

Automatyczny elektrochemiczny analizator soli wapniowych

1. Wstęp

Jest wiele przyczyn, dla których między innymi stężenie soli wapniowych stanowi kryterium chemicznego efektu oczyszczania soków cukrowniczych. Ich nadmierna ilość jest przede wszystkim źródłem trudności w dalszym procesie technologicznym, w tym zanieczyszczania się powierzchni grzejnej stacji wyparnej. Niezbędna jest więc szybka i pewna kontrola stężenia związków wapnia w sokach i roztworach cukrowniczych, zwłaszcza w soku rzadkim i gęstym. Wciąż doskonała technologia oraz rosnące wymagania jakości produkcji implikują stosowanie szybkich, czułych i dokładnych metod analitycznych oraz nowoczesnych przyrządów analitycznych, zastępujących sposoby tradycyjne, często pracochłonne i niekiedy subiektywne. Szczególnie pożądane są metody umożliwiające samoczynne sterowanie procesami, np. procesem II saturacji, której zadaniem jest doprowadzenie do minimum zawartości soli wapniowych w soku rzadkim czy procesem dozowania preparatów zapobiegających zarastaniu powierzchni grzejnej wyparki, optymalizujące ich zużycie.

2. Tradycyjne metody oznaczania soli wapniowych w cukrownictwie

2.1. Metody strąceniowe

Popularną metodą strąceniową jest metoda szczawianowa, polegająca na strącaniu jonu wapniowego w postaci szczawianu. Stosując odpowiednią technikę strącania, otrzymuje się dobrej jakości osad, łatwy do odsączenia i przemycia. Otrzymany osad można zważyć po wysuszeniu jako szczawian lub po wyprażeniu jako węglan lub tlenek. Metoda jest dokładna, lecz pracochłonna i długotrwała. Nie nadaje się w związku z tym jako metoda przemysłowa, jednakże w wątpliwych przypadkach może pełnić rolę metody odwoławczej.

2.2. Metody miareczkowe

W miareczkowej metodzie manganometrycznej wykorzystuje się szczawianową metodę strąceniową aż do momentu uzyskania przemitego osadu szczawianu wapniowego. Osad rozpuszcza się następnie w kwasie siarkowym i miareczkuje mianowanym roztworem nadmanganianu potasowego wydzielony ilościowo kwas szczawiowy. Metoda ta jest nieco dokładniejszym wariantem od ważenia osadu, jest szybsza lecz również pracochłonna.

W cukrownictwie przez prawie 100 lat była powszechnie stosowana miareczkowa metoda oznaczania związków wapnia i magnezu z użyciem mydła potasowego wg Pelleta. Była to metoda mało dokładna i subiektywna, ale względnie szybka. Obecnie ma ona znaczenie wyłącznie historyczne.

Miareczkowa metoda kompleksometryczna, wykorzystująca jako odczynnik kompleksujący EDTA, jest obecnie podstawową, powszechnie stosowaną metodą oznaczania soli wapniowych, także w cukrownictwie. Oznaczenie sumy jonów wapniowych i magnezowych polega na ich miareczkowaniu mianowanym roztworem wersenianu w alkalicznym środowisku buforu amonowego i w obecności wskaźnika kolorymetrycznego. W polskim cukrownictwie oznaczanie soli wapniowych najczęściej wykonuje się sposobem odwrotnym, polegającym na dodaniu próbki do nadmiaru mianowanego roztworu wersenianu i jego odmiareczkowaniu mianowanym roztworem chlorku wapnia. W metodzie „uproszczonej”, mianowany roztwór wersenianu wraz z buforem i wskaźnikiem miareczkuje się badanym roztworem.

Kompleksometryczne metody wersenianowe są szybkie i dokładne, ale obarczone subiektywnymi błędami oceny zmiany zabarwienia wskaźnika, niekiedy trudnej do uchwycenia zwłaszcza w roztworach silnie zabarwionych, np. w roztworze melasu. Opracowano więc wiele wariantów obiektywnej oceny końca miareczkowania: konduktometrycznie, fotometrycznie, fluorymetrycznie czy potencjometrycznie.

3. Nowoczesne metody oznaczania soli wapniowych w cukrownictwie

Nowoczesne metody analityczne oznaczania związków wapnia wykorzystują bądź specjalne aparaty oznaczające stężenie jonów wapnia metodami fizykochemicznymi, bądź stosują miareczkową analizę kompleksometryczną z obiektywną oceną końca miareczkowania. Do pierwszej grupy należy m.in. spektrofotometria atomowa, polegająca na pomiarze natężenia światła zaabsorbowanego przez wzbudzone atomy oznaczanego pierwiastka. Wymaga ona stosowania kosztownych i skomplikowanych analizatorów, ale jest bardzo szybka i dokładna.

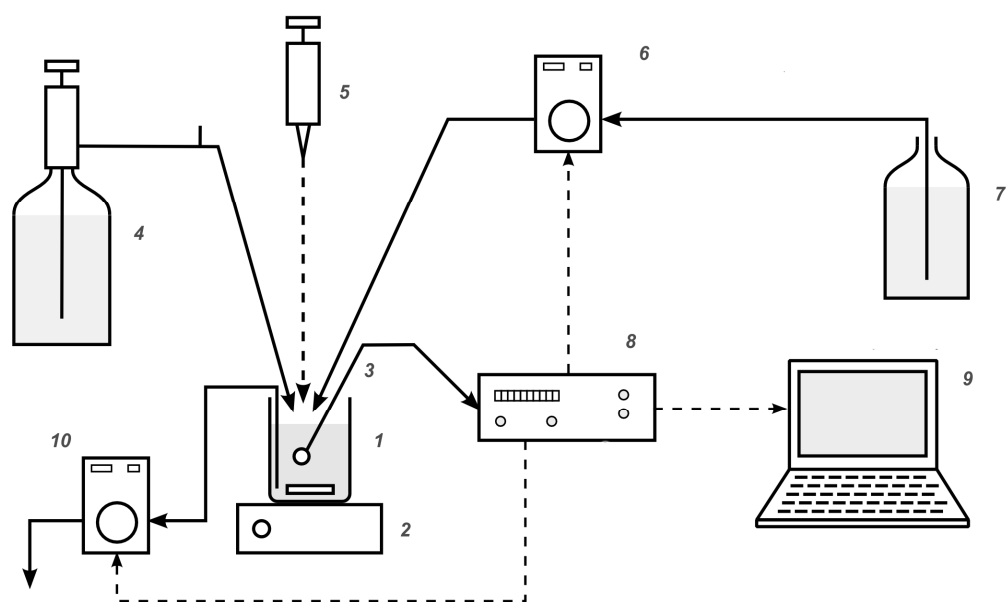
Duża grupa instrumentalnych metod analitycznych wykorzystuje konduktometrię i potencjometrię. Analiza konduktometryczna jest wykorzystywana podczas miareczkowania kompleksometrycznego lub strąceniowego. W roztworach cukrowniczych zmiana konduktancji w punkcie równoważnikowym miareczkowania jest jednak maskowana dużym stężeniem innych jonów i wpływem wielu czynników zakłócających. Znaczną popularnością cieszą się metody potencjometryczne, oparte na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa złożonego z jonoselektywnej elektrody pomiarowej i elektrody odniesienia. Niezbyt duża odtwarzalność i stabilność obecnie produkowanych elektrod jonoselektywnych utrudnia stosowanie opisanej metody do bezpośrednich oznaczeń stężenia jonów w roztworach. Z powodzeniem natomiast można wykorzystywać ogniwa z elektrodami jonoselektywnymi do obiektywnego identyfikowania punktu równoważnikowego w różnego rodzaju oznaczeniach miareczkowych. Sposób ten umożliwia dokonywanie szybkich i dokładnych oznaczeń nawet w roztworach mętnych i silnie zabarwionych. Zastosowanie półautomatycznych i automatycznych titratorów wraz z odpowiednim oprogramowaniem komputerowym znacznie upraszcza tok dokonywania analizy.

4. Elektrochemiczny analizator soli wapniowych

4.1. Zestaw pomiarowy

W Zespole Pomiarów i Automatyki Zakładu Cukrownictwa Politechniki Łódzkiej przy współpracy z niemiecką firmą KEBO Spezial-Chemikalien opracowano elektrochemiczny analizator soli wapniowych, który może być wykorzystany w przemyśle do kontrolowania jakości półproduktów oraz do oznaczania

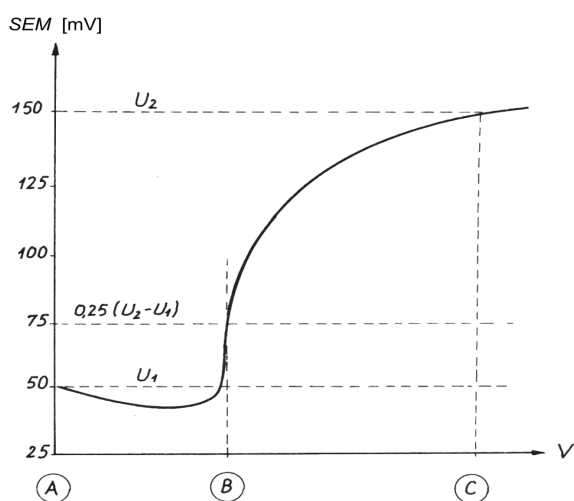
twardości wody. Analizator (rys. 1) składa się z reaktora 1 umieszczonego na mieszadle magnetycznym 2. W reaktorze jest umieszczone elektrochemiczne ogniwo pomiarowe 3 zbudowane z jonoselektywnej elektrody wapniowej oraz chlorosrebrowej elektrody odniesienia. Do reaktora jest wprowadzana z dozownika butelkowego 4 odmierzona porcja reagentu oraz z półautomatycznej pipety 5 odmierzona porcja badanego roztworu. Pompka dozująca 6 dostarcza do reaktora kontrolowany strumień titrantu z pojemnika 7, a przetwornik pomiarowy 8 mierzy potencjał elektrody pomiarowej i steruje całym procesem analizy, współpracując z odpowiednim programem zainstalowanym w komputerze 9. Pompka 10 służy do opróżniania reaktora po zakończeniu analizy. Płukanie reaktora i elektrod po analizie nie jest konieczne, ponieważ zakończenie miareczkowania odbywa się w punkcie równoważnikowej reakcji, w którym mieszanina reagentów nie zawiera ani nadmiaru soli wapniowych ani odczynnika kompleksującego.



Rys. 1. Schemat blokowy elektrochemicznego analizatora soli wapniowych: 1 – reaktor, 2 – mieszadło magnetyczne, 3 – ogniwo pomiarowe, 4 – dozownik reagentu, 5 – dozownik badanego roztworu, 6 – dozownik titrantu, 7 – pojemnik titrantu, 8 – przetwornik pomiarowy, 9 – komputer, 10 – pompka opróżniająca reaktor.

Działanie analizatora polega na tym, że umieszczona w reaktorze 1 określona objętość badanego roztworu soli wapniowych wraz z nadmiarem reagentu 4 (odczynnik kompleksujący EDTA z dodatkiem buforu amonowego lub etyloaminy), jest automatycznie miareczkowana mianowanym roztworem chlorku wapniowego, podawanym z pojemnika 7 przez pompkę dozującą 6. W pobliżu punktu równoważnikowej reakcji chemicznej kompleksowania, następuje znaczna zmiana stężenia jonów Ca^{+2} w roztworze i tym samym znaczny skok wartości siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa pomiarowego 3. Przetwornik pomiarowy 8, mierząc wartość SEM, identyfikuje punkt równoważnikowej reakcji i współpracując z odpowiednim programem komputerowym pozwala na przeliczenie odpowiadającej mu objętości zużytego reagentu 7 na zawartość soli wapniowych w próbce. Taki sposób dokonywania analizy pozwala na wyeliminowanie podstawowej wady elektrod jonoselektywnych, którą jest ich niestabilność potencjału w czasie. Ogranicza też w znacznym stopniu wpływ zmian temperatury roztworu. Analiza jest dokonywana zgodnie z przepisami zalecającymi ją do stosowania w cukrownictwie, wykorzystując jedynie zamiast subiektywnej oceny zmiany zabarwienia mieszaniny reagentów, obiektywny czujnik elektrochemiczny.

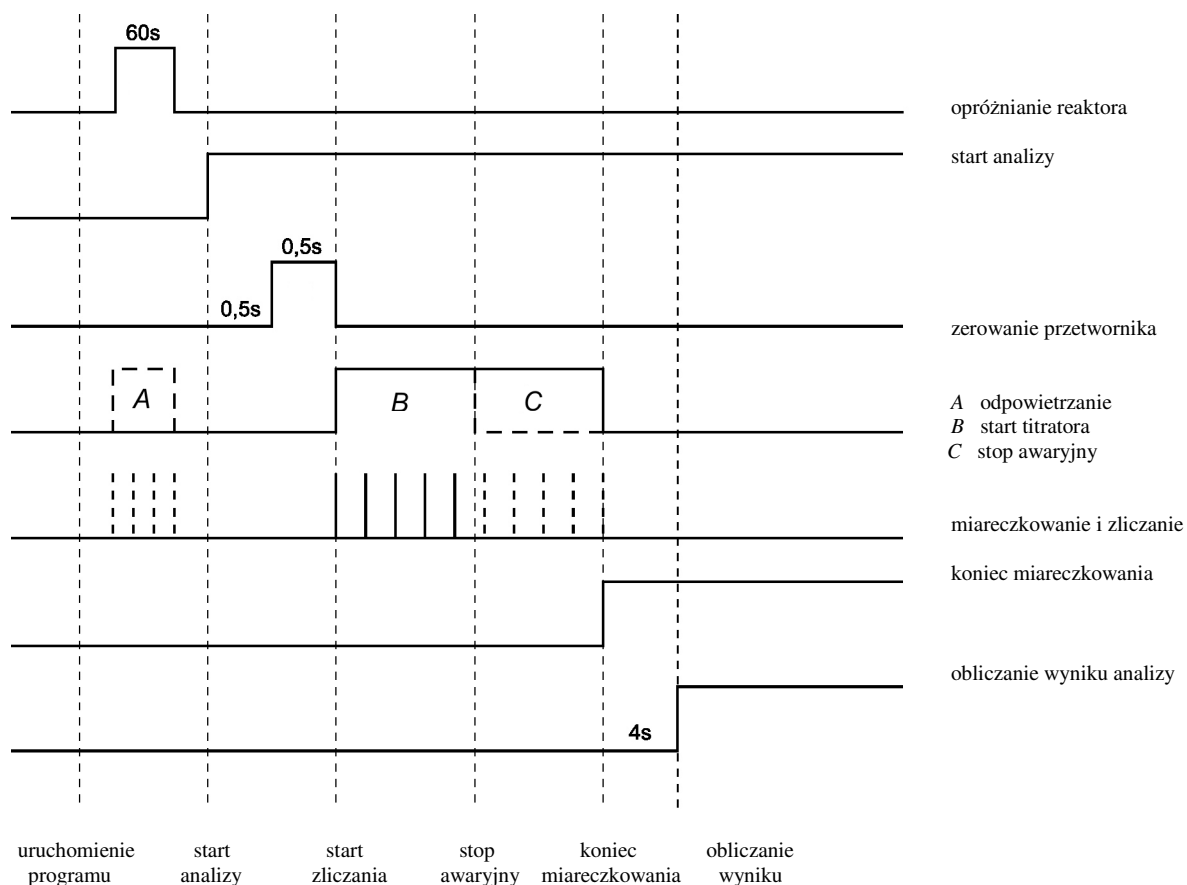
Wykorzystanie opisanego układu do oznaczeń soli wapniowych pozwoliło na daleko idące zautomatyzowanie pomiaru i skompensowanie nawet znacznej niestabilności parametrów ogniwa pomiarowego. Typową krzywą miareczkowania nadmiaru EDTA roztworem chlorku wapniowego przedstawiono na rys. 2. Jest to zależność siły elektromotorycznej *SEM* ogniwa pomiarowego od objętości *V* dodanego titrantu. Po rozpoczęciu miareczkowania (punkt A) wartość *SEM* ogniwa pomiarowego nieco maleje, by następnie w punkcie równoważnikowym (B) gwałtownie wzrosnąć i po pewnym czasie osiągnąć poziom zbliżony do asymptoty (punkt C). Próby identyfikowania punktu równoważnikowego przez elektroniczne różniczkowanie przebiegu zmian *SEM* nie dały pozytywnych rezultatów, z powodu znacznej wrażliwości członów różniczkujących na zakłócenia napięcia z ogniwa pomiarowego, wynikające z obracania się mieszadełka w naczyniu reakcyjnym oraz z cyklicznego dozowania reagentu. W związku z tym, w urządzeniu zastosowano detektor progowy (komparator) napięcia, reagujący na przekroczenie założonej wartości siły elektromotorycznej ogniwa pomiarowego w miejscu najbardziej stromego przebiegu krzywej miareczkowania, przy $SEM = 0,25(U_2 - U_1)$.



Rys. 2. Krzywa miareczkowania roztworu EDTA roztworem chlorku wapniowego:
A – początek miareczkowania, B – punkt równoważnikowy reakcji kompleksowania,
C – obszar znacznego przemiareczkowania

Przed wykonaniem pierwszej serii pomiarów przeprowadza się wstępne kalibrowanie ogniwa pomiarowego, polegające na doświadczalnym wyznaczeniu (w roztworze reagentu i w roztworze przemiareczkowanym) i zapamiętaniu napięć U_1 i U_2 . Kolejnym etapem wstępnym jest kalibrujące miareczkowanie roztworu wzorcowego – odpowiednik mianowania obu wykorzystywanych reagentów: 1/28-N roztworu wersenianu i 1/28-N roztworu chlorku wapniowego. Miareczkowanie to jest wykonywane całkowicie automatycznie i pozwala na określenie objętości stosowanego roztworu $CaCl_2$ koniecznej do zmiareczkowania określonej objętości stosowanego roztworu EDTA. Miareczkowanie kalibrujące przeprowadza się tylko po długich przerwach w pracy urządzenia oraz przy zmianie elektrod lub odczynników. Zapamiętanie stanu licznika dozownika reagentu, sterowanie wszystkimi zespołami analizatora i obliczanie wyników jest realizowane automatycznie przez współpracujący z analizatorem komputer z programem „Analizator Ca^{++} ”.

Przed każdą analizą, aparat dokonuje automatycznego zerowania SEM ogniwa pomiarowego zanurzonego w roztworze reagentu, kompensującego zmiany temperatury odczynników i inne wpływy zakłócające. Podczas wykonywania właściwego miareczkowania badanego roztworu, licznik dozownika reagentu określa objętość roztworu CaCl_2 dodanego do próbki do momentu osiągnięcia punktu równoważnikowego, a współpracujący z analizatorem komputer z programem „Analizator Ca^{++} ” oblicza wynik analizy w żądanych jednostkach. Przebiegi czasowe funkcjonowania poszczególnych zespołów analizatora pokazuje rys. 3. Wygląd zestawu analizatora przedstawia zdjęcie na rys. 4.

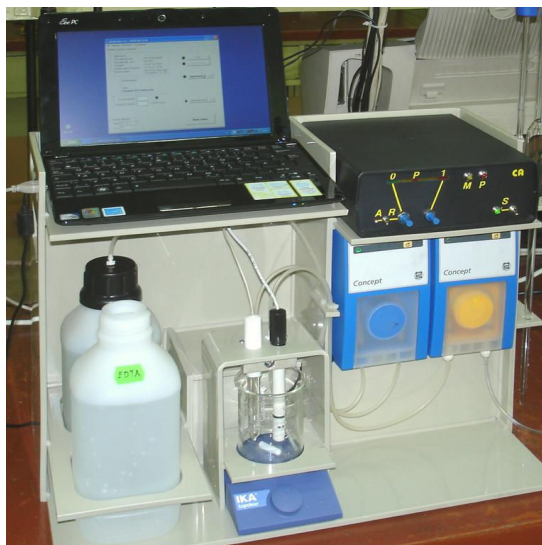


Rys. 3. Przebiegi czasowe funkcjonowania analizatora

Analizator zmontowano na specjalnym stelażu, zapewniającym trwałe mocowanie wszystkich jego elementów. Stelaż analizatora może być wraz z komputerem (netbookiem) i niezbędnymi pipetami umieszczany w przenośnej walizce.

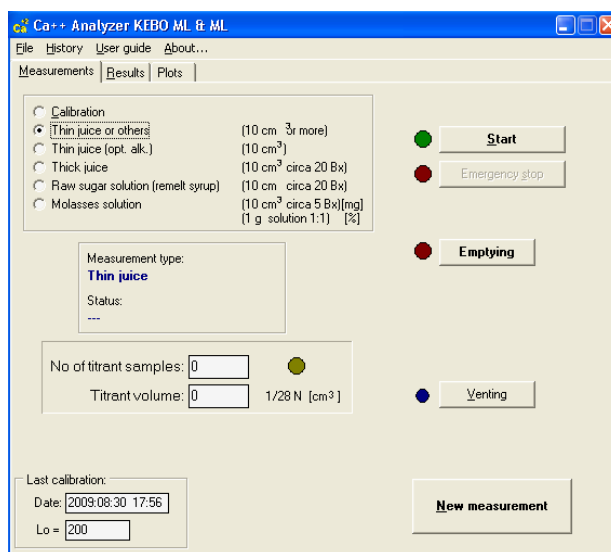
4.2. Program „Analizator Ca^{++} ”

Program „Analizator Ca^{++} ” służy do obsługi elektrochemicznego analizatora soli wapniowych i wspomaganie interpretowania wyników oznaczeń stężenia soli wapniowych w sokach cukrowniczych i innych roztworach. Program działa w systemie MS Windows i ma niewielkie wymagania sprzętowe. Umożliwia archiwizowanie wszystkich wyników pomiarów w oddzielnym pliku tekstowym oraz ich wstępne obrabianie, np. wyświetlanie wykresu trendu zmian stężenia soli wapniowych w soku rzadkim



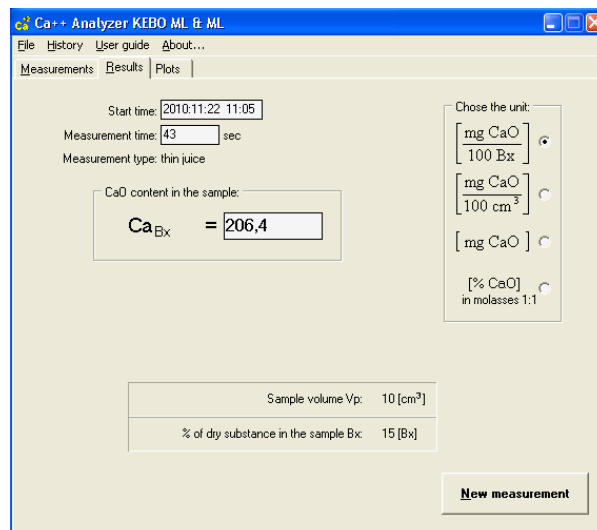
Rys. 4. Wygląd zestawu analizatora.

i gęstym. Pozwala też na dokonywanie serii oznaczeń alkaliczności optymalnej II saturacji rysując wykres oraz wskazując jego minimum. Okno startowe programu pokazano na rys. 5. Okno to pozwala na przeprowadzenie okresowego kalibrowania zestawu pomiarowego i odczynników oraz na inicjowanie oznaczeń stężenia soli wapniowych w różnych roztworach cukrowczych, takich jak sok rzadki (w tym i serie oznaczeń alkaliczności optymalnej), sok gęsty, klarówka lub roztwór mączki, roztwór melasu.



Rys. 5. Okno startowe programu Analizator Ca⁺⁺ – zakładka „Pomiary”.

Miareczkowanie jest uruchamiane kliknięciem przycisku „Start” po zaznaczeniu odpowiedniego pola wyboru, zależnego od rodzaju analizy. Z planszy programu można odczytywać liczbę porcji i objętość dodanego titrantu. Migająca czerwona kropka sygnalizuje dodawanie kolejnych porcji odczynnika. Po zakończeniu miareczkowania dozownik zatrzymuje się, a program automatycznie przechodzi do zakładki „Wyniki” (rys. 6).



Rys. 6. Zakładka „Wyniki” programu Analizator Ca⁺⁺.

Po wybraniu rodzaju jednostki (domyślnie mg CaO/100 Bx) program prosi o wprowadzenie oznaczonej refraktometrycznie wartości Bx próbki lub jej objętości (domyślnie 10 cm³) i wyświetla wynik analizy wraz z datą i czasem jej trwania. Wynik analizy, data i rodzaj próbki zostają też zapamiętane w archiwizacyjnym pliku danych (użytkownik może tu dodać do każdego wyniku swój komentarz). Po zmianie próbki i wciśnięciu na planszy programu przycisku „Nowy pomiar” analizator jest przygotowany do następnego oznaczenia (powraca do zakładki „Pomiary”).

Wzory do obliczania wyników oznaczeń zostały wyprowadzone w oparciu o dane literaturowe [4,5]:

$$Ca_{Bx} = V_0 \cdot (L_0 - L_p) \cdot \frac{100}{V_p} \cdot \frac{100}{Bx \cdot d} \quad \left[\frac{mg \ CaO}{100^o \ Bx} \right] \quad (1)$$

$$Ca_{100ml} = V_0 \cdot (L_0 - L_p) \cdot \frac{100}{V_p} \quad \left[\frac{mg \ CaO}{100 \ cm^3} \right] \quad (2)$$

$$Ca_p = V_0 \cdot (L_0 - L_p) \quad [mg \ CaO] \quad \text{w próbce} \quad (3)$$

$$Ca_{\%} = V_0 \cdot (L_0 - L_p) \cdot 0,2 \quad [\%] \quad \text{wagowy przy próbce 0,5 g melasu} \quad (4)$$

$$d_4^{20} = \frac{267,8}{267,8 - Bx} \quad \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (\text{w zakresie } 0 \dots 60 \ Bx) \quad (5)$$

gdzie:

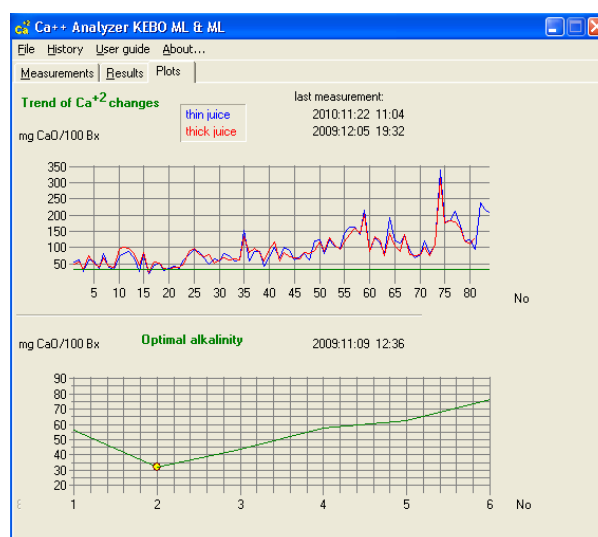
- V_0 jest objętością porcji titrantu na jeden impuls dozownika (0,02 cm³),
- L_0 jest liczbą porcji titrantu dodanego podczas kalibrowania (typowo 200),
- $V_0 \cdot L_0$ jest objętością titrantu (1/28-N chlorku wapniowego) w cm³ zużytą na zmiareczkowanie reagentu (4 cm³ 1/28-N wersenianu) podczas kalibrowania,
- L_p jest liczbą porcji titrantu dodanego podczas miareczkowania (typowo 10-180),
- $V_0 \cdot L_p$ jest objętością titrantu (1/28-N chlorku wapniowego) w cm³ zużytą na zmiareczkowanie reagentu (4 cm³ 1/28-N wersenianu) z dodaną próbką,
- V_p jest objętością próbki w cm³ pobranej do oznaczenia - typowo $V_p = 10 \ cm^3$,

Bx jest zmierzonym refraktometrycznie stężeniem suchej substancji w próbce w $\text{g}/100 \text{ cm}^3$,

d_4^{20} jest gęstością badanego roztworu o stężeniu Bx .

We wzorach 1-4 musi być spełniony warunek $L_p \leq L_0$.

Zakładka „Wykresy” pozwala na obejrzenie trendu zmian stężenia soli wapniowych w soku rzadkim i gęstym. Przykładowy wygląd zakładki „Wykresy”, uzyskany podczas badań aparatu w jednej z cukrowni, pokazuje rys. 7. Z górnego wykresu można odczytać trend zmian zawartości soli wapniowych w soku rzadkim (krzywa niebieska o większej amplitudzie) i w soku gęstym (krzywa czerwona o mniejszej amplitudzie) w kolejnych dniach kampanii. Wyniki podane w kolejnych „numerach pomiaru” są średnimi arytmetycznymi wszystkich (zwykle 1...3) oznaczeń soli wapniowych w danym medium w kolejnym dniu od początku kampanii. Dodatkowo jest podana data i dokładny czas ostatniego pomiaru (punktu pomiaru ostatniego z prawej). Prosta (zielona, pod wykresami) pokazuje poziom ostatniej wyznaczonej alkaliczności optymalnej (minimalnego stężenie soli wapniowych w soku rzadkim możliwego do uzyskania w danych warunkach), o ile analiza taka została wykonana.



Rys. 7. Przykładowy wygląd zakładki „Wykresy” programu Analizator Ca⁺⁺.

Wykres w dolnej części planszy pokazuje przykładowy przebieg ostatniego wyznaczania alkaliczności optymalnej. Z przykładowego wykresu widać, że optymalna alkaliczność soku rzadkiego (minimum stężenia soli wapniowych) występuje w przypadku próbki nr 2 i znajduje się na poziomie ok. 60 mg CaO/100 Bx.

4.3. Badania analizatora w warunkach laboratoryjnych i w cukrowni

Analizator soli wapniowych wypróbowano w warunkach laboratoryjnych, dokonując szeregu oznaczeń w roztworach wzorcowych chlorku wapniowego oraz w roztworach cukrowiczych – soku rzadkim, soku gęstym i roztworze melasu. W roztworach cukrowiczych równolegle dokonywano oznaczeń stosowaną powszechnie w polskim cukrownictwie laboratoryjną kompleksometryczną metodą odwrotną. Podczas oznaczeń w roztworach CaCl_2 osiągnięto współczynnik liniowej korelacji wyników $r = 0,9991$.

Analiza statystyczna 25 oznaczeń wykonanych omawianym aparatem w roztworze chlorku wapniowego o stałym stężeniu pozwoliła określić dokładność metody. Odchylenie standardowe różnic miało wartość 0,024 mg CaO, co przy zawartości 5 mg CaO w próbce odpowiada błędowi względnemu 0,48%.

Korelację wyników oznaczeń badanym aparatem i oznaczeń dokonywanych metodą tradycyjną określono wykonując trzy serie po dziesięć analiz w różnych produktach cukrowniczych. Współczynnik korelacji liniowej obu metod był najwyższy dla oznaczeń w soku rzadkim i wyniósł 0,9967 (dla soku gęstego 0,9879 i dla melasu 0,9764). Świadczy to o bardzo dobrej zgodności metod i przydatności opracowanego analizatora do dokonywania oznaczeń stężenia soli wapniowych w roztworach cukrowniczych.

Półautomatyczny, elektrochemiczny analizator soli wapniowych został także wypróbowany w jednej z cukrowni podczas kilku kampanii cukrowniczych. Zbadano jego przydatność do oznaczeń stężenia soli wapniowych w sokach i do wyznaczania alkaliczności optymalnej.

5. Podsumowanie

1. Elektrochemiczny analizator soli wapniowych z elektrodą jonoselektywną zastosowaną do obiektywnego identyfikowania punktu równoważnikowego reakcji kompleksowania pozwala na dokonywanie dokładnych oznaczeń nawet w roztworach, w tym i roztworach mętnych lub silnie zabarwionych.
2. Zastosowanie do analizatora komputera PC ze specjalnym oprogramowaniem „Analizator Ca⁺⁺” znacznie upraszcza tok kalibrowania urządzenia, dokonywania pojedynczych analiz, serii oznaczeń alkaliczności optymalnej oraz obliczania wyników oznaczeń.
3. Program „Analizator Ca⁺⁺” pozwala na wyświetlanie trendu zmian stężenia soli wapniowych w soku rzadkim i gęstym, a także różnicy między tymi stężeniami. Umożliwia też wyznaczanie alkaliczności optymalnej II saturacji i naniesienie jej poziomu na wykres trendu zmian stężenia soli wapniowych w sokach.
4. Po zmodyfikowaniu oprogramowania, analizator może umożliwiać sterowanie wydajnością pompki dozującej do soku rzadkiego strumień preparatu zapobiegającego inkrustacji powierzchni grzejnej stacji wyparnej, wykorzystując pomiary stężenia soli wapniowych w soku rzadkim lub różnicę tych stężeń w soku rzadkim i gęstym.
5. Analizator Ca⁺⁺ może być wykorzystywany do oznaczania zawartości soli wapniowych w innych roztworach, np. w wodzie wodociągowej.
6. Podczas badań laboratoryjnych i w cukrowni osiągnięto dużą dokładność i powtarzalność wyników oznaczeń, co potwierdza przydatność analizatora w przemyśle.