

Rychlá a přesná metoda stanovení obsahu SO_2 ve chmelových hlávkách

PŘEMYSL HAUTKE a DRAHOMÍR PETŘÍČEK; Výzkumný ústav chmelařský, Žatec

543:663.423

Síření chmele je jedním z nejrozšířenějších konzervačních způsobů chmele. Kyslíčník sířičitý, adsorbovaný v nepatrných koncentracích v hlávkách chmele, má příznivý vliv na stabilitu hořkých látek [1] a svými redukčními vlastnostmi také příznivě ovlivňuje barevný vzhled chmele, kde napomáhá k vyrovnání různých nepříznivých poškození barvy hlávek.

Adsorbovaný kyslíčník sířičitý se zejména při vyšších koncentracích z části oxyduje za vzniku kyslíčníku sírového, který s vodními párami atmosféry dává kyselinu sírovou, jež působí nepříznivě na kvalitu hlávek, především na jejich barvu. Proto je třeba v některých případech kontrolovat síření a stanovit jeho stupeň v zájmu zpracovatelnosti jednotlivých partií chmele. Vzhledem k velmi malému obsahu kyslíčníku sířičitého, který zůstává po síření ve chmelu, je velmi obtížné běžnými analytickými vážkovými metodami stanovit jeho množství. Tyto metody selhávají, zejména u starších chmelů, kde je podstatná část kyslíčníku sířičitého již zoxydována [2].

Nejběžněji používanou metodou stanovení obsahu kyslíčníku sířičitého v sířeném chmelu, je metoda s chloridem barnatým. Při izolaci tohoto plynu se využívá jeho těkavosti s vodní párou a jímání do roztoku jódu, kde současně probíhá jeho oxydace na kyslíčník sírový, dávající s vodou kyselinu sírovou. K jejímu vážkovému stanovení se využívá reakce síranů s barnatými ionty. Citovaná metoda je zdoluhavá a vzhledem k malým množstvím kyslíčníku sířičitého ve chmelu, značně nepřesná. To platí i o ostatních vážkových metodách (benzidinové atd.).

Rychlou metodou pro stanovení kyslíčníku sířičitého, je nepřímá titrační jodometrická metoda, založená na tom, že se přidává vodný roztok sířičitanů do nadbytečného roztoku jódu o známé nor-

malitě a zpětnou titrací thiosulfátem sodným se zjišťuje množství jódu, který se zúčastnil reakce s kyslíčníkem sířičitým. Nevýhodou je, že kyslíčník sířičitý se vytěsňuje vodní párou a spolu s ním tékají i chmelové silice. Tento způsob stanovení kyslíčníku sířičitého je nevhodný, protože při extrakci získaného destilátu organickými rozpouštědly se nepodaří kvantitativně oddělit chmelové silice od alkalického roztoku kyslíčníku sířičitého (prakticky sířičitanu). Většina látek obsažených ve chmelové silici je nenasyceného charakteru reagující s jódem a podstatně tak zvyšuje jeho spotřebu, a tím znemožňuje použít tohoto způsobu pro stanovení obsahu kyslíčníku sířičitého ve chmelu.

Z dalších metod, využívajících fyzikálních přístrojů k stanovení tohoto plynu, možno uvažovat ještě metodu polarografickou, avšak pro běžné použití v praxi ji není možno brát v úvahu, poněvadž podstatná část provozních laboratoří není vybavena tímto přístrojem.

Z uvedených příčin byla vypracována přesnější a expedientnější metoda, která vykazuje větší přesnost a není náročná na laboratorní vybavení. Požadované podmínky má metoda kolorimetrická [3], kterou autoři upravili pro potřeby stanovení kyslíčníku sířičitého ve chmelu.

Experimentální část**Princip metody**

Rozemletá chmelová drť se vpraví do destilační baňky, přidavkem kyseliny fosforečné se vytěsňuje kyslíčník sířičitý, který se jímá v absorpčním roztoku. Absorpční roztok, ve kterém je obsažen SO_2 , dává s fuchsin-formaldehydovým činidlem červenofialové zabarvení, jehož intenzita je přímo úměrná koncentraci kyslíčníku sířičitého. Z kalibrační křivky se vyčte koncentrace SO_2 . Tímto způsobem lze podat i kvalitativní důkaz SO_2 ve chmelu. Metoda

má vysokou citlivost a je jí možno zjistit 0,5 gama SO_2 .

Potřebná činidla:

1. Kyselina fosforečná 85 % p. a.
2. Absorpční roztok + 0,2 N NaOH s přidavkem 5 % glycerinu (antioxydační činidlo, aby se zabránilo oxydaci SO_2). Do odměrné baňky na 1000 ml se odváží 8 g NaOH p. a. a přidá se 50 g glycerinu p. a., destilovanou vodou se doplní po značce a promíchá.

Příprava reagenčního roztoku:

Roztok fuchsínu: odváží se 0,48 g bazického fuchsínu, rozpustí se v 16 ml etanolu, přidá se 44 ml konc. H_2SO_4 p. a. a 735 ml destilované vody a po 3 až 4 dnech se přefiltruje.

Roztok formaldehydu: 5 ml 40% formaldehydu se zředí na 100 ml destilovanou vodou a promíchá.

Před použitím se smíchá 10 dílů roztoku fuchsínu s 1 dílem formaldehydu.

Příprava kalibrační křivky:

Základní roztok se připraví ze siřičitanu. Odváží se 0,1094 g siřičitanu sodného p. a. (Merck) o hodnotě 98 % a rozpustí se v 500 ml 0,2 N NaOH s obsahem 5 % glycerinu. Roztok obsahuje v 1 ml 100 gama SO_2 . Standardy se připraví tím způsobem, že základní roztok se zředí 0,2 N NaOH s přidavkem glycerinu tak, aby výsledné roztoky obsahovaly 1, 3, 6, 9 gama SO_2 /ml. Z těchto roztoků se odměří po 1 ml do zkumavek, každá zkumavka se doplní na 15 ml absorpčním roztokem s přidavkem glycerinu, promíchá a přidá se 10 ml reagenčního roztoku. Nechá se asi 20 min stát až se ustálí zabarvení a pak se měří na fotokolorimetru filtrem 590 m μ . Naměřené hodnoty se vynesou do souřadnicového systému, a tím se získá kalibrační křivka pro SO_2 .

Vlastní stanovení

Do zábrusové baňky obsahu 750 ml se vpraví 10 g chmelové drtě, přilije se 250 ml destilované vody, přidá se 10 ml 85% kyseliny fosforečné, baňka se napojí na chladič s alonží, jejíž konec musí zasahovat do nádoby s absorpčním roztokem (asi 50 ml). Konec alonže se ponoří asi 1,5 až 2 cm. Od začátku varu se destiluje $\frac{1}{2}$ h. Po této době se nejprve odstaví baňka s destilátem, ponechá se asi 5 min odkapat (aby se propláchl chladič), nesmí se přerušit var. Potom se převede nadeštilovaný roztok do odměrné baňky na 200 ml a doplní absorpčním roztokem po rysku a promíchá. Takto připravený roztok se použije k vlastnímu stanovení obsahu kyslíčnicku siřičitého.

Pro velkou citlivost reakce se objeví zabarvení s fuchsín-formaldehydovým činidlem i u chmelů nesířených avšak hodnota extinkce je vždy pod hranicí nejnižšího standardu. U chmelů starších, sířených, je třeba brát pouze 1 ml základního roztoku, u chmelů čerstvě sířených postačí 0,1 ml základního roztoku. U chmelů nesířených se odpipetuje ze základního roztoku celých 15 ml. Postupuje se tak, že přesně odměřené množství, např. 0,5 ml základního roztoku se doplní na 15 ml absorpčním roztokem, čili přidá se 14,5 ml abs. roztoku, promíchá se a přidá 10 ml reagenčního roztoku a opět promíchá. Musí se vždy dodržovat poměr 2:3 (tj. 3 díly základního a absorpčního roztoku : 2 díly reagenčního roztoku). Tato re-

akce může sloužit i ke kvalitativnímu zjišťování přítomnosti SO_2 a ověření, zda chmel byl či nebyl sířen.

Informační stanovení obsahu SO_2 u starších chmelů

K tomuto účelu se použilo chmele sířeného (tabulka 1), jehož vzorek byl vyseknut z balotu a chmele nesířeného, který byl směsí typových vzorků (tabulka 2). Zároveň se stanovil i obsah veškeré síry, tedy i té, která je vázána v rostlinné hmotě. Rostlinná hmota se spálila mokrou cestou. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1

Obsah SO_2 a veškeré S u staršího chmele (z balotu)

Vzorek	Obsah SO_2 v %	Obsah veškeré S v %
1	0,008	0,398
2	0,009	0,451

Tabulka 2

Obsah SO_2 a veškeré S u nesířeného chmele

Vzorek	Obsah SO_2 v %	Obsah veškeré S v %
1	0,0002	0,236
2	0,0002	0,304
3	0,0002	0,219
4	0,0002	0,249

Hodnoty vyjadřující procento SO_2 jsou zaokrouhleny. Z uvedených čísel je vidět, že obsah SO_2 u chmelů starších se pohybuje řádově okolo 0,008 %, u chmelů nesířených o celý řád níže a sice 0,0002 %. Každé uvedené číslo je průměrem ze čtyř stanovení. Shodu vidíme i u obsahu celkové síry, kde hlávky nesířené mají opět nižší obsah v poměru k sířeným. Kolísání ve výsledku se pohybuje v průměru ± 5 %.

Vliv doby síření na obsah SO_2 ve hlávkách chmele

Za tímto účelem se sířily vzorky chmele po 30, 45, 60 a 90 min. Po této době se vzorky zabalily do modrých papírů a druhý den zpracovaly podle výše uvedené metodiky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Vliv doby síření na obsah SO_2 ve hlávkách chmele

Doba síření v min	Obsah SO_2 v %
30	0,005
45	0,006
60	0,030
90	0,032
kontrola	0,0004

Závěr

Byla vypracována nová, přesná a rychlá metoda stanovení obsahu SO_2 ve hlávkách, která plně nahrazuje dosud používanou obtížnější vážkovou metodu.

Literatura

- (1) Schuster K.: Der Einfluss des Schwefels auf die Wertbestandteile des Hopfens. Brauwissenschaft 7, 182 (1956).
- (2) ČSN - 462520, Zkoušení chmele (1955).
- (3) Symon K. a spol.: Vyšetřovací metody v hygieně, Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1954.

Došlo do redakce 19. 8. 1963.

СКОРОСТНОЙ МЕТОД ТОЧНОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ
SO₂ В ХМЕЛЕВЫХ ШИШКАХ

Был разработан новый колориметрический метод определения содержания SO₂ в хмелевых шишках, требующий меньше времени и дающий более точные результаты чем применяемый в настоящее время весовой анализ. Принцип описываемого метода заключается в цветной реакции абсорбционного раствора содержащего SO₂ и фуксин-формальдегидного реактива. Метод отличается выдающейся чувствительностью и дает возможность определять надежно незначительные количества SO₂

SCHNELLE UND EXAKTE METHODE
ZUR FESTSTELLUNG DES
SO₂-GEHALTS IN HOPFENDOLDEN

Es wurde eine kolorimetrische Methode zur SO₂-Bestimmung in Hopfen ausgearbeitet, die schneller und genauer als die bisher benutzte gravimetrische Methode ist. Das Prinzip der kolorimetrischen Methode besteht auf der Farbreaktion der SO₂-haltigen Absorptionslösung mit der Fuchsin-Formaldehyd-Reagenz. Die neue Methode ist sehr empfindlich und ermöglicht die Feststellung von bis 0,5 Gamma SO₂.

TIME SAVING, ACCURATE METHOD
FOR DETERMINING SO₂ CONTENT
IN HOP CONES

A new colorimetric method has been elaborated for determining SO₂ in hop cones. The method is more time saving and accurate than weighing analysis which is now chiefly used. The principle of the suggested new method is in a colour reaction between an absorbing solution containing SO₂ and fuchsin-formaldehyde reagent. The method is extremely sensitive and permits to determine very small quantities of SO₂ present in the investigated material.