

# Üdítőitalok refraktométeres szárazanyagtartalom-meghatározási módszerei és azok hibái

POZSONYI FERENC

Szeszipari Vállalatok Trösztje, Budapest

Érkezett: 1973. augusztus 9.

A modern – külföldi eredetű – üdítőitalgyártó gépsorok térhódításával az üdítőitalok minősége nagymértékben javult.

A minőség egyenletesebbé válásával – a vonatkozó szabvány felülvizsgálata során – megvizsgáltuk az egyik legfontosabb műszeres vizsgálati módszer, a látszólagos szárazanyagtartalom meghatározására szolgáló refraktométeres vizsgálat hibáját.

## A mérés pontossága

A mérőműszer helyes kezelése esetén is előfordul, hogy nem teljesen szabatos mérési eredményt kapunk. Ennek két – egymást kizáró – oka lehet.

1. A mérőműszer rosszul van beállítva (kalibrálva) azaz valamely mérőműszerrel egyetlen termékegységen végzett nagyobb méréssorozat mért értékeinek átlaga eltér az illető termékegység valódi értékétől. Az eltérést rendszeres hibának szokás nevezni. A műszer helyesbitése ugyanolyan nagyságú lesz, de ellentétes előjellel.

Refraktometriás mérések esetén minden mérés előtt a refraktométert az előírt hőfokon desztillált vízre kalibrálni kell.

Ha ez megtörtént, akkor az üdítőitalok tartományában számottevő rendszeres hibától nem kell tartanunk.

A műszer pontosnak tekinthető addig, míg az eltérés kisebb mint az adott műszerre megengedett legnagyobb hiba.

2. Függetlenül a beállítástól (kalibrációtól) a műszerrel egyetlen termékegységen végzett méréssorozat mért értékei nem azonosak.

A mérési eredmények ingadozását  $\sigma_M$ -el jelöljük. Jelentése: a mérés szórása. Minél kisebb  $\sigma_M$ -értéke, annál szabatosabb a műszer (1).

Ha egy műszert különböző termékegységek sorozatának mérésére használunk fel, a megfigyelt értékek szóródása a következő két összetevőre vezethető vissza:

- a mérési eljárás szórása és
- magának a terméknek a szórása.

Ezt a következőképpen fejezzük ki:

$$\sigma_{\bar{\sigma}} = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_M^2}$$

ahol  $\sigma_{\bar{\sigma}}$  a megfigyelt értékek összes szórása

$\sigma_T$  a termék szórása

$\sigma_M$  a mérés szórása.

Az egyenlet megoldva  $\sigma_T$ -re:

$$\sigma_T = \sqrt{\sigma_{\delta}^2 - \sigma_M^2}$$

Könnyen belátható, hogy ha  $\sigma_M$  értéke nem nagyobb  $\sigma_T$  egy tizedénél, akkor  $\sigma_d$  értékére 1%-nál kisebb befolyása lehet.

Ez a megállapítás az alapja annak a gyakorlati szabálynak, amely szerint a műszerrel a törésmező kb. 10 részre legyen osztható.

Az esetek nagy részében a mérés pontossága a műszerkezelő ügyességétől függ.

Ilyenkor a terméken mért értékek ingadozását a következő tényezők határozzák meg:

- a műszer változásai
- a kezelő által okozott változások
- a termék változásai.

Az alábbi összefüggés szerint:

$$\sigma_{\delta} = \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_K^2 + \sigma_T}$$

ahol  $\sigma_R$  = refraktométer szórása

$\sigma_K$  = kezelő okozta szórás

$\sigma_T$  = termék szórása

Megfelelő kísérlettel (egyetlen termékegység ismételt mérésével) általában könnyű megállapítani a  $\sigma_R$  és a  $\sigma_K$  értékét.

### Meghatározás ABBE-féle refraktométerrel

A jelenleg érvényben levő üdítőital szabvány az MSZ 3607 (2) szerint írja elő a szárazanyagtartalom meghatározását.

Tekintettel a szénsavtartalom kiűzésének körülményességére, a gyakorlati munka során a törésmutató adott hőfokon történő meghatározása jöhet számításba.

Az idézett szabvány refraktométeres meghatározáshoz olyan készüléket ír elő, amelynek skáláján a törésmutató értéke  $\pm 0,0002$  pontossággal olvasható le, illetve olyan refraktométert, amelynek skáláján a vízben oldható szárazanyag-tartalom értéke 0,1% pontossággal közvetlenül olvasható le (cukor, ill. szaharóz %-ban kifejezve).

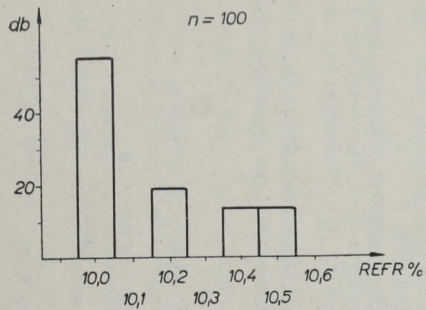
Az üdítőitalok tartományában ennek a feltételnek az ABBE-féle refraktométer nem tud eleget tenni. Különösen a mérés pontosságára vonatkozó előírás vesztí értelmét a kérdéses területen, ugyanis a két párhuzamos meghatározás eredménye között a különbség nem lehet több, mint a középérték 0,5%-a. 10 szaharóz %-os középérték esetén ez 0,05 szaharóz % különbséget jelent. Ennek érzékelése 0,5 szaharóz %-os beosztás esetén teljességgel lehetetlen.

A műszernek eléggé érzékenynek kell lenni ahhoz, hogy az adott tűrést szükség szerint tíz részre, de legalább öt részre bonthassuk (1).

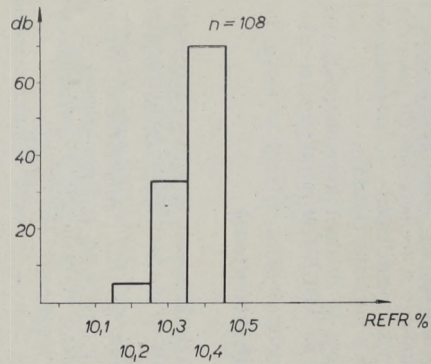
A különböző méréseknél fellépő, a kísérleti feltételeknek kis mértékű ellenőrizhetetlen ingadozásából származó véletlen megfigyelési és leolvasási hibák nagyszámú mérésnél egymást közelítőleg kiegyenlítik, és ezért normális eloszlású valószínűségi változóknak tekinthetők (3).

Az ABBE-féle refraktométerek hibájának meghatározásához üdítőital-előállító üzemeket kértünk fel a mérések végzésére. A szalagról leemelt – egymásután következő – 100 db üdítőitalt 5–5 személy vizsgálta meg. A kapott mérési eredményeket ábrázolva (1–4. ábra) láthatjuk, hogy az 1–3. ábra

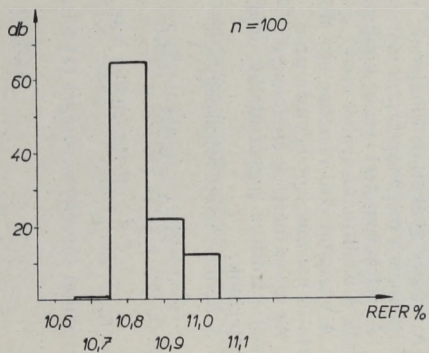




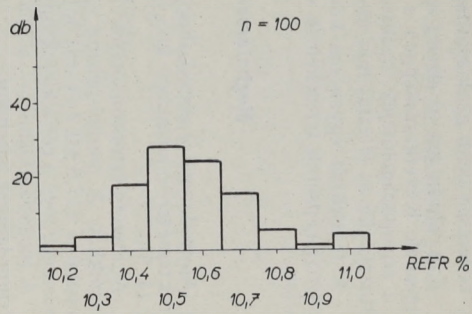
1. ábra



2. ábra



3. ábra



4. ábra

tapasztalati gyakoriságai még durva közelítéssel sem mutatnak normális eloszlást.

Ezeket az eredményeket azokban az üzemekben kaptuk, ahol a minőség egy keverésen belül gyakorlatilag állandó.

A 4. ábrán azt az üzemi eredményt tüntettük fel, ahol szirupadagolóval dolgoznak. Következésképpen a termék minősége a leemelt 100 db palackban – a szirupadagolófejek beállított értékeinek megfelelően – számottevően változott. Ez az eloszlás már megközelítette a normális eloszlást.

A fentiekből egyenesen következik, hogy a modern keverőberendezéssel felszerelt gépsorok termékeinek elbírálására az ABBE-féle refraktométer alkalmazatlan.

### Meghatározás merülő refraktométerrel

Az irodalomból ismert, hogy a merülő-refraktométer és a PULFRICH-féle refraktométer pontossága kb. 5-ször nagyobb az ABBE-féle refraktométernél (4; 5).

A merülő-refraktométerek kiegészíthetők fűthető (temperálható) termo-prizmákkal. A merülő-prizma egyszerűen kicserélhető a termo-prizmával. A temperálás ( $17,5 \pm 0,2$  °C-ra) ultratermosztáttal történik, és a refraktométer tubusa egy erre a célra kialakított állványra rögzíthető.

A megvilágításhoz – a pontosság érdekében – célszerű monokromatikus nátrium-lámpát használni.

A  $T_1$  jelű termoprizma esetében az osztályzat önkényes egységekben  $+105$ -től  $-5$ -ig terjed, a D-vonalra vonatkoztatott  $n_D = 1,32539$  és  $n_D = 1,36640$  törésmutatónak megfelelően.

A 85,0 skálarésznek  $17,5$  °C-on a tiszta víz törésmutatója ( $n_D = 1,33320$ ) felel meg.

A technikai refraktométerek között a legpontosabb készülék, elméleti hibahatára  $\pm 0,00002$  törésmutató érték.

A műszer gyakorlati hibájának, valamint az ezzel szorosan összefüggő mérési hibának a megállapítására méréseket végeztünk.

A refraktométert vízre kalibráltuk, így rendszeres hibaként tudomásul vettük a beállíthatóságából eredő  $\pm 0,015$  szaharóz %-os hiba-lehetőséget.

A vizsgálat első részében egy üveg Coca-Cola ital refrakcióját két személy mérte le harmincszor egymás után.

Az egyes mérések eredményeit – két párhuzamos leolvasás átlagát – egymással párosítva jegyeztük fel, majd a különbségből egy harmadik oszlopot készítettünk.

A három oszlop szórásnégyzete

$$s_{M,A}^2 = 0,021 \quad s_{M,B}^2 = 0,025 \quad s_{\text{diff. } A-B}^2 = 0,0085$$

$$\text{Felhasználva } \sigma_{M,A}^2 + \sigma_{M,B}^2 = \sigma_{\text{diff. } A-B}^2$$

statisztikai törvényszerűséget (1) három háromismeretlenes egyenletet írhatunk fel:

$$\sigma_{M,A}^2 = \sigma_R^2 + \sigma_{K,A}^2$$

$$\sigma_{M,B}^2 = \sigma_R^2 + \sigma_{K,B}^2$$

$$\sigma_{\text{diff. } A-B}^2 = \sigma_{K,A}^2 + \sigma_{K,B}^2$$



Az itt nem részletezett számítások alapján a refraktométer varianciája

$$s_R^2 = 0,01895$$

A két vizsgálatot végző személy (kezelő) által okozott hibaszórás-négyzet:

$$s_{K,A}^2 = 0,00253$$

illetve

$$s_{K,B}^2 = 0,00708$$

Ezekből a kezelői átlag-variancia:

$$\frac{s^2}{K} = 0,004805$$

A vizsgálat második felében egy személy 30 db Coca-Cola italt – amelyet a szalagról egymásután emeltek le – vizsgált meg.

Minden vizsgálati eredmény két leolvasás átlaga.

A kapott eredmények átlaga: 43,12 skálárész  
szórásnégyzete: 0,0375 skálárész  
szórása: 0,195 skálárész

A termék szórása az alábbiak szerint számítható:

$$s_T^2 = s_{\bar{o}}^2 - (s_R^2 + s_K^2)$$

$$s_T^2 = 0,0375 - (0,01895 + 0,004805)$$

$$s_T^2 = 0,01374$$

$$s_T = 0,117$$

Összehasonlítva a keverőberendezéssel készített ital szórását

$$(S_T = 0,117)$$

a merülőrefraktométer szórásával ( $S_R = 0,138$ )

és a vizsgálatot végző (átlagos) szórásával ( $S_K = 0,069$ )

azt tapasztaljuk, hogy a mérés hibája egy nagyságrendbe esik az egy keverésen belüli hibával.

A refraktométeren leolvasott skálárészek átszámítását a nemzetközi kritikai táblázatok (6) segítségével végezhetjük el, ha a kapott értéket 100,00-ból levonjuk.

A fenti eredményeket átszámítva átlagos szárazanyagtartalom szaharóz %-ban: 10,755 szórás: 0,0488

$$\text{A középérték szórása } s_{\bar{X}} = \frac{0,0488}{\sqrt{30}} = 0,00886$$

$$n = 30 \text{ esetén } t = 2,03$$

ahol  $t$  = a Student-féle paraméter.

Így a vizsgált esetben a Coca-Cola ital szárazanyagtartalma – 95%-os valószínűségi szinten –  $10,755 \pm 0,018$  szaharóz % konfidencia intervallumon belül volt.

A fentiekből látható, hogy megfelelő nagyságú mintaszám esetén nagy pontossággal megadható az üdítőitalok látszólagos szárazanyagtartalma.

#### IRODALOM

- (1) *Juran, J. M.*: Minőség, tervezés, szabályozás, ellenőrzés. 176, 349 Bp. Műszaki Kiadó 1966.
- (2) MSZ 3607/1 – 71 Tartósított élelmiszerek szárazanyag- és víztartalom meghatározása
- (3) *Preisich, M.*: Vegyészek zsebkönyve. 79 Bp. Műszaki Kiadó 1963.
- (4) *Erdey-Grúz, T.* – *Prosz, J.*: Fizikai-kémiai praktikum. 335 Bp. Tankönyvkiadó 1950.
- (5) *Richter, J., Kny, L., Gerecke, K.*: Photometrie und Refraktometrie. 133 Berlin, Akademie-verlag, 1967
- (6) *International Critical Tables Vol. II.* 340. (1927).

#### РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ И ЕГО ОШИБКИ

*Ф. Пожони*

Автор испытал возможности рефрактометрического определения содержания в воде растворимых сухих веществ освежающих напитков. Установил, что рефрактометры АББЕ на подходящие, а погружающие рефрактометры с термопризмой соответствуют для оценки качества современным методом производимых освежающих напитков.

#### METHODEN FÜR REFRAKTOMETRISCHE TROCKENSUBSTANZGEHALTBESTIMMUNG VON ERFRISCHUNGSGETRÄNKEN UND DEREN FEHLER

*F. Pozsonyi*

Verfasser untersuchte die refraktometrischen Mittel zur Bestimmung des wasserlöslichen Trockensubstanzgehaltes von Erfrischungsgetränken. Er stellte fest, dass die Abbé'schen Refraktometer nicht, die Eintauchrefraktometer mit Thermoprisma aber für die Qualitätsbeurteilung der mit modernen Methoden fabrizierten Erfrischungsgetränken geeignet sind.

#### METHODS FOR THE REFRACTOMETRIC DETERMINATION OF DRY MATTER IN SOFT DRINKS AND ERRORS OF THESE METHODS

*F. Pozsonyi*

Various methods for the refractometric determination of dry matter in soft drinks were investigated. It was found that Abbe refractometers are unsuitable whereas the immersion refractometers equipped with thermoprism are suitable for the evaluation of the quality of soft drinks produced by up-to-date methods.