

# WZORZEC ODNIESIENIA W METODACH ANALITYCZNYCH TPO

## Wprowadzenie

Poszukiwanie idealnego wzorca odniesienia dla TPO (ang. Total Package Oxygen – pełny pakiet tlenowy) wciąż trwa, pomimo szerokiej dostępności metod i urządzeń stosowanych do pomiaru tego ważnego parametru dla przemysłu browarniczego. Obecnie TPO jest jednym z unikalnych parametrów wykonywanych w pomiarach piwa, dla którego nie istnieje wzorzec odniesienia. Poniżej opisano nową metodę pozyskania wzorca TPO i porównano ją z innymi metodami. Ten nowy wzorzec jest następnie stosowany do oceny pomiarów TPO wykonywanych na podstawie dotychczasowych metod.

Zawartość tlenu uważana jest za krytyczny parametr decydujący o świeżości piwa konfekcjonowanego.

W 1984 roku K. Uhlig i C. Vilachá opublikowali artykuł, który okazał się przełomowy pod kilkoma względami:

- Przejście od pomiarów powietrza do pomiaru zawartości tlenu
- Przejście od pomiarów z użyciem odczynników do analiz z wykorzystaniem nowoczesnych przyrządów
- Ulepszenie dolnego progu wykrywalności do kilku jednostek ppb, podczas gdy poprzednio próg ten wynosił ok. 1 ml powietrza (co odpowiada 270 ppb TPO)

25 lat później osiągnięto kolejny ważny etap, którym było zaprojektowanie analizatorów przeznaczonych do pomiarów TPO.

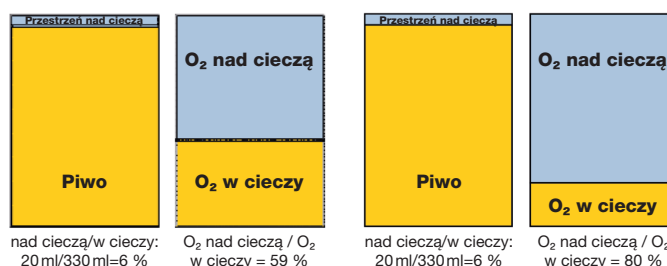
Spośród wszystkich dostępnych metod nastrzykiwanie powietrza okazało się dostarczać najlepsze wyniki. Zalety tej metody zademonstrowano z zastosowaniem nowego analizatora Orbisphere 6110 firmy Hach.

### Czym jest TPO?

Rysunek 1 przedstawia puszkę piwa o pojemności 330 ml w temperaturze 8°C, po osiągnięciu stanu równowagi, natomiast Rysunek 2 przedstawia tę samą puszkę bezpośrednio po napełnieniu. Obszary zaznaczone na żółto i niebiesko przedstawiają objętość piwa i przestrzeni nad nim w odniesieniu do zawartości O<sub>2</sub>. Obliczenia do Rysunku 1 wykonano z uwzględnieniem współczynnika Z. Widoczne proporcje graficzne obu powierzchni odpowiadają stosunkowi objętości piwa i zawartości tlenu.

Paradoks TPO polega na tym, że większość tlenu w opakowaniu znajduje się w najmniejszej objętościowo przestrzeni nad piwem.

Fenomen ten wynika głównie z fizycznych właściwości tlenu. Tlen, którego rozpuszczalność jest 30 razy mniejsza od CO<sub>2</sub>, pozostaje głównie w fazie gazowej, w stężeniu zależnym od temperatury cieczy i stosunków objętości, co przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1: Puszka w stanie równowagi, obj. nad cieczą 20 ml

Rysunek 2: Puszka bezp. po napełnieniu, brak równowagi

Jakkolwiek zmiana objętości przestrzeni nad cieczą wywiera znaczący wpływ na TPO, np. zwiększenie objętości nad cieczą o 10 ml powoduje wzrost TPO o 9%.

### Wymagania dla wzorca TPO

Przydatność nowego wzorca odniesienia TPO została zweryfikowana pod kątem następujących kryteriów:

- Precyzja (dokładność)
- Powtarzalność
- Odtwarzalność
- Zakres pomiarowy

Łatwość stosowania (możliwość zastosowania w każdych warunkach, laboratoryjnych i przemysłowych; niezależnie od użytkownika)

## Zasady oceny wzorców TPO

Głównym zadaniem wzorca TPO jest określenie zawartości tlenu w opakowaniu ze znaną niepewnością.

Większość potencjalnych metod opiera się na wprowadzeniu nieznannej lub znanej ilości powietrza do przestrzeni nad cieczą. W analizie chemicznej metody tego rodzaju określane są jako SAM (ang. Standard Addition Method – metoda dodatku wzorca).

Przed nastrzykiem powietrza przeprowadzana jest analiza ślepej próby (stare piwa z niską zawartością tlenu). Oczekiwaną wartością końcową jest suma TPO uzyskana dla ślepej próby oraz powietrza dodanego.

## Potencjalne rozwiązania wzorców TPO

### Przedmuchiwanie powietrzem przestrzeni nad cieczą

Butelki są przygotowywane w komorze w kontrolowanym środowisku tlenowym.

Metoda charakteryzuje się wysoką dokładnością i powtarzalnością, ale wymaga zastosowania specjalnych urządzeń oraz długich czasów przedmuchiwania. Wskutek tego implementacja jest nieco utrudniona.

### Testowanie puszek z wodą

Partia puszek jest napełniana wodą gazowaną o znanych właściwościach. Część tej partii jest poddawana pomiarom w celu określenia statystycznego rozkładu TPO.

Metoda ta jest prosta, ale niedokładna.

Początkowo metoda została poddana ocenie przez ASBC w 2004 roku, jednak później ją odrzucono.

### Nastrzykiwanie powietrza do piany w otwartych butelkach piwa

Butelka z pasteryzowanym piwem jest ostrożnie odkapslowywana, a następnie łagodnie ostukiwana z boku litym prętem w celu uzyskania dużej ilości piany wypływającej z szyjki butelki. Do piany wprowadzana jest następnie końcówka strzykawki wypełnionej powietrzem. Po wstrzyknięciu powietrza butelka jest natychmiast szczelnie zamykana nowym kapslem.

Ta metoda również została poddana ocenie przez podkomitet ASBC w 2007 roku i odrzucona po przeprowadzeniu testów międzylaboratoryjnych, które wykazały, że powtarzalność pomiarów oraz różnice pomiędzy wynikami uzyskiwanymi przez poszczególne laboratoria nie były zadowalające.

### Nastrzykiwanie powietrza do przestrzeni nad cieczą

Jest to wariant pierwszej metody ASBC opisanej powyżej, polegający na zamianie oryginalnego kapsla na inny, zawierający przgródę. Metoda charakteryzuje się powtarzalnością i odtwarzalnością wyrażoną przez stosunek: odchylenie standardowe / średnia wynoszący 28 %. Stosowany szczególnie rodzaj kapsla wymaga specjalnego przygotowania. Dokładność pomiarowa określona za pomocą standardowej analizy TPO wynosi 80 %, co oznacza 20 % błęd.

### Nowa metoda: nastrzykiwanie powietrza do puszek

Wariant tej metody został opisany we wnioskach sprawozdania końcowego sporządzonego przez podkomitet ASBC w 2007 roku. Znana ilość powietrza wstrzykiwana jest do puszki aluminiowej. Miejsce nakłucia jest zabezpieczone gumową przegrodą podtrzymywaną przez dużą opaskę uciskową. Patrz Rysunek 3.

Po 4 latach stosowania metoda ta przyniosła dobre wyniki.

Charakteryzuje się ona łatwością przygotowania próbek i umożliwia wstrzykiwanie do puszki prawie każdej ilości powietrza. Jest więc rozwiązaniem zapewniającym dokładność, liniowość i powtarzalność.

W tej metodzie stosuje się zwyczajne puszki ze starym piwem. Czas przygotowania i prostota wykoania są do zaakceptowania.



Rysunek 3: Nastrzykiwanie powietrza do puszki

## Ocena metod

Tabela 1 przedstawia ocenę wszystkich metod pod kątem różnych kryteriów.

Kryteria	Testowanie puszek z wodą	Przedmuchiwanie powietrzem przestrzeni nad cieczą	Wstrzykiwanie powietrza do piany	Nastrzykiwanie powietrza do przestrzeni nad cieczą	Nastrzykiwanie powietrza do puszeki
Precyzja (dokładność)	●	●	●	●	●
Powtarzalność	●	●	●	●	●
Odtwarzalność	●	●	●	●	●
Zakres pomiarowy	○	●	●	●	●
Łatwość stosowania	●	○	●	●	●

Tabela 1: Porównanie różnych standardów TPO

## Wykorzystanie metody nastrzykiwania powietrza przez analizator TPO Orbisphere 6110

Analizator Orbisphere 6110 wykonuje pomiary objętości O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i przestrzeni nad cieczą, a także zawartości gazu w przestrzeni nad cieczą oraz w cieczy. System wykorzystuje opatentowaną technikę próbkowania gazu. Patrz Rysunek 4.

Powtarzalność zmierzonych próbek po wstrzyknięciu powietrza, określana dla tego samego analizatora i operatora przy średniej wartości TPO 170 ppb, wynosi od ±20 ppb do ±2 ppb, przy czym ta ostatnia wartość osiągnięta jest przez doświadczonych użytkowników.

W ramach rutynowej procedury walidacji jako standard stosowany jest współczynnik odzysku. Odzysk obliczany jest na podstawie stosunku: (O<sub>2</sub> zmierzony / O<sub>2</sub> wstrzyknięty) i w idealnych warunkach powinien on wynosić 100 %. Patrz Rysunek 5.

Proces pomiaru jest w pełni zautomatyzowany, a czujniki nie wchodzą w kontakt z płynem, co minimalizuje nakład konserwacyjny oraz zapewnia spójność i wiarygodność otrzymywanych wyników.

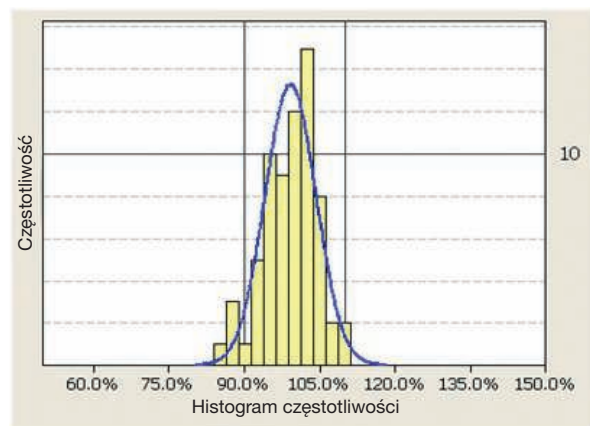
Otrzymano świetny wynik średniego odzysku, który mieści się na poziomie 99,2 % (159 ppb), z odchyleniem standardowym wynoszącym zaledwie ±5 %.

W przedziale ufności 95 % uzyskano wyniki pomiarowe w zakresie od 144 ppb do 176 ppb.

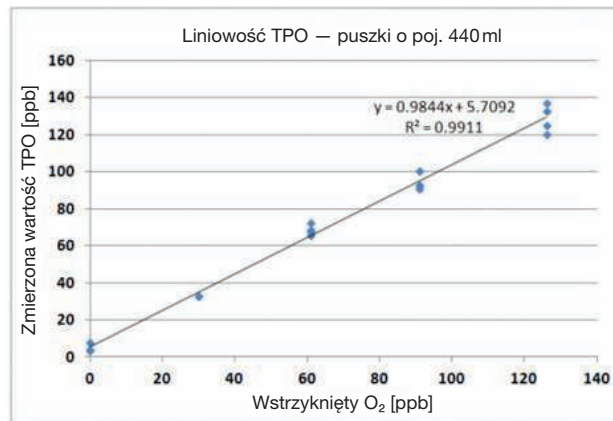
Walidacja liniowości jest zazwyczaj wykonywana w trakcie rozruchu urządzenia. Na Rysunku 6 przedstawiono przykład doskonałej liniowości metody nastrzykiwania powietrza oraz analizatora przy współczynniku determinacji R<sup>2</sup> = 0,99.



Rysunek 4: Analizator Orbisphere 6110



Rysunek 5: Histogram odzysku wygenerowany z analizatorów Orbisphere 6110



Rysunek 6: Walidacja liniowości metody nastrzykiwania powietrza do puszek w warunkach polowych

## Korzyści płynące z nowego wzorca odniesienia TPO

Dane z testów międzylaboratoryjnych nie są jeszcze dostępne, jednakże w setkach przypadków, gdzie zastosowano metodę nastrzykiwania powietrza przez różne zakłady produkcyjne wykazano, że metoda ta zwiększa stopień wiarygodności, bez względu na rodzaj użytego analizatora oraz metody pomiaru TPO. Wśród pozostałych korzyści można wymienić:

- Możliwość identyfikacji niepewności pomiarowej analizatora oraz usprawnienie kontroli zarządzania jakością.
- Możliwość oceny wydajności laboratoryjnej w trakcie badań międzylaboratoryjnych i porównawczych.
- Lepsze zarządzanie produkcją wykraczającą poza sztywną specyfikację. Możliwość kontroli zgodności produktu przy użyciu odrzuconego zakresu zamiast ustalonego pojedynczego zakresu używanego powszechnie teraz.

## Zasady i ograniczenia standardowej analizy TPO

Posiadanie solidnego wzorca odniesienia TPO umożliwia ocenę wydajności standardowej metody analizy TPO.

W wielu zakładach produkcyjnych wykazano, na podstawie badań laboratoryjnych, różnice pomiędzy standardową metodą analizy TPO a zastosowaniem analizatora 6110. Niemniej jednak metoda nastrzykiwania powietrza potwierdziła, że wyniki dostarczane przez analizator 6110 są prawidłowe. W standardowej metodzie TPO przyjmuje się, że całkowita równowaga w opakowaniu zostaje osiągnięta po ok. 5 minutach. Założenie to nie zawsze jest prawdziwe, przy czym rozbieżność między teorią a praktyką jest spowodowana przez następujące czynniki:

- Zastąpienie urządzenia do obracania butelek wytrząsarką poziomą
- Różny czas ustalania równowagi w przypadku butelek i puszek
- Mniejsze wzburzenie wewnątrz opakowania dzięki obecności piany
- Efekt matrycy (przy lub bez udziału substancji wiążących tlen) wpływający na stężenie rozpuszczonego tlenu w funkcji czasu

## Wnioski

Metoda nastrzykiwania powietrza do puszek oznacza istotny postęp w odniesieniu do pozostałych metod. Siła tej metody wynika z uzyskiwania doskonałej wydajności, a także z łatwości wdrożenia i stosowania.

Kolejną zaletą jest wierne odzwierciedlenie procesu zanieczyszczania powietrzem podczas napętniania opakowań, z dużym udziałem tlenu w przestrzeni nad cieczą. Walidacja metody TPO odbywa się zatem w warunkach ściśle przypominających proces napętniania.

Metoda podkreśla wielkość ograniczeń przy standardowej analizie TPO, gdzie pomiar stężenia tlenu rozpuszczonego dokonywany jest po osiągnięciu domyślnego stanu równowagi, co w wielu przypadkach prowadzi do zaniżania wartości TPO. Przyczyną są trudności z zapewnieniem prawidłowego przeniesienia tlenu z przestrzeni nad cieczą do cieczy. Stan całkowitej równowagi nie jest prawie nigdy osiągnięty. Ponieważ od 60 % do 90 % TPO znajduje się w przestrzeni nad cieczą, pomiar najniższych zawartości tlenu w cieczy jest obciążony dużą niepewnością, gdy stosowany jest współczynnik Z.

Ocena wydajności metody nastrzykiwania powietrza jako wzorca odniesienia stała się możliwa dzięki analizatorowi 6110, który nie wymaga równoważenia badanej próbki.

Wreszcie, dostępność solidnego wzorca odniesienia TPO przyczynia się do rezygnacji z dotychczas stosowanych urządzeń wykorzystujących metodę standardową na rzecz nowych analizatorów TPO.



[www.pl.hach.com](http://www.pl.hach.com)