

## Oldható Cu tartalom meghatározása atomabszorpciós módszerrel néhány szikes talajban

VARJU MIHÁLY

*Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet, Budapest*

A réz egyike a talaj fontos mikroelemcinek. Összes mennyisége 2–100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  lehet. Az oldható Cu mennyisége általában 0,1–20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  között változhat.

Kivonására ásványi savak hígított oldatait alkalmazzák. GYŐRI [2] a savas kivonószereket vizsgálva megállapítja, hogy ezek nem csupán a víz-oldható + kicserélhető formát oldják ki, hanem a talaj ásványi részéhez kötött mikroelem egy részét is. Ezzel magyarázható, hogy a talajok oldható réztartalma viszonylag szűkebb koncentrációhatárok között ingadozik. Az utóbbi időben a WESTERHOFF [6] által javasolt hígított salétromsavas kivonatonál mutatkozott legjobb korreláció a növények által felvett és a talajban levő oldható mikroelem mennyisége között. Így ezt a kivonási módot mint standard-módszert fogadták el.

A mikroelemek analízisének eddig használt spektrofotometriás és spektrográfias módszerei mellett egyre gyakrabban alkalmazzák az agrokémiai és talajtani vizsgálatokban az atomabszorpciós spektrometriát [5].

Jelen munka célkitűzése annak megállapítása volt, alkalmazható-e az atomabszorpciós módszer közvetlenül, előzetes elválasztás és dúsítás nélkül talajok oldható Cu-tartalmának meghatározására. Különösen indokolt ez a kérdés a szikes és szikesedett talajoknál, ahol a kivonatok összes-só koncentrációja nagy, így más elemek zavaró hatása fokozott mértékben léphet fel. Ennek hígítással történő kiküszöbölése viszont a kivonatok alacsony Cu-tartalma miatt nem, vagy csak korlátozott mértékben lehetséges.

### *Az anyag előkészítése*

A vizsgálat céljára kiválasztott mintákból elkészítettem a Westerhoff-féle kivonatot: 10 g 2 mm-es perlonszítán átszítált légszáraz talajt 100 ml kivonó-oldattal (30 ml konc.  $\text{HNO}_3$ -t 1 literre egészíteni) műanyagpalackban két órán át rázógépen rázattam, szűrtem.

### **A mérés paramétereinek vizsgálata**

*Műszer.* A vizsgálatokat EEL 140 típusú (Evans Electroelenium Ltd. England) atomabszorpciós spektrofotométeren végeztem. A műszer egyszerű, közvetlen leolvasású, ködkamrás rendszerű porlasztó-égővel felszerelt kisebb teljesítőképességű rutin-készülék.

*Hullámhossz.* A Cu legérzékenyebb vonala 324,7 nm-nél van, az alább

megadott feltételek között ezen a hullámhosszon 0,1–20  $\mu\text{g/ml}$  koncentráció-tartományban végezhető a mérés. A 327,3 nm vonal kevésbé érzékeny, de 40  $\mu\text{g/ml}$  felső határig használható, így nagyobb koncentrációjú oldatok is mérhetőek hígítás nélkül.

*Részszélesség.* A rés változtatásával az 5  $\mu\text{g/ml}$ -es Cu-oldat abszorpciója a következőképp alakult:

Részszélesség mm	0,05	0,06	0,08	0,1	0,15
Leolvasott érték	24,0	24,7	24,8	25,5	24,5

Az optimális rés-szélesség tehát 0,1 mm. Ez megegyezik PASSMORE [4] által mért értékkel.

*Égőállás.* A műszer égőjének lánghossza 10 cm. A vizsgált kivonatok alacsony Cu-tartalma miatt a teljes lánghosszal kell dolgozni.

*Lámpa áramerősség.* A sorozatvizsgálatoknál a lámpát a megadott áramerősséggel célszerű üzemeltetni. 1  $\mu\text{g/ml}$  alatti koncentráció mérésénél rövidebb időtartamra 30%-kal túlléphető a megadott érték. Ez azonban fokozott mértékben csökkenti a lámpa élettartamát.

*Gázkeverék.* A Cu atomabszorpciós meghatározásánál a levegő-acetilén keverék alkalmasnak bizonyult. Az összetevők arányának változtatásával olyan lánghőmérséklet előállítására kell törekedni, melynél az abszorpciós érték optimális lesz. A lánghőmérséklet kisebb változása a disszociált Cu-atomok számát jelentősen nem befolyásolja. Ugyanakkor HWANG [3] vizsgálataival egybehangzóan megállapítható, hogy a nagyobb érzékenység az acetilénben gazdagabb gázkeverékkel érhető el.

1. táblázat

**A gázkeverék arányváltoztatásának hatása az abszorpcióra**

(1) Keverési arány		(2) Mért abszorpció
acetilén	levegő	
10,5	8	17,4
10,5	9	16,7
10,5	10	16,0
10,5	11	15,5
10,0	10	15,5
10,0	11	14,4

Az érzékenység azonban nem fokozható tovább, ha magasabb levegőnyomást alkalmazunk, mert ilyenkor már a porlasztás hatásfoka csökken. Ezt igazolják az 1. táblázat adatai.

*Kémiai zavaró hatások*

A kémiai zavaró hatások az elemek egymáshatása folytán lépnek fel. A hatás jellege és nagysága elsősorban a jelenlevő elemek minőségétől és mennyiségétől függ, de fontos szerepe van ebben az elemek disszociációs körülményeinek, közelebbről a porlasztó-égőnek és a gázkeveréknek is. Szükségesnek tartom ezért egy adott vizsgálat elvégzése előtt annak megállapítását, hogy a mintában található elemek adott műszer és gázkeverék használata esetén hogyan és milyen mértékben zavarják a mérendő elem meghatározását.

A Cu atomabszorpciós meghatározása levegő-acetilén lángban viszonylag mentes más elemek zavaró hatásától. HWANG [3] az anionok hatását vizsgálva megállapította, hogy a legkisebb a zavaró hatás nitrát esetén. A talajkivonatok főleg Ca, Mg, Na, K, Al és Fe ionokat tartalmaznak nagyobb mennyiségben. A vizsgált kivonatok összes-só tartalma minden esetben 2% feletti,

2. táblázat

**Más elemek zavaró hatásának vizsgálata  
(10 µg/ml Cu-t tartalmazó oldatnál)**

(1) Az elem koncentrációja µg/ml	(2) Mért abszorpciók						Összes együtt
	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe	
0	50	50	50	50	50	50	52
500	52	52	—	51,5	52	51,5	
1000	52	52	51,5	52	52	51,5	
1500	51,5	51	52	53	52	52	
2000	51	51	50	52,5	52	52	
4000	—	—	51	—	—	—	

tehát a fenti elemeket több mint 1000 µg/ml mennyiségben tartalmazták. DAVID [1] 100 µg/ml nagyságrendben jelenlevő Na, K, Mg és Ca esetén nem tapasztalt zavaró hatást. Magasabb koncentrációkkal végzett vizsgálataimat a 2. táblázat mutatja. Az eredményekből kitűnik, hogy az adott mérési körülmények között egyik elem sem zavarja lényegesen a Cu meghatározását. Az általuk okozott eltérés határesetben 6%, átlagosan 3,5% hibát okozhat a zavaró elem mentes oldathoz viszonyítva. Hasonló alapösszetételű standard-oldatok készítésével ezt a hibát a minimálisra lehet csökkenteni.

Célszerű volt megvizsgálni a savkoncentrációnak az abszorpcióra gyakorolt hatását, mivel a talajok mésztartalma miatt a kivonóoldat savkoncentrációja megváltozhat.

A salétromsav koncentrációjának növelésével az abszorpció gyengén csökken (3. táblázat). Ezt DAVID [1] vizsgálatai is megerősítik.

*A módszer végleges mérési paramétere*

Hullámhossz	324,7 m		
Rés-szclesség	0,1 mm	0,5	
Lámpa áramerősség	6 mA	1	
Levegő-acetilén arány	8 : 10	1,5	
		2	

*Az összehasonlító görbe*

Az összehasonlító görbe 0–20 µg/ml között vehető fel. Gyengén visszahajló tendenciát mutat. Célszerű a standard oldatokat a kivonó-oldatnak megfelelő savkoncentrációra beállítani.

3. táblázat

**A savkoncentráció hatása az abszorpcióra**

(1) Savkoncentráció		(2) 10 µg/ml Cu oldat abszorpciója
%	pH	
	7	50
	3	50
	2	49,5
	1	50
		49,5
		49,5
		49,5
		49

**A módszer értékelése**

A vizsgált talajok oldható Cu tartalmát a 4. táblázat mutatja.

A módszer érzékenysége az összehasonlító görbe alapján 0,2 µg/ml-nek adódott. A módszer hibája ±2%.

Tanulmányoztam a kivonás reprodukálhatóságát is. A párhuzamos kivonatok közti eltérés 20 minta esetén:

Az eltérés 9 mintánál	0	azaz a minták 45%-a
6 mintánál	<5%	30%-a
3 mintánál	<10%	15%-a
2 mintánál	>10%	10%-a

Az eltérés a minták 90%-ánál 10% alatt van, átlagban 4,3%. Figyelembe véve a kis abszolút értékeket, a kivonás reprodukálhatósága jónak mondható.

## 4. táblázat

## A vizsgált talajok oldható Cu tartalma

(1) Talajtípus és származási hely	(2) Szint cm	(3) Oldható Cu mg/kg
Réti szolonyec	0–5	13,5
karbonátos agyagon	10–30	17,5
Besenyszög	30–50	14,0
	70–90	9,0
	110–130	5,0
	150–170	5,0
Szolonyeces réti talaj	0–5	8,5
karbonátos agyagon	5–17	9,0
Besenyszög	30–50	6,5
	50–70	4,0
	89–100	2,5
	130–150	6,0
Szolonesák	5–15	3,0
karbonátos öntésen	15–30	4,5
Apaj	30–40	1,8
	40–55	1,0
	55–70	4,0
	70–90	4,2
	100–125	5,0
Szolonyeces réti talaj	0–10	13,2
Hortobágy	10–20	12,7
	20–35	14,8
	50–65	9,0
	80–100	5,0
	100–120	7,7

A mérés automatizálására végzett tájékoztató vizsgálatok alapján megállapítható volt, hogy a műszer automata mintatovábbítóval és öníróval kiegészítve gyakorlati célra jól megfelel. Célszerű a mérés biztonságának növelésére, a túl gyors porlasztó eldugulás elkerülése végett desztillált vizes mosást közbeiktatni. A műszer kezeléséhez szükséges 1 fő a készülék gáz- és levegőnyomásának, az írószerkezetnek és a mintatovábbítóknak ellenőrzése mellett képes lehet a mintatartók utántöltésére is, így a folyamatos munkára. A készülék zavartalan működés esetén minden minta után desztilláltvizes mosást alkalmazva 50, a mosást elhagyva 90 minta meghatározására képes óránként.

Összefoglalva megállapítható, hogy a Cu talajkivonatokból közvetlenül, előzetes elválasztás vagy dúsítás nélkül atomabszorpciós módszerrel megfelelő pontossággal és érzékenységgel meghatározható.

## Irodalom

- [1] DAVID, D. J.: The determination of zinc and other elements in plants by AAS. *Analyst* **83**, 653. 1958.
- [2] GYÓRI, D.: A Mn, Zn, Cu, Mo, Co mikroelemek eloszlása és vegyületformái néhány talajtípusban. *MTA Agrártud. Oszt. Közl.* **21**, 53–71. 1962.
- [3] HWANG, J. Y. & FELDMAN, F. J.: Determination of atmospheric trace elements by AAS. *Appl. Spectrosc.* **24**, 371. 1970.
- [4] PASSMORE, W. & ADAMS, P. B.: The determination of copper in glass by flame emission spectroscopy and atomic absorption spectrometry. *Atomic Abs. Newsletter* **5**, 77–83. 1966.
- [5] VARJU, M.: Az atomabszorpciós spektrofotometria és alkalmazása a talajtani és agrokémiai vizsgálatoknál. *Agrokémia és Talajtan.* **19**, 347–356. 1970.
- [6] WESTERHOFF, H.: Beiträge zur Kupferbestimmung in Böden. *Landw. Forsch.* **7**, 43. 1955.

Érkezett: 1970. szeptember 16.

### Determination of Soluble Cu-content in Some Salt Affected Soils with Atomic Absorption Method

M. VARJU

National Institute for Agricultural Quality Testing, Budapest

#### Summary

The task of the work was to establish whether the atomic absorption method can be adopted directly without preliminary separation and enrichment for determining the soluble Cu-content of salt affected soils.

Extracts have been prepared according to WESTERHOFF [5].

The optimal parameters of measuring are:

wavelength	324,7 nm
slit-width	0,1 nm
lamp current	6 mA
air-acetylene	8:10

The standard curve can be posited between 0–20  $\mu\text{g/ml}$ . It shows a slightly reclining tendency.

The sensitivity of the method is 0,2  $\mu\text{g/ml}$ , its error is  $\pm 2\%$ .

The average difference between the parallel extracts is 4,3%.

The instrument equipped with sample-shifter and self-recording instrument can examine 90 samples per hour.

*Table 1.* The effect of change in the proportion of the components of the gas-mixture on the absorption. (1) Mixing proportion, acetylene, air. (2) Absorption measured.

*Table 2.* Examination of the interfering effect of other elements. (1) Concentration of the element,  $\mu\text{g/ml}$ . (2) Absorptions measured at the different elements.

*Table 3.* The effect of acid concentration on the absorption. (1) Acid concentration. (2) Absorption of 10  $\mu\text{g/ml}$  Cu solution.

*Table 4.* Soluble Cu-content of the soils examined. (1) Soil type and place of sampling. (2) Sampling depth, cm. (3) Soluble Cu, mg/kg.

### Bestimmung des löslichen Cu-Gehaltes in einigen Alkaliböden mit Atomabsorption

M. VARJU

Landesinstitut für Landwirtschaftliche Qualitätsprüfung, Budapest

#### Zusammenfassung

Zweck der Untersuchung war festzustellen, ob die Atomabsorptionsmethode direkt, ohne vorhergehende Trennung und Anreicherung, zur Bestimmung des löslichen Cu-Gehaltes der Alkali- und alkalisierten Böden geeignet ist.

Die Auszüge wurden nach WESTERHOFF [6] hergestellt.  
Die optimalen Parameter der Messung sind folgende:

Wellenlänge	324,7 nm
Spaltbreite	0,1 mm
Stromstärke der Lampe	6 mA
Luft: Azetylen	8:10

Die Vergleichskurve kann zwischen 0—20  $\mu\text{g/ml}$  aufgenommen werden. Sie weist eine schwach zurückbeugende Tendenz auf.

Empfindlichkeit der Methode ist: 0,2  $\mu\text{g/ml}$ , der Fehler:  $\pm 2\%$ .

Die Abweichung der Messwerte einzelner Lösungen war 4,3% im Durchschnitt.

Wenn das Gerät mit einem automatischen Probenwechsler und Schreiber ausgerüstet wird, können 90 Proben/Stunde untersucht werden.

Tab. 1. Wirkung der Variierung des Gasgemisch-Verhältnisses. (1) Azetylen: Luft-Verhältnis, (2) Absorption.

Tab. 2. Störungseffekt anderer Elemente. (1) Konzentration der Elemente,  $\mu\text{g/ml}$ , (2) Absorptionswerte einzelner Elemente.

Tab. 3. Einfluss der Säurekonzentration auf die Absorption. (1) Säurekonzentration, (2) Absorption einer 10  $\mu\text{g/ml}$  Cu-Lösung.

Tab. 4. Löslicher Cu-Gehalt der untersuchten Bodenproben. (1) Bodentyp und Herkunftsort, (2) Horizont, cm, (3) löslicher Cu-Gehalt, mg/kg.

### Определение содержания растворимой меди в некоторых засоленных почвах методом атомной адсорбции

М. ВАРЬЮ

Государственный институт по контролю за качеством почв и сельскохозяйственных продуктов, Будапешт

#### Резюме

Цель нашей работы была установление пригодности метода атомной адсорбции для прямого — без предварительного выделения и насыщения — определения содержания растворимой меди в некоторых засоленных почвах.

Вытяжки готовились по методу *Westerhoff* [6].

Оптимальные параметры измерения:

длина волны	324,7 $\mu\text{m}$
ширина щели	0,1 мм
мощность лампы	6 мА
воздух : ацетилен	8 : 10

Сравниваемые кривые снимаются при интервале 0—20  $\mu\text{g/ml}$ . Наблюдается слабая тенденция к прогибу.

Чувствительность метода 0,2  $\mu\text{g/ml}$ , погрешность  $\pm 2\%$ .

Среднее расхождение между двумя параллельными вытяжками 4,3%.

Аппаратура, дополненная автоматическим устройством для смены образцов и самописцем, пригодна для проведения измерений в 90 образцах за один час.

Tab. 1. Влияние изменения соотношения смеси газа на атомную адсорбцию. (1) Соотношение смеси ацетилен : воздух. (2) Измеренная адсорбция.

Tab. 2. Изучение мешающего влияния других элементов. (1) Концентрация элемента в  $\mu\text{g/ml}$ , (2) Адсорбция измеренная для отдельных элементов.

Tab. 3. Влияние концентрации кислоты на адсорбцию. (1) Концентрация кислоты (2) Адсорбция раствора меди концентрацией в 10  $\mu\text{g/ml}$ .

Tab. 4. Содержание растворимой меди в исследованных почвах. (1) Тип почвы и место нахождения. (2) Горизонт в см. (3) Содержание растворимой меди в мг/кг.