

ANDRZEJ SAPEK, BARBARA SAPEK

ZASTOSOWANIE FORMALDOKSYMU DO OZNACZANIA MANGANU
W WYCIĄGU GLEBOWYM I MATERIALE ROŚLINNYM

Stacja Chemiczno-Rolnicza w Koszalinie

Do oznaczania manganu w roślinach, w glebach i w wyciągach glebowych powszechnie stosuje się metodę kolorymetryczną, polegającą na utlenianiu form niższej wartościowego manganu do fioletowo zabarwionego kwasu nadmanganowego (HMnO_4). Najczęściej używanymi odczynnikami utleniającymi są nadjodan potasowy i nadsiarczan amonowy. Pierwszy z nich daje pewniejsze wyniki, lecz jest odczynnikiem deficytowym, trudno dostępnym w kraju. Brakami powyższej metody jest konieczność usuwania z roztworu analizowanego substancji organicznych i chlorków, kłopoty związane z zachowaniem odpowiednich warunków w czasie podgrzewania na łaźni wodnej roztworu reagującego oraz stosowanie drogich soli srebrowych i rtęciowych jako katalizatorów. Czułość metody nie zawsze jest wystarczająca, gdyż zawartość manganu w analizowanej objętości musi być większa od 20 mikrogramów. To ostatnie zastrzeżenie ma szczególnie duże znaczenie przy analizowaniu roślin ubogich w mangan lub wyciągu glebowego o niskiej zawartości manganu, jak na przykład wyciągu niektórych prób glebowych z niższych poziomów profilów glebowych.

Celem niniejszej pracy było dostosowanie metody formaldoksymowej oznaczania manganu do seryjnych analiz wykonywanych w stacjach chemiczno-rolniczych.

Opis stosowania formaldoksymu do ilościowego oznaczania manganu zawiera wiele publikacji [9, 17, 19, 20, 21]. Kolthoff [8] opierając się na pracach Siderisa z lat 1937 i 1940 zaleca stosowanie formaldoksymu do oznaczania manganu w próbach materiału roślinnego i w wyciągach glebowych. Bradfield [2] zastosował ten odczynnik do ozna-

czania manganu w próbach roślinnych. Gołobow [4] używa formaldoksymu do oznaczania w glebach manganu całkowitego rozpuszczalnego w 10-procentowym kwasie solnym. Koch [7] podaje przepis oznaczania manganu w próbkach biologicznych za pomocą formaldoksymu. Młodęcki i współpracownicy [16] stwierdzili przydatność metody formaldoksymowej do oznaczania manganu w środkach spożywczych. Marczenko [10, 11, 12, 13, 14, 15] przeprowadził rozległe badania nad analitycznym zastosowaniem formaldoksymu i opracował metodę oznaczania manganu w różnych materiałach, między innymi w ziemiach.

Formaldoksym jest najprostszym oksymem alifatycznym. Podobnie jak inne oksymy tworzy z licznymi kationami barwne, rozpuszczalne w wodzie kompleksy. W środowisku alkalicznym tworzy z manganem bardzo trwałe brunatnoczerwony kompleks mangan(IV)-formaldoksymowy. W środowisku kwaśnym formaldoksym działa redukująco i oddlenia wyżej wartościowy mangan do dwuwartościowego. Sposób alkalizowania roztworu reagującego nie ma wpływu na intensywność zabarwienia kompleksu. Molowy współczynnik absorpcji mangan(IV)-formaldoksymu przy długości fali 455 m μ wynosi 11 295. Metoda jest kilkakrotnie czulsza od metody opartej na wywoływaniu zabarwienia jonów nadmanganowych. Większość anionów dodanych do roztworu analizowanego nie ma wpływu na reakcję formaldoksymu z manganem. Cyjanki i trójetanoloamina tylko nieznacznie opóźniają pełne wywołanie koloru. Żelazo, nikiel, kobalt, wanad, miedź i cer tworzą również barwne kompleksy z formaldoksymem, są one jednak znacznie mniej trwałe i można je skutecznie maskować cyjankami lub trójetanoloaminą. Gdy ilość żelaza znacznie przewyższa zawartość manganu, żółte zabarwienie kompleksu żelazocyjankowego lub żelazotrójetanoloamina przeszkadza w oznaczaniu i trzeba żelazo usuwać. W celu zapobieżenia wytrącaniu się wodorotlenków glinu i tytanu dodaje się do roztworu reagującego cytryniany lub winiany.

W siarczynowym wyciągu glebowym (według Schachtschabela pH 8) nie znaleziono jonów metali ciężkich w ilościach przeszkadzających w oznaczaniu, nie zachodziła więc potrzeba wprowadzania środków maskujących. Stosunkowo duże stężenie siarczanu magnezowego powodowało jednak wytrącanie się osadu w czasie alkalizowania wodorotlenkiem sodowym. Dlatego też zastosowano do alkalizacji bufor amonowy o pH ok. 8,5.

Sporządzono wyciągi siarczynowe z prób glebowych pobranych z warstwy ornej (lp. 1—5, tab. 1), z prób glebowych z poziomów B i C gleb brunatnych (lp. 6—10) i z prób gleb łąkowych (lp. 10—15). Równoległe do odmierzonej objętości wyciągu dodano znane ilości man-

ganu. W wyciągach bez i z dodatkiem oznaczano mangan metodą formaldoxymową i metodą nadsiarczanową [1]. Wyniki zestawiono w tab. 1. Wyniki porównano statystycznie za pomocą testu Morgana [3, 5]. Współczynnik korelacji miał wartość $r = +0,9102$, przy czym równocześnie

$$t_{obl} = \frac{(1-L)(n-2)}{L} = 0,2828 < t_{0,025} = 2,052$$

przy $n-2 = 27$

Można więc uznać zgodność obu metod. Ilość odzyskanego dodatku manganu jest zadowalająca; dla prób 1–16 przy dodatku 25,0 μg Mn odzyskano metodą formaldoxymową $24,95 \pm 1,60 \mu\text{g}$ Mn, a metodą nadsiarczanową $26 \pm 0,94 \mu\text{g}$ Mn.

Metodą formaldoxymową i nadsiarczanową wykonano po osiem kolejnych analiz wyciągu glebowego z gleby zawierającej 41 ppm aktyw-

T a b e l a 1

Porównanie oznaczeń manganu w wyciągu glebowym bez i z dodatkiem znanej ilości Mn
I-metoda formaldoxymowa, II-metoda nadsiarczanowa
Comparison of determinations of manganese in soil extracts without or with addition
of known amount of Mn I-formaloxime method, II-persulphate method

Zawartość Mn w wyciągu glebowym μg na g gleby Content of Mn in soil extract μg per g of soil		Dodano μg Mn na g gleby Addition of μg of Mn per g of soil	Zawartość Mn w wyciągu z dodatkiem μg na g gleby Content of Mn in extract with addition of μg per g of soil		Odzyskano dodatek μg na g gleby Recovered addition μg per g of soil	
I metoda method I	II metoda method II		I metoda method I	II metoda method II	I metoda method I	II metoda method II
1.	30,5	25	58,0	56,5	27,5	26,5
2.	22,0	25	46,0	53,5	24,0	30,0
3.	10,0	25	35,0	36,5	25,0	26,5
4.	16,5	25	43,0	41,5	26,5	25,0
5.	12,0	25	38,5	40,0	26,5	26,5
6.	9,0	25	33,0	33,5	25,0	26,5
7.	12,0	25	36,0	37,5	24,0	26,5
8.	10,0	25	34,0	36,0	24,0	28,0
9.	25,0	25	49,0	50,5	24,0	25,0
10.	24,0	25	48,0	49,0	23,0	25,0
11.	49,0	50	99,0	105,0	50,0	56,0
12.	73,0	50	128,0	124,0	55,0	54,0
13.	39,0	50	89,0	99,5	50,0	58,0
14.	79,0	100	171,0	180,0	92,0	100,0
15.	146,0	100	252,0	n.o.	106,0	-

nego manganu. Obliczono odchylenia standartowe [18] i precyzję obu metod (tab. 2). Metoda formaldoxymowa jest bardziej precyzyjna.

Przy analizowaniu materiału roślinnego bogatszego w fosfor obserwowano wytrącanie się fosforanów powodujące mętnienie roztworu. Dodatek 5 ml 5-procentowego EDTA przeciwdziałał wytrącaniu się fosforanów, lecz powodował także niepełne wywołanie zabarwienia próby. Dodanie EDTA po zalkalizowaniu roztworu rozpuszczało fosforany i nie miało wpływu na zabarwienie kompleksu.

Tabela 2

Wartości odchylenia standartowego i precyzji metod formaldoxymowej i nadsiarczanowej
Standard deviation and precision of the formaldoxime and persulphate methods

Metoda - Method	Odchylenie standartowe Standard deviation $s_{\bar{x}}$	Precyzja Precision $\frac{s_{\bar{x}} \cdot 100\%}{\bar{x}}$
Formaldoxymowa - Formaldoxime	0,00145	0,49%
Nadsiarczanowa - Persulphate	0,00215	2,75%

Tabela 3

Wartości ekstynkcji roztworów imitujących skład roślinny
Extinction of the solutions imitating plant composition

	0	I	II
	0,245	0,250	0,265
	0,250	0,250	0,250
	0,250	0,240	0,265
	0,250	0,245	0,250
$\bar{x} \pm s_{\bar{x}} \cdot t_{0,025}$	0,249 \pm 0,002	0,244 \pm 0,008	0,254 \pm 0,005

W celu sprawdzenia skuteczności maskowania jonów, przeszkadzających w oznaczaniu manganu w materiale roślinnym, sporządzono dwa roztwory zawierające znane ilości niektórych pierwiastków, w stosunku odpowiadającym przeciętnemu składowi prób roślinnych, bogatszych w składniki mineralne. Pierwszy roztwór (I) kontrolny miał skład (w przeliczeniu na suchą masę próby roślinnej): 0,50% P_2O_5 , 1,0% K, 0,75% Ca, 0,25% Mg, 150 ppm Fe, 100 ppm Al, 25 ppm Zn, 10 ppm V i 150 ppm Mn. Drugi roztwór (II) kontrolny zawierał: 1,0% P_2O_5 , 1% K, 1% Ca, 0,5% Mg, 250 ppm Fe, 25 ppm Cu, 100 ppm Al, 50 ppm Zn, 10 ppm V i 150 ppm Mn. Roztwór zerowy zawierał tylko 150 ppm manganu. W roztworach oznaczono mangan, wyniki ekstynkcji przedstawiono w tab. 3. W każdym z trzech roztworów kontrolnych oznaczono takie same ilości manganu. Można sądzić, że fosforany i kationy w ilościach odpowiadających składowi materiału roślinnego mogą być skutecznie

T a b e l a 4

Porównanie oznaczeń manganu w różnych materiałach roślinnych bez i z dodatkiem znanej ilości Mn
 I-metoda formaldoxymowa; do maskowania metali ciężkich stosowano cyjanki.
 II-metoda formaldoxymowa; do maskowania metali ciężkich stosowano trójetanolaminę. III-metoda nadjodanowa
 Comparison of determinations of manganese in various plant material without and with addition of known amounts of Mn
 I-formaldehyde method; heavy metals were masked with cyanides.
 II-formaldehyde method; heavy metals were masked with triethanolamine. III-periodate method

Materiał Material	Zawartość Mn μg na g s.m. Content of Mn μg per g of dry matter			Dodano μg Mn na g s.m. Addition of μg per g dry matter	Zawartość Mn z dodatkiem μg na g s.m. Content of Mn with addition μg per g of dry matter			Odzyskano dodatku μg na g s.m. Recovered addition μg per g of dry matter		
	I metoda method I	II metoda method II	III metoda method III		I metoda method I	II metoda method II	III metoda method III	I metoda method I	II metoda method II	III metoda method III
Szpilki sosny Pine needles	388	380	392	200	564	560	592	176	180	200
Siano z koniczyny Clover hay	46	48	46	100	140	140	152	94	94	104
Kukurydza ziarno Maize kernels	88	92	82	100	174	174	190	86	82	108
Słonecznik liście Leaves of sunflower	46	42	-	100	144	138	132	98	96	-
Siano łąkowe Meadow hay	58	60	58	100	160	164	156	102	104	98
Pszenica ziarno Wheat grain	40	42	32	100	140	142	140	100	100	108
Owies ziarno Oat grain	65	70	50	100	162	164	158	97	94	108
Ziemniaki susz Dried potatoes	15	14	-	50	61	61	-	46	47	-
Obornik Farmyard manure	152	164	140	100	242	240	233	90	76	93
Pasza przemysłowa Industrial fodder	42	48	-	100	136	143	128	96	95	-

maskowane i nie mają ujemnego wpływu na oznaczanie manganu za pomocą formaldehydu.

W tym samym celu spalono na mokro dziewięć różnych materiałów roślinnych oraz obornik i wykonano jednorazowe oznaczenie manganu:

— metodą formaldehydową używając cyjanków jako odczynnika markującego,

— metodą formaldehydową z czynnikiem maskującym — trójetanolaminą i

— metodą nadjodanową według Jacksona [6].

Równolegle do takich samych objętości badanych prób dodano znane ilości manganu. Wyniki oznaczeń zestawiono w tab. 4. Jak widać, można przyjąć, że obie metody dają zbliżone wyniki. W metodzie formaldehydowej wybór czynnika maskującego może być uzależniony od warunków pracowni.

SPOSÓB WYKONYWANIA OZNACZEŃ

Odczynniki:

1. Roztwór ekstrakcyjny [1]: $123,3 \text{ g MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 2,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuścić w wodzie podwójnie destylowanej i uzupełnić do 1000 ml.

2. Mieszanina kwasów do spalań: stężony kwas azotowy, 60-procentowy kwas nadchlorowy i stężony kwas siarkowy zmieszać w stosunku objętościowym 5 : 1 : 0,25.

3. 10-procentowy kwas solny.

4. 2-procentowy roztwór kwasu askorbinowego. Codziennie świeżo sporządzony.

5. Roztwór kompleksujący: 20,0 g winianu sodowo-potasowego i 300 g trójetanolaminy rozpuścić w 1000 ml wody.

6. Roztwór formaldehydu [12]: zmieszać 73 ml formaliny (38-procentowy wodny roztwór CH_2O) z wodnym roztworem 70,0 g chlorowodoru hydroksylaminy i rozcieńczyć wodą w kolbie miarowej do objętości 1000 ml.

7. Bufor amonowy: 50 g chlorku amonowego i 250 ml 25-procentowej wody amoniakalnej uzupełnić wodą do 1000 ml.

8. 1n roztwór wodorotlenku sodowego.

9. 5-procentowy roztwór EDTA.

Roztwór wzorcowy [1]:

Do 1000 ml kolby miarowej odmierza się 91,2 ml 0,1n roztworu nadmanganianu potasowego, dodaje 30 ml stężonego kwasu siarkowego i po wymieszaniu dodaje się po kropli 10-procentowy roztwór siarczynu so-

dowego aż do odbarwienia, dopełnia się wodą do kreski. 1 ml roztworu zawiera 100 mikrogramów Mn.

Oznaczanie manganu w wyciągu glebowym:

10 g gleby przesianej przez sito 2 mm umieszcza się w 300 ml kolbie, dodaje 100 ml roztworu ekstrakcyjnego i 0,2 g węgla aktywowanego, wytrząsa 1 godz. i zaraz sączy.

10 ml przesączu przenosi się do 50 ml kolby miarowej, dodaje 0,5 ml 10-procentowego kwasu solnego, 2 ml roztworu formaldoksymu i natychmiast alkalizuje 10 ml buforu amonowego i uzupełnia wodą do 50 ml. Wywołane zabarwienie ustala się już po kilku minutach i jest trwałe przez wiele godzin. Pomiar ekstynkcji wobec wody wykonuje się w warstwie 1 cm przy długości fali 450 m μ (kolorymetr Spekol) lub stosuje się filtr niebieski. Równolegle sporządza się roztwory wzorcowe zawierające: 0, 50, 100, 150, 200 μ g Mn. Zawartość manganu odczytuje się z wykresu kalibracyjnego. Od ekstynkcji prób odejmuje się ekstynkcję ślepej próby, a od ekstynkcji wzorców — ekstynkcję wzorca zerowego.

Oznaczanie manganu w materiale roślinnym:

4 g powietrznie suchej próby materiału roślinnego umieszcza się w 100 ml kolbie Kjeldahla, dodaje 50 ml mieszaniny kwasów do spalań i podgrzewa palnikiem aż do całkowitego spalania. Pozostałość po spalaniu rozcieńcza się wodą, sączy, przemywa sączek i uzupełnia do objętości 100 ml. 10 ml tak przygotowanego roztworu przenosi się do 50 ml kolby miarowej, dodaje 2 ml 2-procentowego roztworu kwasu askorbinowego, po 5 min dodaje się 5 ml roztworu kompleksującego i 2 ml roztworu formaldoksymu i natychmiast alkalizuje 1n roztworem wodorotlenku sodowego dodając 2 ml w nadmiarze. Po wymieszaniu dodaje się 5 ml 5-procentowego roztworu EDTA i uzupełnia wodą do objętości 50 ml.

Do roztworów wzorcowych, zawierających 0, 50, 100, 150 i 200 μ g manganu, dodaje się odczynniki 4, 5, 6, 8, 9 w ilości i kolejności, jak przy próbach. Pomiar i obliczenie zawartości manganu wykonuje się podobnie jak przy analizowaniu wyciągu glebowego.

LITERATURA

- [1] Boratyński K., Roszykowska S., Ziętecka M.: O metodach chemicznych (kolorymetrycznych) oznaczania zasobności gleb w mangan przyswajalny dla roślin. Roczn. Glebozn., 1965, t. 15, s. 167—190.
- [2] Brandfield E. G.: An improved formaldoxime method for the determination of manganese in plant material. Analyst, 1957, t. 82, 254—257.

- [3] Eland R.: Statystyka matematyczna w zastosowaniu do doświadczeń rolniczego. PWN, Warszawa 1964, s. 109.
- [4] Gołobow A. D.: Opriedielenije marganca fotometriczeskim metodom pri pomoszczju formaldotsima. Poczwowiedien., 1965, nr 3, 89—93.
- [5] Howard W. A.: Elements of mathematical statistics. John Wiley, New York 1961, s. 294.
- [6] Jackson M. L.: Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, New York 1958, s. 101—106.
- [7] Koch O. G., Koch-Dedic G. A.: Handbuch der Spurenanalyse. Springer-Verlag, Göttingen 1964, s. 637—640.
- [8] Kolthoff I. M.: Treatise on Analytical Chemistry. Interscience Publishers, New York—London 1961, Part II, Vol. 7, s. 467.
- [9] Marczenko Z.: Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej. PWN, Warszawa 1959.
- [10] Marczenko Z., Minczewski J.: Formaldoksym jako odczynnik analityczny. I. Autooksydacja formaldoxymu, kompleksowanie metali. Chemia Analit., 1960, t. 5, 747—762.
- [11] Marczenko Z., Minczewski J.: Formaldoksym jako odczynnik analityczny. II. Kolorymetryczne oznaczenie ceru. Chemia Analit., t. 5, 1960, 903—916.
- [12] Marczenko Z., Kasiura K.: Formaldoksym jako odczynnik analityczny. III. Zachowanie się odczynnika w roztworach. Kolorymetryczne oznaczenie żelaza. Chemia Anal., t. 6, 1961, 37—49.
- [13] Marczenko Z., Kasiura K.: Formaldoksym jako odczynnik analityczny. IV. Badanie mechanizmu reakcji formaldoxymu z niklem. Kolorymetryczne oznaczenie niklu. Chemia Anal., 1961, t. 6, 353—364.
- [14] Marczenko Z.: Formaldoksym jako odczynnik analityczny. V. Mechanizm reakcji formaldoxymu z magnezem. Kolorymetryczne oznaczenie manganu. Chemia Anal., 1961, t. 6, 477—488.
- [15] Marczenko Z., Stępień A.: Kolorymetryczna metoda oznaczania śladowych ilości wanadu za pomocą formaldoxymu. Chemia Anal., t. 8, 1963, 705—711.
- [16] Młodecki H., Chmielewska J., Pawłowska B., Piotrowska A.: Studium nad kolorymetrycznym oznaczaniem manganu w produktach spożywczych. Chemia Anal., t. 10, 1965, 1267—1286.
- [17] Okac A., Bartusek M.: Nickel- und Manganbestimmung mit Formaldoxim. Z. Anal. Chem., t. 178, 1960, 198—207.
- [18] Rokosz A.: Metody statystyczne. Nowa Technika, PWT, Warszawa 1957.
- [19] Snell D. F., Snell T. C.: Colorimetric Methods of Analysis. D. Van Nostrand, New York 1949, vol. II. 395—396.
- [20] Snell D. F., Snell T. C.: Colorimetric Methods of Analysis. D. Van Nostrand, New York 1959, vol II A, s. 309.
- [21] Welcher F. J.: Organic Analytical Reagents. New York 1949, vol. III, s. 345.

A. САПЕК, Б. САПЕК

ПРИМЕНЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДОКСИМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА
В ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ И РАСТИТЕЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ

Агрoхимическая станция в Кошалине

Резюме

Введены некоторые модификации в формальдегидоксимовом методе определения марганца в почвенной вытяжке (сульфитный метод рН 8 по Шахтшабелю) и в растительном веществе, состоящие в:

- 1) алькализации почвенной вытяжки не гидроокисью натрия а аммонийной буферной жидкостью, благодаря чему избегается осаждения гидроокиси магния,
- 2) замещении цианида калия в комплексирующем растворе триэтаноламином при определении марганца в растительном веществе,
- 3) прибавка ЭДТА после алькализации, чтобы удалить помутнение, вызываемое выпадением фосфатов, при определении марганца в растительном веществе.

Сравнение формальдегидоксимового метода с персульфатным (почва) или периодатным (растительное вещество) показало удовлетворительную совпадаемость результатов определения марганца по обоим методам.

Формальдегидоксимовый метод определения марганца кажется более быстрым и лёгким в выполнении чем персульфатный метод, что может иметь немалое значение при массовых определениях.

A. SAPEK, B. SAPEK

APPLICATION OF FORMALDOXIME FOR DETERMINING MANGANESE
IN SOIL EXTRACTS AND IN PLANT MATERIAL

Agro-Chemical Station, Koszalin

Summary

Formaldoxime method for determining manganese in soil extracts (Schacht-schabel's sulphite pH 8 method) and in plant material, has been modified as follows:

1. Alkalization of soil extracts with sodium hydroxide is now carried out with ammonium buffer so that precipitation of magnesium hydroxide is avoided.
2. Potassium cyanide in the complexing solution is replaced on determining manganese in plant material, with triethanolamine.
3. In order to dispose of turbidity due to precipitation of phosphates on the determination of manganese in plant material, after alkalization there has been added ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA).

A comparison of the formaldoxime method with that involving persulphate (soil material) or periodate (plant material) has shown a convergence of results of both these methods for determining manganese.

The formaldoxime method for determining manganese seems to be easier in performance from the persulphate one, and this may prove of high significance in serial analyses.

Wpłynęło do redakcji w lipcu 1966 r.