

KONTROLNÉ METÓDY PRI VÝROBE KYSELINY MLIEČNEJ

(I) ČISTOTA KYSELINY MLIEČNEJ

MAX GÄRTNER

Výskumný ústav cukrovarnícky, pobočka v Bratislave

PRIŠLO DO REDAKCIE 23. VI. 1952

Odhliadnuc od vlastností, ktoré predpisuje potravinársky kodex, ako aj liekopis, kvalita kyseliny mliečnej pre potravinárske a farmaceutické účely sa posudzuje podľa vône, farby, obsahu popola a koncentrácie. Požiadavky, ktorým má zodpovedať technická kyselina mliečna zvyčajne sa dohodnú medzi výrobcom a spotrebiteľom. Okrem uvedených rozborov chýba však pri výrobe kyseliny mliečnej meradlo, ktoré je vo všeobecnosti ukazovateľom čistoty kyseliny a jej slúčenín, bez toho že by boli prítomné nečistoty osobitne menované. Takýmto meradlom je napr. hodnota čistoty v cukrovarníckom priemysle, bez ktorej si dnes nevieme predstaviť normálny chod továrne. Podobné stanovenie čistoty by malo veľký význam aj pre výrobu kyseliny mliečnej. Výrobca kyseliny mliečnej by okrem čistoty konečného produktu mohol zisťovať stav čistoty rozpracovaných výrobkov priebehom celého pracovného procesu a týmto spôsobom by mohol nájsť abnormality tak so stránky chemickej, ako aj biologickej. Spotrebiteľ kyseliny mliečnej by zasa pomocou stanovenej čistoty mohol medzi sebou ľahšie porovnávať výrobky rôzneho pôvodu.

Podklady pre stanovenie stupňa čistoty pri výrobe kyseliny mliečnej sú složitejšie ako pri stanovení čistoty v cukrovarníckom priemysle. Nejde tu totiž len o jednu látku (cukor), ale o sústavu viacerých látok. Sú to cukor alebo melasa, prípadne škrobovité látky ako suroviny, ďalej slúčeniny kyseliny mliečnej ako medziprodukty alebo konečné výrobky a konečne kyselina mliečna v rozpracovanom stave, prípadne ako konečný výrobok.

V prvej časti práce sa budem zapodievať čistotou kyseliny mliečnej. Čistotou slúčenín kyseliny mliečnej, najmä mliečnanom vápenatým sa budem zaoberať neskoršie.

I. Výpočet čistoty

Podobne ako pri výpočte čistoty v cukrovarníctve musíme aj tu splniť tieto podmienky:

1. Čistá kyselina mliečna musí mať čistotu 100.
2. Čistota nesmie závisieť od stupňa zriedenia kyseliny.

Čistota cukorného roztoku je:

$$Q = 100 \cdot \% \text{ cukru} : \% \text{ sušiny}$$

V praxi sa pracuje takmer výlučne so zdanlivou sušinou, t. j. °Bg

cukorného roztoku. Pretože v čistých cukorných roztokoch °Bg sú shodné s percentom cukru, môžeme písať:

$$Q = 100 \cdot \% \text{ cukru} : \% \text{ zdanlivého cukru}$$

Podľa toho bol by analogicky náš výpočet:

$$Q = \frac{100 \cdot \% \text{ kyseliny mliečnej}}{\% \text{ zdanlivej kys. mliečnej}}$$

Pod pojmom „zdanlivá kyselina mliečna“ rozumieme zdanlivý obsah kyseliny mliečnej, zistený podľa špecifickej váhy.

Špecifická váha sama osebe nie je jednoznačným meradlom pre množstvo rozpustených látok. Pre naše účely je však vhodná špecifická váha zmenšená o 1. Podobne je to aj pri používaní *Fleischera* o v h o densimetra, ako aj pri *Twedellov* o m areometri. Jednoduchou úvahou možno potom vypočítať vzťah pre čistotu kyseliny mliečnej:

$$Q = (S_{100} - 1) M : (s - 1)$$

pričom

S_{100} = špecifická váha 100%-nej kyseliny mliečnej

M = % kyseliny mliečnej v roztoku

s = špecifická váha roztoku.

Táto rovnica by bola celkom správna, keby krivka hustoty kyseliny mliečnej prebiehala lineárne. Hoci to nie je tak, z pokusov vysvitá, že uvedená rovnica zodpovedá všetkým praktickým požiadavkám. Pripomínam, že aj v cukrovarníckom priemysle hodnota čistoty podlieha menším úchylkám, podľa toho či sa napr. hustota sirupu meria v pôvodnom alebo v zriedenom stave.

Keď meriame hustotu roztoku kyseliny mliečnej v °Bg, vyhľadáme v tabuľke príslušnú špecifickú váhu pre 17,5 °C a dosadíme do rovnice špecifickú váhu 100%-nej kyseliny mliečnej 1,2433. Konečná rovnica potom bude:

$$Q = 0,2433 \cdot M : (s - 1)$$

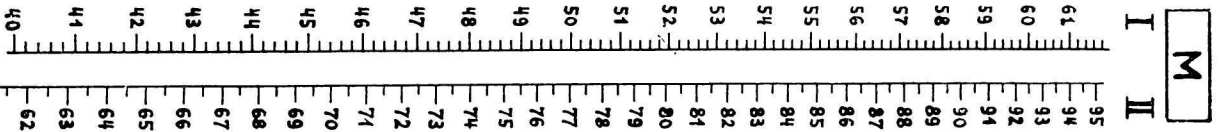
Iná možnosť výpočtu čistoty kyseliny mliečnej je táto:

Skutočný obsah kyseliny mliečnej násobíme 100 a delíme zdanlivým obsahom kyseliny mliečnej. Tento zdanlivý obsah zistíme podľa hustoty odčítaním na príslušnej krivke pre kyselinu mliečnu. Uvedený spôsob výpočtu dáva prakticky rovnaké výsledky ako uvedená rovnica, preto sa ním nemusíme ďalej zaoberať.

II. Pokusy

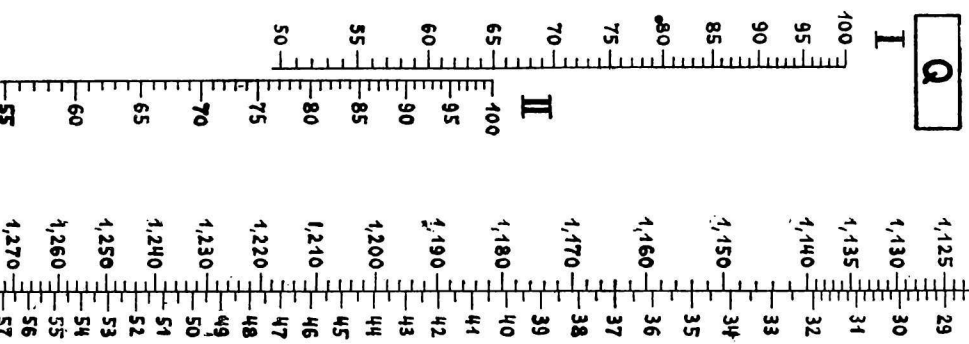
Kyselina mliečna rôznej čistoty bola destilovanou vodou zriedená na rôzne koncentrácie. V týchto roztokoch sa určil obsah kyseliny mliečnej a hustota a zo zistených údajov sa vypočítala čistota.

Čistota kyseliný mliečnej



$$Q = \frac{0,2433 \cdot M}{S - 1}$$

M = % kyseliný mliečnej
S = špec.váha pri 17,5 °C
Q = čistota kyseliný mliečnej



M. Gärtnern.

Nomogram I.

Čistá kyselina mliečná

87,00%, 46,4 °Bg = 1,2131 g/cm³; Q = 99,4

23,91%, 14,2 °Bg = 1,0579 g/cm³; Q = 100,5

priemer $Q = 99,9 \pm 0,6$

Kyselina mliečná pre potravinárske účely

78,90%, 44,0 °Bg = 1,2003 g/cm³; Q = 95,8

55,91%, 32,7 °Bg = 1,1428 g/cm³; Q = 95,3

12,63%, 25,5 °Bg = 1,1084 g/cm³; Q = 95,7

priem $Q = 95,6 \pm 0,2$

Kyselina mliečná pre potravinárske účely používaná v pekárstve

77,87%, 45,6 °Bg = 1,2089 g/cm³; Q = 90,7

61,24%, 37,3 °Bg = 1,1656 g/cm³; Q = 90,0

45,66%, 28,5 °Bg = 1,1225 g/cm³; Q = 90,7

31,40%, 20,2 °Bg = 1,0842 g/cm³; Q = 90,7

priemer $Q = 90,5 \pm 0,3$

Technická kyselina mliečná vyrobená z cukru

48,68%, 33,2 °Bg = 1,1452 g/cm³; Q = 81,6

37,45%, 26,2 °Bg = 1,1117 g/cm³; Q = 81,5

27,20%, 19,7 °Bg = 1,0820 g/cm³; Q = 80,7

priemer $Q = 81,3 \pm 0,4$

Technická kyselina mliečná vyrobená melasy

44,35%, 40,4 °Bg = 1,1815 g/cm³; Q = 59,5

34,35%, 32,1 °Bg = 1,1398 g/cm³; Q = 59,8

26,47%, 24,9 °Bg = 1,1056 g/cm³; Q = 61,0

priemer $Q = 60,1 \pm 0,6$

Pokusy ukazujú, že presnosť metódy na určenie čistoty pre bežné účely úplne postačuje.

III. Návrh na výpočet čistoty

Na meranie hustoty v továrňach na výrobu kyseliny mliečnej sa používajú rôzne hustomery. Odporúčam preto, aby sa podobne ako v ostatnom kvasnom priemysle používaly výlučne Ballingove hustomery.

Keď potrebujeme na výpočet špecifickú váhu, nájdeme ju v tabuľkách (napr. v Neumannovom cukrovarníckom kalendári z r. 1926). Na meranie hustoty za účelom výpočtu čistoty treba používať len také hustomery, ktoré dovoľujú odčítanie na 0,1 °Bg a sú opatrené teplomermi pre teplotnú korekciu. Pravda, hustotu možno stanoviť aj presnejšie, a to používaním pyknometra alebo Mohr-Westphalovej váhy. Pre tieto prípady by sa musel faktor 0,2433 v rovnici určiť osobitne. Pre prevádzkové účely je výhodnejšie používať hustomer, lebo sa s ním pracuje rýchlejšie.

Pod pojmom „obsah kyseliny mliečnej” rozumieme všeobecne aciditu, vyjadrenú ako kyselina mliečna. Toto je prípustné pri čistej kyseline mliečnej, ktorú používame pre potravinárske a farmaceutické účely. Ale pre technický tovar, ktorý obsahuje väčšie alebo menšie množstvo iných organických kyselín (najmä prchavých) a prípadne aj kyselinu sírovú, nie je tento postup prípustný. Na druhej strane nie je však ničím odôvodnené z celkovej acidity technickej kyseliny odpočítat prchavé a iné organické kyseliny, pretože tieto takmer vo všetkých prípadoch použitia majú ten istý účel ako kyselina mliečna. V prípadoch, kde to tak nie je, predpisuje odberateľ výrobcovi určité podmienky, napr. stanovenie kyseliny mliečnej ako mliečnan zinočnatý. Voľné anorganické kyseliny treba z celkovej acidity v ž d y odpočítat.

Preto treba čistotu technickej kyseliny mliečnej charakterizovať dvoma hodnotami:

1. Čistotou organických kyselín, označenou Q_K .

Túto hodnotu dostaneme, keď celkovú aciditu, okrem voľných minerálnych kyselín, dosadíme do rovnice ako M .

2. Čistotou kyseliny mliečnej, označenou Q_M .

Túto hodnotu dostaneme, keď za M dosadíme do rovnice len skutočný obsah kyseliny mliečnej.

Ale omyly pri výpočte čistoty môžu mať aj inú príčinu.

Technická kyselina mliečna sa v mnohých prípadoch predáva podľa tzv. objemových percent, pod ktorými sa rozumie počet gramov kyseliny mliečnej v 100 cm^3 tovaru. Je prirodzené, že pri výpočte čistoty nesmieme miesto M dosadiť „objemové” percentá, ale tieto treba najprv prepočítat na váhové percentá delením špecifickou váhou. Keď toto neurobíme, vypočítaný údaj nezodpovedá skutočnosti.

P r í k l a d

Dané: technická kyselina mliečna

hustota = $38,5^\circ \text{Bg}$, t. j. špecifická váha $1,1717 \text{ g/cm}^3$

celková acidita, počítaná ako

kyselina mliečna = $55,40$ „obj.” %

kyselina mliečna = $52,40$ „obj.” %

voľná kyselina sírová = $0,196\%$.

Hľadané: Q_K a Q_M

Výpočet: Celková acidita $55,40 : 1,1717 = 47,28\%$.

Kyselina sírová, počítaná ako kyselina mliečna $0,196 \times 1,835$ (ekvival. faktor) = $0,36\%$.

Kyselina mliečna + iné organické kyseliny $47,28 - 0,36 = 46,92\%$.

$Q_K = 0,2433 \times 46,92 : 0,1717 = 66,5$

Kyselina mliečna $52,50 : 1,1717 = 44,81\%$.

$Q_M = 0,2433 \times 44,81 : 0,1717 = 63,5$

IV. Možnosť používania stanovenej čistoty

Výhody, ktoré má stanovenie čistoty pre prevádzkovú kontrolu výroby kyseliny mliečnej, uviedol som už na začiatku.

Zistená čistota nemôže nahradiť skúšky na kyselinu mliečnu, ktoré predpisuje liekopis a potravinársky kodex, pretože nám neudáva, o aké nečistoty ide. Napr. dva rôzne tovary môžu mať rovnakú čistotu. Jeden tovar obsahuje ako znečisteninu 0,3% sadry, je bez zápachu, prakticky bezfarebný, a preto ho možno použiť ako potravinársky tovar. Druhý tovar obsahuje len stopy popola, zato však znateľné množstvá prchavých kyselín, a preto nie je už pre svoj zápach deklarovateľný ako potravinársky tovar. Podobne je to s farbou. Váha farbiacich znečistenín je taká malá, že prakticky nemôže mať nijaký vplyv na zistenú čistotu.

Pri výskumných prácach by bolo účelné udať aj čistotu kyseliny mliečnej, najmä ak ide o spôsoby čistenia kyseliny mliečnej. E. M. Fillione a C. H. Fischer [1], opísali čistenie surovej kyseliny mliečnej cez jej estery v nepretržite pracujúcom aparáte. Vo svojej publikácii udávajú len koncentrácie kyselín, používaných na esterifikáciu, ale neuvádzajú špecifické váhy, takže sa ani efekty čistenia, ani tovar, používaný na esterifikáciu, nedajú posudzovať.

Pri destilácii kyseliny mliečnej s prehriatou vodnou parou za sníženého tlaku som zistil tieto efekty čistenia:

a) na destiláciu používaná

$$\begin{array}{ll} \text{technická kyselina mliečna} & Q_K = 67,0 \\ \text{destilát} & Q_K = \underline{92,9} \\ \text{efekt čistenia} & \Delta Q_K = 25,9 \\ \text{t. j. } 25,9 \cdot 100 : 67,0 & = 38,7\% \end{array}$$

b) na destiláciu používaná

$$\begin{array}{ll} \text{potravinárska kys. mliečna} & Q_M = 95,2 \\ \text{destilát} & Q_M = \underline{99,9} \\ \text{efekt čistenia} & \Delta Q_M = 4,7 \\ \text{t. j. } 4,7 \cdot 100 : 95,2 & = 4,9\% \end{array}$$

Cena jednotlivých druhov kyselín sa nemá posudzovať len podľa ich čistoty, lebo sú aj prípady, kde prítomnosť solí v kyselíne nie je na závädu, ba môže byť na prospech, ako napr. pri kyselíne mliečnej, použíwanej v garbiarstve.

Opísaný spôsob vyjadrenia čistoty pravdepodobne bude možno používať aj v iných odvetviach priemyslu. Predovšetkým bude mať význam tam, kde sa podobne ako v cukrovarníckom priemysle chce sledovať v jednotlivých výrobných alebo čistiacich procesoch čistota, počnúc surovinou cez medziprodukty až k hotovému výrobku, pričom diferenčia čistoty udáva čistiaci efekt. Na stanovenie zdanlivého obsahu látky sa môže okrem hustoty pravdepodobne použiť aj refrakcia.

V. Nomogram na výpočet čistoty

Na rýchly výpočet čistoty som sestrojil nomogram, zahrnujúci bežné obchodné koncentrácie kyseliny mliečnej. Nomogram dovoľuje bez vyhládavania špecifickej váhy priamo podľa hustoty °Bg a podľa obsahu kyseliny mliečnej odčítať čistotu. Hodnoty M a Q sú na zvýšenie presnosti nanesené na dvoch stupniciach, čo pri použití nomogramu treba brať do úvahy.

Príklad

Kyselina mliečna pre potravinárske účely:

obsah kyseliny mliečnej = 50,4%

hustota = 30,6 °Bg

Spojme bod 50,4 stupnice M (I) s bodom 30,6 na stupnici °Bg. Spojnica pretína stupnicu Q (I) v bode $Q = 92,5$.

Súhrn

Na výpočet čistoty kyseliny mliečnej som odviedil rovnicu:

$$Q = \frac{100 \times \% \text{ kys. mliečnej}}{\% \text{ zdanlivej kys. mliečnej}}$$

pričom pod pojmom „zdanlivá kyselina mliečna“ treba rozumieť obsah kyseliny mliečnej, ktorú má zdanlive roztok na základe stanovenia hustoty. Predpokladom je, že čistota čistej kyseliny mliečnej je 100 a nikdy nezávisí od stupňa zriedenia. Keď je špecifická váha stanovená pri 17,5 °C, platí rovnica:

$$Q = 0,2433 \cdot M : (s - 1)$$

pričom M = obsah kyseliny mliečnej v %

s = špecifická váha roztoku.

Navrhujem čistotu technickej kyseliny mliečnej posudzovať dvoma hodnotami:

1. Čistotou organických kyselín, označenou Q_K .

Túto hodnotu dostaneme, keď celkovú aciditu, vyjadrenú ako kyselina mliečna, po odpočítaní prípadne voľných minerálnych kyselín dosadíme do rovnice ako M.

2. Čistotou kyseliny mliečnej, označenou Q_M .

Túto hodnotu dostaneme, keď za M dosadíme do rovnice len skutočný obsah kyseliny mliečnej.

Tento návrh odôvodňujem tým, že v technickej kyseline mliečnej sa nachádzajú vždy iné organické kyseliny, ktoré v mnohých prípadoch použitia majú rovnaký účinok ako kyselina mliečna. Zistená čistota nemôže nahradiť skúšky na kyselinu mliečnu, ktoré predpisuje liekopis a potravinársky kodex, keďže neudáva, o aké nečistoty ide.

Pre bežné obchodné koncentrácie kyseliny mliečnej zostavil som nomogram na stanovenie čistoty, ktorý umožňuje pracovať tak so špecifickou váhou, ako aj so sacharizáciou ($^{\circ}\text{Bx}$).

Методы контроля при производстве молочной кислоты (1)

Чистота молочной кислоты

Макс Гертнер

Исследовательский институт сахарной промышленности, филиал
в Братиславе

В ы в о д ы

Для вычисления чистоты молочной кислоты мною было выведено следующее уравнение:

$$Q = \frac{100 \times \% \text{ молочной кислоты}}{\% \text{ мнимой молочной кислоты}}$$

при чем под понятием „мнимой молочной кислоты” подразумевается содержание молочной кислоты, которое мнимо имеет раствор на основании определения плотности. Предполагаем, что чистота чистой молочной кислоты будет 100 и во всех случаях не будет зависеть от степени разбавления. Если удельный вес был определен при $17,5^{\circ}\text{C}$, то имеет место уравнение:

$$Q = 0,2433 \cdot M : (S-1)$$

где M — содержание молочной кислоты в $\%$ и

S — удельный вес раствора.

Мною предложено чистоту технической молочной кислоты определять по двум значениям:

1. При помощи чистоты органических кислот, которую обозначим Q_k эту величину получим, если общую кислотность, вычисленную как молочная кислота и уменьшенную на возможное содержание свободных минеральных кислот, подставим в уравнение вместо M :

2. При помощи чистоты молочной кислоты, которую обозначим через Q_m эту величину мы получим, если вместо M подставим в уравнение только действительное содержание молочной кислоты.

Это предложение мною обосновано тем, что в технической молочной кислоте всегда находятся разные органические кислоты, которые часто при употреблении оказывают такое же действие, как молочная кислота.

Установленная чистота не может заменить определения молочной кислоты по предписанию здравоохранения и пищевого кодекса, так как не приводит перечню отдельных примесей.

Для коммерческих обычных концентраций молочной кислоты мною была построена номограмма для определения чистоты, при помощи которой возможна работа как на основании данных удельного веса, так и сахаризации ($^{\circ}\text{Bx}$)

Поступило в Редакцию 23 июня 1952 г.

KONTROLLMETHODEN BEI DER HERSTELLUNG VON MILCHSÄURE (I)

REINHEIT DER MILCHSÄURE

MAX GÄRTNER

Forschungsinstitut für Zuckerindustrie, Zweigstelle in Bratislava

Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Reinheit von Milchsäure wurde die Gleichung

$$Q = \frac{100 \cdot \% \text{ Milchsäure}}{\% \text{ scheinbare Milchsäure}}$$

abgeleitet, wobei man unter „scheinbare Milchsäure“ den Milchsäuregehalt versteht, welchen die Lösung auf Grund ihres spezifischen Gewichtes scheinbar hat.

Es wird vorausgesetzt, dass reine Milchsäure die Reinheit 100 hat, wobei sie immer unabhängig vom Grade der Verdünnung der Lösung ist. Wenn das spezifische Gewicht für 17,5° C vorliegt, gilt die Gleichung:

$$Q = 0,2433 \cdot M : (s - 1)$$

wobei M = Milchsäuregehalt der Lösung in %

s = spezifisches Gewicht der Lösung.

Es wird vorgeschlagen, die Reinheit technischer Milchsäure durch zwei Quotienten auszudrücken:

1. Säure-Reinheit, bezeichnet mit Q_K. Diese erhält man, wenn man von der Gesamtacidität, ausgedrückt als Milchsäure, die event. freie Mineralsäure abzieht und den so erhaltenen Wert als M in die Gleichung einsetzt.

2. Milchsäure-Reinheit, bezeichnet mit Q_M. Diese erhält man, wenn man als M den tatsächlichen Milchsäuregehalt in die Gleichung einsetzt.

Dieser Vorschlag wird damit begründet, dass die in technischer Milchsäure stets vorhandenen anderen organischen Säuren bei den meisten Verwendungszwecken die gleiche Wirkung haben wie die Milchsäure selbst.

Die Reinheitsbestimmung kann die Prüfungen nicht ersetzen, welche das Arzneibuch und der Nahrungsmittelkodex für Milchsäure vorschreiben.

Für den Bereich handelsüblicher Milchsäurekonzentrationen wurde ein Nogramm zur Ermittlung der Reinheit konstruiert.

In die Redaktion eingelangt den 23. VI. 1952.

LITERATURA

1. Filachione E. M., Fisher C. A., Ind. Eng. Chem. 38, 228 (1946).