

SZEMLE

A Mn, Cu, Zn, Co és Mo tartalom meghatározása talajokban és növényekben

A talajokban és növényekben kis mennyiségben jelenlevő, biológiai hatásukat tekintve oly nagyfontosságú mikroelemeknek, mint pl. a Mn, Cu, Zn, Co, Mo-nak mennyiségi meghatározása elsősorban módszertani kérdés. Ahhoz, hogy közelebb jussunk a mikroelemek szerepének megismeréséhez, a növények és talaj közötti mennyiségi arányok tisztázásához, pontos analitikai módszerre van szükségünk.

Kis mennyiségben jelenlevő elemek pontos meghatározása — nagy mennyiségű kísérő anyagok mellett, — elég nagy nehézséggel jár. Az analitikai kémia fejlődése azonban ma már lehetővé teszi ilyen kis mennyiségben jelenlevő elemek meghatározását is.

A mikroelemek analízise a következő módszerekkel történhet:

Kémiai módszerekkel :

1. Kolorimétrikusan, a) Szervetlen színes vegyület formájában (pl. Mn) b) Szerves vegyülettel alkotott színes komplex formájában, 2. Komplexonos titrálással (pl. Zn), 3. Papírkromatográfiával

Fiziko-kémiai módszerekkel :

1. Spektrográffal, 2. Polarográffal,

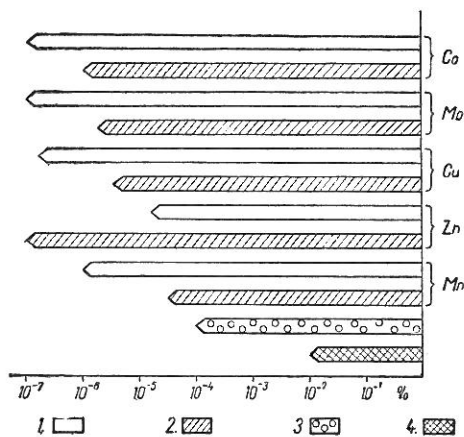
Kombinált módszerekkel :

A kombinált eljárás alkalmazása a mikroelemek előzetes feldúsításából és kémiai, vagy fiziko-kémiai meghatározásából áll. Az előzetes dúsítás megoldható: szerves oldószerekkel történő extrakcióval, megfelelő reagenssel történő lecsapással, vagy ioncserélő műgyanta alkalmazásával.

Például: ROHNER [16] alkalmazott egy ilyen kombinált eljárást, amikor ditizonnal és széntetrachloridos extrakcióval történő dúsítás után a ditizonos oldat megfelelő mennyiségét analizálta spektrográf-

fal. MITCHELL [11] keverék reagenssel lecsapja a mikroelemeket és a csapadékban spektrográffal végzi a meghatározást. MOLJUGA [10] rubeanhidrogénsavval csapja le a rezet, kobaltot, cinket és polarográffal határozza meg az egyes elemeket. VERIGINA [22] ditizonos extrakcióval dúsítja fel a rezet, kobaltot és cinket, azután kolorimétrikusan egyenként végzi a meghatározást. Hazai irodalmunkban MÓCSY és TÖLGYESI [12] végzett ditizonos dúsítást takarmánynövények mikroelem-tartalmának meghatározásánál.

Az egyes módszerek alkalmazhatóságánál fontos szerepet játszik a módszer érzékenysége. Az 1. ábrán láthatjuk a különböző meghatározási módszerek érzékenységét.



1. ábra

A mikroelem meghatározás különböző módszereinek érzékenysége. 1: spektrografikus analízis. 2: kolorimétrikus analízis. 3: polarografikus analízis. 4: térfogat és súly szerinti analízis

A fenti ábrából kitűnik, hogy a legkisebb érzékenységgel rendelkeznek a térfogatoss és súly szerinti analízis módszerei. Ezek nem is alkalmasak a mikroelem meghatározására.

A polarográfiás analízis már lényegesen érzékenyebb, így mikroelem meghatározásra alkalmas. Még érzékenyebbek a kolorimetriás módszerek. A cink esetében pl. a ditizonos meghatározás érzékenysége lényegesen felülmúlja a spektrografikus módszer érzékenységét. A réz, molibdén és kobalt esetében a spektrografikus módszer az érzékenyebb. Ennek a módszernek azonban hátránya, hogy a pontossága $\pm 10-50$ relatív %, míg a kolorimetrikus módszereké $\pm 1-5\%$, tehát utóbbi lényegesen pontosabb. Ennélfogva dinamikai vizsgálatok céljára, valamint a mikroelemek mozgékony formáinak és e mozgékony formák változásainak kimutatására a kolorimetrikus módszerek alkalmasabbak.

A talajok és növények mikroelemtartalmának tulajdonképpeni meghatározását megelőzi azok feltárása ill. elvonása és oldatba vitele. Ezután következnek a mikroelemek dúsítása és zavaró elemektől történő elválasztása, majd pedig a színes oldatok előállítására és kolorimetralása.

A talajok és növények előkészítése az analízishez

A talajok feltárása a klasszikus lúgos (karbonátos vagy hidroxidos ömlesztés), vagy pedig savas módszerrel történhet.

Az I. a) és b) táblázatok egy közepesen podzolos erdőtalaj 0–20 cm (szántott) rétegeből vett mintának ezen két feltárási módszerrel végzett összehasonlító adatait tartalmazza, ötös ismétlésben.

A táblázatból látható, hogy a szódás feltárási adatai kisebb értékeket mutatnak,

I. a) táblázat

A lúgos és savas feltárással végzett Mn és Cu meghatározásának összehasonlító értékei

	Szódás ömlesztés				Savas feltárási			
	Mn		Cu		Mn		Cu	
	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől
	770	+10	7,8	-0,96	822	-6	9,15	+0,22
	785	+25	7,1	+0,26	820	-8	9,15	+0,22
	770	+10	6,6	-0,24	837	+9	8,70	-0,23
	750	-10	6,3	-0,54	820	-8	8,80	-0,13
	745	-15	6,4	-0,24	817	-11	8,85	-0,08
Középtérték	760	± 14	6,8	$\pm 0,48$	828	$\pm 8,6$	8,93	$\pm 0,17$
Relatív hiba%		1,84		7,2		1,05		1,97

I. b) táblázat

A savas feltárással végzett Zn, Mo és Co meghatározásának értékei

	Zn		Mo		Co	
	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől
	72,2	+0,3	1,68	+0,10	2,56	-0,06
	73,0	+1,1	1,48	-0,10	2,49	-0,13
	68,7	-3,2	1,54	-0,04	2,88	+0,26
	71,8	-0,1	1,68	+0,10	2,64	+0,02
	69,6	-2,3	1,52	-0,06	2,54	-0,08
Középtérték	71,9	$\pm 1,4$	1,58	$\pm 0,08$	2,62	$\pm 0,11$
Relatív hiba%		1,95		5,0		4,15

bár az egyes mérések közötti eltérések, így a mérés relatív hibája, pl. a Mn esetében nem haladja meg a 2%-t, ami elég jónak mondható. Más a helyzet a Cu-nál, ahol a meghatározás relatív hibája elég nagy (kb. 7%). A savas feltárás ezzel szemben jobb eredményeket szolgáltat, amellettt lényegesen egyszerűbb, mert a feltárás alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe és platina edényzet sem szükséges hozzá. Ezenkívül elmarad a nagyterogatú kovasav vízfürdő történő többszöri bepárlása, valamint az ezzel kapcsolatos adszorpciós veszteség is, mely a kisebb értékeket eredményezi. A veszteség különösen számottevő, ha a kovasav kimosása nem teljes. A nagyobb mennyiségű mosófolyadék használata, viszont kényelmetlenül megnöveli az oldat térfogatát.

A kétségtelenül előnyösebb savas feltárás RINKISZ [15] módszere szerint az alábbi módon történik:

5 g 0,25 mm-es selyem vagy alumínium szitán átszitált légszáraz talajt 100 ml-es kúpos lombikban mérünk. A lombikot villanymelegítőn addig melegítjük, míg a vízpára lecsapódása a lombik falán megszűnik. Ezután nitrózus gőzöket vezetünk a lombikba. (A nitrózus-gőzök fejlesztése egy gömblombikban történik $H_2SO_4 + HNO_3$ 2:1 arányú keverék melegítésével.) A gőzfejlesztést 10–20 mp. múlva megszakítjuk, majd 1–2 perces szünet után ismét megindítjuk. Ezt mindaddig ismételjük, míg az anyag világos színű lesz (10–15 perc). Lehűtés után a talaj mechanikai összetételétől függően koncentrált H_2SO_4 -et adunk a talajhoz. Agyagos talajhoz grammonként 0,8 ml-t, vályoghoz 0,6, homokos talajhoz 0,5 és homokhoz 0,4 ml-t, majd minden gramm talajhoz 2 ml koncentrált HNO_3 -at. Ezután óvatosan kénsvégzők megjelenéséig hevítjük az elegyet, majd szárazra pároljuk. Lehűtés után, minden grammhoz hozzáadunk a fent elmondottak alapján 0,4, 0,3, 0,2, ml cc. kénsvavat, 1 ml cc HCl -t és 1 ml 30%-os H_2O_2 -t, majd ismét szárazra pároljuk. Lehűtés után, minden gramm talajhoz 0,5–0,7 ml cc HCl -t adunk, forrásig melegítjük és grammonként 3–5 ml HCl -el savanyított (1:100) kétszer desztillált vizet pippettázunk. Néhány percig melegítjük, és kvantitatív szűrőpapíron 100 ml-es mérőlombikba szűrjük. A szűrőpapíron lévő kovasavat kétszer desztillált, HCl -al (1:100) savanyított vízzel mossuk, egészen addig, míg a mosófolyadékban a vas rodaniddal már nem mutatható ki. A lombikot jelig töltjük és

az oldat aliquot részét használjuk fel az egyes elemek meghatározására.

A növényi anyagok feltárása szintén két úton lehetséges: száraz hamvasztással elektromos kemencében (450 C°-on) és nedves roncsolással különböző savkeverékekkel.

A nedves roncsolás előnye, hogy alacsony hőmérsékleten megy végbe, így veszteséggel nem kell számolnunk.

Az ajánlott módszer a következő:

10–20 g 80 C°-on szárított és elporított (megőrölt) növényi anyagot 250 ml-es Kjehl-dahl lombikba viszünk. Hozzáadunk minden gramm anyagra számítva 2 ml cc HNO_3 -at és az egész anyaghoz 4–5 ml cc H_2SO_4 -et. A kénsvav hozzáadása után a szervesanyag oxidációja rendszerint megindul, nitrózus gőzök fejlődése közben. Mikor a nitrózus gőzök képződése mérséklődik, lassan melegíteni kezdjük a lombikot. A melegítésre legalkalmasabb egy szabályozható villanymelegítő. A nitrózus gőzök fejlődésének megszűnésekor 2–3 ml cc HNO_3 hozzáadásával ismét megindítjuk az oxidációt. A savhozáadást mindaddig ismételjük, míg teljesen tiszta vagy halvány sárga színű oldatot nem kapunk. Lehűtés után 20–25 ml kétszer desztillált vízzel felhígítjuk a tömény kénsvav oldatot és az esetleges kovasavtól (füvek, gabonafélék szára elég sok kovasavat tartalmaz) megszűrjük. A kovasav kimosását ugyanúgy végezzük, mint a talajnál.

A nedves roncsolás után a kovasav mindig hófehér, ellentétben a kemencében történő égetéssel, amikor szürke színű marad az el nem égett széntől.

A fent leírt feltárási módszer után végzett meghatározások adatait a 2. táblázat tünteti fel.

Az analízis adatai 80 C°-on szárított száraz anyagra vonatkoznak. A módszernek relatív pontossága jónak mondható.

Az egyes elemek meghatározása

Az eredeti törzsoldatban sok olyan ion van, amely zavarja a meghatározást, mert vagy reakcióba lép — színes vegyület keletkezése közben — az alkalmazott reagenssel, vagy az ion (pl. vas) saját színe is zavarja a meghatározást. Időnként csaknem lehetetlenné teszi a pontos meghatározást az oldat nagyobb mennyisége, mely bepárlással sem mindig csökkenthető, mivel a bepárlással nagy sötöttséget hozunk létre az oldatban és ezzel megváltoztatjuk a mérendő vegyület képződési feltételeit.

2. táblázat

Savas feltárás után meghatározott Mn, Zn, Cu, Mo és Co mennyiségek a búzamazagban

	Mn		Zn		Cu		Mo		Co
	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől	mg/kg	Eltérés a közép-értéktől	mg/kg
	69,8	-2,64	31,3	-0,15	7,30	-0,19	0,73	+0,04	0,015
	69,0	-2,72	32,50	+1,50	7,36	-0,13	0,68	-0,01	0,016
	73,2	+1,48	31,30	-0,15	7,70	+0,21	0,66	-0,03	0,014
	72,2	+0,48	31,30	-0,15	7,49	0,00	0,67	-0,62	
	74,4	+2,68	31,00	-0,45	7,60	+0,11	0,71	+0,02	
Középérték	71,72	±2,00	31,45	±0,48	7,49	±0,13	0,69	±0,024	
A módszer pontossága		2,82%		1,27%		1,74%		3,60%	

A fenti hibaforrások kiküszöbölése érdekében az egyes elemek elválasztása és koncentrációja úgy történik, hogy a vizsgált elemeket az eredeti törzsoldatban hozzuk reakcióba a specifikus reagenssel. A képződő színes vegyület kis koncentrációja folytán a szín az oldatban közvetlenül nem mérhető, ezért megfelelő szerves oldószerrel kivonjuk az oldatból. Ily módon természetesen csupán olyan komplexek vonhatók ki, melyek vízben rosszul, vagy alig oldódnak. Az extrahálás ezenkívül megoldja, mind az elválasztás, mind a koncentráció problémáját, mivel tetszőleges térfogatú oldószerrel dolgozhatunk. Ha egyes zavaró ionok is átkerülnek a kivonatba, az sem okoz nagyobb nehézséget, mert néhány egyszerűbb művelettel a zavaró hatás kiküszöbölhető, amint majd a részletes analitikai leírásnál látni fogjuk.

Színes oldatok kolorimetrlését két fényelemes fotokoloriméterrel célszerű végezni. Minden elemhez, ugyanazzal a színzűrővel és küvettával a törzsoldatával azonos reagens koncentráció, savkoncentráció, stb. figyelembevételével, kiértékelő görbét kell felvenni standard oldatok segítségével. A kiértékelő görbe felvételét bizonyos időközönként, különösen új vegyszer használatbavételénél, meg kell ismétlni.

Mangán

A mangán meghatározása perszulfátos módszerrel, ezüst katalizátor jelenlétében történik.

0,25–0,50 g talajnak, ill. 1–3 g növényi anyagnak megfelelő törzsoldat mennyiséget 100 ml. főzőpohárba mérünk, hozzáadunk 3 ml cc H₂SO₄-et s elektromosan fűtött aszbesztlapon kénsavgőzök megjelenéséig hevítjük. Ez az oldatban esetleg

jelenlevő el nem ronesolódott szervesanyag és halogének eltávolítására szolgál, mivel ezek zavarják a meghatározást. Az oldat lehűtése után az elegyhez hozzáadunk 40 ml desztillált vizet 3 ml cc HNO₃-at, 2 ml 4%-os AgNO₃ oldatot, 2 ml H₃PO₄-et és az oldatot jól összekeverjük. Az így előkészített oldathoz hozzáadunk 0,5–1 g ammóniumperszulfátot és az oldatot aszbesztlapon melegítjük míg a kétértékű Mn permanganáttá nem oxidálódik. 5–10 perces melegítés után az oxidáció rendszerint befejeződik. Ezután az oldatot vízcsap alatt lehűtjük és 50 ml mérőlombikba átvive desztillált vízzel a lombikot jelig töltjük. Az oldat színintenzitását 530 m-nál (zöld szűrő) mérjük 3 cm-es küvettában.

A Mn esetében nincs szükség extrakció alkalmazására, mivel ez az elem elég nagy mennyiségben található mind a talajokban, mind a növényekben.

A módszer érzékenysége 5 · 10⁻⁵%. A módszer hibája 1–3 relatív % (1a) és b) valamint 2. táblázat).

Reagensek :

- 4%-os AgNO₃ oldat,
- tömény H₃PO₄ oldat
- cc H₂SO₄
- cc HNO₃
- (NH₄)₂S₂O₈ (analitikai tisztaságú)

Réz

A rézmeghatározás dietilditiokarbammáttal történik. A képződött sárgaszínű réz-komplex vegyületet széntetrakloriddal extraháljuk.

1 g talaj vagy 1 g növényi anyagnak megfelelő oldatmennyiséget 200 ml főzőpohárba mérünk és minden 10 ml törzsoldathoz hozzáadunk 3 ml 25%-os nátrium-

citrát oldatot. Ezután 1 csepp fenolftalein indikátor mellett tömény NH_4OH -al halványrózsaszínig semlegesítjük az oldatot (pH 8,1). Az így előkészített oldatot rázó-tölcsérbe visszük és hozzáadunk 10 ml 0,2%-os dietilditiokarbamát oldatot, jól összerázzuk, majd 10 ml CCl_4 -ot adunk hozzá és 2–3 percig erőlyesen rázzuk. Ezután addig várunk, amíg két réteg különválik, ekkor az alsó CCl_4 -es réteget egy másik rázó-tölcsérbe visszük és hozzáadunk 20 ml n NaOH-t. Ezzel ismét 1 percig rázzuk, majd elválasztjuk a két fázist. A NaOH kezelés BARON [2] szerint azért szükséges, hogy megbontsuk a dietilditiokarbamát más fémekkel alkotott vegyületeit és egyúttal a fenolftaleint is átviszük a vizes fázisba. Ha az oldat nem szalmasárga, hanem barnássárga színű, a lúgos kezelést meg kell ismételni. VERIGINA [22] szerint úgyis eljárhatunk, hogy a törzsoldatban Komplexon III-mal maszkírozuk a zavaró ionokat. A komplexonos oldatból ebben az esetben a zavaró ionok nem extrahálódnak. A Komplexon III-mal természetesen a réz is reagál, azonban a dietilditiokarbamáttal stabilabb komplexet képez, ezért kivonható a többi elemek mellől.

(ARINUSKINA [1] rubeánhidrogénsavval csapja le a Cu-t és így választja el a zavaró elemektől.)

A citromsárga oldatot kis tölcseren szűrőpapíron 10 ml-es mérőhengerbe szűrjük, majd a mérőhengert CCl_4 -al jelig töltjük. A színes oldatot 450 μm hullámhosszú fényenél (kék szűrő) fotometráljuk 3 cm-es kvivettában.

A módszer érzékenysége 5. 10⁻⁶%.

A módszer pontossága talajoknál és növényeknél (1a) és b) valamint 2. táblázat) egyaránt kisebb 2%-nál.

Reagensok :

a) 25%-os Na-citrát oldat. 25 g Na-citrát. 3 H_2O -t 80 ml kétszer desztillált vízben melegítéssel oldunk, majd az oldatot redősszűrőn 100 ml-es lombikba szűrjük és a lombikot jelig töltjük.

b) n NaOH oldat.

c) cc NH_4OH (redesztillált)

d) 0,2%-os Na-dietilditiokarbamát oldat. 0,2 gr Na-dietilditiokarbamátot analitikai mérlegem lemérünk és rázó-tölcsérbe visszük. Hozzáadunk 100 ml kétszer desztillált vizet, jól összerázzuk, majd 10 ml CCl_4 -et adunk hozzá az esetleges Cu nyomok extrahálására. Az extrahálást 3–5 ml CCl_4 -al mindaddig ismételjük, míg a széntetrakloridos fázis teljesen tiszta nem lesz.

A réz meghatározásánál a reagensok tisztasága fontos követelmény. A közönséges desztillált víz mindig tartalmaz réz-nyomokat, ezért üvegapparátusból még egyszer átdestilláljuk. A felhasznált vegyszereket megtisztíthatjuk a réznyomoktól ditizonos extrakcióval, vagy pedig „vak-próbával” meghatározzuk a rézmennyiséget, az így kapott értéket azután a végeredményből levonjuk.

Cink.

A cink meghatározása ditizonos módszerrel történik. A cinkditizonátot CCl_4 -al extraháljuk.

A ditizon csaknem minden fémmel reagál, gyakran alkalmazták több mikroelem együttes kivonására, mint a bevezetőben már említettük.

A módszert talajtani vizsgálatok céljára HOLMES [6] javasolta. A módszert később többben módosították, így pl. SCHARRER [18], VERDIER [21], SAROVA [19], akik bizonyos egyszerűsítéseket hajtottak végre az eredeti módszeren, lényegesen meg rövidítve ezzel az analízis idejét. A ditizonos módszer egyik legelterjedtebb analitikai eljárás és hatalmas irodalommal rendelkezik, melynek részletes ismertetésére a cikk keretében nem térhetünk ki.

A javasolt módszer a következő :

0,10-0,20 g talaj vagy növénymintának megfelelő törzsoldat mennyiséget, mely 5–10 μ cinket tartalmaz 100 ml-es főző-pohárba pipetázzunk és hozzáadunk ugyanolyan mennyiségű Na — citrát — acetát pufferoldatot, mely komplex-képzőként Na-tiosulfátot tartalmaz, a zavaró ionok lekötésére. Ezután 1 csepp fenolftalein indikátor mellett cc NH_4OH -al semlegesítjük az oldatot, míg az indikátor piros színbe csap át. (pH 8,3). Az oldatot rázó-tölcsérbe visszük és 5–8 ml széntetrakloridos ditizon oldattal 1–2 percig erőlyesen rázzuk. Az extrahálást csökkentett ditizon-oldat mennyiséggel mindaddig ismételjük, míg a ditizon eredeti zöld színe változatlan marad. A széntetrakloridos fázisban oldott málnavörös színű cinkditizonátot egy másik rázó-tölcsérbe összegyűjtjük. Ezt az oldatot, a fölös reagens és más fémditizonátok eltávolítására, először vízzel átmoszuk, majd 0,01 n NH_4OH -al összerázzuk. Az utóbbi műveletet 2–3-szor megismételjük. Ez a művelet növényi anyag analízise esetén tökéletesen elegendő ahhoz, hogy a ditizon feleslegét eltávolítsuk. Az oldatban ekkor csak a cinkditizonát marad. Mivel a többi zavaró fémek a növényi anyagokban egy nagyságrenddel

kisebb koncentrációban vannak jelen mint a cink, nem zavarják a meghatározást.

Talajnál azonban ez az eljárás nem elegendő, ezért talajoldat analízise esetén a következőképpen járunk el: A szerves oldószeres rétegből 0,02 n HCl-as kezeléssel a cinket átvisszük a vizes fázisba. Erre a célra háromszor 20 ml 0,02 n HCl-as kirázás elegendő. Ekkor a többi nehéz fém, Cu, Pb, Co, stb. a széntetrakloridos fázisban marad. Ezután a vizes fázisból ismét extraháljuk a cinket. Az oldathoz hozzáadunk 10 ml 25%-os Na-citrátot és 5–8 ml ditizon oldatot, majd összerázás után hagyjuk elválni a két fázist. Ezután hasonlóan járunk el mint a növényi minta vizsgálatánál. A ditizon feleslegét NH_4OH -s kezeléssel távolítjuk el. Végül a tiszta cink-ditizonátot tartalmazó málnavörös színű oldatot 25 ml-es mérőlombikba engedjük és a lombikot széntetrakloriddal jelig töltjük. A színes oldatot 530 m μ fényhullámhossznál (zöld szűrő) 1 cm-es küvetében fotometráljuk.

Meg kell még említeni, hogy a 0,02 n HCl-as kezelés, melynek segítségével a vizes fázisba visszük át a cinket, lehetővé teszi a cink polarográfikus vagy komplexonos meghatározását a kapott vizes oldatban, amint SCHARRER [18] ill. JOUIS [8] javasolták. COULSON [4] pedig a ditizonos extraktum Zn tartalmát papírkromatografias úton határozza meg a Zn-ditizonát HCl-as roncsolása után.

A módszer érzékenysége $1 \cdot 10^{-7}\%$

A módszer pontossága növényvizsgálat esetében (2. táblázat) 1,5% alatt van, míg talajvizsgálatnál 2%, alig valamivel rosszabb.

Reagensok :

a) 25%-os Na-citrát oldat. Készítése ua. mint a réznél.

b) 410 g Na-acetátot feloldunk 500 ml kétszer desztillált vízben, azután hozzáadunk 62,5 g ecetsavat és 1 literre töltjük az oldatot.

c) 25%-os Na-tioszulfát oldat. 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ -t kétszer desztillált vízben feloldunk. Az oldatot 100 ml-es mérőlombikba szűrjük.

d) Puffer oldat. Az a) b) és c) oldatot 4:5:6 ml arányban összekeverjük és ezt a keveréket használjuk fel az analízisnél. Felhasználás előtt azonban ditizonnal megtisztítjuk az esetleges fém szennyeződésektől.

e) Ditizon oldat készítése. 0,1 g ditizont 200 ml széntetrakloridban oldunk. Oldódás

után rázótölcsérbe visszük és hozzáadunk 500 ml kétszer desztillált vizet, mely 1 ml cc NH_4OH -t tartalmaz. Az oldatot jól összerázuk, ekkor a ditizon narancssárga színnel átmegy a vizes fázisba. Az oldatot állni hagyjuk míg a két fázis különválik. Az alsó széntetrakloridos fázist leengedjük és elöntjük. A felső vizes fázist 5–10 ml széntetrakloriddal 2–3-szor átmoszuk. Ezután 50 ml kétszer desztillált vizet adunk az elegyhez (a desztillált vízhez előzőleg 1 ml cc HCl-t adunk). Ennek hatására a ditizon zöld színnel kicsapódik a vizes fázisba. A zöld színű ditizont azután kétszer 100 ml széntetrakloriddal extraháljuk. Az így készített intenzív zöld színű ditizon oldattal végezzük a cink meghatározást.

A reagensek tisztaságára a cink meghatározásánál még fokozottabban kell ügyelnünk, mint a réznél. A cink ugyanis nemcsak a vegyszerekben, savakban és a desztillált vízben található, néhány γ -nyi mennyiségben, hanem a legtöbb laboratóriumban használt edényzetben is. Ezzel kapcsolatos nehézségekre, hazai irodalmunkban SIK és KERESZTÉNY [20] hívta fel a figyelmet. Az analízisnél semmiesetre se használjunk jénai edényzetet, melynek cinktartalma eléggé jelentős.

A fent elmondottak alapján a cink meghatározásnál felhasznált vegyszereket előzőleg feltétlen meg kell tisztítanunk a fémnyomoktól. Erre a célra a legalkalmasabb a ditizonnal történő ismételt kirázás.

A felhasznált savakat, ill. NH_4OH -t úgy tisztítjuk meg, hogy üvegapparátusból kétszer desztillált vízbe átdestilláljuk.

Molibdén

A molibdén meghatározása a széles körben elterjedt és jól bevált rodanidos módszerrel történik, ónkloridos redukcióval. A molibdén rodanidot izoamilalkohollal vonjuk ki az oldatból.

A Mo meghatározás rodanidos módszerének alkalmazása Sandell által még 1936-ban szilikátos kőzetekre kidolgozott módszerén alapul. Ezt a módszert módosította és alkalmazta talajtani vizsgálatokra DOBRICKAJA [5], IVANOVA [7], valamint PURVIS [14].

1,0 g talaj, ill. 5,0 g növényi anyagnak megfelelő törzsoldat mennyiséget 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk és annyi HCl-t adunk hozzá, hogy minden 10 ml oldatra 2 ml 22%-os HCl jusson. Azután az oldathoz hozzáadunk 10 ml NaF oldatot, 4 ml 20%-os NaNO_3 -ot, és jól összekeverjük. Növényi analízis esetén, mikor általában a vastartalom kevés, hozzáadunk még 2 ml

0,1%-os FeCl_3 oldatot, majd jelig töltjük a lombikot. A lombik tartalmát rázótölcsérbe visszük és hozzáadunk 3–4 ml 20%-os káliumrodanid oldatot majd az összerázás után 2–3 ml 10%-os SnCl_2 -t, a Fe és Mo redukálására.

A ferrirodanid vörös színének eltűnése után, mikor a ferriionok összes mennyisége ferro-vá redukálódott (1–2 perc), 10 ml izoamilalkoholt adunk az elegyhez és 1 percig erélyesen rázzuk. A két réteg szétválása után az alsó vizes fázist előntjük, a felső izoamilalkohol réteget – DOBRICKAJA [5] javaslata szerint, 25 ml frissen készített SnCl_2 oldattal (1–2 ml 10%-os SnCl_2 25 ml kétszer desztillált vízben) még egyszer extraháljuk. Erre azért van szükség, mert az oldatban nyomokban jelenlevő ferriionok a levegő hatására könnyen ferri-vé oxidálódnak és ismét megjelenik a $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ vörös színe, mely zavarja a molibdén meghatározását. Ezután az izoamil fázist mérőhengerbe engedjük és feltöltjük 10 ml-re. Majd centrifugacsőbe visszük és 3–5 percig centrifugáljuk, 3500-as fordulatszámmal, a vízecseppek eltávolítására, mely zavarossá teszi az oldatot. Centrifuga hiányában 3–4 csepp etilalkohollal is megszüntethetjük a zavarosságot. A narancssárga színű oldatot az extrahálás kezdetétől számítva 15–20 perc múlva (ne korábban!) 475–495 μm nál (kékeszöld színű) fotometráljuk.

A módszer érzékenysége $3.10^{-6}\%$.

A módszer pontossága talajoknál 5,0 relatív %, növényeknél 4% (1 a) -b) és 2. táblázat) körül van.

Reagensok :

a) 4%-os NaF oldat. 4 g NaF-t 100 ml kétszer desztillált vízben forralással oldunk, majd redősszűrőn megsűrjük és 100 ml-es mérőlombikban kétszer desztillált vízzel jelig töltjük.

b) 20%-os NaNO_3 oldat. 20 g NaNO_3 -at 80 ml kétszer desztillált vízben feloldunk és szűrés után 100 ml-re töltjük.

c) 20%-os KSCN oldat. 20 KSCN-t 80 ml kétszer desztillált vízben feloldunk, az oldatot megsűrjük és 100 ml-es mérőlombikba jelig töltjük.

d) 10%-os SnCl_2 oldat. 10 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -t 100 ml-es főzőpohárba mérünk és hozzáadunk 20 ml 1:1 arányú HCl-t és villany melegítőn addig forraljuk, míg teljesen tiszta oldatot nem kapunk. Az oldatot lehűtés után 100 ml-es mérőlombikba töltjük.

e) 22%-os HCl. Analitikai tisztaságú.

f) Izoamilalkohol. 100 ml izoamilalkoholt rázótölcsérben 5 ml 20%-os KSCN-nal

és 20 ml 10%-os SnCl_2 oldattal összekeverünk. Összerázás után elválasztjuk a két fázist és az így előkészített oldattal végezzük az extrahálást.

Kobalt

A kobalt meghatározása 1-nitrozó-2-naftollal történik, mivel ez a reagens szerves oldószerekben kitűnően oldódik.

Igy pl. toluollal a kobalt komplexe is kivonható az oldatból, ellentétben a nitrozó-R-sóval alkotott komplexel, mely vízben jobban oldódik mint szerves oldószerekben, ezért nem extrahálható.

A kobalt meghatározást BARON [2], CLARK [3] és TÖLGYESI [12] a 2-nitrozó-1-naftollal végzi. A két reagens között azonban csekély különbség van, csupán a molekula két aktív csoportja cserélődik fel egymással, SANDELL [17] szerint a Co extrahálására az előbbi ugyanúgy alkalmas mint a 2-nitrozó-1-naftol.

1–2 g talajnak és 20–50 g növényi anyagnak megfelelő oldatmennyiséget rázótölcsérbe viszünk, és hozzáadunk azonos térfogatmennyiségű 20%-os Na-, ill. NH_4 -citrátot (CLARK [3] szerint a NH_4 -citrát használata elsősorban meszes talajoknál indokolt) és 1 ml 10%-os tioszulfátoldatot. Összekeverés után 1 csepp fenoltalein indikátor mellett, tömény NH_4OH -val piros színig semlegesítjük az oldatot (pH 8,3). Ezután 2 ml 4%-os 1-nitrozó-2-naftol oldatot adunk az elegyhez és 5 ml toluollal 1 percig erélyesen rázzuk. Majd állni hagyjuk, míg a réteg kitisztul. A felső réteg halvány rózsaszín a kobalt komplextől, az alsó vizesréteg sárga színű. A rétegek szétválása után az alsó vizesréteget leengedjük, a felső toluolos réteget savval majd lúggal kimossuk a zavaró ionok és a reagens feleslegének eltávolítására.

A mosást három részben hajtjuk végre.

1. 4 ml n HCl-al $\frac{1}{2}$ percig rázzuk az oldatot, és elválasztjuk a két fázist. Az alsó sósavas fázist leengedjük és a mosást 4 ml sósavval megismételjük.

2. 5 ml n NaOH-val rázzuk az oldatot. Ezt a műveletet még kétszer megismételjük.

3. Végül 5 ml n HCl-el kétszer össze-rázzuk az oldatot. Az utolsó savas mosás azért szükséges, mert a lúgos oldat korrodálhatja a fotometer küvetéit.

A mosási művelet nem befolyásolja a kobalt komplex színének intenzitását.

A kobaltot tartalmazó vörös színű oldatot 530 μm fényhullámhossznál (zöld szűrő) fotometráljuk 2 cm-es küvetával.

A módszer érzékenysége $1 \cdot 10^{-6}\%$.
A módszer pontossága talaj-analízisnél (1. a) és b) táblázat) 4 relatív % körül van. Növényvizsgálatnál a pontosság megállapítása nehezebb, mert egy-egy meghatározáshoz 20–30 g növényi anyag szükséges.

3. táblázat

A talajok mozgékony mikroelem-tartalma

Talaj	Mn	Cu	Mo	Co
	mg/kg			
Közepesen podzolos erdőtalaj	113	0,46	0,08	0,16
Barna erdőtalaj	54	0,35	0,09	0,26

Reagensek :

a) 20%-os Na vagy NH_4 -citrát oldat. Készítési eljárása megegyezik a réznél leírtakkal.

b) 10%-os tioszulfát oldat. 10 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -at 100 ml kétszer desztillált vízben oldunk. Szűrés után 100 ml-es mérőlombikba jellegig töltjük.

c) n NaOH oldat.

d) n HCl oldat.

e) 1- nitrozó- 2- naftol reagens készítése. 0,04 g 1- nitrozó -2- naftol 100 ml-es főzőpohárba mérünk és 20 ml kétszer desztillált vizet hozzáadva forrásig melegítjük. Majd 1 ml 5%-os NaOH-t adunk és 1–2 percig forraljuk.

Lehűtés után 100 ml-es mérőlombikba szűrjük az oldatot és kétszer desztillált vízzel jellegig töltjük a mérőlombikot.

4. táblázat

A műtrágyák mikroelem-tartalma, mg/kg = g/tonna

Trágya	Mn	Cu	Mo	Co	
Nitrofoszka (szovjet)	142	22,8	1,84	0,97	kifagyasztott
Nitrofoszka (magyar)	104	25,7	3,10	1,05	
Szuperfoszfát	156	37,6	2,95	1,67	
Nitrofoszka (szovjet)	160	16,7	2,25	0,95	karbonizált

Ezek a módszerek természetesen nemcsak a talajok és növények összes mikroelemtartalmának meghatározására alkalmasak, hanem bármely savas vagy lúgos talajkivonat mikroelemtartalmának meghatározására is.

A talajkivonatoknál kapott oldatok szervesanyag tartalma rendszerint zavarja a meghatározást, ezért el kell távolítanunk az oldatból. Ez különösen fontos a Mo meghatározásánál, ahol a jelenlevő szervesanyag lényegesen megváltoztatja a redox viszonyokat.

5. táblázat

Talaj- és növényi anyag mikroelem vizsgálatának megbízhatósági adatai

	Talajvizsgálatok						
	Szódás ömlesztés		Savas feltárás				
	Mn	Cu	Mn	Cu	Zn	Mo	Co
Reprodukálhatóság rel. %	1,84	7,2	1,05	1,97	1,95	5,06	4,06
Standard (régábban négyzetes) eltérés rel. %	2,24	8,95	1,15	2,33	2,84	5,56	6,55
Standard hiba rel. %	1,00	4,00	0,52	1,04	1,27	1,76	2,81
Növényvizsgálatok							
	Mn	Cu	Zn	Mo	Co		
Reprodukálhatóság rel. %	2,84	1,74	1,27	3,60	—		
Standard eltérés rel. %	3,56	2,20	2,52	3,60	—		
Standard. hiba rel. %	1,60	1,00	1,13	1,60	—		

A szervesanyag eltávolítása a talajkivonatokból viszonylag könnyen megoldható permanganátos oxidációval, melyet KERESZTÉNY [9] dolgozott ki és ajánlott erre a célra.

A továbbiakban a módszerek alkalmazhatósági lehetőségéről kívánok bemutatni néhány adatot. Az adatok részletes értékelésére itt nem térek ki.

A 3. táblázat a talajok mozgékony mikroelem mennyiségének meghatározásánál kapott adatokat tartalmazza. A mozgékony forma extrahálására BARON [2] által ajánlott ammonium acotát — ecetsavas puffer oldatot használtam.

Az egyik vizsgált talaj ua. mint az összes mikroelem meghatározásánál, a másik egy barna erdőtalaj Pécs környékéről.

A fenti táblázatból látható, hogy a két különböző talajtípus mozgékony mikroelem tartalma is különböző, mely különösen a Mn-nál és Cu-nál mutatkozik meg.

A talajok feltárásánál leírt savas feltárási módszer a műtrágyák mikroelem-tartalmának meghatározására is alkalmas.

A 4. táblázatban tüntettem fel néhány műtrágya mikroelem-tartalmát mg/kg-ra számítva, ami egyúttal g/tonna mennyiséget is jelent.

A fentiekben leírt módszerek tehát igen széles körben használhatók, nemcsak a talajtani és az agrokémiai kutatásoknál, hanem a gyakorlati mikroelem trágyázási kérdések vizsgálatánál is.

A módszerek megbízhatóságának megállapítása érdekében végzett számítások adatai is megnyugtató képet mutatnak, amint azt az 5. táblázatban összefoglalt szám adatok is tanúsítják.

Az alkalmazott módszerek standard hibája 0,52—1,60 rel.% között ingadozik, ami elég jónak mondható. Ez alól csupán a Co képez kivételt, melynél 2,81 rel.%-ig nő a mérés standard hibája, a Co rendkívül kis mennyisége következtében.

Összefoglalás

A növény- és talajvizsgálatoknál alkalmazott kolorimetriás módszerekkel végeztem mikroelem vizsgálatokat. Erre a célra az egyes mikroelemeknek olyan színes vegyületeit választottam ki, melyek szerves oldószerekkel extrahálhatók, mivel így az oldószertér fogatának csökkentésével megfelelően koncentrálnak a kis mennyiségben jelenlévő elemek.

Feltüntettem az egyes módszerek érzékenységet és meghatároztam a módszerek pontosságát is.

A leírt módszerek alkalmasak mind a talajok vagy növények, valamint a műtrágyák összes mikroelem tartalmának, mind a mozgékony formák meghatározására. Ezenkívül az extrakciós módszerek felhasználhatók a különböző elemek feldúsítására és más módszerekkel pl. spektrográffal vagy polarográffal történő meghatározására is.

Irodalom

- [1] ARINUSKINA, E. V.: Metodi opredelenija bora, marganca, medi i cinka v pocsvah i rasztenijah. Mezsuvuzovszkoje szovecsanie po mikroelementam v pocsvah SSSR. Moszkva 1957.
- [2] BARON, H.: Gemeinsame Extraktion und chemische Bestimmung des leichtlöslichen Anteils der Mikronährstoffe, Bor, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molibdän und Zink im Boden. Landw. Forsch. 7. 82. 1955.
- [3] CLARK, L. J.: Cobalt determination in soils and rocks with 2-nitroso-1-naphthol. Anal. Chem. 30. 1153. 1958.
- [4] COULSON, C. B., DAVIRS, R. J. & LUNA, C.: Quantitative paper chromatography of inorganic ions in soils and plants. Analyst. 85. 203. 1960.
- [5] DOBRICKAJA, JU, I.: Metodi opredelenija mikroelementov v pocsvah i rasztenijah. AN. SSSR. Moszkva 1958.
- [6] HOLMES, R. S.: Determination of total copper, zinc, cobalt and lead in soil solutions. Soil Sci. 59. 72. 1945.
- [7] IVANOVA, N. N.: Mikroelementi v rasztenievodsztove. Riga AN. Latv. SSR 1958.
- [8] JOUIS, E. & LECACNEUX, M.: Recherches sur des méthodes de dosage pratique des oligoéléments cuivre, zinc et manganèse dans les plantes et dans les sols en vue d'applications de routine dans les laboratoires agricoles. Ann. Agron. A 10. 349. 1959.
- [9] KERESZTÉNY, B. & MARTON, M.: Sorozatvizsgálatokra alkalmas módszer a talaj könnyen oldható molibdén-tartalmának meghatározására. Agrokémia és Talajtan. 8. 265. 1959.
- [10] MOLJUGA, D.: Polarograficeszkoje opredelenije medi nikkelja, kobalta, cinka i kadmija pri szovmeszt'nom ih priszutsztvii. Zsurn. obscesj himii. 10. (6) 381. 1943.
- [11] MITCHELL, R. L.: The spectrographic analysis of soils, plants and related materials. Techn. Comm. No. 44. Harpenden. 1948.

- [12] MÓCSI, J. & TÖLGYESI, Gy.: A hazai szálatakarmányok mikroelem tartalma. MTA Agrártud. Oszt. Közl. **16**. 448. 1959.
- [13] PRATT, P. T. & BRADFORD, G. R.: Separation and determination of total copper and zinc in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **22**. 399. 1958.
- [14] PURVIS, E. R. & PETERSON, N. K.: Methods of soils and plant analyses for molybdenum. Soil Sci. **81**. 223. 1956
- [15] RINKISZ, JA. G.: Metodika opredelenija obscsih zapaszov mikroelementov v pocsvah i rasztenijah. Pocsvovedenie (3) 74. 1960.
- [16] ROHNER, F.: Dithizon als Hilfsmittel in der Emissionsspektralanalyse. Helv. Chim. Acta **21**. 23. 1938.
- [17] SANDELL, E. B.: Colorimetric determination of traces of metals. Intersci. Publ. New York 1953.
- [18] SCHARRER, K. & MUNK, H.: Die quantitative Bestimmung kleinsten Mengen Zink im pflanzlichen und tierischen Substanzen und Düngemitteln. Z. Pfl. Ernähr. Düng. **74**. 24. 1956.
- [19] SAROVA, A. Šz.: Szoderzsanie mikroelementov medi, cinka, kobalta u marganca v nekatorih pocsvah Latv. SSR. Pocsvovedenie (8) 38. 1957.
- [20] SIK, K. & KERESZTÉNY, B.: A réz, cink és mangán elemnyomok vizsgálata hazai talajtípusokon. Mezőgazd. Kísér. Közp. Évkönyve. **3**. 168. 1951.
- [21] VERDIER, E. F., STEYN, J. A. & EVE, D. J.: Determination of Zinc in Plants and Soil. J. Agric. Food Chem. **5**. 354. 1957.
- [22] VERIGINA, K. V.: Metodi opredelenija mikroelementov v pocsvah i rasztenijah. AN. SSSR. Moszkva 1958.

GYÓRI DÁNIEL

Érkezett: 1961. december 15.