

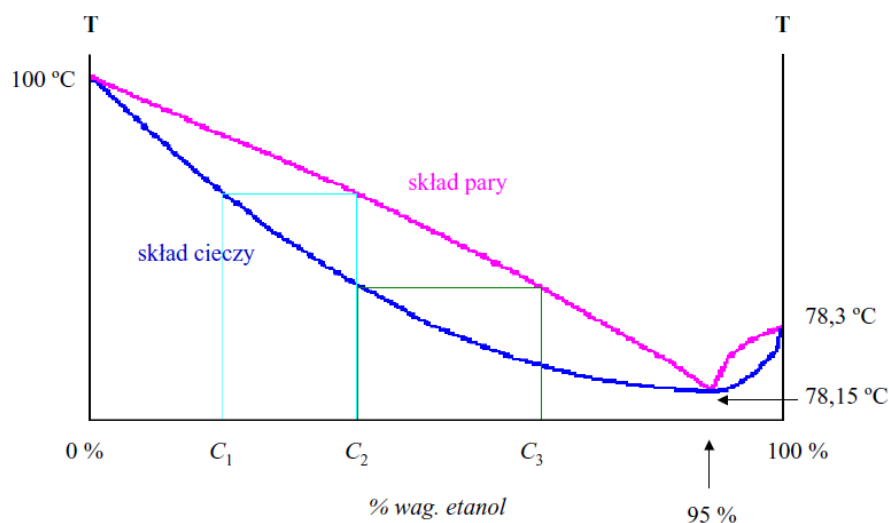
19. Oznaczanie zawartości alkoholu etylowego w napojach alkoholowych metodą densytometryczną

Dokładna analiza napojów alkoholowych pozwala na określenie ich jakości [1]. Jest zatem ona codzienną częścią pracy laboratoriów w browarach, winiarniach i gorzelniach. Znajomość zawartości alkoholu etylowego jest niezbędna w celu zagwarantowania, że dany napój spełnia normy zawartości podane przez producenta na etykiecie towaru [2] i ustanawia podstawę płatności podatku akcyzowego [3].

Destylacja. Destylacja jest najważniejszą metodą rozdzielania i oczyszczania substancji ciekłych. W najprostszym przypadku destylacji ciecz doprowadza się do wrzenia dostarczając ciepła i następnie powstającą parę skrapla się w chłodnicy jako destylat. Destylację, w czasie której w ruchu jest tylko jedna faza – para – nazywa się destylacją prostą. Gdy natomiast część skondensowanej pary spływa stale do kolby destylacyjnej, destylację nazywamy rektyfikacją. Rektyfikację wykonuje się stosując kolumny destylacyjne [4].

Wiele substancji tworzy mieszaniny azeotropowe, które przy określonym składzie mieszaniny wykazują maksymalną lub minimalną temperaturę wrzenia. Mieszaniny azeotropowej nie można rozdzielić przez destylację, gdyż fazy ciekła i gazowa takich mieszanin mają ten sam skład. Przykładem mieszaniny azeotropowej jest właśnie roztwór woda-alkohol etylowy. Mieszanina o składzie 95 % wag. etanolu wrze w niższej temperaturze, tj. 78,15 °C, niż czysta woda (100 °C) oraz czysty etanol (78,3 °C).

Poniższy rysunek przedstawia równowagę fazową pomiędzy cieczą i parą w funkcji stężenia dla układu woda-etanol [5].



Przypuśćmy, że chcemy przedestylować mieszaninę wody i etanolu o składzie C₁. Będzie ona wrzeć w temperaturze określonej przez krzywą rosy i da parę o składzie C₂. Kiedy para ulegnie skropleniu, jej skład również wyniesie C₂. Jeżeli tę nową mieszaninę doprowadzimy do wrzenia, to otrzymamy parę o składzie C₃. Powtarzając dalej całą procedurę dojdziemy do punktu, w którym para zawiera 95 % wag. etanolu. Skraplając tę parę otrzymamy ciecz o tym samym składzie. Ponieważ w tym punkcie krzywe pary i rosy stykają się, za każdym razem gdy ciecz o składzie C_{95% wag.} doprowadzimy do wrzenia, to po skropleniu otrzymamy nadal ciecz o składzie C_{95% wag.}. Oznacza to, że nie można otrzymać czystego etanolu przez destylację dowolnej mieszaniny woda-etanol o zawartości poniżej 95 % wag. etanolu. Ta szczególna mieszanina wody i etanolu wrze jakby była czystą cieczą. Ma ona stały punkt wrzenia, a skład pary jest dokładnie taki sam, jak skład cieczy. Taką ciecz nazywamy azeotropem.

W konsekwencji destylacji frakcyjnej rozcieńczonych wodnych roztworów etanolu nie można otrzymać czystego etanolu, a jedynie produkt o maksymalnym stężeniu 95 % wag. etanolu. Możemy za to otrzymać czystą wodę, jeżeli wcześniej oddestylujemy z kolby destylacyjnej parę bogatą w etanol.

Czysty etanol można otrzymać wyłącznie poprzez destylację frakcyjną mieszanin woda-etanol o stężeniu większym niż 95 % wag. etanolu. W tym wypadku w odbieralniku otrzymamy destylat o składzie 95 % wag. etanolu, a w kolbie destylacyjnej pozostanie czysty etanol.

Oznaczanie zawartości etanolu w napojach alkoholowych metodą destylacyjną. Podstawą metody oznaczania zawartości alkoholu etylowego w napojach alkoholowych jest dokładne odmierzenie objętości (lub masy) badanego odgazowanego i przefiltrowanego napoju, a następnie ilościowe przeniesienie go do aparatury destylacyjnej. Otrzymany destylat uzupełnia się do początkowej objętości (lub masy) wodą destylowaną. W ten sposób otrzymuje się ciecz o dokładnie tej samej zawartości alkoholu co próbka pierwotna, lecz nie zawierającą ekstraktu. Zawartość alkoholu w procentach objętościowych (% obj.) lub wagowych (% wag.) wyznacza się poprzez precyzyjny pomiar gęstości lub refrakcji i odpowiednie tabele zawartości alkoholu [6-11].

Objętościowa zawartość alkoholu jest to liczba litrów czystego alkoholu etylowego zawartych w 100 litrach napoju alkoholowego, przy czym obie objętości mierzy się w temperaturze 20 °C.

Zawartość alkoholu obejmuje również homologi alkoholu etylowego, wraz z alkoholem etylowym oraz homologi alkoholu etylowego w estrach etylowych, ponieważ związki te są obecne w destylacie.

Metody pomiaru zawartości alkoholu w destylacie. Zawartość alkoholu etylowego w destylacie wyznacza się przy użyciu [8, 9, 12]:

- piknometru – pomiar gęstości lub ciężaru właściwego destylatu, wykorzystuje się dokładny pomiar masy cieczy przy ściśle określonej objętości,
- areometru (hydrometru), alkoholomierza – pomiar gęstości, ciężaru właściwego lub stężenia alkoholu w destylacie, wykorzystuje się siły wyporu,
- wagi hydrostatycznej – pomiar gęstości destylatu, wykorzystuje się siły wyporu,
- elektronicznego densytometru – pomiar gęstości destylatu, wykorzystuje się pomiar częstotliwości oscylacyjnej U-rurki wypełnionej destylatem,
- refraktometru – pomiar współczynnika załamania światła,
- spektrometru – pomiar w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR).

Cel ćwiczenia. Celem niniejszego ćwiczenia jest destylacja próbki wybranego napoju alkoholowego, takiego jak piwo, wino, wino musujące, likier, nalewka lub miód pitny oraz oznaczenie zawartości alkoholu etylowego w otrzymanym destylacie.

Sprzęt:

- | | |
|---|--|
| - kolba okrągła płaskodenna ze szlifem o pojemności 1000 cm ³ , | - pipeta Pasteura ze smoczkiem, |
| - 2 kolby okrągłe płaskodenne ze szlifem o pojemności 500 cm ³ , | - lejek, |
| - kolba stożkowa ze szlifem o pojemności 250 cm ³ , | - wata bawełniana lub bibuła filtracyjna, |
| - chłodnica Liebiga, | - waga analityczna Radwag WPS 600/C, |
| - deflegmator, | - cylinder miarowy na 250 cm ³ , |
| - termometr destylacyjny ze szlifem, | - cylinder miarowy na 25 cm ³ , |
| - węże gumowe, | - areometr wyskalowany od 0,900 do 1,000 g/cm ³ , |
| - elektryczna łaźnia grzejna, | - termometr, |
| - podnośnik laboratoryjny, | - szkło powiększające. |
| - statyw laboratoryjny, | |
| - łapa do chłodnicy + łącznik, | |
| - kulki szklane lub kawałki pumeksu, | |

Odczynniki:

- 2 M zawiesina Ca(OH)₂
- woda destylowana,
- papierki uniwersalne.

Procedura

Przygotowanie próbki. Jeżeli analizowaną substancją jest piwo lub wino musujące, próbkę powinno się odgazować. W tym celu należy przenieść około 350 cm^3 próbki do kolby o objętości 1000 cm^3 i wytrząsać nią tak długo, aż po przykryciu dłonią wylotu kolby przestanie się wyczuwać ciśnienie. Badaną próbkę należy przesączyć przez lejek z watą lub suchą bibułą filtracyjną do kolby okrągłej z dnem płaskim o pojemności 500 cm^3 .

Wykonanie analizy. Do czystej i suchej wytarowanej kolby okrągłej z dnem płaskim o pojemności 500 cm^3 odważyć na wadze technicznej $200\pm 0,1\text{ g}$ próbki (pod koniec ważenia próbkę dodawać kroplami z pipety) oraz dodać dodatkowo około 30 cm^3 wody destylowanej. Jeżeli analizowaną substancją jest wino lub miód pitny dodać dodatkowo 10 cm^3 zawiesiny 2 M Ca(OH)_2 w celu zobojętnienia roztworu wobec papierka uniwersalnego. Wrzucić do kolby kilka kulek szklanych lub kawałki materiału porowatego, jak np. pumeks.



Kolbę umieścić na łaźni grzejnej i połączyć za pomocą deflegmatora z chłodnicą Liebiga, a tę poprzez przedłużacz destylacyjny z wytarowaną kolbą stożkową ze szlifem na 250 cm³ (masę pustej (czystej i suchej!!!) kolby należy wcześniej zapisać w dzienniku laboratoryjnym). Podłączyć węże doprowadzające wodę do chłodnicy w ten sposób, aby wlot wody znajdował się u dołu chłodnicy, a wylot u góry. Poprosić prowadzącego ćwiczenia o sprawdzenie poprawności zmontowania aparatury.

Włączyć dopływ wody do chłodnicy, a następnie podłączyć przewód elektryczny płaszcza grzejnego do źródła zasilania. Wyregulować tak temperaturę łaźni grzejnej, aby ciecz podczas całej destylacji wrzała równomiernie. Destylować tak długo, aż do odbieralnika przeddestyluje około 180 cm³ cieczy. Zakończyć destylację i rozmontować aparaturę.

Odbieralnik z destylatem ustawić na wadze i uzupełnić wodą destylowaną po kropli tak, aby masa cieczy!!! wynosiła 200,0 g z dokładnością do ±0,1 g. Kolbę zatkać szczelnie korkiem i delikatnie wymieszać.

Pomiar gęstości destylatu $\rho_{\text{sample}}^{t^{\circ}\text{C}}$.

a) Pomiar za pomocą areometru. Przełać destylat do cylindra miarowego na 250 cm³. Upewnić się, że cylinder znajduje się w pozycji pionowej. Umieścić delikatnie w cylindrze termometr i areometr. Wymieszać ciecz w celu wyrównania temperatury cylindra miarowego, termometru, areometru i destylatu i po dwóch minutach odczytać temperaturę na termometrze. Temperaturę destylatu zapisać w dzienniku laboratoryjnym. Wyjąć termometr i po minucie odczytać wskazaną gęstość destylatu. Przeprowadzić co najmniej trzy odczyty przy użyciu szkła powiększającego. Odczytaną gęstość destylatu $\rho_{\text{sample}}^{t^{\circ}\text{C}}$ zapisać w dzienniku laboratoryjnym.

Obliczenia. W celu znalezienia stężenia alkoholu w % *wag.* należy posłużyć się międzynarodowymi tabelami alkoholometrycznymi [13]. W tym celu należy znaleźć najmniejszą wartość gęstości większą od zmierzonej gęstości destylatu $\rho_{\text{sample}}^{t^{\circ}\text{C}}$ w temperaturze $t^{\circ}\text{C}$ pomiaru.

Zawartość alkoholu w % *obj.* w $t^{\circ}\text{C}$ w badanej próbce obliczyć ze wzoru:

$$\% \text{ obj.} = \frac{\rho_{\text{sample}}^{t^{\circ}\text{C}}}{\rho_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{t^{\circ}\text{C}}} \cdot \% \text{ wag.}$$

gdzie:

% *wag.* – zawartość alkoholu w procentach wagowych,

$\rho_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{t^{\circ}\text{C}}$ – gęstość czystego etanolu w $t^{\circ}\text{C}$,

lub również odszukać w tabelach.

b) Pomiar za pomocą elektronicznego densytometru Rudolph Research Analytical DDM 2911. Należy pobrać około 3 cm³ destylatu do czystej próbki z korkiem i zgłosić się do dr Andrzeja Burakowskiego w celu wykonania pomiaru. Kontakt: pokój 401A, telefon 375 7235. Pomiar można wykonać w trakcie trwania pracowni lub w innym uzgodnionym terminie. Otrzymane wyniki pomiaru należy umieścić w sprawozdaniu.

Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać następujące elementy:

- imię i nazwisko osoby przeprowadzającej analizę,
- datę analizy,
- wszystkie niezbędne informacje pozwalające na zidentyfikowanie próbki,
- krótki opis przygotowania próbki oraz analizy,
- wyniki analizy (jeżeli możliwe porównanie wyniku wykonanej analizy oraz zawartości alkoholu podanej przez producenta),
- komentarz.

Sprawozdanie

| | | | |
|---|---|-------|--|
| Imię i nazwisko: | | Data: | |
| Temat: | Oznaczanie zawartości alkoholu etylowego w napojach alkoholowych metodą densytometryczną | | |
| Rodzaj badanej próbki | | | |
| Masa kolby destylacyjnej [g] | | | |
| Masa kolby destylacyjnej z próbką [g] | | | |
| Masa próbki [g] | | | |
| Masa odbieralnika [g] | | | |
| Masa odbieralnika z rozcieńczonym destylatem [g] | | | |
| Pomiar gęstości destylatu za pomocą areometru: | | | |
| Temperatura pomiaru [°C] | | | |
| Gęstość destylatu w temperaturze pomiaru [g/cm ³] $\rho_{\text{sample}}^{t^{\circ}\text{C}}$ | 1 | | |
| | 2 | | |
| | 3 | | |
| Gęstość alkoholu etylowego w temperaturze pomiaru [g/cm ³] $\rho_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}^{t^{\circ}\text{C}}$ | | | |
| Zawartość alkoholu w % wagowych (odczytana z międzynarodowych tabel alkoholometrycznych) [%] | | | |
| Zawartość alkoholu w % objętościowych (obliczona lub odczytana z międzynarodowych tabel alkoholometrycznych) [%] | | | |
| Pomiar gęstości destylatu za pomocą elektronicznego densytometru Rudolph Research Analytical DDM 2911: | | | |
| Temperatura pomiaru [°C] | 20 °C | | |
| Gęstość destylatu w temperaturze pomiaru [g/cm ³] | | | |
| Zawartość alkoholu w % wagowych [%] | | | |
| Zawartość alkoholu w % objętościowych [%] | | | |
| Porównanie wyniku wykonanej analizy oraz zawartości alkoholu podanej przez producenta | | | |
| | | | |

Źródła

1. Anton Paar, *Beer analysis using the Anton Paar Alcozyzer Plus beer analyzing system*, Application Note.
2. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 10 lipca 2007 r. w sprawie znakowania środków spożywczych, Dziennik Ustaw 2007 nr 137 poz. 966.
3. Ustawa z dnia 6 grudnia 2008 r. o podatku akcyzowym, Dziennik Ustaw 2009 nr 3 poz. 11.
4. Preparatyka organiczna, Bolesław Bochwic (red.), Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1971.
5. Jim Clark, Non-ideal mixtures of liquids, <http://www.chemguide.co.uk/physical/phaseeqia/nonideal.html>.
6. Polska Norma PN-A-79093-2:2000 Piwo – Metody badań – Oznaczanie zawartości alkoholu, ekstraktu rzeczywistego i ekstraktu brzożki podstawowej metodą destylacyjną oraz metodą refraktometryczną.
7. Polska Norma PN-A-79120-04:1990 Wina i miody pitne. Przygotowanie próbek do badań – Oznaczanie zawartości alkoholu etylowego.
8. Komisja Wspólnot Europejskich, Rozporządzenie Komisji (EWG) NR 2676/90 z dnia 17 września 1990 r. określające wspólnotowe metody analizy wina, Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich L 272 , 03/10/1990 P. 0001-0192.
9. International Organisation of Vine and Wine (OIV), Compendium of International Methods of Analysis of Wines and Musts Vol. 1 & 2, OIV-MA-INT-00-2012 , Paris 2012.
10. International Organisation of Vine and Wine (OIV), Compendium of International Methods of Analysis of Spirited Beverages, Alcohol and Beverage Aromatic Fraction, (Recueil des méthodes internationales d'analyse des boissons spiritueuses des alcools et de la fraction aromatique des boissons, in French) Paris 1994.
11. International Union of Pure and Applied Chemistry, Applied Chemistry Division: Fermentation Industries Section, A standardization of methods for determination of the alcohol content of beverages and distilled potable spirits, Pure and Applied Chemistry **17** (1968) 273-312.
12. International Organization of Legal Metrology, International Recommendation OIML R 44 Edition 1985 (E), Alcoholometers and alcohol hydrometers and thermometers for use in alcoholometry.
13. International alcoholometric tables, International Organization of Legal Metrology (OILM - Organisation Internationale de Métrologie Légale) http://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r022-e75.pdf/view.