

REFERENČNÍ STANDARD PRO METODY ANALÝZY TPO

Úvod

Hledání referenčního standardu pro TPO (celkový obsah kyslíku v balení) stále probíhá, i když se již v pivovarnictví pro měření tohoto důležitého parametru hodně používají různé metody a přístroje. TPO je v současnosti jeden z jedinečných parametrů v arzenálu pivovarnických analytiků, který nemá svůj standard. Niže je popsána metoda tvorby standardu TPO a její porovnání s ostatními metodami. Tento nový standard je poté použit k vyhodnocení měření TPO pomocí stávajících metod.

Kyslík je považován za klíčový parametr, který ovlivňuje profil čerstvosti baleného piva.

K. Uhlig a C. Vilachá publikovali v roce 1984 studii, která byla průlomová z několika důvodů:

- Přejít z měření vzduchu na měření kyslíku
- Přejít z mokré chemie k analýze moderními přístroji
- Zlepšení nízkého detekčního limitu na několik jednotek ppb, zatímco dříve to bylo přibližně pouze 1 mL vzduchu (odpovídá 270 ppb TPO)

O 25 let později bylo dosaženo dalšího významného pokroku, kdy výrobci přístrojů vynalezli analyzátoři speciálně určené pro měření TPO.

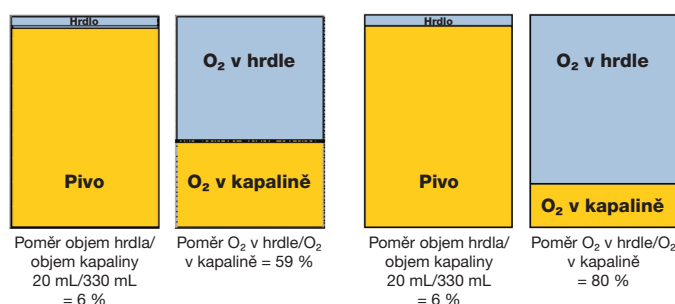
Zjistilo se, že ze všech metod poskytuje nejlepší výsledky injekce vzduchu. Přednosti této metody byly demonstrovány ve spojení s novým analyzátořem Orbisphere 6110 společnosti Hach.

Co je TPO?

Obrázek 1 znázorňuje 330mL plechovku při teplotě 8 °C po ekvilibraci a obrázek 2 zobrazuje příklad plechovky bezprostředně po naplnění. Žluté a modré plochy představují objem piva a objem hrdlového prostoru s příslušným obsahem O₂. Výpočet pro obrázek 1 byl proveden s faktorem Z. Poměrná velikost každé plochy odpovídá poměru objemu a obsahu kyslíku.

Paradoxem TPO je, že hlavní místo, kde se v balení nachází kyslík, má nejmenší objem: hrdlový prostor.

Tento jev se v prvé řadě vysvětluje fyzikálními vlastnostmi kyslíku. Kyslík zůstává v plynném skupenství, protože je 30krát méně rozpustný než CO₂, a jeho koncentrace pak závisí na teplotě kapaliny a poměru objemů. Je to patrné z obrázku 1.



Obr. 1: Plechovka v ekvilibraci, objem hrdla 20 mL

Obr. 2: Příklad plechovky po naplnění, bez ekvilibrace

Jakákoli změna objemu hrdlového prostoru má také významný dopad na TPO - zvýšení objemu hrdla o 10 mL znamená zvýšení TPO o 9 %.

Požadavky na standard TPO

Vhodnost pro účely nového referenčního standardu TPO byla hodnocena podle následujících kritérií:

- Přesnost (pravdivost)
- Opakovatelnost
- Reprodukovatelnost
- Rozsah

Snadnost implementace (lze použít kdekoliv, v laboratoři i ve výrobě; nezávislost na obsluze)

Principy hodnocených standardů TPO

Hlavním cílem standardu TPO je mít známé množství kyslíku v balení se známou nejistotou.

Mnoho potenciálních metod je založeno na zavedení neznámého nebo známého množství vzduchu do hrdlového prostoru balení. V chemické analýze se tato metoda také nazývá SAM (Standard Addition Method - metoda standardního přidavku).

Před injektáží vzduchu se analyzuje várka slepých vzorků (stará piva s nízkým obsahem kyslíku). Předpokládaná konečná hodnota je součtem koncentrací TPO slepých vzorků a přidaného vzduchu.

Potenciální řešení pro standardy TPO

Proplachnutí hrdlového prostoru vzduchem

Lahve jsou připraveny v komoře při atmosféře s kontrolovanou koncentrací kyslíku.

Tato metoda vykazuje dobrou pravdivost a opakovatelnost, avšak vyžaduje speciální přístroje a dlouhou dobu propláchnutí. To má nepříznivé důsledky na snadnost implementace.

Testovací plechovky s vodou

Z plniče o známých výkonech pohlcování vzduchu se odebere várka plechovek s vodou sycenou oxidem uhličitým. Část várky se změří a určí se statistická distribuce TPO.

Tato metoda se snadno implementuje, nelze však stanovit pravdivost.

Tuto metodu v roce 2004 původně hodnotila asociace ASBC a metodu zamítla.

Injektáž vzduchu do pěny otevřených lahví

Lahev pasterizovaného piva se pečlivě odvíčkují. Do boku lahve se mírně poklepe tyčí, aby hrdlem láhve vyšlo větší množství pěny. Do pěny se zasune injekční stříkačka se vzduchem a její obsah se injektuje. Na láhev se ihned nasadí korunkový uzávěr a utěsní se.

Tuto metodu také hodnotil podvýbor asociace ASBC v roce 2007 a po mezilaboratorním porovnání ji zamítl. Byla zjištěna nedostatečná opakovatelnost a rozdíly mezi jednotlivými spolupracujícími subjekty.

Injektáž vzduchu do hrdlového prostoru

Jedná se o variantu výše popsané původní metody ASBC. Při této metodě se korunkový uzávěr nahradí jiným uzávěrem se septem. Tato metoda vykazovala opakovatelné a reprodukovatelné výsledky s poměrem std. odch./průměr ve výši 28 %. Speciální korunkový uzávěr je nutné připravit zvlášť. S pomocí standardní analýzy TPO byla zjištěna pravdivost 80 %, což znamená, že chyba je 20 %.

Nová metoda: Injektáž vzduchu do plechovek

Variantu této metody uvádí podvýbor asociace ASBC v závěru své konečné zprávy z roku 2007. Do hliníkové plechovky se injektuje známé množství vzduchu, kam se předtím do místa injektáže připevní pryžové septum. To se v dané pozici přidržuje velkou hadicovou svorkou. Viz obr. 3.

Během 4letého používání přinesla tato metoda dobré výsledky.

Příprava vzorku je snadná a tato metoda umožňuje injektáž téměř jakéhokoli množství vzduchu do plechovky. Proto poskytuje řešení problémů spojených s pravdivostí, linearitou i opakovatelností.

Používá standardní plechovky starého piva a doba potřebná na přípravu i snadnost implementace jsou přijatelné.



Obr. 3: Injektáž vzduchu do plechovky

Hodnocení metod

Tabulka 1 zobrazuje hodnocení všech metod podle různých kritérií.

Kritéria	Testovací plechovky s vodou	Proplachnutí vzduchem v hrdlovém prostoru	Injektáž vzduchu do pěny	Injektáž vzduchu do hrdlového prostoru	Injektáž vzduchu do plechovek
Přesnost (pravdivost)	●	●	●	●	●
Opakovatelnost	●	●	●	●	●
Reprodukovatelnost	●	●	●	●	●
Rozsah	○	●	●	●	●
Snadnost implementace	●	○	●	●	●

Tabulka 1: Porovnání různých standardů TPO

Metoda injektáže vzduchu aplikovaná v analyzátoru TPO Orbisphere 6110

Analyzátor Orbisphere 6110 měří objemy O_2 , CO_2 a objem hrdlového prostoru s obsahem plynu v hrdle i v kapalině. Systém používá patentovanou techniku odběru plynného vzorku. Viz obr. 4.

Opakovatelnost vzorků měřených po injektáži vzduchu jedním analyzátozem, stejnou obsluhou a při průměrné koncentraci 170 ppb byla zjištěna mezi ± 20 ppb až ± 2 ppb, přičemž poslední hodnoty se podařilo dosáhnout zkušeným pracovníkům obsluhy.

Jako standardní validační rutina se používá parametr poměru regenerace. Regenerace je poměr (O_2 naměřený)/(O_2 injektovaný) a ideálně by měl být 100 %. Viz obr. 5.

Celý postup měření je automatický a bez kontaktu mezi senzory a kapalinou, což minimalizuje požadavky na údržbu a zajišťuje konzistentní provoz i spolehlivost výsledků.

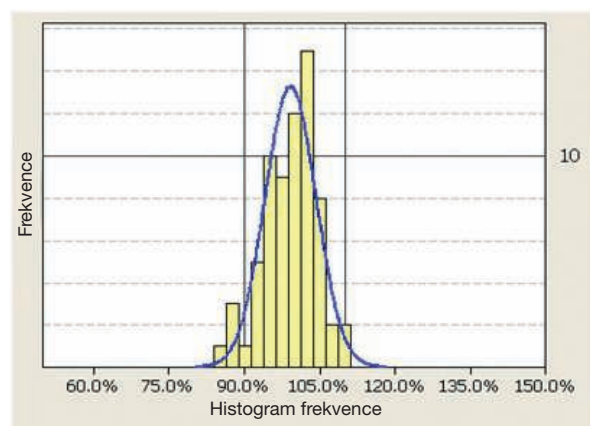
Zjištěná průměrná regenerace byla vynikající: 99,2 % (159 ppb) a se standardní odchylkou pouze ± 5 %.

Pro interval spolehlivosti 95 % byly stanoveny naměřené hodnoty mezi 144 ppb až 176 ppb.

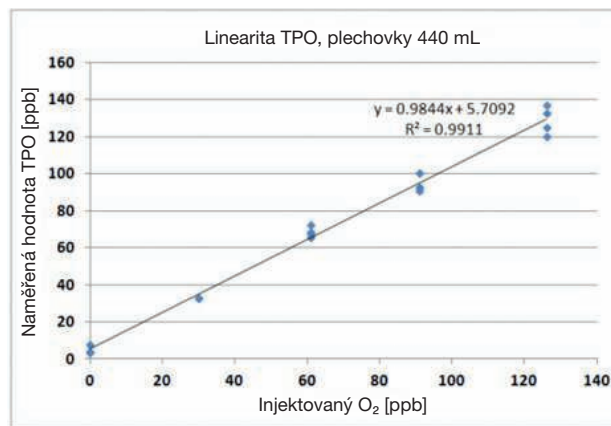
Validace linearity se často provádí během uvedení do provozu. Příklad je uveden na obr. 6 s koeficientem determinace R^2 0,99, který prokazuje vynikající linearitu metody injektáže vzduchu a analyzátoru.



Obr. 4 Analyzátor Orbisphere 6110



Obr. 5: Histogram regenerace na analyzátozech Orbisphere 6110



Obr. 6: Provozní validace linearity s injektáží vzduchu do plechovek

Výhody nového referenčního standardu TPO

Data z kolaborativních testů nejsou dostupná, avšak stovky injektáží vzduchu provedené na různých pracovištích ukázaly, že tato metoda poskytuje vyšší stupeň důvěryhodnosti s jakýmkoli analyzátozem TPO nebo metodou TPO. Další výhody nového referenčního standardu TPO jsou:

- Stanovení nejistoty instalovaných analyzátorů a zlepšení řízení kontroly kvality.
- Hodnocení výkonu laboratoře pomocí kolaborativních a srovnávacích studií.
- Lepší řízení výroby při překročení specifikačních mezí. Bude možné řídit plnění požadavků na produkt díky použití zmetkové zóny namísto jediného fixního limitu, jak je běžné v současnosti.

Standardní analýza TPO a její omezení

Robustní referenční standard pro TPO umožňuje hodnotit výkon standardní metody analýzy TPO.

Rozdíly mezi standardní metodou analýzy TPO a analyzátozem 6110 byly zjišťovány v laboratoři a v několika závodech. Referenční injektáž vzduchu však potvrdila, že analyzátor 6110 poskytuje správný výsledek. Standardní metoda TPO vychází z předpokladu, že balení dosáhne úplné ekvibrace během 5 minut. Neplatí to vždy a mezera mezi teorií a praxí je generována těmito hlavními faktory:

- Obrabeče lahví se nahrazují horizontálními třepačkami
- Doba ekvibrace není pro lahve a plechovky stejná
- Pěna uvnitř obalu snižuje vznik turbulence
- Efekty matrice, s nebo bez vazačů kyslíku, mají vliv na množství rozpuštěného kyslíku v průběhu času

Závěrečná diskuze

Referenční injektáž vzduchu do plechovek představuje ve srovnání s jinými metodami významný pokrok. Silnou stránkou je její lepší výkonnost a snadnost použití i implementace.

Další výhoda metody injektáže vzduchu spočívá v tom, že napodobuje proces kontaminace vzduchem během plnění, kdy se kyslík dostává především do hrdlového prostoru. Validace metody TPO se poté provádí s balením v podmínkách velmi blízkých těm, do kterých se dostává po procesu plnění.

Metoda injektáže vzduchu také upozornila na omezení standardní analýzy TPO tam, kde se po dosažení předpokládané dokonalé ekvibrace měří obsah rozpuštěného kyslíku, ale v řadě případů se podceňuje TPO. Důvodem je obtížnost správného přenosu kyslíku z hrdlového prostoru do kapaliny - téměř nikdy se nedosahuje úplné ekvibrace. Vzhledem k tomu, že 60 až 90 % TPO se nachází v hrdlovém prostoru, vzniká při měření nízkého obsahu kyslíku v kapalině vyšší nejistota, pokud se použije faktor Z.

Analyzátor Orbisphere 6110 umožňuje určit výkony referenční injektáže vzduchu, protože nevyžaduje ekvibraci.

Závěrem lze říci, že použití robustního referenčního standardu TPO také usnadní přechod ze stávajících zařízení používajících standardní metodu na nové analyzátozy TPO.



www.hach.com