

## Növényi anyagok hamvasztásának néhány módszertani kérdése

VARJU MIHÁLY

*Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet,  
Budapest*

A levélanalízist, mint a makro- és mikrotápanyag forgalom ellenőrző módszerét egyre elterjedtebben alkalmazzák. Az eredmények megbízhatóságát a növényi anyag előkészítési módja döntően befolyásolhatja.

A növényi minták fémnyomtartalmának meghatározásánál a nyomelemeket el kell választani a sokszoros mennyiségű szerves anyagtól. Ennek első lépése a szerves anyag oxidálása, azaz a minta mineralizálása. Ezt végezhetjük száraz égetéssel (hamvasztás) és nedves égetéssel (roncsolás). Alapkövetelmény mindkét módszernél, hogy a szerves anyag oxidációja teljes legyen és eközben fémnyom veszteségek ne történjenek.

Jelen vizsgálatok célkitűzése a hamvasztás néhány problémájának, így az előhamvasztás és a hamvasztásnál alkalmazott segédanyag kérdésének, a szűrési veszteség nagyságának és a hamvasztás reprodukálhatóságának tanulmányozása volt.

Mielőtt magáról a hamvasztásról beszélünk, meg kell említeni a minta nedvességtartalmának kérdését. A különböző laboratóriumok különböző szárítási módszereket alkalmaznak. A növényi anyagok légszáraz állapota nem egyértelmű. Az ebből származó hiba kiküszöbölésére célszerű tehát megadni a pontos hőmérsékletet és szárítási időt. BOWEN [5] 90 °C-on 20 órás, MITCHELL [21] 80 °C-on 24 órás szárítást javasolt. Jóllehet JONES [16] szerint egyes növényi minták már 80 °C-on is bomlást szenvedhetnek, ez a hőmérséklet megfelelő lehet a szárításra.

A hamvasztási módszerek csak ritkán tartalmaznak pontos utasítást a hamvasztás bevezető műveletének az előhamvasztásnak (elszenesítésnek) kivitelezésére. Holott a szakszerűtlen előhamvasztás, azaz, ha a minta meggyulladva lánggal ég vagy füstöl, igen nagy fémnyomveszteségeket eredményez. A megfelelő elszenesítést segédanyagok, így alkohol, olívaolaj, salétromsav vagy kénsav hozzáadásával segítik elő. A hőmérséklet növelésének sebességére szintén ritkán van pontos utasítás. THIERS [26], valamint BURKE és ALBRIGHT [8] 30 perces előhamvasztást javasolnak 300 °C-on, ezután a hőmérsékletet 50 °C-os fokozatokban emelik úgy, hogy 50 °C-ot 20 percnél hosszabb idő alatt emelkedjen. A hamvasztásnál a legfontosabb a hamvasztás hőmérsékletének kérdése. 500 °C alatt a hamvasztás igen lassú, 10–12 óránál is tovább tarthat és esetleg még akkor sem teljes. Az elégetlen maradék sok nyomelemet köthet meg. Magasabb hőmérsékleten viszont elillanásból származó veszteségek lehetnek. Az anyag elégésekor felszabaduló hő helyi felmelegedést okozhat, így egyes fémek elpárologhatnak. Különösen fennáll az illékonyságból

származó veszteségek lehetősége, ha a minta halogéneket tartalmaz. Ebben az esetben az Fe-nél már 450 °C-on is lehet ellillanási veszteség. Ilyen jellegű veszteséggel a növények kloridtartalma miatt számolni lehet. Az 1. táblázat különböző szerzők által alkalmazott hamvasztási mód néhány paraméterét tartalmazza. Látható, hogy a hamvasztás optimális hőmérséklete 500–550 °C között van, 1–5 g-os bemérés esetén a hamvasztási idő 2–6 óra között változhat.

Külön kell megemlíteni azokat a hamvasztási módokat, melyeknél segédanyagokat is használnak. Ilyen segédanyagok:  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $MgO$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $LiCO_3$ ,  $Ba(OH)_2$  stb. Ezek a szerves fémkomplexeket megbontják, majd a fémeket megkötik, így elősegítik a jobb elszenesítést és a veszteségmentes hamvasztást. Célszerű segédanyagot használni olyan mintáknál is, amelyek hamutartalma kicsi. Legkisebb a veszteség  $H_2SO_4$  alkalmazása esetén. Ha azonban atomabszorpciós mérési módszert használnak, a szulfátok jelenléte csökkentheti a mérés érzékenységét, így itt mint segédanyagot ritkán alkalmazzák.

A hamvasztásnál kisebb mértékben hibát okozhat az anyag és tégely közötti kölcsönhatás. Nagy mintaszámok esetén elegendő Pt-tengely nem áll rendelkezésre. A kvarctégelyben a redukálódó fénoxidokból keletkező fémek a belsőbb rétegekbe diffundálhatnak (Fe, Cu) vagy az Si-al üveget képeznek (Co, Pb), és mindkét esetben a hamu feloldására használt savban oldhatatlanná válnak. A kvarctégelyen megkötődött fémionok a tégely ismételt használatakor kioldódhatnak és hibát okozhatnak. A porcelántégely használatakor a fenti jelenségek kisebb mértékben jelentkeznek [12]. Ha a porcelántégelyt hirtelen hőmérsékletváltoztatástól óvjuk, alkalmazása olcsósága miatt előnyösebb a kvarctégellyel szemben.

A száraz hamvasztás befejező művelete a hamu feloldása. A hamu az alkalmazott magas hőmérséklet miatt gyakran vízben vagy híg, sőt töményebb savakban oldhatatlan vegyületeket tartalmaz. Így a fent említett üvegszerű vegyületek (szilikátok) vagy pirofoszfátok (Ca, Fe, Mn), rosszul oldódó oxidok ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ) vagy a  $SiO_2$ -on adszorbeált fémek (Fe, Cu, Zn) csak erőteljes kémiai behatásra vihetők oldathá. Gyakori a hamu feloldása és bepárlása HCl-ben, mely a pirofoszfátok hidrolízisét és az  $SiO_2$  dehidratációját segíti elő. Újabban sok szerző hangsúlyozza az oxidáló sav ( $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ) alkalmazásának szükségességét is a fémmé redukálódott elemek (Cu) jobb feloldására (1. táblázat). Az anyagot a bepárlás után melegítve, híg savban (0,1–0,5 n HCl) oldják, szűrik és az adott végtérfogatra egészítik.

A hamvasztás és a nedves roncsolás összehasonlítására számos kutató végzett vizsgálatokat. KOWALCZUK [19] vizsgálataiban a hamvasztással előkészített mintákban a Ca magasabb, a Zn, Mg, Fe és Mn alacsonyabb értékeket mutatott, mint a nedves roncsolással előkészített mintákban, de az eltérések általában nem haladták meg az 5%-ot.

HECKMAN 1967-ben végzett vizsgálatainál [11] a Ca, Mg és Mn eredményekben a két módszer között csak a mérési hiba ( $\pm 3\%$ ) körüli eltérések vannak, a Zn- és Fe-nél a hamvasztásos eredmények magasabbak (4–14%), a Cu-nál az eltérések változóak. Ugyanezen szerző 1968-ban végzett összehasonlító vizsgálataiban [12] a két előkészítési mód eltérései az Mn-nél csak a mérési hiba körüliek, a Zn-nél átlag 4%-kal alacsonyabb, az Fe-nél ismét átlag 3–10%-kal magasabbak a hamvasztásos eredmények. A Cu-nál az eltérések (átlag  $\pm 10\%$ ) változó előjelűek.

1. táblázat

Növényi anyag hamvasztásánál alkalmazott paraméterek irodalmi összefoglalása

(1) Irodalom sorszám	(2) Bemérés g	(3) Hőmérséklet °C	(4) Időtartam óra	(5) Segédanyag	(6) A hamu oldószere	(7) Vizsgált elemek
[7]	2,5	550	2-3	—	HCl : HNO <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O (1 : 1 : 8)	Zn, Mn
[4]	0,1	550	5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2n HCl	Ca, Mg
[20]	10	600	10	Ba(OH) <sub>2</sub>	5n HCl	B
[2]	10	600	12-14	LiCO <sub>3</sub>	konc. HCl	B
[18]	2	400	6	—	HNO <sub>3</sub> : HCl (1 : 1)	összes fontos mikroelem
[17]	2	500	4	—	HCl : HNO <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O (1 : 1 : 8)	összes fontos mikroelem
[15]	2	600	4	—	1n HCl	Mn
[6]	—	450	12	—	HNO <sub>3</sub> : HClO <sub>4</sub> (3 : 1)	Cu, Fe, Mn, Zn, Mg
[10]	—	550-600	2	—	királyvíz	Zn, Fe, Cu
[9]	2	500	—	CaHPO <sub>4</sub>	6n HCl	Zn
[3]	2	500-600	3	—	5n HNO <sub>3</sub> 6n HCl	Cu
[23]	2	450	1	—	királyvíz	Cu, Zn, Mg
[24]	—	525	—	—	HCl (1 : 1)	Zn
[19]	2	550	4	—	HCl (1 : 3)	Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu
[12]	2-10	550	4	—	3n HCl	Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu

A két módszer reprodukálhatóságának összehasonlításáról az eredmények értékelése során beszélünk. A fentidézett vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a száraz hamvasztásos előkészítési móddal elérhető eredmények abszolút pontossága analitikai szempontból is kielégítő, ha a vizsgálati előírásokat gondosan betartjuk. Ha a növényi vizsgálatok eredményeivel szemben támasztott gyakorlati követelményeket tekintjük, az abszolút értéktől ±10%-on belüli eltéréseket elfogadhatónak tarthatjuk.

A jelen vizsgálatoknál az elemek meghatározását atomabszorpciós módszerrel végeztük [27], s a hivatkozott szerzők többsége is ezt a módszert alkalmazta. BOWEN [5] legkülönbözőbb módszerekkel (aktivációs analízis, kolorimetria, lángfotometria, spektrometria, polarográfia, atomabszorpció) végzett növényi minta vizsgálati eredményeit összehasonlította. Az összesített átlagértékektől az atomabszorpciós vizsgálatok eredményei a Ca, Mg, Fe, Mn elemeknél nem mutattak szignifikáns eltérést, a Cu- és Zn-eredmények átlag 7%-kal voltak magasabbak. A jelen közleményben idézett szerzőknél a mérési módszer azonos volt, így a variációs koefficiensekben mutatkozó eltéréseket mint az előkészítési mód okozta eltérést lehet értékelni.

Vizsgálati anyag és módszer

Törekedtünk különböző szöveti szerkezetű (laza vagy tömött) és olyan növényi minták kiválasztására, melyek hamutartalmának és savban oldhatóan maradék (SiO<sub>2</sub>) mennyiségének átlagértékeit ismertük. Ilyen átlag-

értékek gyógynövényeknél ismertek, így modell-mintákat gyógynövények közül választottunk. A kiválasztott modellenövények:

1. Borsosmenta levél (*Mentha piperita*). Laza szövetű. Hamutartalom 11,2%.
2. Medveszőlő levél (*Arctostaphylos uva ursi*). Közepesen tömött szövetű. Hamutartalom 3,1%.
3. Székfű virág (*Matricaria chamomilla*). Laza (virág) és tömött (szár) szövetű részeket tartalmaz. Hamutartalom 10,0%.

#### *Az anyag elhamvasztása.*

A mintákat a bemérés előtt egy éjszakát szárítószekrényben 80 °C-on szárítottuk.

A vizsgálatoknál 40 mm átmérőjű új mázas porcelántégelyeket használtunk, melyeket a vizsgálat előtt  $\text{HNO}_3$ -ban (1 : 1) kifőztünk.

Három sorozatot készítettünk (I–II–III). A hamvasztás hőmérséklete 500 °C volt. A hőmérséklet emelése a következő fokozatokban történt: 80 °C 30 perc, 150 °C 30 perc, 200 °C 30 perc, 250 °C 60 perc, 300 °C 60 perc, 400 °C 30 perc, 500 °C 240 perc. A hamvasztás teljes időtartama tehát 8 óra.

Az egyes sorozatoknál az alábbi kezelések voltak:

I. A mintákat három ismétlésben, segédanyag nélkül a fentiek szerint elhamvasztottuk. Bemérés 5 g.

II. 1. kezelés: a mintákat 2 × 4 ml alkohollal előzetesen Bunsen-lángon elszenesítettük.

2. kezelés: a mintákat 2 ml konc.  $\text{HNO}_3$ -mal előzetesen Bunsen-lángon elszenesítettük. A hamvasztást mindkét kezelésnél a 200 °C-os fokozaton kezdtük. Bemérés: 2,5 g. Két ismétlés.

III. 1. kezelés: lásd mint I. sorozat. 2–3 kezelés: lásd mint II. 1–2. kezelés. Bemérés: 2,5 g. Két ismétlés.

Az elhamvasztott anyagot lehűlés után vízzel megnedvesítettük, majd 10 ml 10%-os HCl részletekben történő óvatos hozzáadásával (pezsgés!) 100 ml-es főzőpohárba mostuk át. Az oldatot vízfürdőn szárazra pároltuk. Ezután 25 ml hígított savkeveréket ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$  1 : 1 : 8) adtunk hozzá. Vízfürdőn 1–2 órát melegítettük, melegen szűrtük. A szűrőpapírt (Schleicher Schüll No. 597) többször meleg vízzel átmostuk. A szűrletet 50 ml végtérfogatra töltöttük fel.

Az oldhatatlan maradék és a szűrőpapír által visszatartott elemek mennyiségének meghatározására a szűrés után a szűrőpapírt porcelántégelyben elhamvasztottuk, a maradékot 2–3 csepp  $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ -al (3 : 1) melegítve digesztáltuk és vízzel hígítva újra szűrtük. A szűrőpapírt forró desztillált vízzel és 0,1 n HCl-el többször átmostuk. A szűrletet 10 ml végtérfogatra egészítettük ki. Ez az oldat tartalmazta az oldhatatlan maradék és a szűrőpapír által adszorbeált elemeket és ezt tekintettük a szűrés által okozott veszteségnek. A másodszori szűrés után a szűrőpapírt a szüredékkal együtt újra elhamvasztottuk és súlyát mértük. Ezt tekintettük a növényi anyag savban oldhatatlan maradékának.

A mintákban Ca, Mg, Fe, Mn, Zn és Cu elemeket vizsgáltunk atomabszorpciós módszerrel. Perkin-Elmer 290B atomabszorpciós spektrofotométert és Modell 165 önirót használtunk. Az egyes elemeket levegő: acetilén lángban

2. táblázat

**Hamutartalom és savban oldhatatlan maradék mennyisége**

(1) Minta	(2) Sorozat	(3) Bemérés g	(4) Hamutartalom	(5) Savban oldhatatlan maradék
			a szárfított anyag %-ában	
a) Borsosmenta levél	I	5,0	11,2	1,90
	II	2,5		1,90
	III	2,5		1,63
b) Átlagérték				1,81
c) Medveszőlő levél	I	5,0	3,1	0,43
	II	2,5		0,41
	III	2,5		0,30
b) Átlagérték				0,38
d) Székfű virág	I	5,0	10,0	3,24
	II	2,5		3,37
	III	2,5		2,92
b) Átlagérték				3,18

a műszer Módszerkönyvének előírásai szerint határoztuk meg [1]. A mérés pontossága  $\pm 3\%$ .

**A vizsgálati eredmények és következtetések**

Az egyes minták hamvaszthatósága különböző. Ez függhet egyrészt a növény szöveteinek szerkezetétől (laza vagy tömött), a szerves összetételétől, másrészt a hamutartalom nagyságától és annak összetételétől. A szöveti szerkezet hamvasztásra gyakorolt befolyását a felaprózás, elporítás mértékének fokozásával lehet csökkenteni.

A 2. táblázat az általunk vizsgált 3 növényi minta hamutartalmát és savban (HNO<sub>3</sub>—HClO<sub>4</sub> 3 : 1) oldhatatlan maradékának értékeit mutatja.

A 2. táblázat adatait más növények hamutartalmának és savban oldhatatlan maradék értékeivel összehasonlítva a borsosmenta levelet közepes hamutartalmú és ehhez viszonyítva közepes oldhatatlan maradék tartalmúnak, a medveszőlő levelet alacsony hamutartalmúnak és viszonylag alacsony oldhatatlan maradék tartalmúnak, a székfű virágot közepes hamutartalmúnak és viszonylag magas oldhatatlan maradékúnak tekinthetjük. Az oldhatatlan maradékot csaknem teljes egészében SiO<sub>2</sub> képezi, mely a fémek adszorbeálása útján befolyásolhatja a vizsgálati eredményeket. Ennek egy szélsőséges példája egy rizsszalma minta vizsgálata [19], melynél a hamvasztásos vizsgálatok a Ca, Zn, Mg és Mn eredményei 20—40%-kal alacsonyabbak voltak a roncsolással kapott eredményekénél. Jelen vizsgálatok erre utaló összefüggéseire a módszer reprodukálhatóságának tárgyalása során még visszatérünk. Az egyes sorozatok oldhatatlan maradék értékeinek eltérése, figyelembe véve a sok műveletet (kétszeri elhamvasztás és szűrés), nem magas, mely a minták homogenitását bizonyítja.

A vizsgálati eredményeket a 3. táblázat tartalmazza. Egyrészt az eredmények jobb áttekinthetősége céljából, másrészt mivel egy sorozaton belül

3. táblázat  
A vizsgált növényi minták nyomelemtartalma, a szűrési veszteség mennyisége és ezek átlagértékei

(1) Minta	(2) Sorozat	(3) Ca mg/g			(3) Mg mg/g			(3) Fe $\mu\text{g/g}$		
		mért	veszteség		mért	veszteség		mért	veszteség	
			szűrési	összes		szűrési	összes		szűrési	összes
a) Borsmenta levél	I	21,70	0,35	22,05	7,27	0,30	7,57	612,5	35,2	667,7
	II	20,75	1,02	21,77	7,33	0,30	7,63	598,0	40,0	637,0
	III	21,73	0,35	22,08	7,30	0,09	7,39	620,0	24,5	644,5
b) Átlagérték e) Szórás f) A szűrési veszteség az összes mennyiség %-ában		21,44 $\pm 1,62$	0,54	21,98 $\pm 1,15$	7,30 $\pm 0,45$	0,21	7,51 $\pm 0,49$	616,8 $\pm 37,0$	33,2	650,0 $\pm 32,8$
			2,5			2,8			5,1	
		7,23 7,10 7,45	0,51 0,58 0,20	7,74 7,68 7,65	0,765 0,770 0,809	0,060 0,080 0,030	0,825 0,850 0,839	137,0 123,0 142,5	13,6 18,2 16,0	150,6 141,2 158,5
b) Átlagérték e) Szórás f) A szűrési veszteség az összes mennyiség %-ában		7,26 $\pm 0,75$	0,44	7,70 $\pm 0,51$	0,779 $\pm 0,069$	0,057	0,836 $\pm 0,063$	134,2 $\pm 21,5$	15,9	150,1 $\pm 19,7$
			5,7			6,8			10,6	
		5,50 5,25 5,20	0,30 0,43 0,16	5,80 5,68 5,36	3,56 3,26 3,31	0,13 0,16 0,06	3,69 3,42 3,37	1020,0 1055,0 1042,0	31,5 54,5 18,3	1051,5 1109,5 1061,5
d) Székfű virág	I	5,50	0,30	5,80	3,56	0,13	3,69	1020,0	31,5	1051,5
	II	5,25	0,43	5,68	3,26	0,16	3,42	1055,0	54,5	1109,5
	III	5,20	0,16	5,36	3,31	0,06	3,37	1042,0	18,3	1061,5
b) Átlagérték e) Szórás f) A szűrési veszteség az összes mennyiség %-ában		5,34 $\pm 0,46$	0,30	5,64 $\pm 0,55$	3,39 $\pm 0,48$	0,11	3,50 $\pm 0,33$	1040,0 $\pm 65,6$	32,0	1072,0 $\pm 82,0$
			5,4			3,1			3,0	

3. táblázat folytatása

(1) Minta	(2) Sorozat	(3) Mn, µg/g			(3) Zn, µg/g			(3) Cu, µg/g		
		mért	szűrési	összes	mért	szűrési	összes	mért	szűrési	összes
		vesztesség			vesztesség			vesztesség		
a) Bonsosmenta levél	I	97,0	1,6	98,6	49,2	3,3	52,5	20,3	3,8	24,1
	II	90,0	7,2	97,2	45,1	3,8	48,9	19,6	6,9	26,5
	III	91,0	2,5	93,5	46,3	3,5	49,8	21,3	3,9	25,2
b) Átlagérték e) Szórás f) A szűrési veszteség az összes mennyiség %-ában		92,7 ± 8,0	3,8 ± 5,7	96,5 ± 5,7	46,8 ± 3,4	3,5	50,3 ± 6,0	20,5 ± 2,0	4,7	25,3 ± 2,6
			3,9			7,0			18,6	
c) Medveszőlő levél	I	46,0	3,1	49,1	60,4	3,4	63,8	11,3	3,3	14,6
	II	43,8	2,8	46,6	57,8	4,7	62,5	13,4	3,6	17,0
	III	44,5	0,6	45,1	57,6	2,2	58,8	13,6	3,6	17,2
b) Átlagérték e) Szórás f) A szűrési veszteség az összes mennyiség %-ában		44,8 ± 1,1	2,1	46,9 ± 4,6	58,9 ± 7,5	3,4	62,3 ± 4,1	12,9 ± 3,6	3,5	16,4 ± 3,9
			4,5			5,5			21,3	
d) Szókfű virág	I	42,0	1,9	43,9	49,9	2,5	52,4	19,8	3,1	23,0
	II	46,0	2,6	48,6	49,9	3,4	53,3	20,1	5,7	25,8
	III	45,7	0,7	46,4	49,6	2,0	51,6	20,5	3,5	24,0
b) Átlagérték e) Szórás f) A szűrési veszteség az összes mennyiség %-ában		44,4 ± 5,5	1,6	46,0 ± 5,3	49,8 ± 2,3	2,6	52,4 ± 3,0	19,9 ± 1,8	4,3	24,2 ± 3,1
			3,5			5,0			17,8	

a kezelések különbségei nem voltak szignifikánsak, csupán a sorozatok szűrési maradékkal nem és azzal korrigált átlagértékeit, a szűrési maradék átlagértékeit, valamint a mért és összes érték átlagát, ezek átlagos szórását ismertetjük a vizsgált elemeknél. Emellett a szűrési maradék mennyiségét az értékével korrigált összes mért érték %-ában kifejezve is megadjuk.

A 3. táblázat I. és II. sorozatának, valamint a III. sorozatnak a táblázatban nem részletezett 1. és 2–3. kezeléseinek összehasonlításából kitűnik, hogy segédanyag nélkül és segédanyaggal (alkohol, salétromsav) végrehajtott hamvasztás eredményei közötti különbségek általában az 5%-ot nem haladják meg. Az eredményekben azonban bizonyos tendencia megfigyelhető, így a Ca-, Mg- és Zn-nél a segédanyag nélkül hamvasztott minták eredményei átlag 2–3%-kal magasabbak. Az Fe- és Mn-nél hasonló a tendencia, kivételt képez azonban a valószínűleg több kloridot tartalmazó székfű minta. A Cu-nál a segédanyaggal hamvasztott minták eredményei magasabbak, mint a segédanyag nélkül hamvasztottaké.

Az alkoholos és savas előhamvasztással kapott értékek közti eltérés általában nem jellemző és a mérési hibán belül mozog ( $\pm 3\%$ ). Egyes elemeknél, így az Fe-nél a salétromsavas előhamvasztás magasabb értékeket ad, mint az alkoholos, jelezvén, hogy az Fe-halogének nitráttá alakításával illékonyosságuk csökken. A Cu-nál a savas kezelés eredményei a legmagasabbak. Ezt magyarázhatja az, hogy a Cu nitrátot képezve nem marad a szilikátokhoz kötve az oldhatatlan maradékban. Ugyanakkor azonban gondolni kell a porcelántégelyből a sav hatására történő fokozott Cu-kioldásra is, melyre ZEITLIN [28] már korábban felhívta a figyelmet.

Jelen vizsgálatok eredményei alapján nehéz lenne egyértelmű választ adni arra a kérdésre, hogy célszerű-e a segédanyagok alkalmazása. Tapasztalataink azt mutatták, hogy az eredményeket lényegében nem befolyásolták. A salétromsavas előhamvasztás azonban azért javasolható, mert ilyenkor az anyag begyulladásának lehetősége csökken, az elszénesedés egyenletesebb, a fémek jól oldható nitrátsó formájába kerülnek és a hőmérséklet-fokozatok időtartama is csökkenthető. Vizsgálatainkban a párhuzamos hamvasztások eltérése ennél a kezeléskor volt a legalacsonyabb.

A szűrési veszteség értékei (3. táblázat) a Ca, Mg és Mn esetében átlag 4,2%-át, a Fe- és Zn-nél átlag 6%-át teszik ki a mért összes mennyiségnek. Ezek az értékek nem tekinthetők magasnak. A Cu esetében nagyon nagy a szűrési veszteség (átlag 19,2%). A mért szűrési veszteség értékek az oldhatatlan maradék mennyiségével korrelációt nem mutatnak. Ez arra utal, hogy a vizsgált mintákban az elemeknél (a Cu kivételével) az oldhatatlan maradéknak (viszonylag kisebb mennyiségei miatt) valószínűleg csekély szerepe van az elemek megkötésében. Megfigyelhető azonban, hogy az Fe-nél, és bizonyos mértékben a Zn-nél és Cu-nál, minél kisebb az illető elem mennyisége, annál nagyobb a szűrési veszteség. Fenti elemek a cellulózmolekulán jól adszorbeálódó nehézfémek közé tartoznak, így feltételezhető, hogy a nagyobb szűrési veszteség a szűrőpapíron való megkötődés miatt jön létre. Különösen érvényes ez a Cu esetében, de itt a nagyobb szűrési veszteség létrejöttében a nehezen oldódó Cu-szilikátok keletkezésének is szerepe lehet. A hamu feloldására célszerű tehát töményebb savakat alkalmazni [10,23] és a szűrési veszteség csökkentése céljából az oldhatatlan maradékot és a szűrőpapírt híg savval (0,1 n HCl vagy HNO<sub>3</sub>) és forró vízzel többször gondosan átmosni.

4. táblázat

**A vizsgálatok variációs koefficienseinek összehasonlítása az irodalomban közölt vizsgálatok értékeivel**

(1) Vizsgálat	(2) Variációs koefficiens %											
	Ca		Mg		Fe		Mn		Zn		Cu	
	(3) Ham- vasz- tás	(4) Ron- csolás	(3) Ham- vasz- tás	(4) Ron- csolás	(3) Ham- vasz- tás	(4) Ron- csolás	(3) Ham- vasz- tás	(4) Ron- csolás	(3) Ham- vasz- tás	(4) Ron- csolás	(3) Ham- vasz- tás	(4) Ron- csolás
<b>I. Saját vizsgálat</b>												
a) Borsosmenta levél	5,2	—	6,5	—	5,0	—	5,9	—	11,9	—	10,3	—
c) Medveszőlő levél	6,6	—	7,5	—	13,1	—	9,8	—	6,6	—	23,8	—
d) Székfű virág	10,2	—	9,4	—	7,6	—	11,5	—	5,7	—	12,8	—
<b>II. Irodalmi adatok</b>												
Heckman [11]	5,0	10,0	5,6	6,7	8,1	21,5	10,6	13,5	13,9	13,7	23,6	13,7
Heckman [12]	—	—	—	—	11,7	11,9	10,3	9,7	9,4	9,2	28,0	21,0
Perrin & Fergusson [22]	6,4	9,7	7,9	8,8	12,2	13,3	7,5	20,6	10,9	27,7	16,6	31,6
Jones [16]	26,0	—	20,0	—	32,7	—	18,9	—	34,6	—	50,6	—
Kowalczyk [19]	7,3	9,7	10,9	7,7	20,0	14,1	12,0	11,3	17,0	12,2	—	—
Heckman [13]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,8	—
Bowen [5] (előkészítés nem ismert)	—	5,3	—	7,3	—	16,3	—	12,0	—	15,1	—	15,1

A legfontosabb kérdésnek a hamvasztás reprodukálhatóságát tartjuk. Az agrokémiában a növényi vizsgálatoknál rendszerint arra keresnek választ, milyen különbségek vannak különböző körülmények között termesztett növények (műtrágyázott és nem műtrágyázott, nyomelemekkel trágyázott, öntözött, vagy nem öntözött, különböző talajtípuson termesztett stb.) mintáinak összetétele között. Ha az alkalmazott vizsgálati módszernek nagy a variációs koefficiense, a kísérletek kiértékelhetősége bizonytalaná, a kezelésekben mutatkozó számszerű különbségek megállapítása pontatlanná, esetleg lehetetlenné válik.

A 4. táblázatban a 3. táblázatban ismertetett összes érték átlagértékeinek variációs koefficienseit az irodalomban közölt legfontosabb ilyen vizsgálatok eredményeinek variációs koefficiens átlagértékeivel hasonlítjuk össze.

A vizsgálati eredmények variációs koefficienseit általában értékelve látható, hogy minél kisebb a mért elem koncentrációja, annál nagyobb a meghatározás variációs koefficiense. A hasonló hamutartalmú borsosmenta és székfűvirág mintáknál az utóbbi variációs koefficiensei (a Zn kivételével) mindig magasabbak. Ennek magyarázata a Ca, Mg és Mn esetében kisebb koncentrációjuk lehet. Az Fe-nél, ahol viszont a székfűvirágban nagyobb az Fe koncentrációja, valamint a Cu-nál, melynek koncentrációja a két mintában közel azonos, a nagyobb variációs koefficiensek kialakulásában a nagyobb oldhatatlan maradék tartalomnak is szerepe lehet. Nyilvánvaló azonban, hogy a mérés reprodukálhatóságát a növényi minta szöveti szerkezete, ennek

hamvaszthatósága döntően befolyásolja. A borsosmenta levél és medveszőlő levél egyenletesebben elszenesíthető, könnyebben elhamvasztható, mint a székfű virág, mely könnyen lánggra lobban (virágrészek), de ugyanakkor még a hamvasztás végén is sokszor tartalmaz el nem hamvadt szénészecskéket (szárrészek). A variációs koefficiensek nagysága részben ezt a ténytet is visszautkrözi.

A meghatározások variációs koefficienseit az irodalomban közölt értékekkel (4. táblázat) összehasonlítva megállapítható, hogy vizsgálatainknál ezek alacsonyabb értékűek. Figyelembe kell venni azonban, hogy az irodalmi átlagokat különböző laboratóriumokban végzett vizsgálatok alapján kapták, míg az általunk mért értékek, jóllehet bizonyos kezelések hatását is magukban hordják, egy laboratóriumban, azonos körülmények (izzítókemence, edényzet, műszer és mérési módszer) készültek. A JONES [16] által közölt variációs koefficiens értékeket túlságosan magasnak tartjuk. Jelen vizsgálatok tapasztalatai alapján, HECKMAN [11, 12], KOWALCZUK [19] és BOWEN [5] eredményeire hivatkozva hamvasztásos előkészítés esetén a Ca és Mg vizsgálatánál a  $\pm 10\%$  alatti, a Fe, Mn, Zn és Cu vizsgálatánál a  $\pm 15\%$  alatti értékű variációs koefficiensnél tartjuk a reprodukálhatóságot kielégítőnek.

A 4. táblázatban a hamvasztás mellett a nedves roncsolásos vizsgálatok irodalomban közölt átlagos variációs koefficienseit is tartalmazza. Megállapítható, hogy a hamvasztással előkészített minták mérési eredményeinek variációs koefficiens átlagértékei nem nagyobbak a nedves roncsolásnál kapottakénál, sőt számos esetben alacsonyabbnak bizonyultak. Ismételten hangsúlyozni kell, hogy az agrokémiai jellegű növényi nyomelemvizsgálatoknál elsősorban az elem növénybeni koncentrációjában bekövetkezett változás vizsgálata a cél, így a meghatározási mód (az előkészítés és mérés) jó reprodukálhatósága döntő fontosságú. A hamvasztást, mint mintaelőkészítési módot, jóllehet a mérési eredmények abszolút értékének pontossága kisebb lehet, a fentiek alapján megfelelő reprodukálhatóságúnak tarthatjuk. Egyszerűsége és csekély munkaigénye folytán jól alkalmazható és megbízható előkészítési mód az agrokémiai rutinanalízisben.

### Összefoglalás

A segédanyag nélkül és a segédanyaggal végrehajtott hamvasztás eredményeinek eltérései általában a  $\pm 5\%$ -ot nem haladták meg. Az alkoholos és salétromsavas előhamvasztással kapott eredmények közti eltérés az atomabszorpciós mérés hibáján belül mozog ( $\pm 3\%$ ). Az Fe mérési eredményei a salétromsavas kezelésnél magasabbak, jelezve, hogy az Fe-halogének nitráttá alakításával illékonyosságuk csökken. A Cu-nál a savas kezelés magasabb eredményeit az magyarázhatja, hogy a Cu nitrátot képezve, nem marad szilikátokhoz kötve az oldhatatlan maradékban. Ugyanakkor lehetséges a porcelántégelyből történő kioldás is. Az eredményeket a salétromsavas előhamvasztás lényegében nem befolyásolta, alkalmazása a jobb elszenesedés és a hamu jobb oldódása miatt előnyös.

A szűrési veszteség értékei nem magasak (4–6%), csupán a Cu-nál mutatkozott nagy veszteség (19,2%). A magasabb szűrési veszteség értékek kialakulásában az oldhatatlan maradék mennyiségének nem volt szerepe. A magasabb veszteségeket valószínűleg a szűrőpapíron való adszorpcióval lehet magyarázni.

A vizsgálati eredmények variációs koefficiensei annál nagyobbak, minél kisebb a mért elem koncentrációja. Az eredmények ugyanakkor a vizsgált növényi minták szöveti szerkezetének (laza vagy tömött) különbségeit, hamvaszthatóságukat is visszatükrözik. A növényi minták hamvasztásos előkészítés esetén az eredmények variációs koefficienseinek a Ca- és Mg-vizsgálatánál  $\pm 10\%$  alatt, az Fe-, Mn-, Zn- és Cu-vizsgálatoknál  $\pm 15\%$  alatt kell lennie.

### Irodalom

- [1] Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry. Perkin-Elmer Co. Norwalk. Conn. 1968.
- [2] BADER, H. & BRANDENBERGER, H.: Boron determination in biological materials by AAS. Atomic Abs. Newsletter **7**. 1–3. 1968.
- [3] BAKER, A. D.: Determination of copper in alfalfa. J. Ass. off. anal. Chem. **54**. 951–952. 1971.
- [4] BERRY, W. L. & JOHNSON, C. M.: Determination of Ca and Mg in plant material and culture solution using AAS. Appl. Spectrosc. **20**. 209. 1966.
- [5] BOWEN, H. J. M.: Comparative elemental analyses of a standard plant material. Analyst **92**. 124–131. 1967.
- [6] BRADFIELD, E. G.: Leaf analysis as a guide to the nutrition of fruit crops IV. Scheme for the rapid determination of Cu, Fe, Mn, Zn in plant material. J. Sci. Fd. Agric. **15**. 469–473. 1964.
- [7] BUCHANAN, J. R. & MURAOKA, T. T.: Determination of Zn and Mn in tree leaves by AAS. Atomic Abs. Newsletter **3**. 79–84. 1964.
- [8] BURKE, K. & ALBRIGTH, C. H.: Atomic absorption spectrometric determination of Cu and Ni in tea. J. Ass. off. anal. Chem. **53**. 531–433. 1970.
- [9] GERSTENFELD, H.: Zur absorptionflammenphotometrischen Bestimmung von Zink in pflanzlichem und tierischem Material, Düngemitteln und Böden. Landw. Forsch. **15**. 64–74. 1962.
- [10] GORSUCH, T. T.: Radiochemical investigation on the recovery for analyses of trace elements in organic and biological materials. Analyst **84**. 135. 1959.
- [11] HECKMAN, M.: Minerals in feeds by AAS. J. Ass. off. anal. Chem. **50**. 45–50. 1967.
- [12] HECKMAN, M.: Collaborative study for the determination of minerals in feeds by AAS. J. Ass. off. anal. Chem. **51**. 776–779. 1968.
- [13] HECKMAN, M.: Collaborative study on the determination of Cu, Na and K in feeding-stuffs by AAS and Na and K by flame-emission spectrophotometry. J. Ass. off. anal. Chem. **53**. 923–925. 1970.
- [14] HECKMAN, M.: Collaborative study of Cu in feeds by AAS. J. Ass. off. anal. Chem. **54**. 666–668. 1971.
- [15] HOFFMANN, F.: Atomabsorptionsflammenphotometrische Manganbestimmung in Pflanzenaschen. Albrecht-Thaer Archiv **11**. 503–506. 1967.
- [16] JONES, J. B.: Elemental analyses of plant leaf tissue by several laboratories. J. Ass. off. anal. Chem. **52**. 900–903. 1969.
- [17] JONES, J. B. & WEAVER, C. R.: Determination of mineral composition of plant tissue by direct reading emission spectroscopy. Jarrel-Ash Div., Fischer Sci. Co. Reprint No. 68. 1971.
- [18] JOSEPH, K. T. *et al.*: Per capita daily intake of trace elements from vegetables, fruits and drinking water in India. Atomic Abs. Newsletter **7**. 25–27. 1968.
- [19] KOWALCZUK, J.: Collaborative study on ashing of feeding stuffs: 1969. J. Ass. off. anal. Chem. **53**. 926–927. 1970.
- [20] MELTON, J. R. *et al.*: Atomic absorption spectrophotometric determination of boron in plant. J. Ass. off. anal. Chem. **53**. 682–685. 1970.
- [21] MITCHELL, R. L.: The spectrographic analysis of soils, plants and related materials. Techn. Comm. No. 44. C. A. B. Farnham Royal, England 1964.
- [22] PERRIN, C. H. & FERGUSON, P. A.: Comparison of flame and burner combination in AAS. J. Ass. off. anal. Chem. **51**. 654. 1968.
- [23] ROACH, A. G., SANDERSON, P. & WILLIAMS, D. R.: Determination of trace amounts of Co, Zn, Mg in animal feeds by AAS. Analyst **93**. 42–49. 1968.
- [24] ROGERS, G. R.: Collaborative study of AAS method for determining Zn in food. J. Ass. off. anal. Chem. **51**. 1042–1045. 1968.

- [25] SZAKÁCS, O. & SCHULEK, E.: A szerves anyagok fémnyomtartalmának meghatározásával kapcsolatos mineralizálás néhány problémája. MTA Kémiai Oszt. Közl. **22**. 383—397. 1964.
- [26] THIERS, R. E.: Contamination in trace element analysis and its control. GLICK, D. (Ed.) Methods of Biochemical Analysis Vol. 5. pp. 273. Interscience, New York 1957.
- [27] VARJU, M.: Az atomabszorpciós spektrofotometria és alkalmazása a talajtani és agrokémiai vizsgálatoknál. Agrokémia és Talajtan **19**. 347—356. 1970.
- [28] ZEITLIN, H. FRODYMA, M. M. & IKEDA, G.: Anomalous copper results with the use of porcelain crucibles. Anal. Chem. **30**. 1284—1286. 1958.

Érkezett: 1972. február 22.

## Dry-Ashing of Plant Materials

M. VARJU

National Institute for Agricultural Quality Testing, Budapest (Hungary)

### Summary

The effect of preashing and additive agents on the quantity of filtration-loss, and reproducibility of dry-ashing were studied on plants with different tissue, ash contents and insoluble residue ( $\text{SiO}_2$ ).

The plant samples (weight: 2.5—5 g) were dried overnight at 80 °C. A porcelain crucible was used for the dry-ashing. The samples were ashed at 500 °C. The temperature was raised by 50 °C at intervals of 30—60 minutes. Time of dry-ashing was 8 hours. The samples were ashed without and with additive agents (alcohol, nitric acid) after carbonization. The ash was treated and evaporated with hydrochloric acid, and dissolved by diluted hydrochloric acid-nitric acid. The filtered solution was made up to the final volume of 50 ml.

After filtration the filter-paper was ashed and the ash was digested with the mixture of hydrochloric acid and perchloric acid and filtered. The various element concentrations in the filtrate were considered as the filtration-loss. After the second filtration the filter-paper was ashed together with the filtrate and weighed. The ash was considered as the insoluble residue of the plant samples.

Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu were determined by Perkin-Elmer 290 B atomic absorption spectrophotometer.

The difference between the results determined by ashing with and without the additive agents was  $\pm 5\%$ . The difference between the results obtained by preashing with the addition of alcohol and nitric acid was within the analytical error ( $\pm 3\%$ ). The Fe contents were considerably higher in the nitric acid treatment indicating that with the transformation of Fe-halogens into nitrate the volatility decreased. The greater Cu contents in the nitric acid treatment can be due to the fact that Cu transformed into nitrate is not retained by silicates of insoluble residue. But in this case some Cu could be dissolved from the porcelain crucible. Preashing with the addition of nitric acid was advantageous for a better carbonization and higher ash solubility and did not effect the results.

The filtration-loss was not high (4—6%), although, in the case of Cu, there was a highly considerable loss (19%). The insoluble residue had no effect on the higher filtration-loss which was, for all probability resulted in the fixation on the filter.

The lower the element concentration, the higher the relative standard deviation of the experimental results. The higher deviation indicates the differences in the plant tissues (loose or tight) and their capability for being ashed. Using dryashing, the relative standard deviation is to be within  $\pm 10\%$  when analysing Ca and Mg, whereas in the case of Fe, Mn, Zn, Cu it must be within  $\pm 15\%$ .

Table 1. Parameters from literature for the ashing of plant materials. (1) No. of literature cited. (2) Weight, g. (3) Temperature, C°. (4) Time, hour. (5) Additive agent. (6) Solvent for the ash. (7) Element.

Table 2. Ash content and insoluble residue. (1) Sample a) Leaf of *Mentha piperita*. b) Average. c) Leaf of *Arctostaphylos uva ursi*. d) Flower of *Matricaria chamomilla*. (2) Series. (3) Weight, g (4) Ash content, % (5) Insoluble residue, %.

*Table 3.* Trace element content of plant samples studied, filtration-loss, and their averages. (1) Sample. a)—d) see Table 2. e) Standard deviation. f) Filtration-loss in the percentage of total amount. (3) Trace element content, measured, filtration-loss and total amount, respectively.

*Table 4.* Comparison of relative standard deviation measured, with those from literature. (1) Analysis. I. Present date. a)—d) see Table 2. II. Data from literature. (2) Relative standard deviation. (3) Ashing. (4) Wet oxidation.

## Einiges über die trockene Veraschung von Pflanzenproben

M. VARJU

Landesinstitut für Landwirtschaftliche Qualitätsprüfung, Budapest (Ungarn)

### Zusammenfassung

An Hand dieser Versuche wurde der Einfluss der Vorveraschung und der bei der Veraschung verwendeten Hilfsmittel, sowie die Grösse des Filtrierverlustes und die Reproduzierbarkeit des Verfahrens überprüft.

Es wurden Pflanzen von verschiedener Textur und unterschiedlichem Gehalt an Asche und an unlöslichem Rückstand ( $\text{SiO}_2$ ) untersucht.

Die Proben wurden vor der Veraschung bei  $80^\circ\text{C}$  über eine Nacht hindurch getrocknet. Die Einwaage war 2,5—5 g. Die Veraschung wurde in einem Porzellantiegel durchgeführt. Veraschungstemperatur:  $500^\circ\text{C}$ . Diese Temperatur wurde so erreicht, dass der Temperaturregler jede 30—60 Minuten um  $50^\circ\text{C}$  höher gestellt wurde. Die Veraschung dauerte 8 Stunden lang. Die Proben wurden entweder ohne Hilfsmittel, oder nach einer Verkohlung mit Hilfsmittel (Alkohol, Salpetersäure) verascht. Die Asche wurde mit Salzsäure eingedampft und dann mit einer verdünnten Salzsäure-Salpetersäure-Lösung aufgenommen. Die filtrierte Lösung wurde auf 50 ml aufgefüllt.

Nach dem Filtrieren wurde das Filtrierpapier verascht, der Rückstand mit  $\text{HCl}$ — $\text{HClO}_4$  digeriert und wieder filtriert. Die im Filtrat bestimmten Elementenmengen wurden als Filtrierverlust betrachtet. Nach dem zweiten Filtrieren wurde das Filtrierpapier wieder verascht, das Gewicht der so gewonnenen Asche bestimmt und das Ergebnis als der unlösliche Rückstand der Pflanzenproben betrachtet.

Die Elemente Ca, Mg, Fe, Mn, Zn und Cu wurden bei den Proben mit einem Perkin-Elmer Atomabsorptionsspektrophotometer vom Typ 290B bestimmt.

Die Abweichung der Ergebnisse der Veraschung mit und ohne Hilfsmittel überschritt im allgemeinen  $\pm 5\%$  nicht. Die Abweichung zwischen den Ergebnissen der mit Alkohol und mit Salpetersäure durchgeführten Vorveraschung lag innerhalb des Messfehlers ( $\pm 3$ ). Die Fe-Ergebnisse liegen bei der Salpetersäure-Behandlung etwas höher, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Fe-Halogenide in Nitraten übergegangen sind, und dadurch an ihrer Flüchtigkeit verloren haben. Beim Cu können die höheren Werte nach der Salpetersäure-Behandlung damit erklärt werden, dass die Cu-Nitrate nicht an die Silikate gebunden im unlöslichen Rückstand zurückbleiben. Es ist zugleich möglich, dass sich eine gewisse Menge aus dem Porzellantiegel herauslöst. Da die Vorveraschung mit Salpetersäure die Ergebnisse im Wesentlichen nicht beeinflusste, ist ihre Anwendung wegen der vollkommeneren Verkohlung und der besseren Löslichkeit der Asche vorteilhaft.

Die Werte des Filtrierverlustes waren nicht hoch (4—6%), nur beim Kupfer zeigte sich ein bedeutender Verlust (19%). Die Menge des unlöslichen Rückstandes spielte bei der Ausgestaltung der höheren Filtrierverluste keine Rolle, sie kann wahrscheinlich von einer Adsorption auf dem Filtrierpapier herrühren.

Die Variationskoeffizienten der Untersuchungsergebnisse sind desto grösser, je kleiner die Konzentration des bestimmten Elementes ist. Die Grösse der Variationskoeffizienten widerspiegelt die Unterschiede in der Textur (locker oder dicht) und in der Veraschbarkeit der untersuchten Proben. Die Variationskoeffizienten der Ergebnisse müssen, im Falle der Anwendung trockener Veraschung bei Ca und Mg unter  $\pm 10\%$ , bei Fe, Mn Zn und Cu unter  $\pm 15\%$  liegen.

*Tab. 1.* Literaturangaben über die bei der Veraschung von Pflanzenproben angewendeten Parameter. (1) Nummer der Literaturangabe. (2) Einwaage, g. (3) Temperatur,

°C. (4) Zeitdauer, Stunde. (5) Hilfsmittel. (6) Lösemittel der Asche. (7) Untersuchte Elemente.

Tab. 2. Menge der Asche und des in Säure unlöslichen Rückstandes. (1) Probe. a) Pfefferminze (*Mentha piperita*), Blätter. b) Mittelwert. c) Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*), Blätter. d) Kamille (*Matricaria L.*), Blüten. (2) Serie. (3) Einwaage, g. (4) Aschengehalt als Prozent der Trockensubstanz. (5) Menge des in Säure unlöslichen Rückstandes als Prozent der Trockensubstanz.

Tab. 3. Mikroelementengehalt der untersuchten Pflanzenproben, Menge des Filtrierverlustes und Mittelwerte der Ergebnisse. (1) Probe. Bezeichnungen a)—d) s. in Tab. 2. e) Streuung. f) Filtrierverlust als Prozent der gesamten Menge. (2) Serie. (3) Gemessene Menge der Mikroelemente, Filtrierverlust und gesamte Menge der Mikroelemente.

Tab. 4. Vergleich der in dem Versuch erhaltenen Variationskoeffizienten mit den in der Literatur angegebenen. (1) Untersuchung. I. Eigene Untersuchung. Bezeichnungen a)—d) s. in Tab. 2. II. Literaturangaben. (2) Variationskoeffizient, %. (3) Trockene Veraschung. (4) Nasse Veraschung.

## Некоторые проблемы, связанные с озолением растительных материалов

М. ВАРЬЮ

Государственный Институт по контролю за качеством почв и сельскохозяйственных продуктов, Будапешт (Венгрия)

### Резюме

Изучали проблемы, связанные с использованием вспомогательного материала перед и при озолении, определили величину потерь при фильтровании и воспроизводимость озоления.

Исследовали модельные растения с различной структурой тканей, различным содержанием золы и нерастворимого осадка ( $\text{SiO}_2$ ).

Перед озолением образцы одну ночь высушивали при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Отмеряли 2,5—5 г. Озоление проводили в форфоровых чашках. Температура озоления — 8 часов. Температуру каждые 30—60 минут повышали на  $50^\circ$ . Время озоления — 8 часов. Озоление проводили предварительно обуглив образцы без применения вспомогательного материала, и применяя его (этиловый спирт, азотная кислота). Зола выпаривали с соляной кислотой и затем вносили в холодный раствор соляной — азотной кислоты. Профильтрованный раствор доводили до 50 мл.

После фильтрования фильтровальную бумагу сжигали, остаток разлагали смесью соляной и перхлорной кислоты и снова отфильтровывали. Количество элементов измеренное в фильтрате принимали за потерю при фильтровании. После второго фильтрования фильтр вместе с осадком снова озоляли и измеряли вес. Это приняли за нерастворимый остаток растительного материала.

В образцах измеряли количество элементов Ca, Mg, Fe, Mn, Zn и Cu атомноадсорбционным спектрофотометром Перкин—Элмер 290В.

Разницы между данными озоления, проведенного с вспомогательным материалом и без него не превышали  $\pm 5\%$ . Между данными, полученными при предварительной обработке этиловым спиртом и азотной кислотой различия были в пределах допустимой погрешности ( $\pm 3\%$ ). При обработке азотной кислотой данные по содержанию Fe были выше, указывая на то, что при превращении Fe — галогенов в нитраты летучесть их снижается. Полученные для меди высокие результаты при кислотной обработке объясняются тем, что медь, образуя нитраты не остается связанной с силикатами в нерастворимом остатке. В то же время возможно растворение и из стенок форфорового тигля. Обработка азотной кислотой не оказывала значительного влияния на результаты. Преимущество этого приема состоит в том, что обугливание проходит лучше и зола лучше растворяется.

Потери при фильтровании невысокие (4—6%), только у меди наблюдаются большие потери (19%). В высоких потерях при фильтрации количество нерастворимого остатка не играет роли, по всей вероятности, причина заключалась в связывании на фильтре.

Вариационные коэффициенты данных исследований (относительная стандартная deviation) тем выше, чем ниже измеренная концентрация элементов. Размеры их в то же время отражают различия в структуре растительной материи (рыхлая или плотная),

ее способность к озолению. Для кальция и магния вариационные коэффициенты были ниже  $\pm 10\%$ , для железа, марганца, цинка и меди они должны быть ниже  $15\%$ .

*Табл. 1.* Литературные данные о параметрах, используемых при озолении растительного материала. (1) Номер литературного источника. (2) Навеска в г. (3) Температура, °С. (4) Время озоления. (5) Вспомогательный материал. (6) Растворитель золы. (7) Изучаемые элементы.

*Табл. 2.* Содержание золы и количество нерастворимого в кислоте остатка. (1) Образцы. а) Листья перечной мяты. б) Средние величины. с) Листья толокнянки. d) Цветы ромашки лекарственной. (2) Серия. (3) Навеска в г. (4) Содержание золы. (5) Остаток не растворимый в кислоте.

*Табл. 3.* Содержание микроэлементов в образцах изученных растений, потеря при фильтровании и их средние величины. (1) Образец. От а) до d) смотри в таблице 2. e) Рассеивание. f) Потеря при фильтровании в % от общего количества. (2) Серия. (3) Измеренное количество микроэлементов, потеря при фильтровании и общее количество.

*Табл. 4.* Сравнение вариационных коэффициентов данных исследований с данными, приводимыми в специальной литературе. (1) Анализ. I. Собственные анализы. а) до d) смотри в таблице 2. II. Литературные источники. (2) Вариационные коэффициенты, %. (3) Озоление. (4) Разложение.