Z výzkumu a praxe

Stanovení kovů v pivu a v pivovarských surovinách

Ing. VLADIMÍR KELLNER, CSc., Ing. PAVEL ČEJKA, FRANTIŠEK FRANTÍK, prom. chemik, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

663.41:543.849 546.3

1. ÚVOD

Přítomnost kovů v pivu a pivovarských surovinách je známa již dlouhou dobu. Donedávna však bylo velmi obtížné určovat exaktně jejich koncentrace, protože většina kovů se vyskytuje ve stopových množstvích (řádově ppb až ppm, tj. ng/g, resp. μg/g). Stanovení takovýchto koncentrací metodami klasické analytické chemie je obtížné nebo není možné vůbec. Klasické metody jsou pracné, časově náročné a nevyhovují požadavku jednoduchosti, nezbytnému pro sériové měřítko analytické kontroly.

Pokrok přinesly až moderní instrumentální metody chemické analýzy, které v posledních dvaceti letech prošly mohutným rozvojem. Tyto metody umožňují provádět analytickou kontrolu stopových prvků v surovinách i ve finálním produktu poměrně rychle a s postačující přesností.

Vzhledem k významu pro pivovarský proces a jejich vlivu na jakost piva, a zvláště pak vzhledem ke stoupajícímu riziku kontaminace pivovarských surovin toxickými kovy následkem znečištění životního prostředí, postřiků, hnojení atd., vyvstala i v našich podmínkách potřeba kontrolovat obsah kovů, zvláště v exportních výrobcích. V roce 1981 bylo proto oddělení speciálních analýz VÚPS Praha vybaveno atomovým absorpčním spektrometrem Varian AA-475 a po zkušebním provozu bylo zahájeno studium výskytu některých kovů v pivovarských surovinách a v pivu.

2. STRUČNÝ PŘEHLED ANALYTICKÝCH METOD VHODNÝCH KE STANOVENÍ KONCENTRACE KOVŮ V BIOLOGICKÝCH MATERIÁLECH

Požadavky, kladené na analytickou metodu vhodnou ke stanovení kovových prvků v biologickém materiálu, jsou náročné: měla by být vysoce citlivá a selektivní, specifická, zatížená co nejmenším počtem rušivých vlivů a neměla by vyžadovat náročnou úpravu vzorků. Škála prvků, stanovitelná použitou metodou, by měla být co nejširší. V současné době tyto požadavky alespoň zčásti splňují tyto metody:

— molekulová absorpční spektrofotometrie (UV, VIS)
— atomová absorpční spektrometrie (AAS)
— emisní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem (ICP)
— neutronová aktivační analýza (NA)
— anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV)

Ve speciálních případech lze užít též rentgenové fluorescence nebo hmotnostní spektrometrie.

V dalším textu je uvedeno sumární hodnocení těchto metod, které však nelze stavět proti sobě, neboť jejich využití je často rozdílné a mnohdy se vzájemně doplňují.

Molekulová absorpční spektrofotometrie

Tato metoda je založena na schopnosti látek pohlcovat energii v ultrafialové (UV) nebo viditelné (VIS) části spektra. Její jedinou předností je, že nevyžaduje nákladné zařízení (stačí běžný spektrofotometr). Oproti ostatním metodám je méně citlivá, poměrně málo selektivní a vzhledem k náročné přípravě vzorků dosti časově náročná, takže jedno stanovení může trvat i několik hodin. Vyžaduje speciální chemikálie a je zatížena mnoha rušivými vlivy.

Emisní spekrometrie s indukčně vázaným plasmatem (ICP)

Atomová emisní spektrometrie je založena na měření záření emitovaného excitovaným vzorkem. Zdrojem energie k excitaci atomů je v případě ICP plasma. Metoda je vysoce citlivá a selektivní, zatížená jen malým počtem chemických interferencí. Lze stanovit všechny kovy, ně-

které polokovy i nekovy s citlivostí srovnatelnou s AAS [1]. Přístroje jsou však dosud málo rozšířeny a patří do vyšší cenové třídy.

Neutronová aktivační analýza (NA)

NA je jednou z aktivačních metod, při nichž se obsah prvku ve vzorku zjišťuje měřením aktivity radionuklidu, vytvořeného ze stabilního izotopu měřeného prvku. Zdrojem aktivujících částic je v tomto případě laboratorní zdroj neutronů. Pro některé elementy je nejcitlivější metodou, některé prvky se však NA nestanovují [2]. Výhodou je nízká citlivost k nečistotám, cena přístrojů je však vysoká.

Anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV)

Tato modifikovaná polarografická metoda je poměrně jednoduchá a citlivá, nevyžaduje nákladné zařízení, nemá však široký rozsah uplatnění a je zatížena řadou rušivých vlivů. Lze stanovit asi 20 prvků, z toho několik s vysokou citlivostí (např. Cu, Pb, Cd, Hg, Bi, Zn [3]). Některé běžné prvky se však nedají stanovit vůbec (Fe, Mn aj.). Výhodná je možnost stanovit několik prvků současně [4].

Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Tato v současné době velmi rozšířená metoda využívá měření úbytku intenzity záření způsobeného absorpcí volnými atomy. Lze stanovit všechny kovy a některé polokovy, velkou část z nich s vysokou citlivostí. Pro každý kov je třeba samostatný zdroj monochromatického záření. Skutečný obor měřitelných prvků je limitován sortimentem výrobců těchto zdrojů. AAS je metoda selektivní, relativně časově nenáročná, u naprosté většiny přístrojů (tzv. jednokanálových) však nelze stanovovat více prvků najednou. Je vhodná zvláště pro laboratoře s měnícím se analytickým programem. Vyžaduje středně nákladné zařízení.

Stanovovaný prvek je nutno atomizovat, tj. převést na volné atomy. Podle způsobu atomizace lze dělit jednotlivé techniky AAS. Nejjednodušší a nejpřesnější, avšak nejméně citlivá, je *plamenová technika,* při níž se roztok vzorku nasává a zmlžuje do chemického plamene, tvořeného nejčastěji směsí vzduch/acetylén nebo oxid dusný/acetylén. Měření probíhá integračně, tj. na výstupu se za určitý volitelný interval objeví průměrná hodnota v jednotkách absorbance nebo koncentrace. Přesnost a reprodukovatelnost měření je vysoká, chyba obvykle nepřesahuje 2 % relativní. *Elektrotermická atomizace* (ETA) je nejdůležitější bezplamenovou technikou. Využívá odporového vyhřívání kyvety zhotovené z vhodného materiálu (grafit, wolfram atd.) elektrickým proudem. Vzorek se dávkuje manuálně nebo automaticky v přesných množstvích do kyvety a jednorázově atomizuje. Výsledný signál se projeví ve formě píku, jehož výška nebo plocha se vyhodnocuje. ETA je o 1—2 řády citlivější než měření v plameni, je však časově náročnější. Reprodukovatelnost je nižší, proto je třeba vícenásobného opakování měření. Touto technikou nelze stanovit všechny prvky (např. vysokotající kovy), u některých kovů se objevují značné chemické interference (kovy tvořící karbidy). Technika *generace par* (VG) je založena na tvorbě plynných hydridů nebo přímo par kovu použitím vhodného redukčního činidla ($SnCl_2$, $NaBH_4$), které se potom ve speciální kyvetě atomizují plamenem. Je nejcitlivější formou AAS (oproti plameni o několik řádů). Oblast použitelnosti je omezena na prvky tvořící plynné hydridy (Se, Sb, As atd.) a rtuť, která jako jediný kov tvoří páry již za normální teploty. Pro ni je tato technika nejvýhodnější.
Měření vzorků probíhá obvykle v roztoku, pouze u ETA lze výjimečně dávkovat i pevný vzorek.

3. APLIKACE AAS PRO PIVOVARSKÉ ÚČELY

Atomový absorpční spektrometr Varian AA-475, zakoupený v roce 1981 pro potřeby pivovarského průmyslu, má sloužit především:

— k analytické kontrole toxických kovů (Cd, Hg, Pb, As) a eventuálně některých dalších ve sladu, chmelu a pivu, zejména pro účely exportu. V případě pozitivního nálezu, překračujícího povolený limit, budou odebrány vzorky z celého technologického procesu a surovin ke zjištění původu kontaminace;

— k měření obsahu některých kovů, důležitých pro zdárný průběh kvašení (např. Zn), v mladinách;

— k výzkumným úkolům (vlivy různých prvků na senzorické vlastnosti piva, tvorbu zákalu, pěnivost, ovlivňování průběhu kvašení přídavky různých iontů apod.).

V současné době je oddělení speciálních analýz VÚPS vybaveno zdroji monochromatického záření pro 30 prvků. Tyto prvky jsou spolu s minimálními koncentracemi, které lze měřit různými technikami, uvedeny v *tabulce 1.* Uvedené údaje poskytují informaci o koncentracích prvků, které lze danou technikou skutečně měřit, nikoli mez detekce, která leží pod uvedenou hodnotu.

Tabulka 1. Minimální měřitelné koncentrace prvků metodou AAS (u přístrojů Varian)

Prvek	Min. koncentrace ppb			Prvek	Min. koncentrace ppb		
	plamen (5)	ETA (6)	VG (7)		plamen (5)	ETA (6)	VG (7)
Ag	30	0,4	—	Mg	3	0,05	—
Al	400	10	—	Mn	30	0,5	—
As	2000	15	4	Mo	400	10	—
Ba	200	3	—	Na	3		—
Be	20	2	—	Ni	100	3	—
Bi	600	4	—	Pb	200	4	10
Ca	10		—	Sb	400	10	2
Cd	10	0,1	—	Se	3 000		5
Co	60	1	—	Si	3 000	—	—
Cr	60	1	—	Sn	1 000	10	8
Cu	20	2	—	Sr	40		—
Fe	50	1	—	Tl	200	1	—
Hg	2000		0,04	V	1 000	20	—
K	30		—	W	5 000	—	—
Li	20		—	Zn	10	0,1	—

Postup při práci metodou AAS lze zhruba rozdělit na *fázi přípravnou* (příprava kalibračních roztoků, úprava vzorku pro měření, nastavení parametrů přístroje), *vlastní měření* (měření vzorku, doplňovací měření) a *vyhodnocení výsledků.*

Kalibrační roztoky

Z kovů o vysoké čistotě nebo solí určených pro spektrální měření se připraví nejprve zásobní roztoky, nejčastěji o koncentraci 1000 ppm, ze kterých se pro účely jednotlivých měření připravují ředěním kalibrační roztoky přesných koncentrací. Veškerá ředění se provádějí redestilovanou vodou.

Příprava vzorků

Pivo je nutno před měřením zbavit CO_2 třepáním, pro měření v plameni se obvykle ještě ředí 1 : 1 nebo 1 : 2. Obdobně, avšak bez nutnosti zbavovat vzorek CO_2, se postupuje u *mladiny.* Ředění piva a mladiny je výhodné, protože snižuje viskozitu měřeného vzorku, zanášení štěrbiny hořáku pevnými zbytky (zvláště u mladin) je znač-

ně omezeno a v měřeném roztoku je menší obsah organických látek (cukry, etanol), které ovlivňují výsledky.

Pevné vzorky (slad, ječmen, chmel) je nutno před vlastním měřením převést do roztoku. Nejčastěji se používají tyto způsoby:

a) kyselá hydrolýza;
b) mineralizace na suché cestě;
c) mineralizace na mokré cestě.

Kyselá hydrolýza se provádí u co nejjemněji rozemletého a zhomogenizovaného vzorku zatepla zředěným roztokem kyseliny (např. 10 M HNO_3). Je to metoda velice šetrná, nemusí však přejít 100 % analytu do roztoku. *Mineralizace na suché cestě* se běžně realizuje spálením vzorku v muflové peci a rozpuštěním vzniklého popela v roztoku kyseliny. Lze ji s úspěchem použít pro širokou škálu prvků, kromě těkavých. *Mineralizace na mokré cestě* se provádí vhodnou směsí kyselin (např. $HNO_3 + HClO_4 + H_2SO_4$ v poměru 30 : 7 : 2) při teplotě asi 300 °C. Celý proces musí probíhat ve speciální aparatuře, protože je provázen silným vývinem jedovatých plynů (oxidy dusíku, chlor, oxid sírový apod.). Takto mineralizovaný vzorek, který se nesmí odpařit do sucha (nebezpečí exploze), se vhodně zředí a měří libovolnou technikou.

Nastavení parametrů přístroje

K zajištění vysoké citlivosti měření je nutno přesně nastavit měřenou čáru (pro každý kov je uvedena v katalogu), justovat optimální dráhu paprsku, u plamenové metody dodržet doporučení výrobce ohledně výšky plamene a jeho složení, v ETA potom nastavit přesně jednotlivé fáze atomizačního cyklu, aby dávala měření reprodukovatelné výsledky s dostatečným odstupem signálu od šumu.

Měření vzorku [8]

Nejjednodušší je tzv. *metoda kalibrační křivky*, kdy se naměřené hodnoty přímo odečítají z grafu závislosti absorbance na koncentraci, získaného proměřením kalibračních roztoků. U moderních přístrojů provádí tuto kalibraci mikroprocesor, takže lze pracovat přímo v jednotkách koncentrace. Tato metoda je správná pouze v případech, kdy mají měřený roztok i roztok standardu přibližně stejné složení a v roztoku vzorku nejsou obsaženy složky způsobující rušivé jevy. Do jisté míry lze problém vyřešit dostatečným zředěním měřeného vzorku, stopové prvky se však v některých případech nedají zachytit při poklesu jejich koncentrace pod mez detekce. Kontrolou správnosti je *metoda standardního přídavku*. Do vzorku se přidá měřený prvek v definované koncentraci (nejčastěji 100—200 % nalezeného obsahu) a výsledek se porovnává s naměřenou hodnotou bez přídavku. Tato metoda je použitelná jen v případě lineárního průběhu kalibračního grafu. Nejideálnější je *modelování kalibračních roztoků* podle složení měřených vzorků. Tento způsob je u biologických materiálů jen obtížně proveditelný.

Vyhodnocování výsledků

U plamenové metody, jejíž přesnost a reprodukovatelnost je vysoká, postačí k získání spolehlivého výsledku 2—3 měření. U bezplamenové metody je třeba provést větší počet jednotlivých měření (minimálně 5). Výsledky je vhodné zpracovat statisticky [9].

4. STANOVENÍ KONCENTRACÍ BĚŽNÝCH KOVŮ V NAŠICH PIVECH

Zatímco v zahraniční literatuře byla publikována již řada výsledků měření koncentrace kovů v surovinách a v pivu metodou AAS, u nás dosud této oblasti nebyla věnována žádná pozornost. V rámci získání orientačního přehledu o obsahu běžných kovů v pivu tuzemské výroby bylo proto provedeno stanovení Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na a Zn ve výrobcích 16 pivovarů. Celkem bylo podrobeno měření 75 vzorků piv (5 vzorků 8 %, 22 vzorků 10 %, 35 vzorků 12 %, 4 vzorky 11 %, 4 vzorky Dia-piva a 3 vzorky Pita). Počet vzorků od jednoho výrobce se pohyboval mezi 1—12.

Všechny kovy byly stanoveny v plameni měřením zředěných vzorků (1 : 1 a 1 : 2) metodou kalibrační křivky, ve vybraných případech doplněnou metodou standardního přídavku. Ca a Mg byly stanovovány v plameni acetylén/oxid dusný, ostatní kovy v plameni acetylén/vzduch. Integrační časy byly voleny 3 nebo 5 s, měření byla opakována 5krát a byl vypočten aritmetický průměr. Reprodukovatelnost a správnost výsledků, ověřená srovnáním hodnot získaných z různě zředěných vzorků a metodou standardního přídavku, byla velmi dobrá. Odchylky od průměru zpravidla nepřekračovaly 2 % rel.

Vápník

Průměrná hodnota obsahu vápníku v pivu činila 35,9 ppm, rozmezí koncentrací 13,1—109,0 ppm, přičemž téměř 90 % vzorků obsahovalo Ca v koncentracích 20—100 ppm. Literatura uvádí tyto hodnoty: 23—56 ppm [10], 3,8—102 ppm s průměrem 32,7 ppm [11]. Naměřené hodnoty jsou v dobré shodě s literárními údaji, nebyla pozorována žádná souvislost obsahu vápníku s druhem nebo stupňovitostí piva (u obou piv s nejvyšším zastoupením vzorků — 10 % a 12 %, činily průměry 35,1 resp. 34,9 ppm).

Hořčík

Průměrný obsah hořčíku v pivu byl shledán 69,4 ppm, rozmezí koncentrací 17,8—149,0 ppm, 98 % vzorků obsahovalo Mg v oboru 20—100 ppm. Literatura uvádí obsah hořčíku 75—270 ppm s průměrem 114,1 ppm [11], resp. 87,6—184 ppm [10]. Naměřené hodnoty jsou nižší než literární údaje. Byla zjištěna určitá závislost obsahu Mg na stupňovitosti piva ve vzrůstající řadě 55,2 ppm (8 %), 66,9 ppm (10 %) a 81,8 ppm (12 %), přičemž ve všech případech byly u 8% piv obsahy Mg výrazně nižší než u ostatních výrobků téhož pivovaru.

Železo

Průměrná koncentrace železa v měřených vzorcích činila 0,13 ppm, s rozsahem od 0,03 do 0,30 ppm. Literární údaje se dosti rozcházejí, *Postel et al.* [12] uvádějí rozsah 0,03—0,84 ppm s průměrem 0,20 ppm; údaje v této práci jsou s výjimkou několika extrémně vysokých hodnot ve velmi dobré shodě s našimi výsledky. Různí se rovněž údaje o tom, jak vysoké koncentrace Fe působí nepříznivé změny — od 0,5 ppm až po 3,5 ppm [13, 14]. Z námi měřených vzorků nedosáhl ani jeden byť i té nejníže uváděné mezní hodnoty. Nebyla nalezena žádná souvislost koncentrace železa s druhem či stupňovitostí piva (0,09 ppm u 10% a 0,13 ppm u 12% piv průměrně).

Mangan

Průměrný obsah manganu v měřených vzorcích byl 0.12 ppm, s rozsahem koncentrací od 0,04 do 0,30 ppm. Téměř 90 % vzorků mělo obsah Mn v mezích 0,05 až 0,20 ppm. *Postel et al.* [15] nalezli rozmezí koncentrací Mn 0,04—0,51 ppm s průměrnou hodnotou 0,20 ppm, *Mändl et al.* [10] udávají rozsah 0.11—0,25 ppm. Literární údaje jsou tedy s našimi výsledky v dobré shodě. Nebyla pozorována žádná prokazatelná závislost obsahu Mn na stupňovitosti piva nebo jeho druhu, což potvrzuje závěry práce [15].

Měď

Měď se v měřeném pivu vyskytovala v koncentračním

rozmezí od 0 (resp. hodnot ležících pod mezí detekce přístroje) do 0,14 ppm s průměrem 0,04 ppm. Literatura uvádí různé, vesměs však vyšší hodnoty (0,04—0,8 s průměrem 0,19 ppm [16], 0,04—0,56 s průměrem 0,08 ppm [17] atp.). Ani u mědi nebyla prokázána žádná souvislost s obsahem a druhem či stupňovitostí piva.

Zinek

Zinek se v měřených vzorcích vyskytoval obvykle ve stopových koncentracích; průměrný zjištěný obsah tohoto kovu byl 0,05 ppm, v rozmezí od hodnot pod mezí detekce po 0,11 ppm. Více než 60 % vzorků obsahovalo Zn v rozmezí 0,04—0,10 ppm. Zahraniční literatura uvádí tyto obsahy: 0,02—0,11 ppm s průměrem 0,07 ppm [18], méně než 0,01 ppm pro lahvová piva [19]. Výsledky našich měření jsou s těmito údaji v dobré shodě. Žádná závislost mezi obsahem Zn a druhem či stupňovitostí piva nebyla pozorována.

Sodík

Sodík patří mezi několik málo kovových prvků s vyšším zastoupením v pivu. Průměrná nalezená koncentrace byla 23,8 ppm, přičemž obsah kolísal od 5,9 do 111,0 ppm, z toho více než 80 % vzorků obsahovalo Na od 10 do 90 ppm. *Mändl et al.* [20] nalezli Na v rozmezí 20,2 až 59,5 ppm s průměrem 33,6 ppm, což je v přibližné shodě s našimi výsledky. Nebyla pozorována žádná závislost koncentrace Na na druhu nebo stupňovitosti piva.

Draslík

Draslík je kovem s vůbec největším zastoupením v pivu. Jeho obsah v našich vzorcích se pohyboval od 200 do 480 ppm, průměrná hodnota činila 348,9 ppm. Oproti hodnotám, které nalezli *Mändl et al.* [10] — 477—910 ppm s průměrem 602 ppm, jsou naše výsledky nižší, shodují se spíše s údaji, které uvádějí *Stone et al.* [21] (130—430 ppm, průměr 265 ppm). V řadě 8- 10- 12% piv stoupá průměrná koncentrace draslíku od 291,5 přes 349,5 k 392 ppm, což je pochopitelné vzhledem k původu draslíku ze sladu.

5. ZÁVĚR

První zkušenosti s přístrojem Varian AA-475 prokázaly, že atomová absorpční spektrometrie je vhodnou metodou k určování koncentrací kovových prvků v pivu. Zjištěné výsledky měření osmi kovových prvků v pivu se vcelku dobře shodovaly s údaji zahraničních autorů. Obsah Ca, Fe, Mn, Cu, Zn a Na je ve velmi dobré shodě, pouze koncentrace Mg a K byly poněkud nižší. Nebyla zjištěna žádná závislost koncentrace kovů na druhu nebo stupňovitosti piva s výjimkou K, kde závislost obsahu na koncentraci původní mladiny lze vysvětlit původem draslíku ze sladu a jeho úplným přechodem do mladiny a piva. V případě hořčíku, kde byla podobná závislost rovněž pozorována, dosud chybí vysvětlení, navíc nebylo k dispozici dostatek vzorků, zvláště 8% piv, aby bylo možno tento jev potvrdit statisticky.

Literatura

[1] Plasma Emission Spectrometers for Atomic Analysis, s. 15. Spectra Metrics, Inc., Andover (USA) 1980.

[2] COLEMAN, R. F.: Anal. Chem. **46**, 1977, s. 989.

[3] Tecator Striptec System.. Firemní prospekt. Tecator AB, Höganäs (Sweden).

[4] ALIAKBAR, A.: Využití polarografických metod stanovení těžkých kovů pro analytickou kontrolu pivovarského procesu. Dizertační práce. VŠCHT, Praha 1981.

[5] Analytical Methods for Flame Spectroscopy. Varian Techtron Pty. Ltd., Springvale (Australia) 1979.

[6] Analytical Methods for Carbon Rod Atomizers. Varian Techtron Pty. Ltd., Springvale (Australia) 1975.

[7] Firemní prospekty. Varian Techtron Pty. Ltd., Springvale (Australia).

[8] HEJTMÁNEK, M., KOLIHOVÁ, D., MUSIL, J., RUBEŠKA, I., SYCHRA, V.: Atomová absorpční spektrometrie. Skriptum VŠCHT, Praha 1979.

[9] ECKSCHLAGER, K., HORSÁK, I., KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. SNTL, Praha 1980.

[10] MÄNDL, B., WULLINGER, F., HOPULLEE, T., PENDL, A.: Brauwiss. **25**, 1972, s. 277.

[11] POSTEL, W., DRAWERT, F., GÜVENC, V.: Brauwiss. **27**, 1974, s. 11.

[12] POSTEL, W., DRAWERT, F., GÜVENC, V.: Brauwiss. **25**, 1972, s. 342.

[13] DeCLERCK, J.: Lehrbuch der Brauerei. Bd. 1. Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin 1954.

[14] VOGT, E.: Brauwelt **110**, 1970, s. 2.

[15] POSTEL, W., DRAWERT, F. GÜVENC, V.: Brauwiss. **26**, 1973, s. 45.

[16] POSTEL, W., DRAWERT, F., GÜVENC, V.: Brauwiss. **25**, 1972, s. 391.

[17] JØRGENSEN, J. P.: Brygmesteren **24** (1), 1967, s. 21. Chem. Abstr. 66, 1967, 84 714j.

[18] TRACHMAN, H., GANTZ, C. S., SALETAN, L. T.: Proc. ASBC 1970, s. 5.

[19] FREY, S. W., DEWITT, W. G., BELLAMY, B. P.: Proc. ASBC 1966, s. 172.

[20] MÄNDL, B., HOPULLEE, T., PIENDL, A.: Brauwiss. **28**, 1973, s. 307.

[21] STONE, I., GRAY, P. P., KENIGSBERG, M.: Proc. ASBC 1951, s. 8. Chem. Abstr. 48, 1954, 4175c.

Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Stanovení kovů v pivu a pivovarských surovinách. Kvas. prům., **28**, 1982, č. 7, s. 145—149.

V práci jsou stručně diskutovány metody používané ke stanovení koncentrace kovů v biologických materiálech s důrazem na atomovou absorpční spektrometrii (AAS).

Je popsán postup práce technikou AAS a uvedeny její aplikace pro pivovarské účely. Jsou uvedeny výsledky měření koncentrací Fe, Mn, Cu, Zn, K, Na, Ca a Mg v 75 vzorcích z 16 pivovarů v ČSSR.

Келлнер, В., Чейка, П., Франтик, Ф.: Определение металлов в пиве и пивоваренном сырье. Квас. прум. 28, 1982, № 7, стр. 145—149.

В работе кратко обсуждаются методы, применяющиеся для установления концентрации металлов в биологических материалах с особым вниманием, уделенным атомной абсорбционной спектрометрии (ААС).

Описан ход работы при использовании техники ААС и приведены способы ее применения для пивоваренных целей. Приводятся результаты измерения концентраций железа, марганца, меди, цинка, калия, натрия, кальция и магния в 75 пробах из 16 пивоваренных заводов ЧССР.

Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Determination of Metals in Beer and Raw Materials for Brewing. Kvas. prům. **28**, 1982, No. 7, p. 145—149.

The methods used for the determination of metal concentrations in biological materials, especially those referred to atomic absorption spectroscopy (ASS) are briefly discussed. The treatment of samples using the ASS technique and the application in brewing is described. The results of the determination of Fe, Mn, Cu, Zn, K, Na, Ca and Mg concentrations in 75 samples from 16 Czechoslovak breweries are presented.

Kellner, V. - Čejka, P. - Frantík, F.: Die Bestimmung von Metallen in Bier und Brauereirohstoffen. Kvas. prům. **28**, 1982, Nr. 7, S. 145—149.

In der Arbeit werden zusammenfassend die Methoden zur Bestimmung der Konzentration von Metallen in biologischen Materialen mit besonderer Betonung der Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) diskutiert.

Es werden die Arbeitsverfahren der AAS-Technik beschrieben und ihre Applikation für Brauereizwecke behandelt. Es werden auch die Ergebnisse der Messungen der Konzentration von Fe, Mn, Cu, Zn, K, Na, Ca und Mg in 75 Proben aus 16 tschechoslowakischen Brauereien angeführt.