

LEON MICHAJLUK, ANNA BOROWICZ

ZASTOSOWANIE ANALIZY SPEKTROGRAFICZNEJ DO OZNACZANIA NIEKTÓRYCH MIKROELEMENTÓW W GLEBIE

Katedra Gleboznawstwa WSR Poznań

Mikroelementy występują w glebie w stężeniu wahającym się w granicach 10^{-2} — 10^{-6} ‰. Resztę części mineralnej gleby, tj. ok. 99‰, stanowią makroelementy. Tak duża ilość tych pierwiastków w porównaniu z mikroelementami utrudnia bądź uniemożliwia stosowanie metod chemicznych przy ich oznaczaniu.

Zastosowanie metod fizyko-chemicznych i fizycznych, jak kolorymetrii, spektrofotometrii, polarografii i spektrografii rozwiązały częściowo to zagadnienie, metody te jednak nie są jeszcze doskonałe i wymagają wielu dalszych usprawnień bądź modyfikacji.

W większości stosowanych metod konieczne jest przeprowadzenie oznaczanych pierwiastków do roztworu, co zmusza do operowania dużymi ilościami badanego materiału. Niekiedy znaczne ilości badanych pierwiastków wprowadza się z odczynnikami, często trzeba usuwać przeszkadzające pierwiastki, a jednocześnie wzbogacać roztwór w oznaczane pierwiastki stosownie do granicy ich wykrywalności w użytej metodzie.

Spośród wymienionych metod analiza spektrograficzna pozwala na jednoczesne oznaczanie całego szeregu pierwiastków zarówno bezpośrednio z gleby, jak i z roztworu. Przeważnie oznaczenia te nie wymagają ani rozcieńczenia próbki, ani jej wzbogacenia, a bardzo rzadko konieczne jest usuwanie makropierwiastków.

Znajdujące się w glebie mikroelementy są zwykle w stężeniach stojących na granicy możliwości oznaczeń ilościowych. Metodę tę cechuje małe zużycie badanej substancji, brak konieczności rozdzielania poszczególnych pierwiastków, bardzo duża wykrywalność (niekiedy do 10^{-6} ‰),

wystarczająca dokładność, szybkość analizy oraz powtarzalność wyników. Równocześnie jest ona ściśle związana z możliwościami pracowni spektrograficznej. Wykrywanie i oznaczanie poszczególnych pierwiastków zależy od wielkości dyspersji spektrografu, źródła wzbudzenia i materiału fotochemicznego. Z tych względów w większości przypadków trzeba ustalać metodykę badań dla poszczególnych mikroelementów w zależności od istniejących warunków pracy.

W publikacji tej chcieliśmy określić możliwość stosowania analizy spektrograficznej do oznaczania tych mikroelementów, które w naszych warunkach mogą być wykryte bezpośrednio w próbkach glebowych, bez rozcieńczania lub wzbogacania.

Dalsze zagadnienie stanowiło stosowanie standardów na podłożu naturalnym z próbek glebowych o zbliżonym składzie chemicznym i oznaczanie wielkości błędu analitycznego przy analizie ilościowej.

Podstawę do opracowanych warunków pracy używanego przez nas spektrografu ISP-28 stanowiła analiza jakościowa. Na jej podstawie określiliśmy, że mikroelementami, które można oznaczyć spektrograficznie, są: Mn, Ni, Mo, Cu, Zr, Cr. Pierwiastki te miały wyraźne linie analityczne nie pokrywające się z liniami innych pierwiastków i jednocześnie występowały w większości badanych próbek glebowych w stężeniach oznaczalnych. Jako standard wewnętrzny zastosowaliśmy kobalt nie występujący w ilości wykrywalnej w paśmie 3044,01 Å we wszystkich próbkach glebowych.

Krzywe wzorcowe poszczególnych pierwiastków zostały wykonane z gleby nie zawierającej badanych mikroelementów bądź ich śladów.

W celu ustalenia wielkości błędu analitycznego stosowanej metody przeprowadziliśmy oznaczenia poszczególnych mikroelementów z dodaniem ich ściśle określonych ilości w sześciu dowolnie pobranych próbkach glebowych.

Całość otrzymanych wyników oraz rozmieszczenie mikroelementów w dwóch profilach glebowych przedstawiają tabele.

METODYKA PRACY

Próbki glebowe próchniczne wyprażono w temperaturze 550°C, a pozostałość oraz próbki mineralne roz tarto w moździerz u agatowym i przesiano przez sito o średnicy oczek $< 0,02$ mm. Otrzymany w ten sposób proszek wprowadzono do kraterów elektrod węglowych w ilości 50 mg. Jakość i stężenie odczynników użytych do standardów i kontroli oznaczeń przedstawia tab. 1.

Tabela 1

Stężenie i jakość użytych odczynników
Reagents used in analysis

Pier- wis- tek Ele- ment	Wzór związku Formula	Czystość Purity	Odczynnik produ- kowany przez Produced by	Stężenia użyte w standardzie i wzorach - % Concentration of standard solutions in percent
Co	CoCl ₂	Spectr.	Johnson-Metthey	5.10 ⁻²
Mn	MnCl ₂	"	" "	1.10 ⁻² , 5.10 ⁻³ , 1.10 ⁻³ , 5.10 ⁻⁴ , 1.10 ⁻⁴ , 5.10 ⁻⁵
Cu	CuCl ₂	"	" "	1.10 ⁻¹ , 5.10 ⁻² , 1.10 ⁻² , 5.10 ⁻³ , 1.10 ⁻³ , 5.10 ⁻⁴
Ni	NiCl ₂	"	" "	1.10 ⁻² , 5.10 ⁻³ , 1.10 ⁻³ , 5.10 ⁻⁴ , 1.10 ⁻⁴
Cr	CrCl ₃	"	" "	1.10 ⁻¹ , 5.10 ⁻² , 1.10 ⁻² , 5.10 ⁻³ , 1.10 ⁻³
Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	cz.d.a. purity to anal.	Merck	1.10 ⁻³ , 5.10 ⁻⁴ , 1.10 ⁻⁴ , 5.10 ⁻⁵ , 1.10 ⁻⁵
Zr	Zr OCl ₃	"	"	5.10 ⁻¹ , 1.10 ⁻¹ , 5.10 ⁻² , 1.10 ⁻² , 5.10 ⁻³

Tabela 2

Zawartość mikroelementów w próbkach użytych do badań
kontrolnych w mg/kg gleby
Contents of trace elements in soil samples used in
control tests mg/kg soil

Nr próbki Sample Nr.	Cu	Ni	Mo	Mn	Cr	Zr
9	14,1	34,6	2,34	779	26,3	57,5
18	24,0	28,2	2,57	178	58,9	56,4
19	16,6	31,6	3,98	120	46,8	42,7
22	15,1	15,5	4,56	162	36,3	85,1
23	22,9	26,9	4,17	199	56,2	15,0
30	24,0	91,2	3,63	138	44,7	53,7

DANE ANALITYCZNE

Spektrograf średniej dyspersji ISP-28 z optyką kwarcową,
szerokość szczeliny — 0,025 mm,
źródło wzbudzenia — generator iskry sterowanej Feussnera nF
12,0 μH 0,08,
przerwa analityczna — 3,5 mm,
czas ekspozycji — Fe 20 sek, próbki 45 sek,
ilość substancji — 50 mg,

Sprawdzenie dokładności metody n - 5

Nr próbki Sample Nr.	Pierwiastek oznaczony Determined element	Pierwotna zawartość Primary content \bar{x} mg/l kg	Dodano Added mg/l kg	Obliczono Calculated mg/l kg	Otrzymano Obtained \bar{x} mg/l kg	Różnica średnia Mean difference $\Delta \bar{x}$	Błąd względny Relative error $\Delta \bar{x}$	Błąd standardowy Standard error S - %
9	Mo	2,34	1	3,34	3,19	0,25	7,83	10,56
			2	4,34	3,97	0,37	9,32	9,57
			4	6,34	5,85	0,49	8,38	11,60
18	Mn	177,80	50	227,80	213,20	14,60	6,81	7,43
			100	277,80	249,70	28,10	11,25	12,19
			150	327,80	283,20	44,60	15,75	17,60
19	Cr	46,76	10	56,76	52,42	4,34	8,28	9,25
			20	66,76	60,21	6,55	10,88	14,08
			40	86,76	75,83	10,93	14,41	16,11
22	Ni	15,49	5	20,49	18,28	2,21	12,09	13,51
			10	25,49	23,39	2,10	9,00	10,05
			15	30,49	27,56	2,93	10,63	11,75
23	Cu	22,90	5	27,90	26,70	2,20	8,24	9,17
			10	32,90	31,20	1,70	5,45	6,09
			20	42,90	40,10	2,80	7,00	6,26
30	Zr	53,70	10	66,70	65,20	1,50	2,30	2,58
			20	73,70	70,50	3,20	4,54	5,07
			40	93,70	89,00	4,70	5,28	5,92

Obliczenia dokonano według wzoru - Formulae used for computation

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{- średnia arytmetyczna - arithmetic average}$$

$$\Delta x = \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad \text{- błąd względny - relative error}$$

- błąd standardowy - % - standard error - %

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}} \cdot 100\%$$

klisze — Ultraviolet Agfa,

kalibracja klisz — filtr trzystopniowy, multiplety Fe,

elektrody — węglowe ϕ 5 mm,

linie analityczne:

Co — 3044,01 Å,

Mn — 2801,06 Å,

Cu — 2824,37 Å,

Mo — 3070,30 Å,
 Ni — 2887,10 Å,
 Cr — 3014,76 Å,
 Zr — 2678,60 Å,

spektroprojektor — PS-18,
 mikrofotometr — Schnellphotometer II Zeiss,
 skala — W.

T a b e l a 4

Zawartość profilowa mikroelementów w mg/kg gleby
 Distribution of trace elements in the soil profiles mg/kg soil

Nr pro- filu Pro- file Nr.	Głębokość pobrania Depth cm	Typ gleby Soil type	Gatunek gleby * Soil kind	Cu	Ni	Mo	Mn	Cr	Zr
39	5-15	brunatne właściwe	pgl	17,1	17,2	1,56	1082	126,90	70,80
39	25-35		pgl	15,5	15,1	1,58	728	129,00	52,50
39	50-60		glm	28,8	27,5	2,24	1515	166,00	97,00
39	110-120		glm	22,9	26,9	2,02	1660	136,40	101,50
48	5-15	brunatne właściwe	pgm	14,8	13,3	1,53	800	109,80	66,07
48	45-55		glm	28,1	32,3	2,57	1860	54,12	101,20
48	100-110		gls	27,5	31,6	3,02	1580	49,12	116,30

* pgl - piasek gliniasty lekki - light loamy sand

pgm - piasek gliniasty mocny - compact loamy sand

glm - glina lekka mocno spiaszczona - strongly sandy light loam

gls - glina lekka słabo spiaszczona - weakly sandy light loam

WNIOSKI

1. Zastosowanie analizy spektralnej do sproszkowanej gleby pozwala na oznaczenie ilościowe Mn, Mo, Ni, Cr, Zr, Cu z błędem względnym i błędem standartowym w granicach ok. 4—17%.

2. Błędy dla Mn, Cr, Zr wzrastają ze wzrostem stężenia tych pierwiastków; dla Mo, Ni i Cu nie ma tej zależności, ale błąd standartowy jest najniższy przy najmniejszej koncentracji tych pierwiastków w próbkach.

3. Stężenie badanych pierwiastków w glebie znajduje się przeważnie w granicach ich spektralnej oznaczalności.

4. Istnieje możliwość oznaczania V, Pb i Zn w glebie bez stosowania rozcieńczeń. Przy zastosowaniu rozcieńczeń można również oznaczyć makropierwiastki.

5. Większe ilości badanych mikroelementów występują w głębszych partiach profilów (na ogół na głębokości 45—60 cm).

6. Ilość występujących mikroelementów pozostaje w ścisłym związku ze składem mechanicznym badanych gleb. Utwory piaszczyste są znacznie uboższe w te pierwiastki niż gliny.

Л. МИХАЙЛЮК, А. БОРОВИЧ

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

Кафедра Почвоведения Высшей Сельскохозяйственной Школы в Познани

Резюме

Проведено испытательные спектрографические определения валового содержания Cu, Mn, Ni, Cr, Mo, Zr непосредственно в почвенных образцах и установлено внутренний стандарт, а также относительные и стандартные погрешности для определений.

L. MICHAJLUK, A. BOROWICZ

APPLICATION OF SPECTRAL ANALYSIS TO DETERMINATION OF SOME
MICROELEMENTS IN SOIL

Department of Soil Science, College of Agriculture Poznań

Summary

Attempts were made at direct spectrographic determination of total Cu, Mn, Ni, Cr, Mo, Zr in soil samples. The internal standard and the relative and standard errors for testing were defined.