K. STARZYŃSKI, B. OLSZAŃSKA

PORÓWNANIE TRZECH METOD OZNACZANIA AKTYWNOŚCI SUBSTANCJI ROŚLINNEJ ZNAKOWANEJ C^{14}

(Z Zakładu Chemii Rolniczej Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego i Rolniczej Pracowni Izotopowej PAN — Warszawa)

W związku z wstępnymi pracami nad zastosowaniem C^{14} do znakowania węgla w substancji roślinnej wyłoniło się zagadnienie doboru odpowiedniej metody oznaczania radioaktywnego C^{14}. Ze względu na to, że promieniowanie C^{14} posiada stosunkowo słabą energię (0,15 MeV), powstaje szereg trudności w oznaczaniu jego radioaktywności przy większych rozcieńczeniach, gdy ilości C^{14} w substancji roślinnej są nieznaczne. Otrzymywanie stosunkowo małej ilości impulsów w porównaniu do tła licznika powoduje konieczność przedłużenia czasu liczenia i związane z tym trudności utrzymania stałego tła lub konieczność częstego jego mierzenia. Przy skróceniu czasu liczenia zwiększony błąd oznaczeń nie pozwala właściwie ocenić różnic między otrzymywanymi wynikami.

Mając do dyspozycji liczniki okienkowe cienkościenne (1,1 mg/cm^2) oraz licznik G. M. wewnętrznego napełniania (Katedra Chemii Jądrowej U. W.) porównano trzy metody oznaczania aktywności substancji roślinnej:

1) bezpośredni pomiar aktywności zmielonej substancji roślinnej,

2) pomiar aktywności węglanu baru otrzymanego ze spalonej substancji,

3) pomiar aktywności CO_2 w liczniku wewnętrznego napełniania.

Ad 1) Metoda bezpośredniego pomiaru aktywności masy roślinnej polega na tym, że wysuszony materiał roślinny rozciera się w moździerzu i określoną jego ilość (ponad warstwę maksymalnie grubą — ok. 50 mg/1,5 cm^2) odważa się na miseczki aluminiowe, oznaczając aktywność licznikiem okienkowym. Aby ilościowo oznaczyć zawartość węgla zaznakowanego odpowiadającą danym impulsom, sporządza się krzywą wzorcową przez dodanie na miseczki aluminiowe do nieaktyw-

nej substancji roślinnej określonej ilości zaznakowanego $Na_2C^*O_3$ w postaci roztworu. Na wykresie, odkładając na osi x — ilość mg $Na_2C^*O_3$ dodanego do materiału roślinnego, a na osi y — ilość impulsów, otrzymujemy krzywą wzorcową, na której z ilości impulsów możemy odczytać odpowiadającą im ilość mg $Na_2C^*O_3$, a pośrednio ilość zaznakowanego węgla.

Ad 2) Metoda spalania substancji roślinnej na mokro według Lindenbauma, Shuberta, Armstronga i oznaczenia jej aktywności w postaci stałych próbek $BaCO_3$ pozwala na jednoczesne oznaczanie radioaktywnego i ogólnego węgla w materiale. Spalanie materiału roślinnego wykonuje się za pomocą mieszaniny spalającej Van Slyke'a-Folcha o składzie: 25 g CrO_3, 5 g KJO_3, 167 ml H_3PO_4 o c. wł. 1,7, 333 ml H_2SO_4 — oleum o zawartości 20% wolnego SO_3.

W jednym ramieniu naczyńka Calvina (1) umieszczamy odważoną substancję roślinną, a w odgałęzieniu bocznym 10 ml mieszaniny spalającej. W drugim ramieniu znajduje się określona ilość nasyconego roztworu wodorotlenku baru. Przed rozpoczęciem spalania kilkakrotnie wypompowuje się powietrze z naczyńka, tak aby wewnątrz znajdowała się tylko para wodna. Następnie naczyńko odwraca się w ten sposób, aby mieszanina spalająca wlała się do odgałęzienia z substancją roślinną, po czym na małym płomyku ostrożnie spala się 10 — 15 min. Po spaleniu ramię naczyńka zawierające roztwór wodorotlenku baru umieszcza się w łaźni z mieszaniną chłodzącą (lód + sól), przy czym następuje absorpcja CO_2 w roztworze z wytrąceniem się $BaCO_3$. Po zakończeniu absorpcji, jeśli już na powierzchni nie tworzy się błonka $BaCO_3$, nadmiar $Ba(OH)_2$ odmiareczkowuje się około 0,1-n HCl. Z różnicy miareczkowania ślepej próby i materiału roślinnego oblicza się ilość związanego CO_2. Osad $BaCO_3$ odsączony na szklanych sączkach, przemyty wodą i mieszaniną alkoholu z eterem (3 : 1), w formie pastylek o średnicy 1,4 cm umieszcza się na miseczkach aluminiowych. W tej postaci $BaCO_3$ wprowadza się pod licznik dla oznaczenia jego aktywności.

Ad 3) Metoda oznaczania radioaktywności za pomocą licznika wewnętrznego napełniania polega na przeprowadzeniu węgla substancji roślinnej w CO_2 i wprowadzeniu go razem z mieszaniną wygaszającą do wewnątrz licznika, określając jego ilość manometrycznie.

Materiał roślinny spala się mieszaniną Van Slyke'a-Folcha, przy czym uzyskany CO_2 można bezpośrednio wprowadzić do aparatury, w której techniką wymrażania uzyskuje się czysty CO_2, bądź jak w poprzedniej metodzie otrzymuje się węglan baru, z którego następnie uwalnia się CO_2 kwasem. W przeprowadzonych oznaczeniach stoso-

wano ten drugi sposób, przy czym oczyszczenie CO_2 polegało przede wszystkim na pozbawieniu go pary wodnej.

Otrzymane wyniki oznaczeń aktywności kilku substancji roślinnych (trzema metodami) oraz wzorca $BaCO_3$ (dwiema metodami) zamieszczono w tablicy I.

Tablica I

Pomiary aktywności substancji roślinnej wykonane trzema metodami

Substancja	Licznik okienkowy 1,1 mg/cm² tło 25 — 29 imp./min.				Licznik G.M. wewnętrznego napełniania. Ciśnienie mieszaniny gazów 100 mm Hg. tło 65 — 70 imp/min.	
	maksymalnie gruba warstwa substancji roślinnej		maksymalnie gruba warstwa $BaCO_3$			
	średnia imp/min. przy 8 pomiarach po 10 min.	czas pomiaru dla błędu 2 % (min.)	średnia imp/min. przy 10 pomiarach po 10 min.	czas pomiaru dla błędu 2% (min.)	średnia imp./min. 2 pomiary po 15 min.	czas pomiaru dla błędu 2% (min.)
korzenie	240,3 ± 4,77 (2,0%)	21	48,0 ± 0,58 (1,2%)	104	1474 ± 0,75 (0,05%)	3,4
korzenie	228,0 ± 3,66 (1,6%)	22	52,9 ± 1,32 (2,5%)	94	1353 ± 2,75 (0,20%)	3,7
część nadziemna	17,6 ± 1,20 (6,6%)	284	11,2 ± 0,34 (3,0%)	446	295 ± 0,75 (0,25%)	17,0
wzorzec $BaCO_3$ o akt. wł. 7 μC/1 g C	—	—	112,7 ± 0,62 (0,55%)	44	3290 ± 11,8 (0,36)	1,5

Jako miarę dokładności metod przyjęto czas liczenia potrzebny do otrzymania wyników obarczonych tym samym błędem ze względu na różną szybkość liczenia (ilość impulsów/min.). Obliczono czas pomiaru dla błędu 2%, gdyż zazwyczaj błąd oznaczeń nie powinien przekraczać tej wartości.

Dla tej samej substancji roślinnej największą ilość impulsów na minutę uzyskano przy zastosowaniu licznika wewnętrznego napełniania, około sześciokrotnie mniejszą przy bezpośrednich pomiarach aktywności materiału roślinnego i przeszło dwudziestokrotnie mniejszą przy pomiarach próbek węglanu baru. Z tego powodu czas liczenia potrzebny do uzyskania wyników z tym samym błędem jest dla tych metod różny; najkrótszy (od 1,5 do 17 min.) — dla licznika wewnętrznego napeł-

niania, a najdłuższy (od 44 do 446 min.) — do oznaczeń aktywności węglanu baru.

Przy pomiarach wykonywanych poszczególnymi metodami w jednakowych okresach czasu obliczone błędy dla średnich ilości impulsów na minutę są tym mniejsze, im szybkość liczenia była większa. Dla licznika okienkowego wynoszą one od 0,6 do 6,6%, a dla licznika wewnętrznego napełniania najwyżej dochodzą do 0,36%.

Badana substancja roślinna zawierała węgiel o aktywności właściwej rzędu 10^{-4} — 10^{-3} μC na 1 mg C. Dla materiału o takiej aktywności licznik wewnętrznego napełniania daje wyniki o wiele pewniejsze, znacznie skraca czas liczenia w porównaniu do liczników okienkowych. Przy jego stosowaniu zużycie izotopu C^{14} może być 10 — 100 razy mniejsze.

LITERATURA

1. Calvin M., Isotopic Carbon. Londyn (1949), 376.
2. Glascock R. P., Isotopis gasanalysis for biochemists. New York (1954), 247.

К. СТАЖИНСКИ, Б. ОЛЬШАНСКА

СРАВНЕНИЕ ТРЕХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА МЕЧЕННОГО C^{14}

(Кафедра Агрохимии Главной селькохозяйственной школы и Сельскохозяйственной изотопной лаборатории Польской Академии Наук — Варшава)

Резюме

Применяя торцевые тонкостенные (1,1 мг/см²) счетчики и счетчики Гейгера-Мюллера с внутренним наполнением, определено активность нескольких растительных веществ следующими методами:

1) непосредственное измерение активности размельченного растения;

2) измерение активности углекислого бария полученного сжиганием растения;

3) измерение активности CO_2 в счетчике внутреннего наполнения.

Приведена методика измерений. Применяя вещества с уд. активностью порядка 10^{-4} — 10^{-3} μC на 1 мг С, счетчик внутреннего наполнения дал более точные результаты и уменьшение времени отсчета по сравнению с торцевыми счетчиками.

K. STARZYŃSKI, B. OLSZAŃSKA

COMPARISON OF THREE METHODS OF DETERMINATION OF ACTIVITY OF C^{14} TRACED PLANT SUBSTANCE

(Agriculture Chemistry Establishment of the Main School of Rural Economics and the Agricultural Laboratory of Isotopes of the Polish Academy of Science — Warszawa)

Summary

In possession of thin walled window counters (1,1 mg/cm^2) and an internally filled G. M. counter, the authors determined the activity of several plant substances using the following methods:

1) direct measurement of radioactivity of minutely ground plant substance,

2) measurement of activity of barium carbonate obtained from burned substance,

3) measurement of activity of CO_2 in the internally filled counter.

The methodics of the investigation are presented. The plant substance used possessed the specific activity of the order $10^{-4} — 10^{-3}$ μC per 1 mg C. The internally filled counter yielded in those conditions much more reliable results and counting time was reduced considerably in comparison with window counters.