

STANDARD DI RIFERIMENTO PER I METODI ANALITICI DEL TPO

Introduzione

La ricerca di uno standard di riferimento per il TPO (Total Package Oxygen) è ancora in corso, nonostante l'ampio uso di metodi e strumenti per misurare questo importante parametro nei processi di birrificazione. Attualmente il TPO è uno dei pochi parametri specifici per l'analisi della birra che non dispone di uno standard di riferimento. Di seguito viene descritto un nuovo metodo per la creazione di uno standard per il TPO, mettendolo a confronto con altre metodologie. Questo nuovo standard viene quindi utilizzato per valutare la misura del TPO mediante i metodi in uso.

L'ossigeno è considerato un parametro critico che incide sulle caratteristiche di freschezza della birra confezionata.

Nel 1984 K. Uhlig e C. Vilachá hanno pubblicato uno studio che è stato una vera innovazione per diversi motivi:

- Passaggio dalla misura dell'aria alla misura dell'ossigeno
- Passaggio dai metodi di chimica umida all'analisi con strumenti moderni
- Miglioramento del limite di rilevabilità basso a pochi ppb, mentre in precedenza era pari a circa 1 mL di aria (equivalente a 270 ppb di TPO)

A distanza di 25 anni fu compiuto un altro importante passo avanti quando i produttori di strumentazione svilupparono degli analizzatori specificatamente destinati al TPO.

Tra tutti i metodi conosciuti, l'iniezione di aria fu considerato quello più efficace e affidabile. La validità di questo metodo fu dimostrata in combinazione col nuovo analizzatore Orbisphere 6110 di Hach.

Che cos'è il TPO?

Nella Figura 1 è illustrata una lattina da 330 mL a 8° C dopo la stabilizzazione, mentre la Figura 2 mostra un esempio di lattina appena riempita. Le aree gialle e blu indicano la birra e il volume dello spazio di testa con il relativo contenuto di O₂. Il calcolo per la Figura 1 è stato realizzato utilizzando il fattore Z. La proporzione di ciascuna superficie corrisponde al rapporto tra il volume e il contenuto di ossigeno.

Per quanto riguarda il TPO, il paradosso è che l'ossigeno contenuto nella confezione è concentrato principalmente nel volume più piccolo, ovvero nello spazio di testa.

Questo fenomeno si spiega per le proprietà fisiche dell'ossigeno. Essendo 30 volte meno solubile della CO₂, l'ossigeno resterà nella fase gassosa, con una concentrazione variabile in funzione della temperatura del liquido e dei rapporti volumetrici, come nella Figura 1.

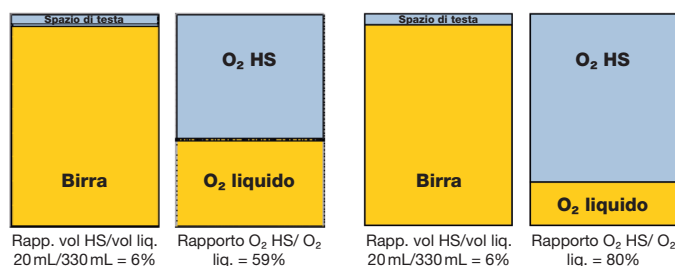


Figura 1: Lattina stabilizzata, vol. HS 20 mL

Figura 2: Esempio di una lattina riempita, senza stabilizzazione

Qualsiasi variazione di volume dello spazio di testa (HS, headspace) influisce notevolmente anche sul TPO: un aumento del volume dello spazio di testa di 10 mL comporta infatti un incremento del TPO pari al 9 %.

Requisiti di uno standard per il TPO

L'idoneità allo scopo di un nuovo standard di riferimento per il TPO è stata valutata utilizzando i criteri seguenti:

- Precisione (esattezza)
- Ripetibilità
- Riproducibilità
- Intervallo

Facilità di implementazione (possibilità di utilizzarlo ovunque, in laboratorio e presso gli stabilimenti; non dipendente dall'operatore)

Principi degli standard per TPO valutati

L'obiettivo principale di uno standard per TPO consiste nell'avere una quantità nota di ossigeno in una confezione con un'incertezza nota.

Molti potenziali metodi si basano sull'introduzione di una quantità nota o ignota di aria nello spazio di testa della confezione. Nell'analisi chimica, questo metodo viene definito anche SAM (Standard Addition Method, metodo di aggiunta dello standard).

Prima di iniettare l'aria, viene analizzato un lotto di "bianchi" (vecchie birre con un basso contenuto di ossigeno). Il valore finale atteso corrisponde alla somma della concentrazione di TPO nei bianchi e dell'aria aggiunta.

Possibili soluzioni per gli standard per il TPO

Spazio di testa riempito con aria

Le bottiglie vengono preparate in un locale ad atmosfera controllata (basso tenore di ossigeno).

Questo metodo offre buoni risultati in termini di esattezza e ripetibilità, ma richiede strumenti speciali e tempi di flushing lunghi, con conseguenze negative sulla facilità di implementazione.

Lattine di acqua di prova

Viene prelevato un lotto di lattine di acqua gassata da un dispositivo di riempimento con prestazioni note in termini di aspirazione d'aria. Si procede quindi a misurare una parte del lotto per identificare la distribuzione statistica del TPO.

Questo metodo è facile da implementare ma non è possibile stabilirne l'esattezza.

Fu inizialmente valutato dall'ASBC nel 2004 e successivamente respinto.

Iniezione di aria nella schiuma di bottiglie aperte

Viene stappata con molta attenzione una bottiglia di birra pastorizzata. Si percuote quindi delicatamente il lato della bottiglia con un'asta rigida per provocare la fuoriuscita di una grande quantità di schiuma dal collo. Viene inserita una siringa nella schiuma per iniettare aria nel contenuto. La bottiglia viene immediatamente chiusa e sigillata con un tappo a corona.

Anche questo metodo è stato valutato da una sottocommissione dell'ASBC nel 2007, che lo ha respinto dopo aver condotto una prova interlaboratorio.

La ripetibilità e le differenze tra i risultati ottenuti dai vari collaboratori non furono ritenute soddisfacenti.

Iniezione di aria nello spazio di testa

Si tratta di una variante del metodo sperimentato dall'ASBC, precedentemente descritto. In questo caso, il tappo a corona è sostituito da un diverso tipo di tappo dotato di setto. Questo metodo ha prodotto risultati in termini di ripetibilità e riproducibilità con un rapporto tra deviazione standard e media pari al 28 %. È richiesta la preparazione di un tappo a corona speciale. Con il metodo di analisi standard del TPO è stato rilevato un livello di esattezza dell'80 %, il che equivale a un tasso di errore del 20 %.

Il nuovo metodo: iniezione di aria nelle lattine

La sottocommissione dell'ASBC ha citato questo metodo nelle conclusioni della relazione finale presentata nel 2007. Una quantità nota di aria viene iniettata in una lattina di alluminio dopo aver precedentemente applicato un setto di gomma in corrispondenza del punto di iniezione: il setto viene mantenuto in posizione mediante una fascetta di serraggio larga. Vedere la Figura 3.

Dopo 4 anni di applicazione, questo metodo ha fornito buoni risultati.

La preparazione del campione è semplice ed è possibile iniettare una qualsiasi quantità d'aria nella lattina. Pertanto, offre una soluzione valida per quanto riguarda l'esattezza, la linearità e la ripetibilità delle misure.

Vengono utilizzate lattine standard di birra vecchia e il tempo necessario per la preparazione e la facilità di implementazione sono accettabili.



Figura 3: Iniezione di aria in una lattina

Valutazione dei metodi

La Tabella 1 riporta una valutazione di tutti i metodi utilizzando i vari criteri.

Criteri	Lattine di acqua di prova	Flusso di aria nello spazio di testa	Iniezione di aria nella schiuma	Iniezione di aria nello spazio di testa	Iniezione di aria in lattine
Precisione (esattezza)	●	●	●	●	●
Ripetibilità	●	●	●	●	●
Riproducibilità	●	●	●	●	●
Intervallo	○	●	●	●	●
Facilità di implementazione	●	○	●	●	●

Tabella 1: Confronto tra i diversi standard per TPO

Metodo a iniezione di aria applicato all'analizzatore di TPO Orbisphere 6110

L'analizzatore Orbisphere 6110 misura i volumi di O₂, CO₂ e HS utilizzando il gas contenuto nello spazio di testa e nel liquido. Il sistema si avvale di una tecnica di campionamento del gas brevettata. Vedere la Figura 4.

La ripetibilità dei campioni misurati dopo l'iniezione di aria con un analizzatore, lo stesso operatore e una media di 170 ppb si è attestata su un valore variabile dai ± 20 ppb fino a ± 2 ppb, quest'ultimo ottenuto con operatori qualificati.

Il parametro relativo al tasso di recupero viene utilizzato come routine di convalida standard. Il fattore di recupero è il rapporto tra O₂ misurato e O₂ iniettato e, idealmente, dovrebbe corrispondere al 100 %. Vedere la Figura 5.

L'intero processo di misura è automatico e l'assenza di contatto tra i sensori e il liquido riduce al minimo la necessità di interventi di manutenzione, oltre a garantire un funzionamento omogeneo e risultati affidabili.

Il valore di recupero medio rilevato è stato eccellente, pari al 99,2 % (159 ppb), con una deviazione standard non superiore a ± 5 %.

Con un intervallo di confidenza del 95 %, le misure hanno fornito valori compresi tra 144 ppb e 176 ppb.

La convalida della linearità viene spesso eseguita nella fase di messa in servizio. Nella Figura 6 viene illustrato un esempio con un coefficiente di determinazione R² a 0,99, un valore che dimostra l'eccellente linearità del metodo a iniezione di aria e dell'analizzatore.



Figura 4: Analizzatore Orbisphere 6110

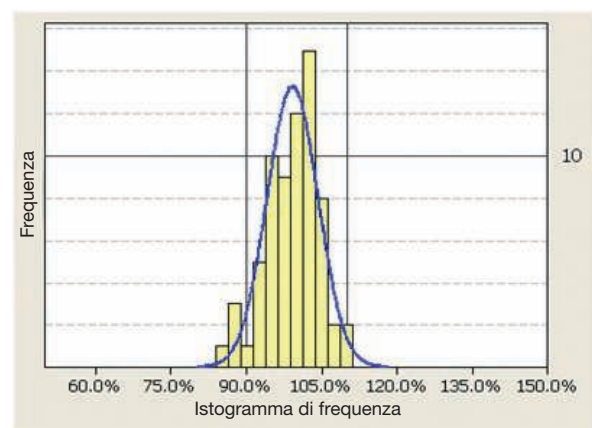


Figura 5: Istogramma del recupero sugli analizzatori Orbisphere 6110

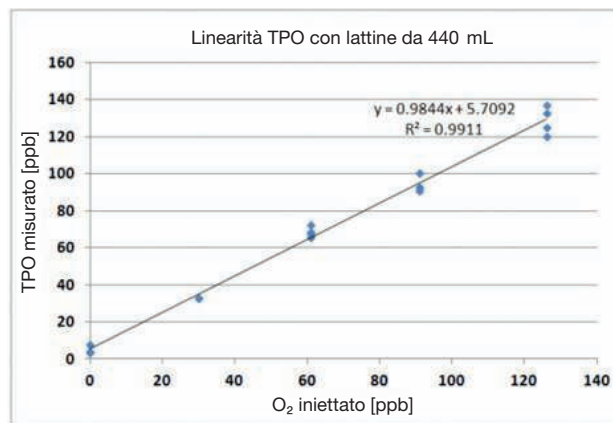


Figura 6: Convalida della linearità sul campo con il metodo a iniezione di aria nelle lattine

Vantaggi del nuovo standard di riferimento per TPO

I risultati delle prove interlaboratorio non sono ancora disponibili: tuttavia, centinaia di iniezioni di aria eseguite in siti diversi hanno dimostrato che questo standard offre un livello di affidabilità superiore con qualsiasi analizzatore o metodo per TPO. Il nuovo standard di riferimento per TPO offre anche i seguenti ulteriori vantaggi:

- Identificazione delle incertezze legate agli analizzatori installati e miglioramento della gestione del controllo di qualità.
- Valutazione delle prestazioni di laboratorio mediante studi comparativi interlaboratorio.
- Gestione più efficace di produzioni non conformi alle specifiche. Sarà possibile gestire la conformità dei prodotti utilizzando una zona di "non accettazione" anziché un unico limite fisso, come avviene attualmente nella maggior parte dei casi.

Analisi standard del TPO e relative limitazioni

L'uso di una solida base di riferimento per il TPO offre la possibilità di valutare le prestazioni del metodo standard per l'analisi del TPO.

Sono state riscontrate differenze tra il metodo di analisi standard del TPO e quello basato sull'analizzatore 6110 in laboratorio e in diversi stabilimenti. Tuttavia, lo standard di riferimento che prevede l'iniezione di aria ha confermato la correttezza dei risultati forniti dal metodo basato sull'analizzatore 6110. Il metodo standard per il TPO si fonda sul presupposto che la stabilizzazione completa della confezione avviene dopo 5 minuti. Ciò non è sempre vero e il divario tra teoria e pratica dipende da alcuni importanti fattori, tra cui i seguenti:

- I ribaltatori di bottiglie sono sostituiti da agitatori orizzontali
- Il tempo di stabilizzazione non è lo stesso per le bottiglie e le lattine
- La schiuma nella confezione riduce la generazione di turbolenza
- Gli effetti matrice, con o senza sequestranti di ossigeno, incidono sul valore dell'ossigeno disciolto nel tempo

Conclusione

Lo standard di riferimento basato sull'iniezione di aria nelle lattine offre notevoli vantaggi rispetto ad altri metodi. Le prestazioni superiori e la facilità d'uso e di implementazione rappresentano i principali punti di forza.

Un altro vantaggio offerto dal metodo a iniezione di aria consiste nel fatto che riproduce lo stesso processo di contaminazione da aria che avviene durante le operazioni di riempimento, con l'aggiunta dell'ossigeno nello spazio di testa. La convalida del metodo per il TPO viene quindi eseguita utilizzando una confezione che presenta condizioni molto simili a quelle esistenti dopo il processo di riempimento.

Il metodo a iniezione di aria ha anche messo in evidenza i limiti delle analisi standard del TPO, in quanto la misura dell'ossigeno disciolto dopo una stabilizzazione che si presume perfetta induce, in molti casi, a sottostimare il valore del TPO. Il motivo risiede nella difficoltà di rilevare con esattezza il volume di ossigeno che si trasferisce dallo spazio di testa al liquido: l'equilibrio non viene quasi mai raggiunto. Poiché il 60 %-90 % del TPO si trova nello spazio di testa, misurare la quantità minima di ossigeno contenuta nel liquido espone a un grado di incertezza maggiore quando si applica il fattore Z.

È stato possibile accertare le prestazioni dello standard di riferimento basato sull'iniezione di aria grazie all'analizzatore Orbisphere 6110 che non richiede alcuna stabilizzazione.

Infine, l'uso di uno standard di riferimento affidabile per il TPO consentirà anche di passare dagli attuali strumenti che utilizzano il metodo standard ai nuovi analizzatori di TPO.



www.hach.com