

SZYBKA POLAROGRAFICZNA METODA OZNACZANIA PODSTAWOWYCH MIKROELEMENTÓW ZIARNA ZBÓŻ

S. HASIŃSKI

Laboratorium Technologii Zbóż IHAR we Wrocławiu

Celem referowanej pracy było opracowanie metod szybkiego oznaczenia manganu, cynku i miedzi to jest najpospolitszych mikroelementów ziarna zbóż. Ze względu na zróżnicowanie rodzajowe, gatunkowe, odmianowe a także środowiskowe materiał analityczny jest olbrzymi. Ogół znanych metod analitycznych, wśród których dominują metody kolorymetryczne, ze względu na ich pracochłonność i czasochłonność nie nadaje się do zastosowania do analiz masowych. Szukając możliwości opracowania bardzo szybkich metod oznaczenia wymienionych mikroelementów należało szczegółowo rozpatrzyć następujące czynniki wpływające na czas potrzebny do wykonania analizy:

1. Dobór najkorzystniejszej metody przygotowania próbek do analizy, to znaczy zaadoptowanie którejś ze znanych lub opracowanie nowej metody mineralizacji.

2. Dobór takiej fizyko-chemicznej metody oznaczenia, która obok walorów szybkości cechuje się możliwością równoczesnego oznaczenia dwóch lub więcej badanych składników a także rokuje możliwość analizy bezpośredniej, to znaczy niepoprzedzonej pracochłonnym rozdziałem składników popiołu.

3. Ograniczenie czasu analizy przez uproszczenie metody podawania wyników ilościowych.

Ad 1. Znane i powszechnie stosowane są dwie metody mineralizacji to jest metoda sucha i mokra. Każda z tych metod ma swoje wady i zalety. W metodzie suchej, w której mineralizację przeprowadza się w piecu muflowym, wyniki uzależnione są od wysokości zastosowanej temperatury. Niezalecana jest temperatura przekraczająca 500°, gdyż powyżej niej zachodzi możliwość częściowego odparowania niektórych składników, przede wszystkim metali alkalicznych w postaci lotnych chlorków a także

i innych metali. W wymienionej temperaturze czas mineralizacji ziarna zbóż jest czynnikiem uniemożliwiającym jej zastosowanie, gdyż próbki jeszcze po upływie 150 godzin nie są wolne od resztek niespalonego węgla. Rozsądny czas kompletnego spalenia wynoszący około 48 godzin osiąga się dopiero w temperaturze 650—700°. Przy standaryzacji procesu wyniki otrzymane, choć ewentualnie zaniżone, mogą spełnić swój cel, to znaczy mogą być miernikiem różnic międzyodmianowych czy środowiskowych a jako takie mają wartość hodowlano-badawczą. Ten typ mineralizacji, ze względu na prostotę, godny jest zalecenia. Należy tu jednakże wspomnieć o dodatkowym czynnikiem wpływającym w bardzo istotny sposób na wynik analizy. Jest nim możliwość powstawania stopu pomiędzy składnikami popiołu a materiałem, z którego wyprodukowany jest tygiel. Popiół jest wtedy nierozpuszczalny w kwasie solnym a wyniki zaniżone o dziesiątki procent. Taka ewentualność nie zachodzi w tyglach nowych z nieuszkodzoną polewą. Popiół z nowych tygli ma konsystencję szklistej masy i taki jego wygląd jest rękojmią powtarzalności wyników.

Mineralizacja mokra, polegająca w ogólności na spaleniu próbki stężonymi kwasami: azotowym, siarkowym i nadchlorowym, daje gwarancję że proces przebiega bez strat, gdyż temperatura mineralizacji ograniczona jest temperaturą wrzenia użytych kwasów. W analizie śladowej jednakże zachodzą obawy przeciwstawne w stosunku do możliwości utraty składników, to znaczy możliwość wprowadzenia śladów metali, zwłaszcza cynku, wraz z kwasami, które wprowadza się do procesu w stosunkowo dużych objętościach. Do zmineralizowania 10-gramowej próbki zbożowej potrzeba około 30 ml wymienionych kwasów. Decyduje o tym duża nasiąkliwość skrobi w pierwszym etapie mineralizacji. W ten sposób wyłania się drugi problem polegający na konieczności odparowania tak dużych ilości kwasów po ukończeniu mineralizacji. Wymienione dwa czynniki wykluczają celowość zastosowania mineralizacji mokrej w jej formie konwencjonalnej do analiz masowych na zawartość mikroelementów.

W toku prac nad doбором najkorzystniejszej metody mineralizacji w Laboratorium Technologii Zbóż IHAR we Wrocławiu opracowano nową metodę mineralizacji. Przy zachowaniu dodatnich cech obydwóch omówionych metod mineralizacji a przy równoczesnym wyeliminowaniu ich cech ujemnych wyjście znaleziono pośrodku, łącząc obie metody w jedną, nazywaną dalej metodą mieszaną. Główny balast organiczny usuwa się metodą suchą w operacji wstępnej, dokonywanej w piecu mufowym w temperaturze nieprzekraczającej 450°. Niespaloną resztę węgla utlenia się metodą mokrą w operacji kolejnej. Ilość potrzebnego kwasu do tak przeprowadzonej mineralizacji redukuje się dziesięciokrotnie. Trzy ml

samego kwasu nadchlorowego wystarcza do kompletnego utlenienia pozostałości węglowej z 10-gramowej próbki.

Ad 2. Równoczesne oznaczenie kilku składników realizowane być może przede wszystkim w metodzie spektralnej a także w analizie polarograficznej. Łatwość uzyskania aparatury polarograficznej, dużo prostsza ich obsługa w porównaniu do spektrografów, łatwiejsza niż w analizie spektralnej interpretacja otrzymanych wyników oraz duża precyzja oznaczeń skłaniają analityków do coraz częstszego zastosowania analizy polarograficznej do oznaczeń, które jeszcze do niedawna były dokonywane metodą spektralną. W większości metod analitycznych, dotyczących analiz śladowych stosuje się rozdział i zagęszczanie substancji badanych, korzystając głównie z procesów adsorpcji i ekstrakcji. Po procesie rozdziału bardziej typową od polarograficznej jest metoda kolorymetryczna. Brak wpływu substancji towarzyszących a nieoznaczanych skraca poważnie czas potrzebny do opracowania nowej metody, jednakże każdy proces rozdziału bardzo znacznie przedłuża czas wykonywania samej analizy. Z tej przyczyny postawiono sobie za cel opracowanie bezpośredniej metody analizy popiołu i zrealizowano go opracowując metodę bezpośredniego i równoczesnego oznaczenia miedzi i manganu.

Cynk oznacza się po mineralizacji mieszanej. Przez ustalenie warunków odparowania użytego do mineralizacji kwasu nadchlorowego otrzymuje się po rozpuszczeniu w wodzie próbki o pH 1,0 do 1,2. Roztworem podstawowym jest 0,5 m KCl. Fala cynku z dobrze odpowietrzonego roztworu ukazuje się przed falą redukcji wodoru a jej kształt, mimo nietypowych dla cynku warunków oznaczenia jest regularny i dobrze nadający się do pomiarów. Czas wykonania pojedynczej analizy (nie licząc czasu przebywania próbek w piecu mufowym) wynosi 70 minut.

W metodzie oznaczenia miedzi i manganu wykorzystano koincydencję fal tych dwóch depolaryzatorów przy potencjale $-0,5$ V w podstawowym alkalicznym roztworze trójetanolaminy. Po mineralizacji suchej w temp. 700° próbkę przeprowadza się do roztworu wymienionym czynnikiem kompleksotwórczym i zdejmuje sumaryczną falę miedzi i manganu. Z różnicy natężeń prądu lub wysokości fal po zablokowaniu polarograficznej aktywności miedzi za pomocą cyjanku potasu, otrzymuje się informację o zawartości miedzi. Przeszkadzające w tej analizie jony wapnia strąca się w postaci szczawianu. Czas analizy nie przekracza 30 min.

Ad 3. Typowymi jednostkami, w których podaje się stężenie mikroelementów są mg % lub p. p. m. (części wagowe na milion). By dojść do tych jednostek należy sporządzić krzywą wzorcowania, lub też skorzystać z metody dodawania wzorca o ile spełnione są warunki do jej stosowania.

Krzywą wzorcową sporządza się z roztworów syntetycznych a ich skład musi być zbliżony do składu materiału badanego. Wieloskładnikowość popiołu musi budzić poważne zastrzeżenia co do możliwości syntetycznego odtworzenia produktu naturalnego. W metodzie dodawania wzorca należałoby podwoić ilości analiz a tym samym ograniczyć możliwości analityczne laboratorium do połowy. Z tych przyczyn celowe wydaje się wyrażanie zawartości mikroelementów w jednostkach względnych, odczytywanych wprost z polarogramu, to znaczy w mikroamperach lub proporcjonalnych do natężenia prądu milimetrach wysokości fali. Taka metoda podawania wyników ogranicza zakres użyteczności analizy do celów wyłącznie selekcyjnych, jednakże właśnie selekcja jest w hodowli roślin zagadnieniem pierwszoplanowym. Wprowadzenie względności w pomiarach stężeń mikroelementów w zaproponowanej metodzie musi pociągnąć za sobą konieczność wykonywania analiz przez jedno tylko laboratorium ze względu na konieczność stosowania zawsze tej samej kapilary (elektrody rtęciowej), pracującej z parametrami raz ustalonymi. Zysk czasu przyczynia się jednak do możliwości przebadania masowego materiału najbardziej interesującego hodowców. W przypadku konieczności prowadzenia prac przez różne laboratoria, kryterium porównywalności wyników osiągnięte być może jedynie przez wyrażenie zawartości w jednostkach bezwzględnych. Celowe będzie wtedy zastosowanie metody dodawania wzorca.

DYSKUSJA

Prof. dr J. Janicki, WSR, Poznań

Referat ten szczególnie mnie zainteresował i to z różnych względów. Interesuje mnie jaka jest odtwarzalność metod polarograficznych w stosunku do spektrograficznych i czy błąd jest mniejszy. Czy ograniczono się tylko do pszenicy i żyta, czy też badano również jęczmień. Ostatnie badania wykazują, że niektóre pierwiastki śladowe mają szczególne znaczenie przy zdolności i energii kiełkowania. I. Popow z Sofii w Bułgarii zastosował pierwiastki śladowe, szczególnie miedź, do przyspieszenia produkcji słodu z jęczmienia browarnego. Przy moczeniu np. w 0,03% roztworze CuSO_4 uzyskał przyspieszenie produkcji słodu, nawet o 30%. Jednakże nie wszystkie odmiany, jeśli nawet wyrastały na tym samym miejscu wykazywały ten efekt. Inne pierwiastki np. molibden i kobalt wpływały również na zdolność kiełkowania. Interesujące jest, czy zawartość badanych pierwiastków jest cechą odmianową, czy też zależy od miejsca uprawy, od gleby czy nawożenia. W tym aspekcie praca dr. Hasińskiego nabiera szczególnego znaczenia. Czy w przedstawionym kierunku były może prowadzone również jakieś badania?

Dr S. Hasiński, IHAR, Wrocław

Odtwarzalność wyników w metodzie polarograficznej jest na ogół wyższa niż w spektrografii. Metoda polarograficzna jest typowa dla oznaczeń śladowych, a błędy

analizy przeważnie nie przekraczają 2%. W swoich oznaczeniach uzyskałem odtwarzalność 1,9% dla cynku oraz 3% dla manganu. W obydwu przypadkach wyliczono ją statystycznie na podstawie 20 analiz tej samej odmiany pszenicy (Danikowska Graniatka). Trzeba tu podkreślić, że taka odtwarzalność w spektralnych analizach materiału roślinnego jest nieosiągalna.

Na pytanie drugie, czy ograniczono się tylko do badań pszenicy i żyta muszę odpowiedzieć twierdząco. Podyktowała to specyfika laboratorium, w którym wykonano pracę. Badanie jęczmienia jest w planie. Dla pszenicy wykonałem badania 16 odmian, wyhodowanych specjalnie w identycznych warunkach środowiskowych. Na podstawie tych analiz nie ma najmniejszej wątpliwości, że zawartość pierwiastków śladowych musi zależeć od podłoża, na którym roślina wyrosła, a zbadanie roślin z różnych środowisk może dać obraz zmienności glebowej rejonów Polski, z punktu widzenia zasobności w pierwiastki śladowe. Zagadnienie, czy zawartość pierwiastków śladowych jest cechą odmianową było obok opracowania metod analitycznych głównym tematem mojej pracy. I tak dla manganu, oznaczonego w wyżej wymienionych 16 odmianach (wśród których były takie odmiany jak Dańkowska Graniatka, Ostka Złotokłosa, Ostka Polanowicka, Kujawianka i in.) zauważyłem różnice sięgające 100%, gdyż zawartości wahały się w granicach od 1 do 2 mg%. Na tej podstawie można odpowiedzieć, że zawartość manganu jest cechą odmianową.

Badań dotyczących wpływu pierwiastków śladowych na energię kiełkowania nie przeprowadzałem. Usiłowałem natomiast opracować metodę oznaczania molibdenu w pszenicy. Chemia tego pierwiastka, ze względu na jego szczególne właściwości kompleksotwórcze jest wyjątkowo trudna. W półrocznym okresie pracy nie uzyskałem rezultatów pozwalających choćby na rozpoczęcie opracowywania metody analitycznej.