

NIEKTÓRE PROBLEMY METODYCZNE OZNACZANIA MAGNEZU W MATERIALE ROŚLINNYM

KAZIMIERZ LEHMANN

Instytut Gleboznawstwa i Chemii Rolnej AR, Poznań

Zaszeregowanie magnezu do grupy makroelementów w żywieniu roślin dopiero w okresie po drugiej wojnie światowej wpłynęło w dużej mierze na dynamiczny wzrost liczby badań nad tym pierwiastkiem, w tym także i metodycznych. Krajowe badania z zakresu metodyki oznaczania magnezu w materiale roślinnym stanowią skromny udział. Natomiast możemy poszczycić się poważną liczbą pozycji bibliograficznych z dziedziny metodyki oznaczania magnezu w glebach.

Starsze metody grawimetryczne musiały ustępować wygodniejszym, szybszym i dokładniejszym — kolorymetrycznym. W grupie metod kolorymetrycznych szczególną uwagę poświęcono metodom oznaczania małych ilości magnezu w roślinach [2, 5, 10, 13]. Równolegle do metod kolorymetrycznych oznaczania magnezu obserwuje się włączanie fotometrii płomieniowej. Wmontowanie do zwykłych aparatów płomieniowych dodatkowych elementów odpowiadających w pewnym zakresie współczesnym atomowym spektrofotometrom płomieniowym (Ebert, Thalmann 1966; Wünsch, Teicher 1962) wpłynęło na przyspieszenie wykonania, a także zmniejszenie błędu analizy. Atomowe spektrofotometry absorpcyjne (w Polsce jeszcze bardzo nieliczne z powodu wysokiej ceny) otwierają nowe oraz bardzo duże możliwości szybkiego i stosunkowo dokładnego oznaczenia magnezu w roślinach. Nie można jednak pominąć zakłócającego wpływu pierwiastków towarzyszących w roślinie na oznaczenie magnezu we wszystkich metodach płomieniowych.

Przeszkadzające działanie pierwiastków — zwłaszcza wapnia, fosforu, magnezu, żelaza, glinu, miedzi i cynku — na oznaczenie magnezu przejawia się także w grupie metod kompleksometrycznych publikowanych w stosunkowo dużej liczbie w latach 1955-1965 [4, 6, 8, 11, 12, 14, 16]. Metody kompleksometrycznego oznaczania magnezu różnią się tylko sposobem uchwycenia końcowego punktu miareczkowania (optyczne, potencjometryczne) oraz stosowaniem różnych odczynników do maskowania, wytrącania, względnie usuwania pierwiastków przeszkadzających [4, 6, 12, 19, 20]. Zabiegi te zmniejszają na ogół błąd analityczny, nie mogą jed-

nak w pełni zadowolić, bowiem dodatkowe źródło błędu stanowi ustalenie końcowego punktu miareczkowania i to nawet wobec barwy roztworu uprzednio zmiareczkowanego tzw. „świadka” — zwłaszcza przy użyciu mureksydu jako wskaźnika. Wielu autorów [11, 15, 16, 22] zgodnie podkreśla, że błąd oznaczenia magnezu powiązany jest ściśle z błędem ogólnym dla sumy Ca+Mg. Jest szczególnie niebezpieczne, gdy w materiale roślinnym znajduje się dużo wapnia wobec małej ilości magnezu. Tylko w badaniach Rauterberga i wsp. [14] podnosi się dodatni aspekt łącznego oznaczania wapnia i magnezu jako pewien sprawdzian zawartości tych składników. Jeżeli uwzględni się jeszcze stosunkowo duży nakład pracy, to bardziej zrozumiałe staje się coraz mniejsze zainteresowanie kompleksometrycznym oznaczaniem magnezu w materiale roślinnym.

Tabela 1

Zawartość magnezu w materiale roślinnym (w % s.m.) z krajowych
badań porównawczych (1969)

Autor	Spalanie suche oznaczanie		Spalanie mokre oznaczanie	
	kolorymetryczne	komplekso- metryczne	kolorymetryczne	komplekso- metryczne
A. Liście słonecznika I				
Domnicz	0,063	0,090	0,088	0,223
Jaśkowski	0,079	0,373	0,084	0,783
Lehmann	0,077	0,367	0,103	0,551
Ponikiewska	0,094	—	0,106	—
Tymińska	0,067	0,125	0,102	0,171
B. Liście słonecznika II				
Domnicz	0,134	0,136	0,078	0,188
Jaśkowski	0,126	0,503	0,120	0,700
Lehmann	0,137	0,481	0,121	0,751
Ponikiewska	0,151	—	0,128	—
Tymińska	0,090	0,147	0,108	0,148

Przeprowadzenie oznaczenia magnezu w określonych próbach materiału roślinnego metodą kolorymetryczną z żółcieniem tytanową i kompleksometryczną w pięciu pracowniach (Komisja Żyzności Gleb PTG — Zespół Magnezowy) potwierdziły w całej rozciągłości większą wartość metody kolorymetrycznej (tab. 1). Niemniej jednak w metodzie kolorymetrycznej, najbardziej rozpowszechnionej w naszych pracowniach, jest także wiele czynników bardzo istotnie wpływających na wyniki oznaczenia. Dlatego warto zapoznać się choćby tylko z niektórymi.

ZÓLCIEŃ TYTANOWA

Za pomocą badań chromatograficznych stwierdzono [2], że żółcień tytanowa nie jest czystą substancją. Zawiera ona zmienne ilości produktów rozpadu barwnika o właściwościach fluorescencyjnych. Rozpad ten może wywołać działanie światła lub powstanie innych substancji o zdolnościach redukcyjnych. Dlatego też dane odnośnie optymalnej koncentracji żółcieni tytanowej dla oznaczenia magnezu mogą dotyczyć tylko konkretnej partii, ściślej — poszczególnego opakowania. Jesteśmy w posiadaniu dwóch opakowań żółcieni firmy Merck z identycznymi symbolami. Jedna z żółcieni doskonale rozpuszcza się w wodzie, druga daje wyraźne zmętnienie i rozpuszcza się tylko w alkoholu. Stąd też dla każdej żółcieni tytanowej na roztworach wzorcowych powinno się określać maksimum absorpcji. Niższe stężenie żółcieni daje na ogół większą czułość metody, bowiem wtedy zabarwienie próby „zerowej” bez magnezu jest słabsze i nie będzie tak silnie maskowało koloru laku żółcieni z magnezem. Pracując jednak w przedziale dolnej granicy stężeń żółcieni, nie można dopuścić do jej niedoboru. Przeliczone stężenia żółcieni tytanowej, stosowanej przez różnych autorów, zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Stosowanie stężenia na 1 ml roztworu do kolorymetrowania

Autor	Żółcień tytanowa (μg)	Alkohol poliwinylowy (mg)	Skrobia (mg)	Chlorowodorek hydroksylaminy (mg)
Johnson,				
Ulrich [8]	50	—	1,0	1,0
Koepke, Knof [10]	40	2,0	—	0,4
Munk [13]	14	2,0	—	5,0
Ośrodek Metod.				
Wrocław	50	2,0	—	—
Riebartsch [15]	50	5,0	—	0,6
Schillak [17]	20	—	—	0,1
Todd [21]	20	0,1	—	0,1

Dane zawarte w tabeli wskazują jednoznacznie na duże zróżnicowanie stężeń żółcieni tytanowej używanej przez różnych autorów. Wnikliwe badania metodyczne Schillaka [17] wykazały wyższą wartość ekstynkcji dla 50 μg żółcieni i zawartości 1-7 μg Mg na ml roztworu do kolorymetrowania w porównaniu do 25 μg żółcieni i takiej samej zawartości magnezu. Autor ten na podstawie krzywych wykazał, że ich odcinki, zwłaszcza w zakresie stężenia 5-7 μg Mg na ml, nie podlegają prawu Lamberta Beera. W tych granicach stężenia występuje zrozumiałe większe wyczerpywanie żółcieni, chociaż teoretycznie nie jest ono nigdy zupełne i wzrostowi stę-

żenia magnezu w roztworze kolorymetrycznym odpowiadać będzie przyrost ekstynkcji — jednakże coraz mniejszy. W badaniach Munka [13] przy stężeniach żółcieni 10, 14, 20, 24 $\mu\text{g/ml}$ roztworu do kolorymetrowania nie wykazano istotnych różnic wartości ekstynkcji w obrębie tych stężeń dla 0,2 i 0,5 $\mu\text{g Mg/ml}$, natomiast przy 2,0 $\mu\text{g Mg/ml}$ w miarę zwiększonego stężenia żółcieni wzrastała także wartość ekstynkcji.

Tabela 3

Wpływ okresu przechowywania żółcieni tytanowej na średnią wartość ekstynkcji ($E \times 1000$) prób wzorcowych (Lehmann 1970)

Rok	$\mu\text{gMg}/25 \text{ ml}$		
	10	30	50
3 II	70	202	268
6 II	65	194	260
9 II	64	183	245
12 II	65	183	230

Tabela 4

Wartości ekstynkcji ($E \times 1000$) przy zastosowaniu różnych alkoholi poliwinylowych po 50 min od wywołania barwy (Brugger 1960)

$\mu\text{g Mg}/50 \text{ ml}$	W 48/20	W 28/20	M 13/140	M 05/140	V 03/20
20	36	37	41	41	39
50	80	78	82	95	95
100	142	143	166	172	172
150	205	205	240	249	250

Roztwór żółcieni w czasie stężeń (przechowywany w ciemnym pomieszczeniu i temperaturze pokojowej) wykazuje niższą wartość ekstynkcji. Stwierdzono to również w badaniach własnych (tab. 3). Wynika z tego między innymi konieczność wykonania pomiarów standardowych przy każdorazowym oznaczaniu magnezu.

KOLOID OCHRONY — STABILIZATOR BARWY

Najczęściej używa się alkoholu poliwinylowego, skrobi i gumy arabskiej. Nie wszystkie metody uwzględniają dodatek gliceryny do alkoholu poliwinylowego. Według Riebartscha [15] gliceryna nie wywiera dodatniego wpływu na zwiększenie dokładności analiz. W metodzie angielskiej (Method Sheet No 63, 1961), opracowanej dla firmy Unicam Instruments LTD oraz nowej podanej przez Inter-Institut [9] uwzględnia się jednak nadal dodatek gliceryny.

Przydatność różnych alkoholi poliwinylowych do oznaczania magnezu nie jest jednakowa. Badania metodyczne Bruggera (1960) wykazały znaczne różnice wartości ekstynkcji przy zastosowaniu różnych typów alkoholi, co przedstawiono w tabeli 4.

Dane w tabeli 4 wskazują na niewielkie różnice w ekstynkcji dla różnych typów alkoholi przy niskiej koncentracji magnezu i bardzo istotne różnice przy wyższym stężeniu magnezu. Również lepkość alkoholu wpły-

wa w dużym stopniu na wartość ekstynkcji: ze wzrostem lepkości zmniejsza się ekstynkcja i odwrotnie.

Schachtschabel (1954) wyraźnie przedkłada alkohol poliwinylowy nad inne stabilizatory, podkreślając jego trwałość w wodnym roztworze, dobre działanie jako koloidu ochronnego i stosunkowo długie utrzymywanie trwałości zabarwienia z magnezem. Nie podzielamy w pełni poglądów Schachtschabela, bowiem dostępny nam alkohol poliwinylowy W28/30 firmy Berghausen był stosunkowo trudno rozpuszczalny w wodzie i uzyskanie klarownego roztworu wymagało często wielogodzinnego sączenia. Wodny roztwór alkoholu przechowywany w temperaturze pokojowej w czasie lata szybko mętniał. Pienienie się roztworów z alkoholem w czasie mieszania i nalewania stanowi dodatkowy mankament. Chociaż spora liczba autorów podkreśla dużą trwałość wodnych roztworów alkoholu, wynoszącą nawet jeden miesiąc, to Koepke i Knof [10] podają, że po czterech godzinach działanie alkoholu jako koloidu ochronnego zmniejsza się i użycie jego na drugi dzień jest tylko możliwe przy umieszczeniu go w lodówce. Autorzy ci wykazali słabnące działanie alkoholu jako koloidu ochronnego w miarę zwiększania kontaktu powierzchni roztworu z powietrzem atmosferycznym (tab. 5). Zalecają oni przyrządzanie świeżego alkoholu do każdorazowego oznaczania magnezu, co jest czynnością długotrwałą.

Alkohol poliwinylowy nie nadaje się do kwaśnych roztworów podstawowych, powoduje bowiem zmętnienie, które pojawia się tym szybciej, im większe jest stężenie koloidu, magnezu i alkaliczności [Schillak 17]. Wprowadzenie krajowego alkoholu poliwinylowego (bez podania lepkości) sprawiło dodatkowe kłopoty. Wprawdzie alkohol ten znacznie lepiej rozpuszcza się w wodzie od importowanych, ale z wielu opakowań nie nadawał się do analiz, bowiem wytworzony lak ulegał skłódkowaniu i wyraźnemu strąceniu. Użycie skrobi obok równoległej serii prób z alkoholem nie spowodowało ani razu zmętnienia i wytrącenia laku. Nie można jednak pomijać pogłębiania barwy roztworów pod wpływem alkoholu poliwinylowego [1]. Wydaje się, że zbyt małą wagę przywiązujemy do temperatury. W angielskiej metodzie (Method Sheet No 63, 1961) przed dodaniem alkoholu poliwinylowego i żółci tytanowej umieszcza się próbę w kąpieli wodnej o temp. 25°C i pozostawia przez 30 minut do czasu pomiaru kolorymetrycznego.

Tabela 5
Wartości ekstynkcji ($E \times 1000$) roztworów w zależności od powierzchni styku z powietrzem po 45 min od wywołania barwy (Koepke, Knof 1966)

μg Mg/50 ml	Kolbki miarowe	
	50 ml	100 ml
0	0	0
40	150	142
80	246	243
160	400	375
200	462	420
240	517	432

W naszych pracowniach od wielu lat oznaczenie magnezu przeprowadza się z dobrym skutkiem przy użyciu skrobi w oparciu o wypróbowaną metodę Johnsona i Ulricha [7].

MOŻLIWOŚCI USUWANIA ZAKŁÓCEŃ W OZNACZANIU MAGNEZU

W oznaczaniu magnezu metodą kolorymetryczną z żółcieniem tytanową przeszkadza wiele składników popielnych — głównie wapń, fosfor, żelazo, mangan, glin, miedź [4, 8]. Pierwiastki te można usunąć z roztworu poprzez wytrącenie lub częściowo przy pomocy jonitów [6]. Prostszy sposób jest dodawanie ustalonego nadmiaru pierwiastka przeszkadzającego, w różnym zestawie tzw. mieszanin kompensacyjnych. Wobec ogromnej zmienności składu chemicznego roślin niezmiernie trudne i chyba nieosiągalne jest ustalenie najlepszego stosunku pierwiastków w tych mieszaninach. Badania Schillinga [18] i Riebartscha [15] wykazały bardzo duże różnice odnośnie stężenia jonów zakłócających w oznaczaniu magnezu. Zgodne wyniki obu autorów odnoszą się tylko w stosunku do manganu. Pierwiastek ten jest stosunkowo trudny do maskowania. Munk [13] używał chlorowodoru hydroksylaminy, Mehlich (1956) — chlorowodoru hydroksylaminy i trójetanolaminy. Bussmann [3], Schiling [18], Riebartsch [15] zalecali cyjanki i chlorowodorek hydroksylaminy, natomiast Bradfield [1, 2] widział także obniżający wpływ gliceryny na zakłócające działanie manganu. W badaniach Schillinga [17] trójetanolamina bardziej eliminowała ujemny wpływ manganu i żelaza na wartość ekstynkcji aniżeli hydroksylamina utrzymująca mangan i żelazo w stanie zredukowanym. Obszerne badania metodyczne [10] wykazały dobre możliwości maskowania manganu przy koncentracji 0,12 mg Mg/50 ml. Natomiast przy wyższych koncentracjach magnezu ekstynkcja rosła znacznie wraz ze zwiększonym dodatkiem manganu i to pomimo zabiegu maskowania. Stosowanie cyjanków bardzo dobrze kompleksujących Mn, Zn, Cu, Fe i używanych najczęściej w pracowniach NRF nie przyjęło się w naszym kraju. Niektórzy badacze wyrażają pogląd Riebartscha [15], że przeciętna zawartość w roślinach tzw. pierwiastków przeszkadzających nie wywiera istotnego wpływu na wynik oznaczania magnezu. Niemniej można podać wiele mieszanin kompensacyjnych (Johnson, Ulrich [7]; Todd [21]; Munk [13]; Riebartsch [15]; Koepke, Knof [10]; Inter-Institut [9] różniących się składem oraz stężeniem związków chemicznych. Zastosowany przez Bradfielda [1] związek — komplekson 4 (kwas 1-2-dwuaminoheksan N N N¹ N¹ cztero-octowy — EGTA) do kompleksowania wapnia, fosforu i innych pierwiastków uwzględniono w metodzie angielskiej (Method Sheet No 63, 1961) oraz w nowej metodzie oznaczania magnezu w materiale roślinnym [9]. W obu tych metodach — „starej” i nowej w skład mieszaniny kompensacyjnej wchodzi trójetanolamina oraz sól glinowa jak również gliceryna.

Stosowanie wymienionego związku kompleksującego przy oznaczaniu magnezu w materiale roślinnym w Poznańskiej Stacji Chemiczno-Rolniczej zagwarantowało doskonałą powtarzalność oznaczeń.

STĘŻENIE ŁUGU SODOWEGO

Wszystkie metody kolorymetrycznego oznaczania magnezu z żółcieniem tytanową polegają na tym, że rozcieńczone alkaliczne roztwory żółcieni przy pH 12 tworzą z magnezem zawiesinę malinowego laku, dającą się pomierzyć kolorymetrycznie. Istnieje ścisła zależność ekstynkcji od stężenia alkaliczności żółcieni [17]. Na ogół ze wzrostem koncentracji NaOH intensywność zabarwienia zwiększa się do pewnych granic. Należy jednak podkreślić, że wymagana ilość żółcieni i optymalna koncentracja ługu sodowego jest zależna od ilości dodanego alkoholu. Według Bradfielda [2] optimum to waha się ok. 0,01% alkoholu poliwinylowego i 0,7n NaOH, natomiast Bussman [3] i Munk [13] podają wartości: 0,2% alkoholu poliwinylowego oraz 0,4n NaOH.

Podane w tabeli 2 bardzo zróżnicowane ilości ługu sodowego wynikają przede wszystkim z metody spalania — znacznie większe ilości ługu przy mokrym niż suchym spalaniu.

W przeglądzie literatury dotyczącej alkaliczności roztworów do kolorymetrowania badania Schillaka [17] uwzględniają aż 6 stopni alkaliczności odpowiadające 0,18; 0,22; 0,36; 0,45; 0,54; 0,63n NaOH i stanowią z tego zakresu bardzo wartościowy materiał.

Tabela 6

Wyniki analiz materiału roślinnego w zagranicznych badaniach porównawczych

Pierwiastek	Ryż			Kukurydza		
	% w s. m.	odchylenie standardowe	współczynnik zmienności	% w s. m.	odchylenie standardowe	współczynnik zmienności
A. Według własnych metod spalania i oznaczania (8 laboratoriów 1960 r.)						
P	0,232	0,0169	7,3	0,136	0,04	3,0
K	1,79	0,0140	7,8	1,71	0,122	7,0
Ca	0,28	0,037	13,2	1,03	0,045	4,4
Mg	0,133	0,029	22,0	0,306	0,032	10,3
B. Według ustalonych (koordynowanych) metod spalania i oznaczania 12-17 laboratoriów 1971 r.)						
P	0,113	0,0052	4,60	0,316	0,0061	1,95
K	2,265	0,1784	7,88	2,099	0,1126	5,36
Ca	0,640	0,0410	6,41	0,981	0,0720	7,34
Mg	0,166	0,0149	9,30	0,304	0,0261	8,58

Nie sędę, że całkowiec spóźniliśmy się z terminem podejmowania prac metodycznych nad doskonaleniem kolorymetrycznego oznaczania magnezu w materiale roślinnym. Niech zachętą będzie zmniejszenie odchylenia standardowego i współczynnika zmienności w metodzie koordynowanej przez Inter-Institut [9] w przeciągu ostatniego dziesięciolecia (tab. 6).

W zakończeniu chciałbym podkreślić, że dużą przyszłość w oznaczaniu magnezu w materiale roślinnym ma metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej. Doskonalenie jej wymaga także badań metodycznych.

LITERATURA

1. Bradfield E. G.: The Analyst 86, 1961.
2. Bradfield E. G.: Anal. Chim. Acta 2, 17, 1962.
3. Bussmann A.: Z. Anal. Chem. 148, 1955.
4. Domnicz A.: Zesz. nauk. WSR Kraków 6, 1959.
5. Fritsch K., Hensel A.: Z.: Z. landw. Versuchs.-u. Untersuchungswes. 8, 1962.
6. Göhler F., Becker M.: Albrecht-Theaer-Archiv 5, 1961.
7. Johnson M., Ulrich A.: California Agricultural Experiment Station Bulletin 766, March, 1959.
8. Kac-Kacas M., Chojnacki A.: Roczn. Nauk. rol. ser. A, t. 88, z. 1, 1963.
9. Kali-Briefe, Fachgebiet 5. Folge 32. 1971 — Bern (Schweiz).
10. Koepke V., Knof G.: Albrecht-Thear-Archiv B. 10, H. 7, 1966.
11. Kurmies B.: Die Phosphorsäure 22, 1962.
12. Malmstadt H. V., Hadjioannou T. P.: Agric. and Food Chemistry 6, 19559.
13. Munk H.: Landwirtsch. Forsch. 11, 1958.
14. Rauterberg E., Ossenbergr-Neuhaus H., Wiegboldt A.: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. 88, 1960.
15. Riebartsch K.: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. 101, 1963.
16. Rinno G.: Albrecht-Thear-Archiv B. 8, H. 10, 1964.
17. Schillak R.: Roczn. Nauk rol. ser. A, t. 95, z. 2, 1969.
18. Schilling G.: Z. landw. Versuchs.-u. Untersuchungswes. 3, 1957.
19. Schonwenburg van J. Ch.: Neth. J. Agric. Sci. vol. 13, 1965.
20. Sucharjewa W. N.: Agrochimja 10, 1968.
21. Todd I. R.: E. Malling Res. St. Ann. Rep. from Masson 1951.
22. Wilberg E., Scheidereiter G.: Z. landw. Versuchs.-u. Untersuchungswes. 1961.

КАЗИМЕЖ ЛЕМАНН

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ В РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ

Резюме

На базе литературы и собственных исследований автора, рассматриваются некоторые важные методические проблемы определения магния в растительной массе. Особое внимание уделяется значительной качественной дифференциации титанового желтого и его очень различным концентрациям в растворе

для коллориметрирования. Обсуждается пригодность отдельных защитных коллоидов (поливинил-алкоголь, крахмал), а также возможность устранения нарушений в процессе определения магния. Приводится концентрация натриевого щелока в растворе для коллориметрирования очень различная в зависимости от способа сжигания (сухой, мокрый).

KAZIMIERZ LEHMANN

SOME METHODOICAL PROBLEMS OF MAGNESIUM CONTENT
DETERMINATION IN PLANT MATERIAL

S u m m a r y

On the basis of literature and author's own investigations, some important methodical problems of magnesium content determination in plants are discussed. Particular attention is drawn to a considerable qualitative differentiation of titanium yellow and its quite different concentrations in the colorimetric solution. The usefulness of particular protective colloids (polyvinyl, alcohol, starch) and possibilities of elimination of disturbances at determining magnesium content are discussed. The sodium concentration in the colorimetric solution, very differentiated depending on combustion way (dry, wet) is quoted.