

FRANCISZEK BUHL, JUSTYNA POŁEDNIOK

SPEKTROFOTOMETRYCZNE OZNACZANIE SKANDU, GALU I WANADU  
W LIŚCIACH KAPUSTY BIAŁEJSPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SCANDIUM, GALLIUM AND  
VANADIUM IN WHITE CABBAGE LEAVES

Zakład Chemii Analitycznej Uniwersytetu Śląskiego,  
40-006 Katowice, ul. Szkolna 9  
Kierownik: prof. dr hab. F. Buhl

*W niniejszej pracy przedstawiono czułe, spektrofotometryczne metody oznaczania skandu, galu i wanadu za pomocą chromazurołu S i sterinolu w liściach kapusty białej pochodzącej z terenu Górnego Śląska.*

Skand, gal i wanad są składnikami prawie wszystkich roślin. Przeciętna zawartość skandu waha się w granicach od  $0,008 \div$  kilku dziesiątych ppm; galu od  $0,05 \div 5$  ppm a wanadu od  $0,01 \div 10$  ppm. Rośliny z terenów uprzemysłowionych mogą zawierać większe ilości ww. pierwiastków, co jest związane z opadem pyłów węglowych, zwłaszcza elektrownianych, w których następuje ich koncentracja. Wanad wpływa korzystnie na ilość chlorofilu oraz pobór potasu; spełnia również rolę katalizatora w procesie asymilacji azotu. Stężenie wanadu poniżej 2 ppm pokrywa zapotrzebowanie roślin; większe ilości są toksyczne. Rola skandu i galu w rozwoju roślin nie została całkowicie wyjaśniona. Wiadomo tylko, że są selektywnie pobierane, a następnie akumulowane. W organizmach ludzi i zwierząt skand, gal i wanad są gromadzone w niektórych narządach oraz w tkance kostnej, co jest prawdopodobnie związane z podstawianiem pierwiastków o podobnych promieniach jonowych [3]. Dlatego za celowe uznano opracowanie czułych, prostych metod oznaczania ww. pierwiastków w roślinach, będących elementami naszego pożywienia i wymagających kontroli analitycznej. Do badań wybrano kapustę białą – popularną roślinę uprawną Górnego Śląska, pochodzącą z Dąbrówki Wielkiej k. Piekar.

W analizie zastosowano opracowane wcześniej czułe, spektrofotometryczne metody oparte na kompleksach mieszanych Sc(III), Ga(III) i V(IV) z chromazurolem S (CAS) i sterinolem (ST) [4, 5, 6]. Z uwagi na małą selektywność reakcji tworzenia kompleksów, konieczne jest wydzielenie oznaczonych pierwiastków z badanego materiału. Wybrano ekstrakcję roztworem tienoilotrifluoroacetonu (TTA) w ksylenie w przypadku wydzielenia skandu [9]; tlenkiem mezytylu (TM) w przypadku wanadu [10] oraz octanem n-butyłu w przypadku galu [1].

## MATERIAŁ I METODYKA

## Odczynniki

1. Roztwór wzorcowy galu  $1 \text{ mg/cm}^3$  (Wzormat, Warszawa). Roztwór roboczy  $10 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$  uzyskano przez 100-krotne rozcieńczenie roztworu wzorcowego  $0,001 \text{ mol/dm}^3$  HCl. 2. Roztwór wzorcowy wanadu (V)  $1 \text{ mg/cm}^3$  (Wzormat, Warszawa). Roztwór roboczy  $10 \text{ } \mu\text{g/cm}^3$  uzyskano przez 100-krotne rozcieńczenie roztworu wzorcowego wodą destylowaną. 3. Roztwór wzorcowy skandu:  $0,6137 \text{ g ScCl}_3$  (KOCH-Light, Anglia) rozpuszczono w  $20 \text{ cm}^3$  wody destylowanej z dodatkiem  $2 \text{ cm}^3$   $0,2 \text{ mol/dm}^3$  HCl i rozcieńczono wodą destylowaną do  $100 \text{ cm}^3$ . Stężenie skandu oznaczone metodą kompleksometryczną [1] wynosi  $1,038 \text{ mg/cm}^3$ . Roztwór roboczy  $10,38 \text{ mg/cm}^3$  uzyskano przez dekadowe rozcieńczenie roztworu wzorcowego  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  HCl. 4. Chromazurol S (Fluka, Szwajcaria):  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $0,1\%$ ; roztwory wodne. 5. Sterinol  $10\%$  (Galenus, Warszawa):  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ,  $1,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ ,  $1\%$ ; roztwory wodne. 6. Bufory octanowe o  $\text{pH}=4,0$ ,  $\text{pH}=4,5$ ,  $\text{pH}=5,0$ . 7. Tienoilofluoroaceton cz. (Fluka, Szwajcaria):  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ ; roztwór w ksylenie. 8. Tlenek mezytylu cz. (Merck, Niemcy). 9. Octan n-butylu cz. (POCH, Gliwice). 10. Acetyloaceton (Ubichem, Anglia). 11. Chloroform cz. d. a. (POCH, Gliwice). 12. Ksylen cz. d. a. (POCH, Gliwice). 13. Cyjanek potasu cz. d. a. (Chemapol, Czechy):  $0,1\%$  roztwór wodny. 14. Kwas askorbinowy cz. d. a. (Pofla, Kraków):  $0,2\%$  i  $10\%$ ; roztwory wodne. Roztwory przygotowywano każdorazowo w dniu oznaczenia.

## Aparatura

1. Spektrofotometr „Spekol 11” (Carl Zeiss Jena, Niemcy). 2. Spektrometr „Spektroflame-ICP M” (Spekro Analytical Instruments, Niemcy). Warunki pomiarowe: Moc  $1,1 \text{ kW}$ , częstotliwość  $27,12 \text{ Mhz}$ , gaz zewnętrzny  $14,0 \text{ dm}^3/\text{min.}$ , gaz nośny  $1,0 \text{ dm}^3/\text{min.}$ , gaz pośredni  $0,5 \text{ dm}^3/\text{min.}$ , ilość dozowanej próbki  $1 \text{ cm}^3/\text{min.}$ , wys. pomiaru emisji nad cewką indukcyjną  $11 \text{ mm}$  depresja odwrotna w I rzędzie widma  $0,55 \text{ nm/mm}$ . 3. pH-metr N-517 (Mera Elwro, Wrocław)

## Przygotowanie materiału do badań

Kapustę białą przygotowano zgodnie z zaleceniami podanymi w artykule: Wyniki międzylaboratoryjnych badań zawartości metali w materiale roślinnym i w glebie [2]. Wybrana losowo, ze środka pola uprawy kapusta biała (główka) została obrana z liści zewnętrznych. Liście zewnętrzne podzielono i suszono w suszarce w temp.  $45^\circ\text{C}$  przez 2 dni. Wyszuszony materiał skruszono i rozdrobniono w młynku elektrycznym na drobny proszek. Całość dokładnie wymieszano i umieszczono w szczelnie zamykanym pojemniku polietylenowym.

## Mineralizacja próbek

## Mineralizacja mokra

Odwagę badanego materiału o masie  $2 \text{ g}$  umieszczono w zlewce kwarcowej, zadano  $6 \text{ cm}^3$  stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i ogrzewano do momentu ukazania się białych dymów. Następnie dodano kroplami  $8 \text{ cm}^3$  stęż.  $\text{HNO}_3$  i ogrzewano próbkę do wyklarowania. Po wystudzeniu, uzyskany roztwór rozcieńczono wodą i ogrzano w celu usunięcia  $\text{SO}_3$ , tlenków azotu i  $\text{HNO}_3$ . Po ponownym ostudzeniu, rozcieńczeniu i podgrzaniu próbki wprowadzono jeszcze  $2 \text{ cm}^3$  stęż.  $\text{HNO}_3$  oraz  $17 \text{ cm}^3$   $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$  do całkowitego rozkładu barwnych substancji organicznych. Uzyskano roztwór klarowny i bezbarwny.

## Mineralizacja sucha

Próbkę o masie  $m=5 \text{ g}$  umieszczono w tyglu kwarcowym i ogrzewano przez 30 min. w piecu muflowym w temp.  $150 \div 200^\circ\text{C}$  przy dobrym dostępie powietrza. Następnie tygiel wsunięto głębiej do pieca, a temp. podniesiono do  $300^\circ\text{C}$  (drzwiczki pieca lekko uchylone). Próbkę utrzymywano w tej temp. przez 2 godziny, po czym temp. podniesiono do  $450^\circ\text{C}$ , piec zamknięto i prażono próbkę przez 4 h. Po upływie 4 h piec wyłączono a próbkę pozostawiono w nim do ostygnięcia. Uzyskany popiół o znacznej zawartości węgla, zwilżono wodą, zadano  $2 \text{ cm}^3$  stęż.

$\text{HNO}_3$  i odparowano do sucha, a następnie ponownie prażono w piecu muflowym w temp.  $450^\circ\text{C}$  przez 1 h. W wyniku tych operacji uzyskano popiół barwy białej, łatwo rozpuszczalny nawet w 0,5 molowym  $\text{HCl}$ .

### Badania wstępne

Stosując metodę kompleksometryczną określono zawartość pierwiastków przeszkadzających w oznaczeniu Sc, Ga i V za pomocą CAS i ST, tj. wapnia, magnezu i żelaza [7, 11].

Stwierdzono, że liście kapusty białej zawierają: 0,32% Ca, 0,21% Mg i 42 ppm Fe w suchej masie. Ww. ilości wapnia i magnezu są całkowicie oddzielane od badanych pierwiastków w czasie ekstrakcji, natomiast żelazo przechodzi do reekstratów podwyższając wyniki analizy i wymaga wstępnego usunięcia. W przypadku skandu wybrano wstępną ekstrakcję acetyloacetone (AA) w chloroformie [8]; w przypadku galu zastosowano redukcję  $\text{Fe(III)}$  do  $\text{Fe(II)}$  kwasem askorbinowym poprzedzającą wydzielenie galu; a przy oznaczaniu wanadu – redukcję kwasem askorbinowym i maskowanie  $\text{Fe(II)}$  roztworem KCN bezpośrednio przed wywołaniem reakcji barwnej  $\text{V(IV)}$  z CAS i ST.

### Oznaczanie skandu

#### Wykreślenie krzywej wzorcowej

Do rozdzielaczy o poj.  $25\text{ cm}^3$  wprowadzono zmienne ilości skandu: od  $1\div 5\ \mu\text{g Sc}$ ,  $0,45\text{ cm}^3\ \text{HCl}$  o stężeniu  $0,5\ \text{mol/dm}^3$ ,  $7\text{ cm}^3$  wody destylowanej i dwukrotnie ekstrahowano skand  $5\text{ cm}^3$  roztworu TTA w ksylenie w ciągu 5 min. Połączone ekstrakty przemyto  $5\text{ cm}^3$  0,03 molowego HVI i reekstrahowano skand  $10\text{ cm}^3\ \text{HCl}$  o stężeniu  $2\ \text{mol/dm}^3$  w czasie 5 min. Reekstrat przeniesiono do drugiego rozdzielacza, przemyto  $5\text{ cm}^3$  ksyleny i wprowadzono do zlewki; po czym odparowano prawie do sucha. Suchą pozostałość rozpuszczono w wodzie destylowanej, przeniesiono do kolki o poj.  $25\text{ cm}^3$  i wywołano reakcję barwną wprowadzając:  $1\text{ cm}^3$  buforu octanowego o  $\text{pH}=5$ ,  $4\text{ cm}^3$  CAS o stężeniu  $5\cdot 10^{-4}\ \text{mol/dm}^3$ ,  $0,66\text{ cm}^3$  ST o stężeniu  $5\cdot 10^{-2}\ \text{mol/dm}^3$  oraz uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Absorbancję próbek mierzono na spektrofotometrze „Spekol” przy  $\lambda = 610\ \text{nm}$ , w kuwetach o grubości 1 cm względem ekstrakcyjnej ślepej próby jako roztworu odniesienia. Wykreśloną krzywą wzorcową charakteryzującą następujące współczynniki równania regresji:  $a = 0,12$ ,  $b = -0,045$ , współczynnik korelacji liniowej wynosi 0,9995.

#### Oznaczanie skandu w próbkach po mineralizacji mokrej

Próbkę liści kapusty białej o masie  $m = 2\ \text{g}$  poddano mineralizacji mokrej. Uzyskany roztwór odparowano prawie do sucha, a suchą pozostałość rozpuszczono w  $2\text{ cm}^3$  0,5 molowego  $\text{HCl}$  o  $5\text{ cm}^3$  wody destylowanej. Następnie doprowadzono pH roztworu do wartości 1 l za pomocą  $\text{NaOH}$  i przeniesiono do rozdzielacza o poj.  $100\text{ cm}^3$ . Dodano  $10\text{ cm}^3$  50% roztworu AA w  $\text{CHCl}_3$  i ekstrahowano  $\text{Fe(III)}$  w ciągu 3 min. Czynność powtórzono. Doprowadzono pH fazy wodnej do wartości  $1,3\div 1,7$  stosując  $\text{NaOH}$ , po czym roztwór wprowadzono do rozdzielacza, dodano  $5\text{ cm}^3$  TTA w ksylenie i postępowano jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Absorbancję próbek mierzono na spektrofotometrze „Spekol” przy  $\lambda = 610\ \text{nm}$  w kuwetach o grubości 1 cm względem ekstrakcyjnej ślepej próby jako roztworu odniesienia. Zawartość Sc w analizowanych próbkach odczytano z krzywej wzorcowej.

#### Oznaczanie skandu w próbkach po mineralizacji suchej

Próbkę liści kapusty białej o masie  $m = 5\ \text{g}$  poddano mineralizacji suchej. Uzyskany popiół roztworzono w  $10\text{ cm}^3$  0,5 molowego  $\text{HCl}$  ogrzewając w płomieniu palnika na siatce azbestowej. Następnie roztwór ostudzono, przeniesiono do kolbki miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do  $V_k = 25\text{ cm}^3$ . Do analizy pobierano po  $10\text{ cm}^3$  roztworu (co odpowiada 2 g badanego materiału), doprowadzano jego pH do wartości 1 za pomocą  $\text{NaOH}$ , przenoszono do roz-

dzielacza; dodawano roztwór AA w  $\text{CHCl}_3$  i dalej postępowano jak przy oznaczaniu skandu w próbkach po mineralizacji mokrej.

### Oznaczanie galu

#### Wykreślenie krzywej wzorcowej

Do rozdzielaczy o poj.  $100 \text{ cm}^3$  wprowadzono zmienne ilości galu: od  $3 \div 10 \mu\text{g Ga}$ ,  $20 \text{ cm}^3$  HCl o stężeniu  $6 \text{ mol/dm}^3$ ,  $20 \text{ cm}^3$  octanu n- butylu i ekstrahowano gal wytrząsając przez 1 min. Ekstrakt przemyto 2 porcjami 6 molowego HCl o objętości  $2,5 \text{ cm}^3$ . Następnie dodano  $10 \text{ cm}^3$  wody destylowanej reekstrahowano gal w ciągu 1 min. Czynność powtórzono. Połączone reekstrakty odparowano prawie do sucha w celu odpędzenia nadmiaru HCl. Suchą pozostałość rozpuszczono w wodzie a uzyskany roztwór przeniesiono do kolbki miarowej o poj.  $25 \text{ cm}^3$ , dodano  $1 \text{ cm}^3$  buforu octanowego o pH 4,5,  $2 \text{ cm}^3$  CAS o stężeniu  $43 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $2 \text{ cm}^3$  ST o stężeniu  $43 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Absorbancję próbek mierzono na spektrofotometrze „Spekol” przy  $\lambda = 620 \text{ nm}$  w kuwetach o grubości warstwy  $1 = 1 \text{ cm}$  względem ekstrakcyjnej ślepej próby. Wykreśloną krzywą wzorcową charakteryzują następujące współczynniki równania regresji:  $a = 0,049$ ,  $b = -0,011$ , współczynnik korelacji liniowej wynosi 0.9999.

#### Wykonanie oznaczenia

Próbkę liści kapusty białej o masie  $m = 3 \text{ g}$  poddano mineralizacji suchej, wprowadzając niewielkie zmiany związane z mniejszą odważką badanego materiału tzn. czas ogrzewania próbek w temp.  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  skrócono do 1,5 h, a objętość kwasu azotowego zmniejszono do  $1 \text{ cm}^3$ . Uzyskany popiół roztworzono w  $5 \text{ cm}^3$  0.5 molowego HCl ogrzewając w płomieniu palnika na siatce azbestowej. Roztwór ostudzono i doprowadzono jego pH do wartości  $1,5 \div 2,0$  za pomocą amoniaku. Następnie dodano  $1 \text{ cm}^3$  10% kwasu askorbinowego, a po 10 min.  $13 \text{ cm}^3$  HCl o stężeniu  $6 \text{ mol/dm}^3$  i przeniesiono do rozdzielacza o poj.  $100 \text{ cm}^3$ . Ekstrahowano Ga  $20 \text{ cm}^3$  octanu n-butylu oraz dalej postępowano jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Absorbancję próbek mierzono na spektrofotometrze „Spekol” przy  $\lambda = 620 \text{ nm}$  kuwetach o grubości  $1 \text{ cm}$  względem wody jako roztworu odniesienia. Równolegle, względem wody, zmierzono absorbancję ekstrakcyjnej ślepej próby. Absorbancję próbek względem ślepej próby obliczono z różnicy. Zawartość galu w badanym materiale odczytano z krzywej wzorcowej.

### Oznaczanie wanadu

#### Wykreślenie krzywej wzorcowej

Do rozdzielaczy o poj.  $100 \text{ cm}^3$  wprowadzono zmienne ilości wanadu: od  $3 \div 15 \mu\text{g}$ ,  $4 \text{ cm}^3$  wody destylowanej i  $5 \text{ cm}^3$  stęż. HCl. Próbkę ekstrahowano  $25 \text{ cm}^3$  100% TM w ciągu 10 s. Fazę wodną odrzucono, a z fazy organicznej dwukrotnie reekstrahowano wanad  $10 \text{ cm}^3$  wody destylowanej w czasie 20 s. Połączone reekstrakty zatężono do objętości około  $10 \text{ cm}^3$ , doprowadzono ich pH=4 za pomocą NaOH i przeniesiono do kolbek o poj.  $25 \text{ cm}^3$ . Następnie dodano  $0.5 \text{ cm}^3$  0,2% kwasu askorbinowego, a po upływie 10 min.  $1,2 \text{ cm}^3$  0,1% KCN i wywołano reakcję barwną wprowadzając  $5 \text{ cm}^3$  buforu octanowego o pH=4,  $2 \text{ cm}^3$  0,1% CAS i  $3 \text{ cm}^3$  1% ST oraz uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Absorbancję próbek mierzono na spektrofotometrze „Spekol” przy  $\lambda = 600 \text{ nm}$ , w kuwetach o grubości  $1 \text{ cm}$  względem ślepej próby. Ślepą próbę przygotowano analogicznie jak próbki do krzywej wzorcowej. Nie dodawano jedynie kwasu askorbinowego.

Wykreśloną krzywą wzorcową charakteryzują następujące współczynniki równania regresji:  $a = 0,027$ ;  $b = 0,012$ ; współczynnik korelacji liniowej wynosi 0,9975.

#### Wykonanie oznaczenia

Próbkę liści kapusty białej o masie  $m = 5$  poddano mineralizacji suchej. Uzyskany popiół rozpuszczono w  $5 \text{ cm}^3$  6 molowego kwasu solnego z dodatkiem 1 kropli stęż.  $\text{HNO}_3$  ogrzewając

w płomieniu palnika na siatce azbestowej. Roztwór ostudzono, przeniesiono do kolbki o poj. 25 cm<sup>3</sup> i uzupełniono ww. HCl do kreski. Do analizy pobrano 10 cm<sup>3</sup> roztworu (co odpowiada 2 g próbki), wprowadzono do rozdzielacza o poj. 100 cm<sup>3</sup>, dodano 25 cm<sup>3</sup> 100% TM i dalej postępowano jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Absorbancję próbek mierzono na spektrofotometrze „Spekol” przy  $\lambda = 600$  nm, w kuwetach o grubości 1 cm względem ekstrakcyjnej ślepej próby, nie zawierającej kwasu askorbinowego. Zawartość wanadu odczytano z ekstrakcyjnej krzywej wzorcowej.

Tabela I. Oznaczanie skandiu, galu i wanadu w liściach kapusty białej za pomocą Xromazurolu S i Sterinolu  
Determination of scandium, gallium and vanadium in white cabbage leaves by Chrome Azurol S and Sterinol

Pierwiastek	Rodzaj mineralizacji	A	Zawartość [%*10 <sup>5</sup> ] s.m.	Średnio [%*10 <sup>5</sup> ] s.m.	s <sub>r</sub>	μ <sub>95</sub>
skand	mokra	0,250; 0,220	12,6; 11,4	12,0	0,061	12,0*10 <sup>-5</sup> % ±
		0,230; 0,210	11,8; 10,9			±0,76*10 <sup>-5</sup> %
		0,250; 0,250	12,6; 12,6			
gal	sucha	0,180; 0,180	9,60; 9,60	9,53	0,083	9,53*10 <sup>-5</sup> % ±
		0,210; 0,180	10,9; 9,60			±0,83*10 <sup>-5</sup> %
		0,160; 0,160	8,75; 9,75			
wanad	sucha	0,660; 0,650	6,20; 5,53	5,97	0,092	5,97*10 <sup>-5</sup> % ±
		0,650; 0,670	5,53; 6,87			±0,56*10 <sup>-5</sup> %
		0,660; 0,650	6,20; 5,53			
wanad	sucha	0,375; 0,355	66,5; 62,5	65,9	0,034	65,9*10 <sup>-5</sup> % ±
		0,366; 0,389	64,5; 69,0			±2,5*10 <sup>-5</sup> %
		0,373; 0,379	66,0; 67,0			

A – absorbancja próbek s.m. – w suchej masie

s<sub>r</sub> – względne odchylenie standardowe μ<sub>95</sub> – przedział ufności na poziomie prawdopodobieństwa 95%

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Oznaczono skand w 6 odważkach liści kapusty białej po mineralizacji suchej i mokrej oraz gal i wanad w 6 odważkach po mineralizacji suchej. Równolegle analizowano próbki z dodatkiem wzorca, który wprowadzano przed mineralizacją. Uzyskane wyniki wraz z oceną statystyczną przedstawiono w tabeli I oraz II. Z tab. I wynika, że zawartość galu oznaczona w liściach kapusty białej wynosi  $5,97 \cdot 10^{-5}\%$  w s.m., natomiast wanadu –  $6,59 \cdot 10^{-4}\%$  w s.m. Zawartość skandu oznaczona w próbkach po mineralizacji suchej wynosi  $9,53 \cdot 10^{-5}\%$  w s.m. i jest nieco niższa od zawartości Sc oznaczonej w próbkach po mineralizacji mokrej –  $1,20 \cdot 10^{-4}\%$  w s.m. Przyczyną różnic są prawdopodobnie pewne straty skandu podczas mineralizacji suchej, spowodowane porywaniem cząstek popiołu. Uzyskane wyniki są dobrze powtarzalne; względne odchylenie standardowe S, mieści się w granicach od 0,034 (oznaczanie wanadu) do 0,092 (oznaczanie galu). Z tab. II wynika, że odtwarzalność wzorca jest zadowalająca.

Tabela II. Sprawdzenie odtwarzalności wzorca  
Check of standard recovery

Pierwiastek	Rodzaj mineralizacji	Wprowadzono [μg/odważkę]	Liczba prób	Oznaczono średnio [μg/odważkę]
skand	mokra	–	6	2,39
		3,11	3	5,32
	sucha	–	6	1,91
		3,11	3	4,81
gal		–	6	1,80
		5,00	3	6,39
wanad		–	6	13,2
		5,00	3	17,8

Odważka dla Sc i V: m = 2,0000 g, dla Ga = 3,0000 g

Tabela III. Zawartość skandu, galu i wanadu w liściach kapusty białej oznaczona opracowaną metodą spektrofotometryczną oraz metodą ICPAES  
The contents of scandium, gallium and vanadium in white cabbage leaves determined by the elaborated spectrophotometric and ICPAES methods

Metoda	Zawartość [%*10 <sup>5</sup> ]		
	skand	gal	wanad
Spektrofotometria	9,53	5,97	65,9
VIS	12,0*		
ICPAES	10,8	5,00	69,2

\* – w próbkach po mineralizacji mokrej  
wszystkie pozostałe po mineralizacji suchej.

W celu sprawdzenia opracowanej metody oznaczono skand, gal i wanad w badanym materiale stosując metodę Emisyjnej Spektrometrii Atomowej ze wzbudzeniem w argonowej plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP AES). Próbkę do analizy przygotowano analogicznie jak do oznaczeń metodą spektrofotometryczną, nie wywoływano jedynie reakcji barwnej. Pomiarów dokonano na Spektrometrze „Spectroflame ICP-M” przy następujących długościach fal: dla Sc  $\lambda = 361.38$  nm; dla V  $\lambda = 309.31$  nm; dla Ga  $\lambda = 417.206$  nm. Zawartość Sc, Ga i V oznaczoną obiema metodami zestawiono w tabeli III. Z tab. III wynika, że metoda ICP AES potwierdza wyniki uzyskane opracowaną metodą, a to oznacza, że zawartość skandiu w liściach kapusty białej pochodzącej z Górnego Śląska jest wyższa od przeciętnej zawartości Sc w roślinach, zawartość galu i wanadu mieści się w granicach stężeń podawanych w literaturze.

### WNIOSKI

1. Opracowane metody oznaczania skandiu, galu i wanadu są czułe i precyzyjne. Pozwalają oznaczyć zawartość ww. pierwiastków rzędu ppm bez konieczności zagęszczania próbek.

2. Proponowane metody są ponadto proste i ekonomiczne; zużywają niewielkie ilości odczynników i wymagają jedynie podstawowego wyposażenia laboratoryjnego.

3. Mogą być z powodzeniem stosowane w kontroli analitycznej kapusty białej, a po zaadoptowaniu – do oznaczania skandiu, galu i wanadu w innych materiałach roślinnych.

F. Buhl, J. Poędniok

### SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SCANDIUM, GALLIUM AND VANADIUM IN WHITE CABBAGE LEAVES

#### Summary

Scandium, gallium and vanadium contents in plants is on the ppm level, although plants from industrial areas can show higher concentrations of these elements.

In Department of Analytical Chemistry of Silesian University there have been elaborated new, sensitive, spectrophotometric methods of determination of scandium, gallium and vanadium using Chrome Azurol S (CAS) and Sterinol (ST). The aim of this study was the application of these methods in analysis of cultivated plants from polluted regions. White cabbage from Upper Silesia was chosen. Because the spectrophotometric methods are not selective, scandium, gallium and vanadium should be preliminary separated from interfering elements. The solvent reaction was applied for the isolation from main and trace components of investigated material. Tienoiltrifluoroacetone solution in xylene was used for the extraction of scandium, mesityloxide for vanadium and n-butyl acetate – for gallium. Interfering and not separated Fe(III) was isolated using the extraction with acetylacetone solution in  $\text{CHCl}_3$  in the case of scandium and the reduction to Fe(II) by ascorbic acid in the case of gallium and vanadium. Due to influence of Fe(II) on the vanadium determination, KCN was used as a masking agent directly after the reduction.

Scandium, gallium and vanadium were determined in 6 independent samples of white cabbage after dry or wet mineralization and contents of these elements were found from calibration graphs. Obtain results were checked by the internal standard addition method and Atomic Emission Spectrometry Method (ICP AES). The amounts of gallium and vanadium in white cabbage from Upper Silesia District determined by elaborated methods are in good

correlation with a literature data, although the contents of vanadium are on the toxic level. The scandium concentration is higher than in plants from not industrial areas. The standard recovery is satisfactory. The Atomic Emission Spectrometry Method gave comparable results.

The proposed spectrophotometric methods are sensitive, precise and economical too, because they require only small amounts of reagents and simple not expensive apparatus.

The methods can be recommended for many laboratories to the analytical control of white cabbage and after adaptation to the other plant material analysis.

## PIŚMIENICTWO

1. *Busiew A., Tipcowa W., Iwanow W.*: Chemia analityczna pierwiastków rzadkich. WNT Warszawa, 1982.
2. *Hołyńska B., Jasion J., Lankosz M., Węgrzynek D.*: Wyniki międzylaboratoryjnych badań zawartości metali w materiale roślinnym i w glebie. Chem. Anal. (Warsaw) 1990, 35, 365.
3. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wydaw. Geolog., Warszawa 1979, 156–158 i 190.
4. *Kwapulińska G.*: A Sensitive Spectrophotometric Method of Determination of Gallium (III) Using Chrome Azurol S and Benzildimethylaurylammonium Bromide. Chem. Anal. (Warsaw) 1995, 40, 783.
5. *Kwapulińska G.*: Spektrofotometryczna metoda oznaczania wanadu (IV) za pomocą chromazurolu S i bromku dimetyloaurylobenzyloamoniowego. Prace nauk. U. Śl. 1990, 42.
6. *Kwapulińska G., Buhl F., Poędniok J.*: Spectrophotometric Studies on the System Sc-Chrome Azurol S-Benzylidimethylaurylammonium Bromide (ST) and its Applications in Chemical Analysis. Chem. Anal. (Warsaw) 1993, 28, 201.
7. *Minczewski J., Marczenko Z.*: Chemia Analityczna, PWN, Warszawa 1987, t. 2, 263–267.
8. *Morrison G., Freiser Fl.*, Ekstrakcja w chemii analitycznej, PWN, Warszawa 1960, 263.
9. *Onishi H., Banks C.*: Spectrophotometric Determination of Scandium with Arsenazo. Anal. Chim. Acta 1963, 240.
10. *Shinde V.M., Khopkar S.M.*: Rapid Solvent Extractions of Vanadium (V) with Mesityloxyde. Chem. Anal. (Warsaw) 1969, 14, 749.
11. *Szmal Z., Lipiec T.*: Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej. Lek. PZWL, Warszawa 1996, 510.

Otrzymano: 1997.03.20