

dr inż. Marek Ludwicki, Politechnika Łódzka, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności

mgr inż. Michał Ludwicki, Politechnika Łódzka, Wydział Mechaniczny

mgr inż. Josef Gryc, KEBO Spezial-Chemikalien, Düsseldorf

mgr inż. Andrzej Waszczuk, KEBO-SERVICE, Zabrze

Automatyczny elektrochemiczny analizator soli wapniowych

1. Wstęp

Jest wiele przyczyn, dla których między innymi stężenie soli wapniowych stanowi kryterium chemicznego efektu oczyszczania soków cukrowych. Ich nadmierna ilość jest przede wszystkim źródłem trudności w dalszym procesie technologicznym, w tym zanieczyszczenia się powierzchni grzejnej stacji wyparnej. Niezbędna jest więc szybka i pewna kontrola stężenia związków wapnia w sokach i roztworach cukrowych, 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 zapobieganie zarastaniu powierzchni grzejnej wyparki.

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 przemycanego osadu szczawianu wapniowego. Osad rozpuszcza się następnie w kwasie siarkowym i miareczkuje mianowanym roztworem nadmanganianu potasowego wydzielony ilościowo kwas szczawowy. 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

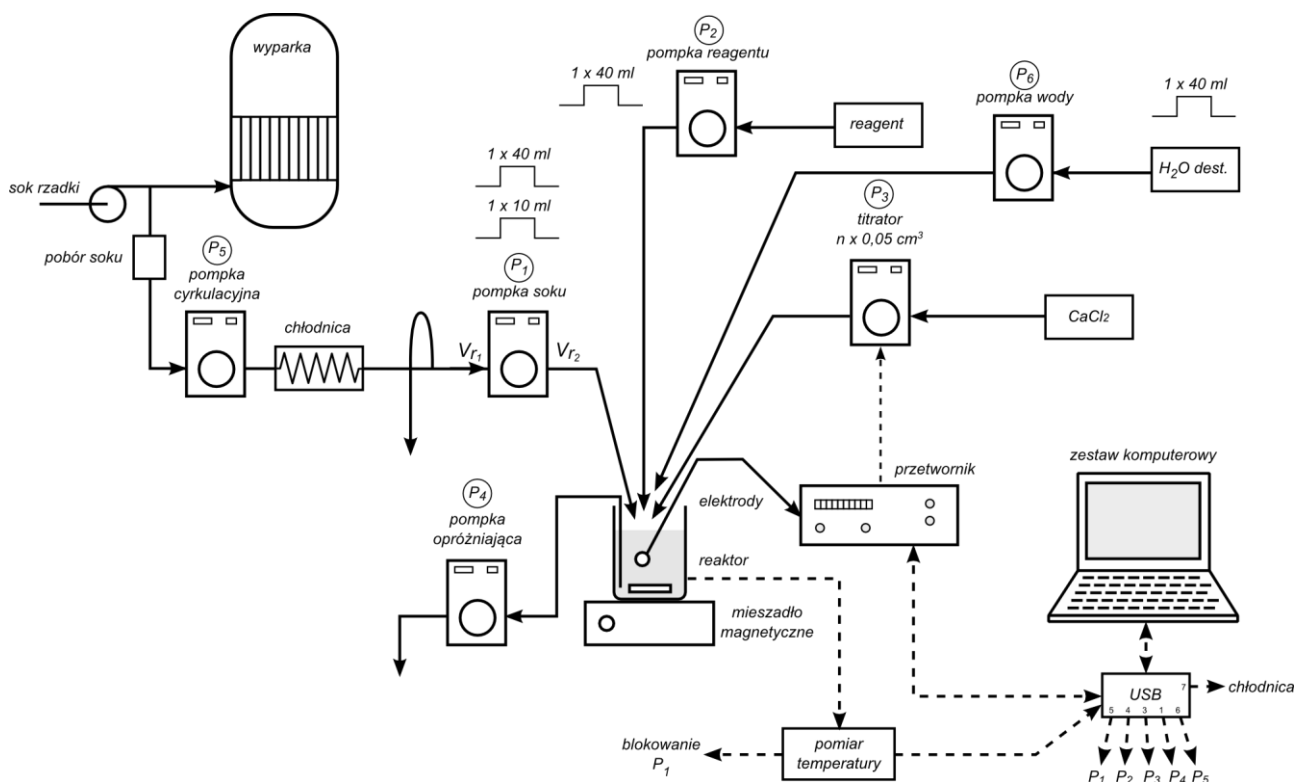
Nowoczesne metody analityczne oznaczania związków wapnia wykorzystują bądź specjalne aparaty oznaczające stężenie jonów wapnia metodami fizykochemicznymi, bądź stosują miareczkową analizę kompleksometryczną z obiektywną oceną końca miareczkowania. Do pierwszej grupy należy m.in. spektrofotometria atomowa, 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 automatyczny analizator soli wapniowych, który może być wykorzystany w przemyśle do kontrolowania jakości półproduktów. Analizator (rys. 1) składa się z reaktora umieszczonego na mieszadle magnetycznym. W reaktorze jest umieszczone elektrochemiczne ogniwo pomiarowe zbudowane z jonoselektywnej elektrody wapniowej oraz chlorosrebrowej elektrody odniesienia. Do reaktora jest wprowadzana za pomocą pompki dozującej P_1 odmierzona porcja badanego roztworu, np. soku rzadkiego oraz za pomocą pompki P_1 odmierzona porcja reagentu (roztworu wersenianu). Dozowany sok jest wcześniej chłodzony do temperatury ok. $+30^{\circ}\text{C}$ w specjalnej przepływowej chłodnicy z ogniwami Peltiera. Pompka dozująca P_3 dostarcza do reaktora kontrolowany strumień titrantu (roztworu chlorku wapnia), a przetwornik pomiarowy mierzy potencjał elektrody pomiarowej i steruje całym procesem analizy, współpracując z odpowiednim programem zainstalowanym w komputerze. Pompka P_4 służy do opróżniania reaktora po zakończeniu analizy, a pompka P_6 do dozowania wody destylowanej przepłukującej reaktor.

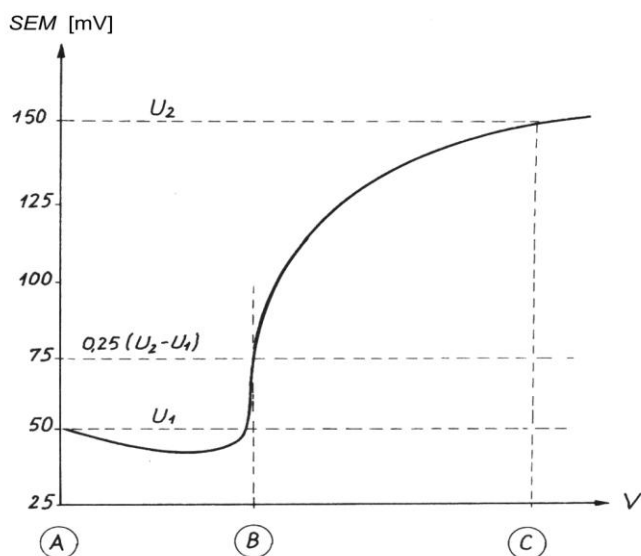


Rys. 1. Schemat blokowy elektrochemicznego analizatora soli wapniowych

Działanie analizatora polega na tym, że umieszczona w reaktorze określona objętość badanego roztworu soli wapniowych wraz z nadmiarem reagentu (odczynnika kompleksującego EDTA z dodatkiem buforu amonowego lub etyloaminy), jest automatycznie miareczkowana mianowanym roztworem chlorku wapniowego. W pobliżu punktu równoważnikowego reakcji chemicznej kompleksowania, następuje znaczna zmiana stężenia jonów Ca^{+2} w roztworze i tym samym znaczny skok wartości siły elektromotorycznej

(SEM) ogniwa pomiarowego. Przetwornik pomiarowy, mierząc wartość SEM, identyfikuje punkt równoważnikowy reakcji i współpracując z odpowiednim programem komputerowym pozwala na przeliczenie odpowiadającej mu objętości zużytego reagentu 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.

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

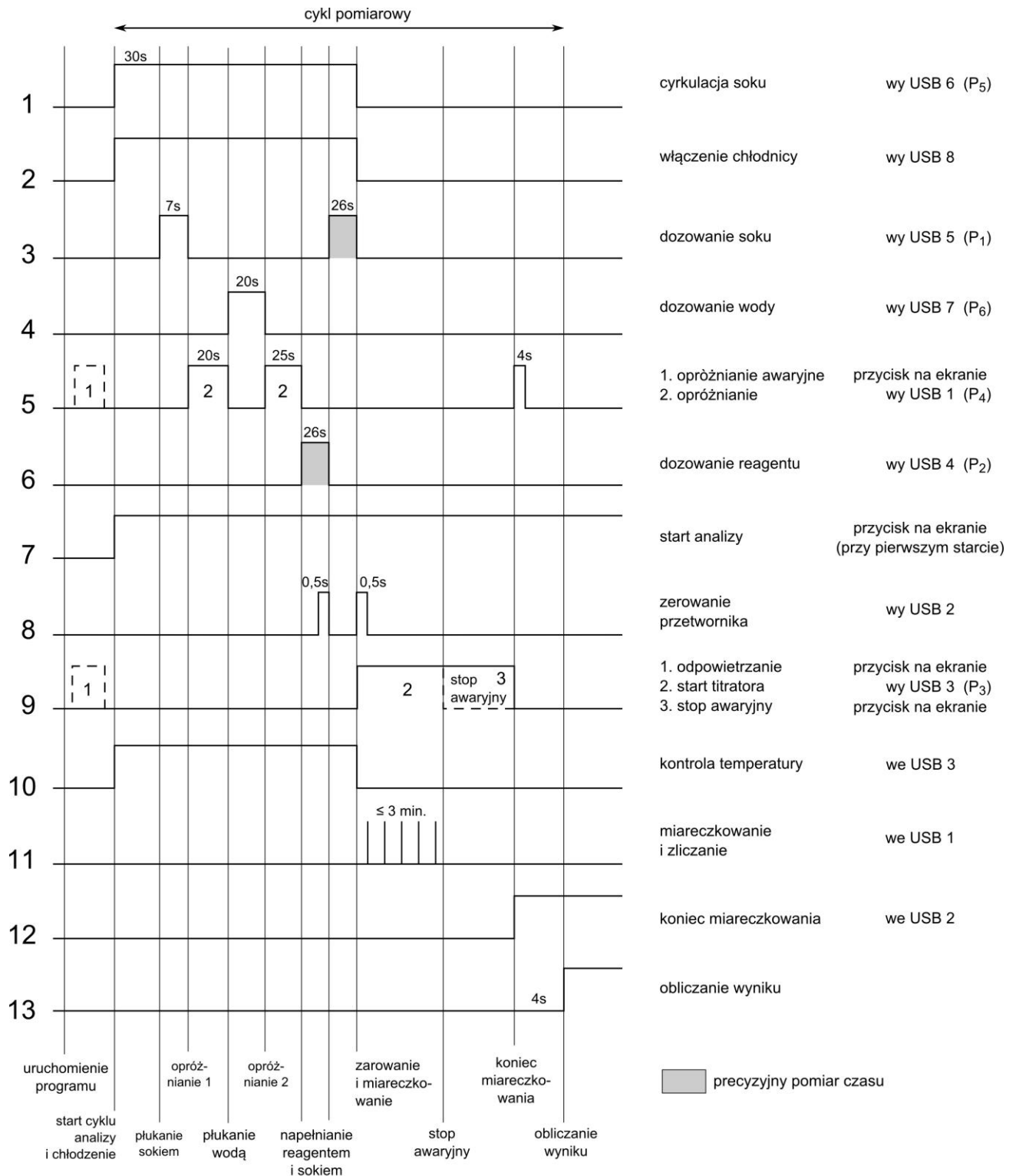
Wykorzystanie opisanego sposobu pomiaru pozwoliło na daleko idące zautomatyzowanie procedury

oznaczenia i skompensowanie nawet znacznej niestabilności parametrów ogniwa pomiarowego. 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. Na cały przebieg analizy, trwającej maksimum 6 minut, składają się następujące operacje:

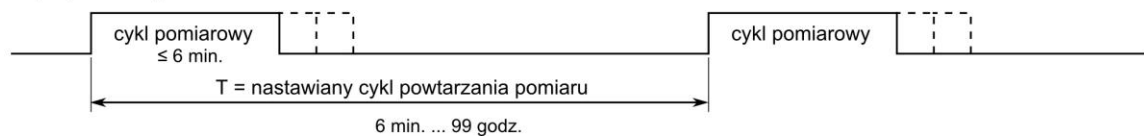
- Włączenie cyrkulacji i chłodzenia
- Płukanie sokiem
- Opróżnianie 1
- Płukanie wodą
- Opróżnianie 2
- Dozowanie reagentu
- Dozowanie soku
- Zerowanie ogniwa pomiarowego
- Miareczkowanie reagentem
- Obliczanie wyniku

Po wykonaniu pełnego cyklu pomiarowego aparat oczekuje do końca nastawionego wstępnie cyklu powtarzania pomiaru i następnie wykonuje kolejny cykl pomiarowy.



- W czasie przerwy między pomiarami zerowanie przetwornika co 30 s.
- Ciągłe kontrolowanie wejścia USB 3 (przekroczenia w reaktorze zadanej temperatury).

- Cykl pomiarowy:



Rys. 3. Przebiegi czasowe funkcjonowania analizatora

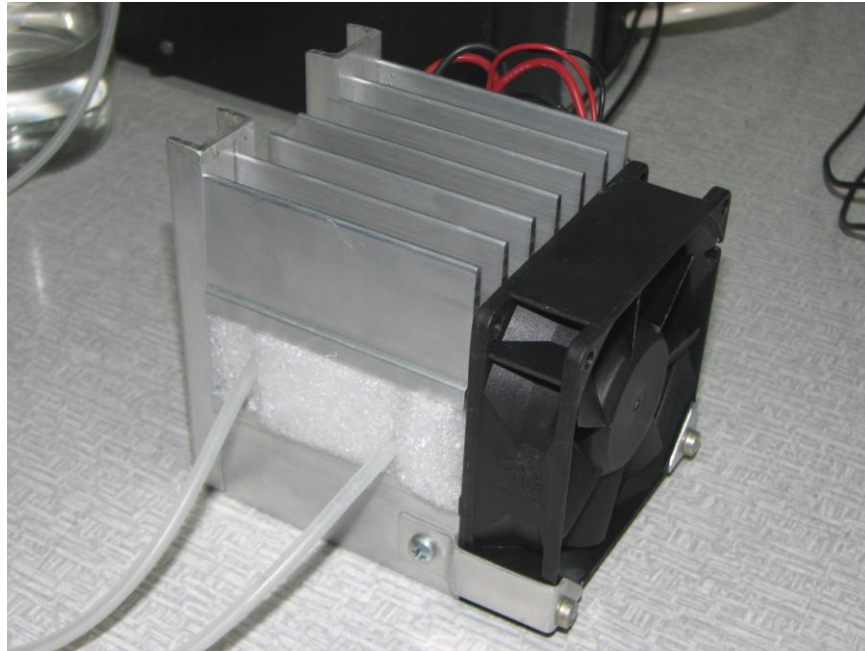
Wygląd aparatu pokazano na zdjęciach (rys. 4 i 5), wygląd chłodnicy z ogniwami Peltiera na rys. 6.



Rys. 4. Zdjęcie zestawu pomiarowego



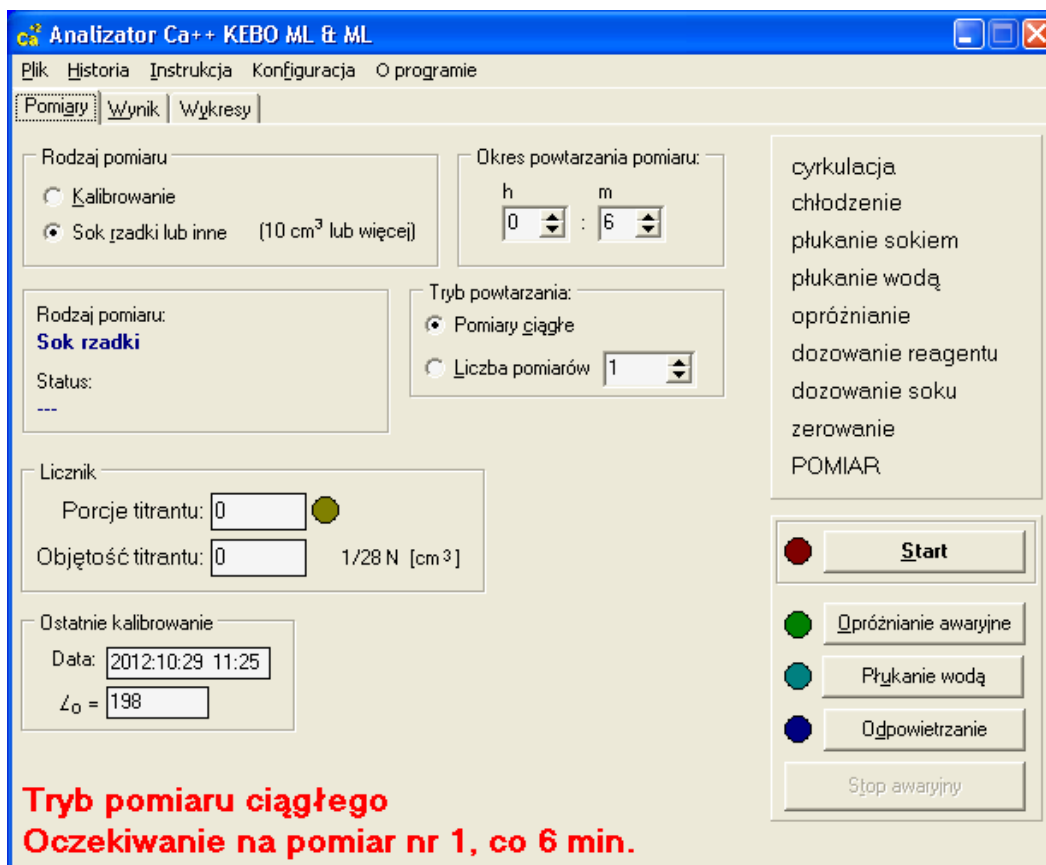
Rys. 5. Zdjęcie analizatora



Rys. 6. Zdjęcie chłodnicy z ogniwami Peltiera

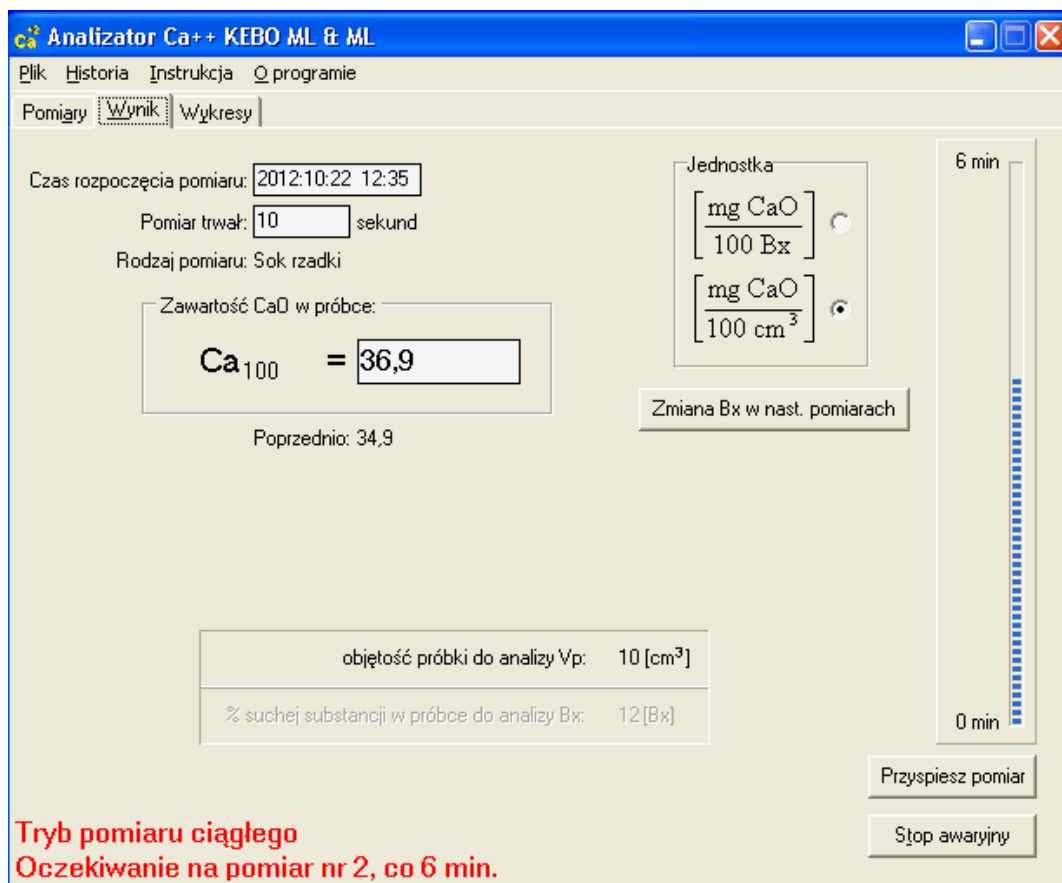
4.2. Program „Analizator Ca⁺⁺”

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 sokach rzadkim i gęstym. Okno startowe programu pokazano na rys. 7. Okno to pozwala na przeprowadzenie okresowego kalibrowania zestawu pomiarowego i odczytników oraz na inicjowanie oznaczeń stężenia soli wapniowych w roztworach cukrowniczych.



Rys. 7. Okno startowe programu Analizator Ca⁺⁺ – zakładka „Pomiary”.

Po wybraniu okresu powtarzania pomiaru (lub liczby pomiarów) cykl serii analiz jest uruchamiany kliknięciem przycisku „Start”. Na planszy programu podświetlane są informacje o wykonywanej czynności, a w trakcie miareczkowania („Pomiar”) w odpowiednim okienku można odczytywać liczbę porcji i objętość dodanego titrantu. Migająca czerwona kropka sygnalizuje dodawanie kolejnych porcji odczynnika. Po zakończeniu miareczkowania dozownik titrantu zatrzymuje się, a program automatycznie przechodzi do zakładki „Wyniki” (rys. 8).



Rys. 8. Zakładka „Wyniki” programu Analizator Ca⁺⁺.

Plansza „Wyniki” umożliwia odczytanie wyniku ostatniego cyklu pomiarowego, zmianę jednostki pomiarowej; przy jednostce mg CaO/100 Bx pozwala na zdefiniowanie wartości Bx soku (aktywnej przy następnym cyklu pomiarowym). Bargraf pokazuje upływ czasu do następnego cyklu pomiarowego. Czas ten można w razie potrzeby jednorazowo skrócić klikając „Przyspiesz pomiar”.

Okienko „Objętość próbki do analizy” pokazuje wykorzystaną w ostatnim cyklu pomiarowym objętość próbki soku (typowo 10 cm³). Program ma możliwość automatycznego dobierania wielkości próbki do analizy. Przy małym stężeniu soli wapniowych może zwiększyć objętość próbki, przy stężeniu dużym – zmniejszyć. Granice przełączania objętości próbki można dowolnie programować.

Wzory do obliczania wyników opracowano w oparciu o kompleksometryczne metody stosowane powszechnie w cukrownictwie:

$$Ca_{Bx} = V_0 \cdot \left(\epsilon_0 - L_p \right) \cdot \frac{100}{V_p} \cdot \frac{100}{Bx \cdot d} \quad \left[\frac{mg \text{ CaO}}{100^o \text{ Bx}} \right] \quad (1)$$

$$Ca_{100ml} = V_0 \cdot \left(\epsilon_0 - L_p \right) \cdot \frac{100}{V_p} \quad \left[\frac{mg \text{ CaO}}{100 \text{ cm}^3} \right] \quad (2)$$

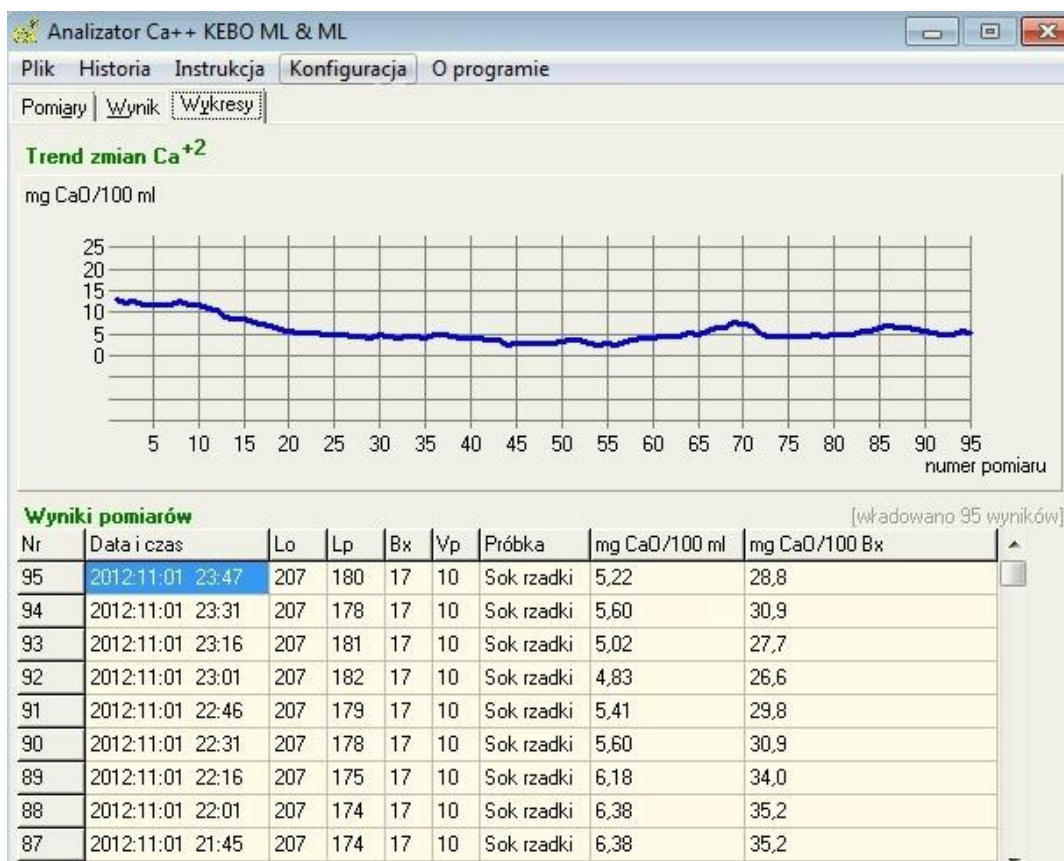
$$d_4^{20} = \frac{267,8}{267,8 - Bx} \quad \left[\frac{g}{\text{cm}^3} \right] \quad (\text{w zakresie } 0 \dots 60 \text{ Bx}) \quad (3)$$

gdzie:

- V_0 jest objętością porcji titrantu na jeden impuls dozownika ($0,02 \text{ cm}^3$),
- 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 cm^3 zużytą na zmiareczkowanie reagentu (4 cm^3 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 cm^3 zużytą na zmiareczkowanie reagentu (4 cm^3 1/28-N wersenianu) z dodaną próbką,
- V_p jest objętością próbki w cm^3 pobranej do oznaczenia - typowo $V_p = 10 \text{ cm}^3$,
- 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 1-3 musi być spełniony warunek $L_p \leq L_0$, kontrolowany przez program Analizator Ca^{++}

Zakładka „Wykresy” pozwala na obejrzenie trendu zmian stężenia soli wapniowych w analizowanym soku oraz tabeli z zapisem parametrów i wyników wszystkich oznaczeń. przykładowy wygląd zakładki „Wykresy”, uzyskany podczas badań aparatu w cukrowni, pokazuje rys. 9.



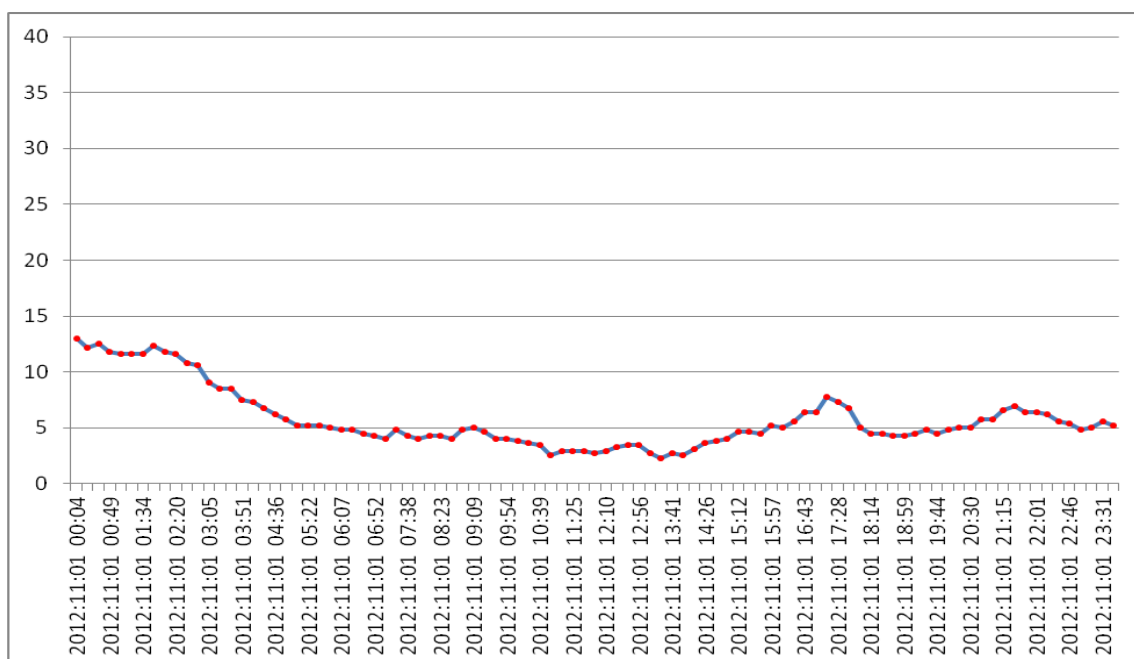
Rys. 9. Przykładowy wygląd zakładki „Wykresy” programu Analizator Ca^{++} .

4.3. Badania analizatora w warunkach laboratoryjnych i w cukrowni

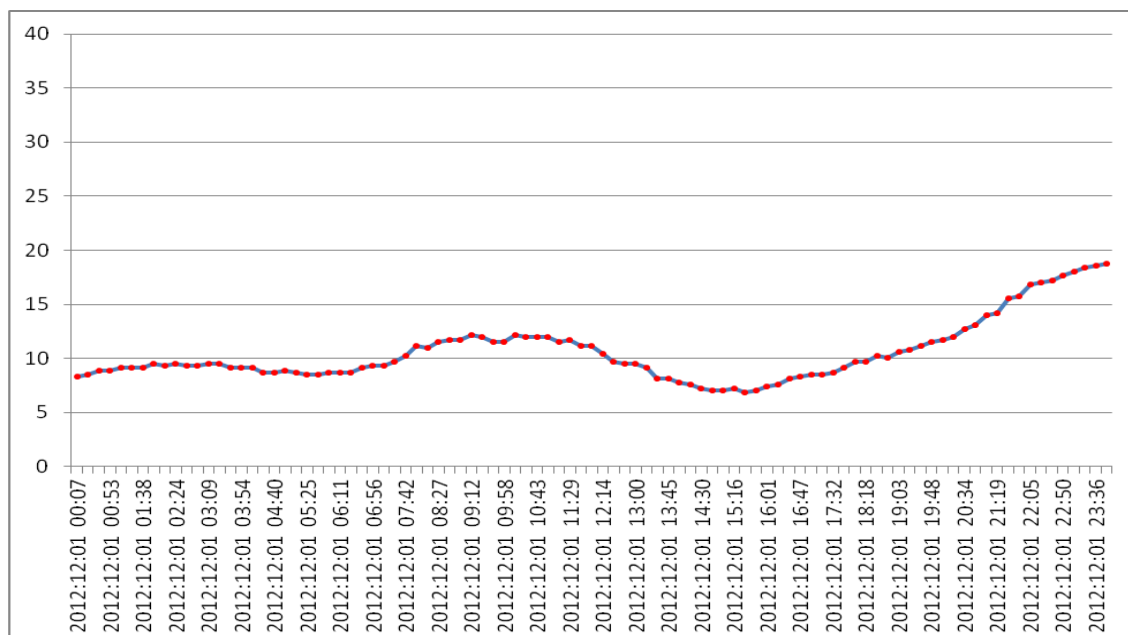
Analizator soli wapniowych wypróbowano w wersji półautomatycznej w warunkach laboratoryjnych, dokonując szeregu oznaczeń w roztworach wzorcowych chlorku wapniowego oraz w roztworach cukrowiczych – soku rzadkim, soku gęstym i roztworze melasu. W roztworach cukrowiczych równolegle dokonywano oznaczeń stosowaną 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 cukrowiczych. 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 cukrowiczych.

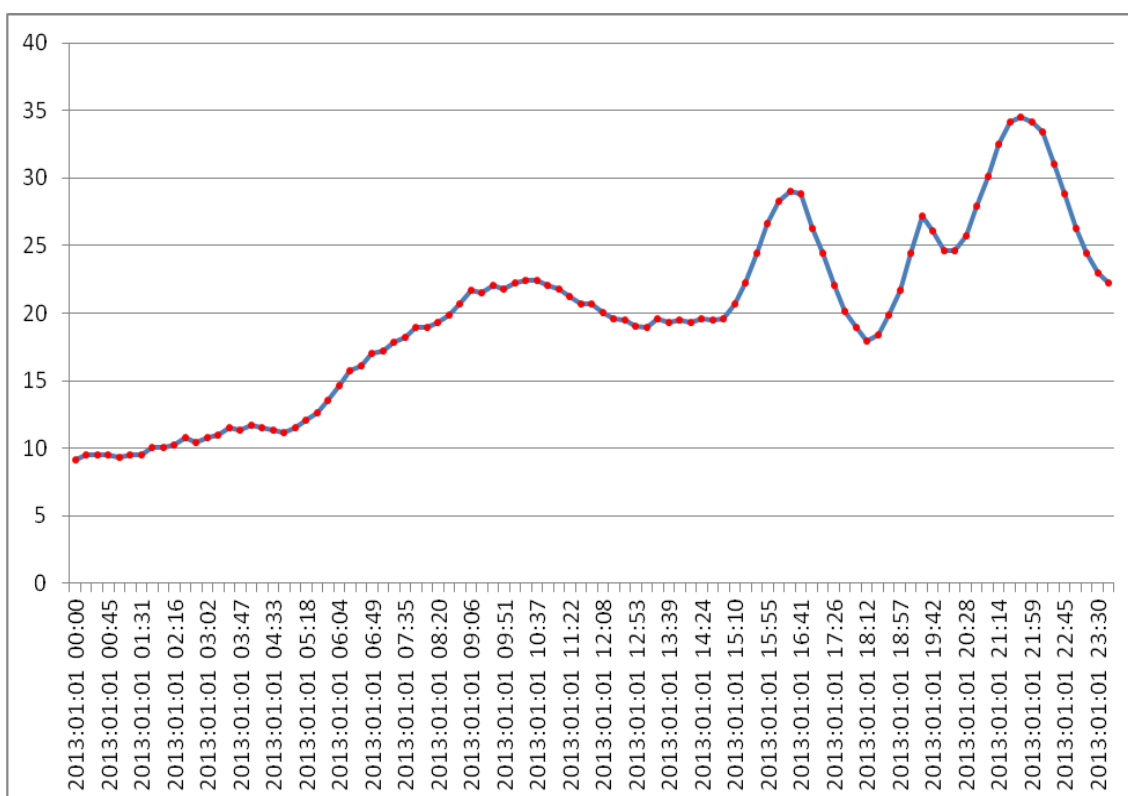
Półautomatyczny laboratoryjny (wymagający ręcznego dodania próbki soku) elektrochemiczny analizator soli wapniowych został wypróbowany w kilku cukrowniach podczas kilku kampanii cukrowiczych. Zbadano jego przydatność do oznaczeń stężenia soli wapniowych w sokach i innych półproduktach cukrowiczych, a także do wyznaczania alkaliczności optymalnej i pomiaru twardości wody. Analizator automatyczny, nie wymagający żadnej obsługi ręcznej, został dzięki uprzejmości koncernu Südzucker Polska S.A. wypróbowany podczas ostatnich dwóch kampanii cukrowiczych w cukrowni Świdnica. Przykładowe fragmenty przebiegów zmian stężenia soli wapniowych podczas ich ciągłego oznaczania w trzech kolejnych miesiącach ostatniej kampanii przedstawiono na wykresach (rys. 10-12).



Rys. 10. Przykładowy przebieg zmian stężenia soli wapniowych (w mg CaO/100ml) na początku listopada.

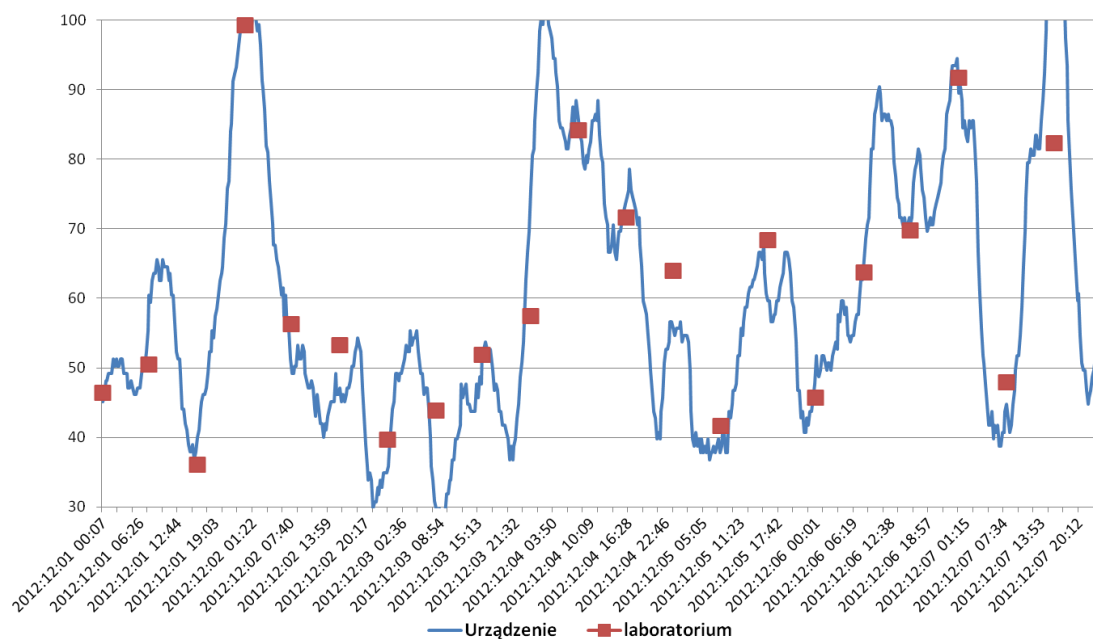


Rys. 11. Przykładowy przebieg zmian stężenia soli wapniowych (w mg CaO/100ml) na początku grudnia.



Rys. 12. Przykładowy przebieg zmian stężenia soli wapniowych (w mg CaO/100ml) na początku stycznia.

Na rysunku 13 pokazano porównanie wyników pomiaru stężenia soli wapniowych w soku rzadkim uzyskane przy użyciu automatycznego analizatora i kompleksometrycznych oznaczeń laboratoryjnych.



Rys. 13. Porównanie wyników pomiaru stężenia soli wapniowych w soku rzadkim (w mg CaO/100% s.m.) uzyskanych przy użyciu automatycznego analizatora i kompleksometrycznych oznaczeń laboratoryjnych (zamieszczono dzięki uprzejmości Südzucker Polska S.A.)

5. Podsumowanie

1. Elektrochemiczny analizator soli wapniowych z ogniwem elektrochemicznym zastosowanym do obiektywnego identyfikowania punktu równoważnikowego reakcji kompleksowania pozwala na dokonywanie dokładnych oznaczeń stężenia związków wapnia w roztworach, także w roztworach cukrowniczych.
2. Zastosowanie do analizatora komputera PC ze specjalnym oprogramowaniem „Analizator Ca⁺⁺” znacznie upraszcza tok kalibrowania urządzenia, dokonywania pojedynczych, serii oznaczeń oraz obliczania wyników analiz.
3. Program „Analizator Ca⁺⁺” pozwala na automatyczny dobór wielkości próbki do analizy, ręczny wybór rodzaju jednostki, wyświetlanie trendu zmian stężenia soli wapniowych w badanych roztworach oraz pełną archiwizację wyników oznaczeń.
4. W analizatorze zastosowano automatyczny układ zabezpieczenia elektrody jonoselektywnej przed przegrzaniem – po przekroczeniu dopuszczalnej temperatury program przerywa, a następnie powtarza tok analizy.
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.