной номограммой. Точность полученных результатов приблизительно равняется $\pm 0,6\%$, что для производственных целей является удовлетворительным.

Поступило в редакцию 29. 3. 1956 г.

KONTROLLMETHODEN BEI DER ERZEUGUNG VON MILCHSÄURE (III). EUDIOMETRISCHE BESTIMMUNG DER AN KALK GEBUNDENEN SÄUREN

M. GÄRTNER, A. ŠEPITKA

Abteilung Glycide und Biochemie des Chemischen Instituts
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben eine Methode zur Bestimmung der an Kalk gebundenen Säuren in den Maischen der Milchsäureindustrie. Diese Methode eignet sich besonders gut für unreine, stark gefärbte Lösungen (z. B. Mellesemaischen). Ihr Prinzip ist folgendes:

Aus der neutralen Maische wird der Kalk mit Sodalösung ausgefällt, das ausgeschiedene Calciumcarbonat wird abfiltriert. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird der Sodaüberschuss eudiometrisch als Kohlendioxyd gemessen. Als Apparat wird ein mechanisiertes Eudiometer beschrieben, mit welchem man vier Bestimmungen gleichzeitig ausführen kann. Die Berechnung der an Kalk gebundenen Säure aus den Analysendaten erfolgt mit Hilfe eines Nomogramms. Die Genauigkeit der erzielten Resultate nach der beschriebenen Methode ist ungefähr $\pm 0,6\%$ (ermittelte Konzentration = 100%), was für alle Betriebsuntersuchungen ausreichend ist.

In die Redaktion eingelangt den 29. 3. 1956

LITERATÚRA

1. Gärtner M., *Sborník prednášok zo sjazdu chemikov v Banskej Štiavnici 1953*, V. časť, 81. — 2. Klapproth W., pozri Berl-Lunge, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden V*, Berlin 1934, 400. — 3. Bernhauer K., *Gärungschemisches Praktikum*, Berlin 1939. — 4. Žuravskij G. J., Novoselova L. V., Elisser M. J., *Proizvodstvo piščevych kislot*, Moskva 1953, 227. — 5. Gärtner M., *Grafické vyhodnocovanie polnohospodárskych a biologických pokusov*, Bratislava 1955.

Došlo do redakcie 29. 3. 1956