

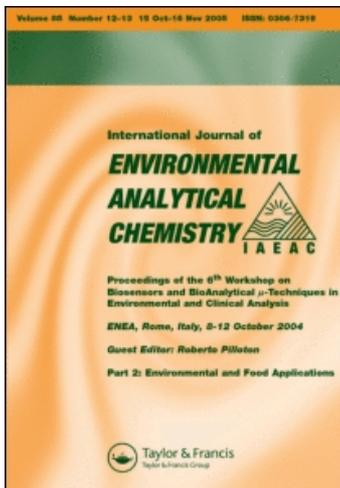
This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Eine spektralphotometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Schwefel in Pflanzenmaterial

Hans Raber^a; Werner Likussar Und^a; Dieter Grill^a

^a Institute für Anorganische und Analytische Chemie, für Pharmazeutische Chemie sowie für Anatomie und Physiologie der Pflanzen der Universität Graz, Graz, Universitätsplatz 1, Österreich

To cite this Article Raber, Hans , Und, Werner Likussar and Grill, Dieter(1976) 'Eine spektralphotometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Schwefel in Pflanzenmaterial', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 4: 4, 251 – 255

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067317608071120

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067317608071120>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Eine spektralphotometrische Schnellmethode zur Bestimmung von Schwefel in Pflanzenmaterial

HANS RABER, WERNER LIKUSSAR und DIETER GRILL

*Institute für Anorganische und Analytische Chemie,
für Pharmazeutische Chemie sowie für Anatomie und Physiologie der
Pflanzen der Universität Graz, A-8010 Graz, Universitätsplatz 1, Österreich*

(Received December 23, 1974)

KEY WORDS: Spectrophotometry, bariumchloranilate, SO₂, plants.

Im Vergleich zu bekannten Methoden wird ein wesentlich verbessertes Verfahren zur Bestimmung von Gesamtschwefel in pflanzlichem Material beschrieben. Die Probe wird nach Schöniger verbrannt und das gebildete Sulfat nach Kationenaustausch spektralphotometrisch mit Bariumchloranilat als Reagens bestimmt. Wegen des geringen Zeitaufwandes und der guten Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte ist das Verfahren für Serienanalysen geeignet.

Compared with known procedures an essential improved method for the determination of the total amount of sulfur in plant materials is described. The sample is treated by Schoeniger combustion and the formed sulfate is determined spectrophotometrically with bariumchloranilate as reagent after cation-exchange. The proposed method is not time consuming and is characterized by excellent reproducibility of the obtained values. The method is suitable for serial analysis.

EINLEITUNG

Da im Zusammenhang mit Fragen des Umweltschutzes die umfassende Kenntnis von SO₂-oder SO₃-Aufnahme durch Pflanzen in Immissionsgebieten industrieller Rauchgasgebiete von grundlegender Wichtigkeit ist, gewinnen Methoden zur Bestimmung von Schwefel in pflanzlichem Material immer mehr an Bedeutung. Die Beurteilung der Schädigung von biologischem Material kann reproduzierbar nur durch ein möglichst dichtes Netz von Meßstellen (Entnahme von repräsentativen Proben) gewährleistet werden. Somit kommt nur ein Analysenverfahren, das für Serienbestimmungen geeignet ist, in Betracht. Weiters ist die Absolutmenge des zu messenden Schwefels zu berücksichtigen (0,1 bis ca. 1,5% SO₃). Nur Methoden mit

entsprechender Erfassungsgrenze und Empfindlichkeit können bei Einsatz von Probenmaterial im mg-Bereich Resultate mit analytisch vertretbarer Reproduzierbarkeit liefern.

Grundsätzlich sind zwei Arbeitsphasen in Hinblick auf die oben angeführten Forderungen aufeinander abzustimmen:

- 1) Die Veraschung und Mineralisierung des Probenmaterials.
- 2) Die Bestimmung von Sulfat in der anfallenden Lösung.

Folgende Methoden werden vornehmlich angewandt:

A. Die Rohrverbrennung, z.B. nach Seuthe.¹ Diese Bestimmungsart lehnt sich an Makroverfahren in der organischen Elementaranalyse zur Schwefelbestimmung an. Proben in der Größenordnung von 20 mg werden im Sauerstoffstrom bei 1200°C verbrannt und nach Kontakt mit Platinblechen in verdünntem H₂O₂ absorbiert. Zur Auswertung wird in isopropanolischer Lösung eine Mikrotitration mit Bariumperchlorat und Thorin als Indikator durchgeführt. Abgesehen von der für einen repräsentativen Durchschnitt etwas zu kleinen Probenmenge ist das Verfahren für Serienbestimmungen zeitlich zu aufwendig.

B. Ähnliche Verfahren werden mit geringen Abänderungen von verschiedenen Autoren beschrieben. H. Jäger und L. Steubing² differenzieren zwischen organisch gebundenem und anorganischem Schwefel, so daß der Gesamtschwefel nur nach zusätzlicher Aufarbeitung des Verbrennungsrückstandes erfaßt werden kann.

C. Bestimmung des Gesamtschwefels mit alkalischem Aufschluß, z.B. nach König.³ Einwaagen von 1–5 g Probenmaterial werden in Gegenwart von Natriumcarbonat bei 500 bis 600°C verascht und der Schwefel als Bariumsulfat gravimetrisch bestimmt. Diese Methode liefert nach unseren Untersuchungen ausgeprägte Tiefwerte und ist wegen des grossen Zeitaufwandes und der problematischen Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte für Serienbestimmungen nicht ideal.

In dieser Arbeit wird eine Kombination von Verbrennung nach Schöniger und photometrischer Sulfatbestimmung mit Bariumchloranilat als Reagens beschrieben. Das letztere, von Bertolacini *et al.*⁴ angegebene Verfahren, wurde hierbei modifiziert.

EXPERIMENTELLES

Reagenzien und Geräte

Bariumchloranilat, Wasserstoffperoxidlösung (3%-ig, wässrig), Kaliumhydrogenphthalatlösung (0,05 M, wässrig), Äthylalkohol abs., alle Reagenzien p.A. Merck. Filterpapier, aschfrei, ϕ 12,5 cm, Macherey-Nagel,

MN 640 d. Kationenaustauscher, stark sauer, Na⁺-Form, Dowex 50 W × 8, 20/50 mesh (Fluka, Nr. 44505).

1000 ml-Verbrennungskolben nach Schöniger mit Platinnetz oder Platinklammer. Spektralphotometer Zeiss PMQ 3. 1-cm Quarzküvetten.

Arbeitsvorschrift

In einen trockenen 1000-ml Verbrennungskolben werden 20,0 ml Wasserstoffperoxidlösung (3%-ig) einpipettiert. Hierauf werden 50–100 mg bei 105°C getrocknetes und homogen gemahlenes Pflanzenmaterial nach Schöniger verbrannt. Zur Veraschung wird die Probe in einen Achtelsektor eines Rundfilters eingeschlagen. Nach erfolgter Absorption der Verbrennungsgase (ca. 30 min.) wird eine Spatelspitze (ca. 0,2 g) Kationenaustauscherharz zwischen Filterpapier oberflächlich getrocknet, in den Schöniger-Kolben eingebracht und dieser kurz geschüttelt. Hierauf werden 10,0 ml Absorptionsflüssigkeit entnommen, in einen 50-ml Maßkolben überführt und mit 5 ml Kaliumhydrogenphthalatlösung (0,05 M) sowie 25 ml Äthylalkohol versetzt. Nach Zugabe von ca. 0,1 g Bariumchloranilat wird mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und der Inhalt des Maßkolbens mittels eines Magnetrührstäbchens ungefähr 20 min. gerührt. Nach Filtration über Watte wird die Absorption des klaren Filtrats nach Verwerfen der ersten Anteile in 1-cm Küvetten bei 332 nm gegen eine frisch bereitete Blindlösung gemessen. Zur Herstellung dieser Lösung sind sämtliche oben angeführten Verfahrensschritte ohne Probenmaterial auszuführen.

ERGEBNISSE

Im Gegensatz zu den Methoden der Rohrverbrennung bei niedrigen Temperaturen wird bei der Verbrennung nach Schöniger (geschlossenes System) der Gesamtschwefel erfaßt. Um beim Schönigerverfahren eine Minderung der Empfindlichkeit durch Überführen der Absorptionslösung in einen Maßkolben hintanzuhalten, wird ein genau gemessenes Volumen an Vorlage eingesetzt und direkt aliquotiert.

Alle maßanalytischen und spektralphotometrischen Verfahren zur Sulfatbestimmung werden durch Metallionen gestört, welche aus der Pflanzenasche in die Absorptionslösung übergehen. Zur Ausschaltung dieser Störung wird üblicherweise die Anwendung von Austauschersäulen empfohlen. Um Substanzverluste und große Elutionsvolumina zu vermeiden, wird bei der vorgeschlagenen Methode das Austauscherharz direkt in die zu bestimmende Lösung eingebracht. Durch diese Vorgangsweise wird auch der Zeitbedarf der Bestimmung wesentlich verringert.

Da die photometrische Bestimmung im UV ausgeführt wird, ist auf die Verwendung von p.A. Reagenzien besonderes Augenmerk zu richten. Aus diesem Grund ist auch die Blindprobe mit großer Sorgfalt zu bereiten. Zu berücksichtigen ist auch, daß die meisten Detergentien im Bereich zwischen 300 und 350 nm stark absorbieren. Glasgefäße sind daher sorgfältig mit Salzsäure (1:1) und anschließend gründlichen Spülen mit destilliertem Wasser zu reinigen.

TABELLE I

Statistische Prüfung des Analysenverfahrens

Prüfgröße: $\tau, [< t(95) = 2,074]$	1,542
Verfahrenskonstante: $\omega [\mu\text{g/ml}]$	4,391
Molarer Extinktionskoeffizient: $\epsilon [/ \text{Mol. cm}]$	18,230
Standardabweichung: $s_x [\mu\text{g/ml}]$	$\pm 0,082$
Grenzwerte der Varianzen: $V_u [\text{Rel. \%}]$	$\pm 16,40$
$V_o [\text{Rel. \%}]$	$\pm 1,37$
Fehlerbereiche: $T(99) [\mu\text{g/ml}]$	$\pm 0,231$
$T(99,9) [\mu\text{g/ml}]$	$\pm 0,311$
Bestimmungsgrenze: $b_N [\mu\text{g/ml}]$	0,440
Bestimmungsgrenze: zugehörige Extinktion:	0,093
Empfindlichkeit ($E = 0.001$): $[\mu\text{g cm/ml}]$	0,0044
Ordinatenabschnitt (in Extinktionseinheiten)	-0,0073

STATISTISCHE BEWERTUNG

Das Analysenverfahren wurde, wie von G. Gottschalk⁵ vorgeschlagen, statistisch getestet. Die Prüfung stützt sich auf eine aus Schwefelsäure hergestellte Standardlösung, von der nach der empfohlenen Arbeitsvorschrift 24 Proben 6 verschiedener Konzentrationen (0,5 bis 6,0 $\mu\text{g SO}_3/\text{ml}$) gemessen wurden. Um alle störenden Einflüsse zu erfassen, wurde die entsprechende Menge an Standardlösung vorgelegt und anschließend jeweils eine "Blindverbrennung" durchgeführt.

Unter Verwendung der so erhaltenen Meßwerte wurden zunächst die Parameter (Verfahrenskonstante ω und Ordinatenabschnitt) der Eichkurve ermittelt. Dies erfolgte durch Ausgleich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Anschließend wurde eine Korrelationsrechnung durchgeführt. Das Lineargesetz ist streng erfüllt und der relativ kleine Ordinatenabschnitt kann vernachlässigt werden.

TESTBEISPIELE

Um Brauchbarkeit und Reproduzierbarkeit der vorgeschlagenen Methode zu testen, wurden in einer größeren Menge homogenen Fichtennadelmaterials eine Reihe von Parallelbestimmungen durchgeführt. Dabei ergab sich eine Varianz von durchschnittlich $\pm 6,3$ Rel.-% bei Gehalten im Bereich von 0,3 bis 0,7% SO_3 . Gesamtschwefelbestimmungen, die auf Verbrennungen im Rohr oder Schönigerkolben beruhen, liefern übereinstimmende Werte mit nur geringfügigen, methodenbedingten Schwankungen. Die Veraschungsmethode nach König³ zur Bestimmung des Gesamtschwefels ergab nach unseren Untersuchungen Unterwerte in der Größenordnung von 30 Rel.-%.

References

1. A. Seuthe, *Glückauf* **75**, 409, 909 (1939).
2. H. Jäger und L. Steubing, *Angew. Botanik* **44**, 209 (1970).
3. A. König, zit. bei K. Garber, *Luftverunreinigung und ihre Wirkungen*. Berlin-Nikolassee. Geb. Borntraeger Verlag, 1967.
4. R. J. Bertolacini and J. E. Barney II, *Anal. Chem.* **29**, 281 (1957).
5. G. Gottschalk, *Statistik in der quantitativen chemischen Analyse*. Stuttgart: F. Enke Verlag, 1962.